



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS .

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

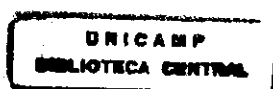
TESE DE DOUTORADO

*ESTUDO DO ISOMERISMO ROTACIONAL EM COMPOSTOS
CARBONÍLICOS α -FLUORSUBSTITUÍDOS ATRAVÉS DA
ESPECTROSCOPIA DE RMN E CÁLCULOS TEÓRICOS*

Orientado: CLÁUDIO FRANCISCO TORMENA

Orientador: PROF. DR. ROBERTO RITTNER

Campinas - 2000



*"Não se preocupe em entender.
Viver ultrapassa todo entendimento.
Mergulhe no que você não conhece."*

Clarice Lispector

*"A mente que se abre a uma nova idéia
jamais volta ao seu tamanho original"*

Albert Einstein

Dedico este trabalho a meu Pai Antonio,
à minha mãe Ambrosina (*in memoriam*) e
aos meus irmãos pelo grande incentivo
e apoio durante toda minha vida.

*Ao Professor Roberto Rittner
por toda orientação, incentivo,
dedicação, confiança e, acima de
tudo, pela grande amizade surgida
durante todo este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Raymond J. Abraham pela orientação e amizade durante os trabalhos realizados em seu laboratório na Universidade de Liverpool;
- Ao Prof. Dr. Ernani A. Basso, o qual me abriu as portas de seu laboratório onde comecei a fazer ciência no período da graduação;
- À minha eterna amiga Maria Anita, pelo constante incentivo, carinho, amizade e apoio durante a realização deste trabalho;
- Ao Fábio Gozzo pelo inestimável apoio na realização dos cálculos teóricos;
- Ao Prof. Dr. Marcos N. Eberlin pela disponibilidade de recursos computacionais;
- A todo o pessoal do grupo de trabalho: Janaina Garcia, Buba, Fabiana, Celina, Mateus, Matheus, Márcio, Janaina e Ivânia pela amizade e agradável convivência durante todo este trabalho;
- Aos meus grandes amigos(a) Duda, Mandi e Alcindo;
- Aos colegas e amigos do Instituto de Química pelo bom relacionamento e pela ajuda prestada;
- À Sonia e Sonia Faneli pela aquisição dos espectros de RMN;

AGRADECIMENTOS

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas (Brasil e Inglaterra) e auxílios concedidos;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos auxílios concedidos;
- Ao Centro Nacional de Computação de Alto Desempenho (CENAPAD-SP) pela utilização dos recursos computacionais;

RESUMO

ESTUDO DO ISOMERISMO ROTACIONAL EM COMPOSTOS CARBONÍLICOS α -FLUORSUBSTITUÍDOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE RMN E CÁLCULOS TEÓRICOS

Autor: Cláudio Francisco Tormena

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rittner

Neste trabalho foram determinados os equilíbrios rotacionais de uma série de compostos carbonílicos α -fluorsubstituídos através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear utilizando as constantes de acoplamento $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ em vários solventes e com variação da temperatura.

Foram obtidas as geometrias e as energias para os rotâmeros mais estáveis na fase vapor para cada composto estudado, utilizando cálculos *ab initio* em diferentes níveis de teoria. Estas geometrias foram empregadas para obter os parâmetros necessários para calcular a energia de solvatação (Modelo do Campo de Reação) através do programa MODELS. Os valores dos acoplamentos para cada rotâmero individual bem como as populações dos rotâmeros em solução foram obtidas utilizando os valores das constantes de acoplamento experimentais e o parâmetros do modelo do campo de reação.

Os resultados mostraram que o equilíbrio rotacional é muito dependente da estrutura molecular, pois na mesma classe de compostos uma pequena mudança na estrutura causam grandes alterações na estabilidade dos rotâmeros, tanto em solução como na fase vapor.

A estabilização desses rotâmeros se deve principalmente a interações de orbitais entre o heteroátomo e o grupo carbonila e em alguns casos a interações estéricas.

Foi observado que os acoplamentos $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ são dependentes da conformação e podem ser utilizados no estudo de equilíbrio rotacional em outros sistemas moleculares.

ABSTRACT**NMR AND THEORETICAL INVESTIGATION OF CONFORMATIONAL ISOMERISM IN α -FLUOROSUBSTITUTED CARBONYL COMPOUNDS****Author:** Cláudio Francisco Tormena**Supervise:** Prof. Dr. Roberto Rittner

The aim of the present work has been the study of conformational isomerism of some α -fluorosubstituted carbonyl compounds by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. The solvent and temperature dependence in the $^4J_{\text{HF}}$, $^1J_{\text{CF}}$ and $^2J_{\text{CF}}$ coupling constants are reported.

The geometries and energies were optimised using *ab initio* theory at different levels. These geometries have been used in solvation theory to find the best solution for both the conformer energy difference and the values for the individual rotamers coupling constants.

The results show that the conformational isomerism is dependent on molecular structure, since, in the same class of compounds a small change in the structure bring a great change in rotamers stability, in solution as well as in vapour phase.

The rotamers stability are mainly due to the orbital interactions between heteroatom and carbonyl group and in some cases steric interactions shall be present as well.

It has been observed that the $^4J_{\text{HF}}$, $^1J_{\text{CF}}$ and $^2J_{\text{CF}}$ couplings are dependent on conformation and that they could be of particular utility to study the conformational isomerism in other molecular systems.

CURRICULUM VITAE

CURRICULUM VITAE

Cláudio Francisco Tormena
Rua Coelho Neto, 248 Apto 13
Guanabara - Campinas - SP
CEP 13023-020

1- Lista de Publicações

1. "Conformational Analysis, Part 27. NMR, Solvation and Theoretical Investigation of Conformational Isomerism in Fluoro- and 1,1-difluoroacetone", R. J. Abraham, A. D. Jones, M. A. Warne, R. Rittner, C. F. Tormena, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 533, (1996).
2. "Conformational Analysis, Part 32. NMR, Solvation and Theoretical Investigation of Conformational Isomerism in 3-Fluorobutan-2-one and 3,3-Difluorobutan-2-one", R. J. Abraham, C. F. Tormena, R. Rittner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 1663 (1999).
3. "NMR, Solvation and Theoretical Investigation of Rotational Isomerism in *N,N*-Dimethylfluoroacetamide and *N,N*-Dimethyldifluoroacetamide", C. F. Tormena, R. Rittner and R. J. Abraham; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; (1999) submetido.
4. "Conformational Analysis. NMR, Solvation and Theoretical Investigation of Conformational Isomerism in 2-Bromocyclohexanone", M. P. Freitas, R. Rittner, C. F. Tormena and R. J. Abraham; *J. Am. Chem. Soc.*, (1999) submetido.

2 - Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

2.1 - Internacional

1. 14th International Meeting on NMR Spectroscopy, Edinburgh, Scotland, 27

de Junho à 02 Julho de 1999, "NMR, Solvation and Theoretical Investigation of Conformational Isomerism in 3-Fluoro-2-butanone and 3,3-difluoro-2-butanone"

2.2 - Nacional

1. 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG-Brasil, 27 a 30 de Maio de 1996, "Investigação do Isomerismo Conformacional em Fluor e 1,1-Difluoracetonas por RMN e Cálculos Teóricos"
2. IV Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Rio de Janeiro-RJ-Brasil, 05 e 06 de Agosto de 1996, "Estudos do Isomerismo Conformacional de α -fluor e α,α -difluoracetonas"
3. V Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Campinas-SP-Brasil, 13 e 14 de Agosto de 1998, " ^{13}C NMR of α -Heterosubstituted Acetic Acids"
4. XXXVIII Congresso Brasileiro de Química, São Luís-MA-Brasil, 21 a 24 de Setembro de 1998, "Estudo do Isomerismo Rotacional para a 1-Fluoracetoxima Utilizando a Constante de Acoplamento $^3J_{\text{FN}}$ e Cálculos Teóricos"
5. VII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Angra dos Reis-RJ-Brasil, 04 a 08 de Maio de 1999, "The Anomalous Substituted Effect of the Ethyl Group in the ^{13}C NMR"
6. VII Encontro de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, Angra dos Reis-RJ-Brasil, 04 a 08 de Maio de 1999, "Conformational Isomerism in Fluorobutanones by NMR Spectroscopy and Theoretical Calculations"

ÍNDICE

Abreviações	i
I - Introdução e Objetivos	1
II - Revisão Bibliográfica	4
II.1 - Isomerismo Rotacional	4
II.2 - Princípios Gerais e Métodos de Medidas	6
II.2.1 - Métodos Estáticos	7
II.2.1.1 - Método da Medida do Momento de Dipolo	7
II.2.1.2 - Método da Medida dos Parâmetros de RMN	8
II.2.1.3 - Método da Variação da Temperatura	9
II.2.1.4 - Método da Variação da Temperatura em RMN	9
II.2.1.5 - Método da Variação do Solvente em RMN	11
II.2.2 - Métodos Dinâmicos	12
II.2.2.1 - RMN a Baixa Temperatura	12
II.2.2.2 - Método do Infravermelho a Temperatura Variável e com Variação do Solvente	13
II.2.2.3 - Espectroscopia de Microondas	15
II.3 - Teoria do Efeito do Solvente (Modelo do Campo de Reação)	16
II.3.1 - Interações Dipolo-Dipolo	19
II.4 - Ressonância Magnética Nuclear	23

II.4.1 - Deslocamento Químico (δ)	23
II.4.2 - Constante de Acoplamento (J)	24
II.5 - Compostos Carbonílicos α -Fluorsubstituídos	27
II.6 - Interações de Orbitais	34
III - Parte Experimental	41
III.1 - Instrumentação	41
III.2 - Solventes	41
III.3 - Espectros de RMN	42
III.3.1 - Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^1H	42
III.3.2 - Condições Típicas dos Espectros de RMN de ^{13}C	42
III.3.3 - Condições para o Espectro de Correlação Heteronuclear a uma Ligação H-C (HETCOR)	43
III.3.4 - Espectros de RMN a Baixa Temperatura	44
III.3.5 - Espectros de RMN a Alta Temperatura	44
III.3.6 - Preparação das Amostras para os Espectros de RMN	45
III.4 - Preparação das Amostras para os Espectros no Infravermelho	45
III.5 - Realização dos Cálculos Teóricos	46
III.6 - Compostos Sintetizados e/ou Purificados	48
IV - Resultados e Discussões	57
IV.1 - α -Fluoracetonas	57
IV.1.1 - Fluoracetona	57

IV.1.2 - 1,1-Difluoracetona	65
IV.1.3 - 3-Flúor-2-butanona	74
IV.1.4 - 3,3-Diflúor-2-butanona	84
IV.2 - α-Fluoracetatos de Metila	89
IV.2.1 - Fluoracetato de Metila	89
IV.2.2 - 1,1-Difluoracetato de Metila	99
IV.3 - <i>N,N</i>-Dimetil-α-fluoracetamidas	106
IV.3.1 - <i>N,N</i>-Dimetilfluoracetamida	106
V - Conclusão	119
VI - Referências Bibliográficas	122
Anexo I	129
Anexo II	148

ABREVIATURAS

HF	- Hartree-Fock
MP2	- Correlação eletrônica de Møller-Plesset de segunda ordem
ZPE	- Energia vibracional do ponto zero
FA	- 1-Fluoracetona
DFA	- 1,1-Difluoracetona
TFA	- 1,1,1-Trifluoracetona
FB	- 3-Flúor-2-butanona
DFB	- 3,3,-Diflúor-2-butanona
FAM	- 1-Fluoracetato de metila
DFAM	- 1,1-Difluoracetato de metila
DMFA	- <i>N,N</i> -Dimetilfluoracetamida
ASIS	- Deslocamento induzido por solvente aromático
DMTFA	- <i>N,N</i> -Dimetil-1,1,1-trifluoracetamida

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Compostos carbonílicos alifáticos α -heterossustituídos são uma unidade importante em Química Orgânica, pois o grupo (X-C-C=O), existe desde as moléculas mais simples usadas em sínteses orgânicas (reações de adição, substituição, eliminação, etc.), como também nos α -aminoácidos que constituem as proteínas.

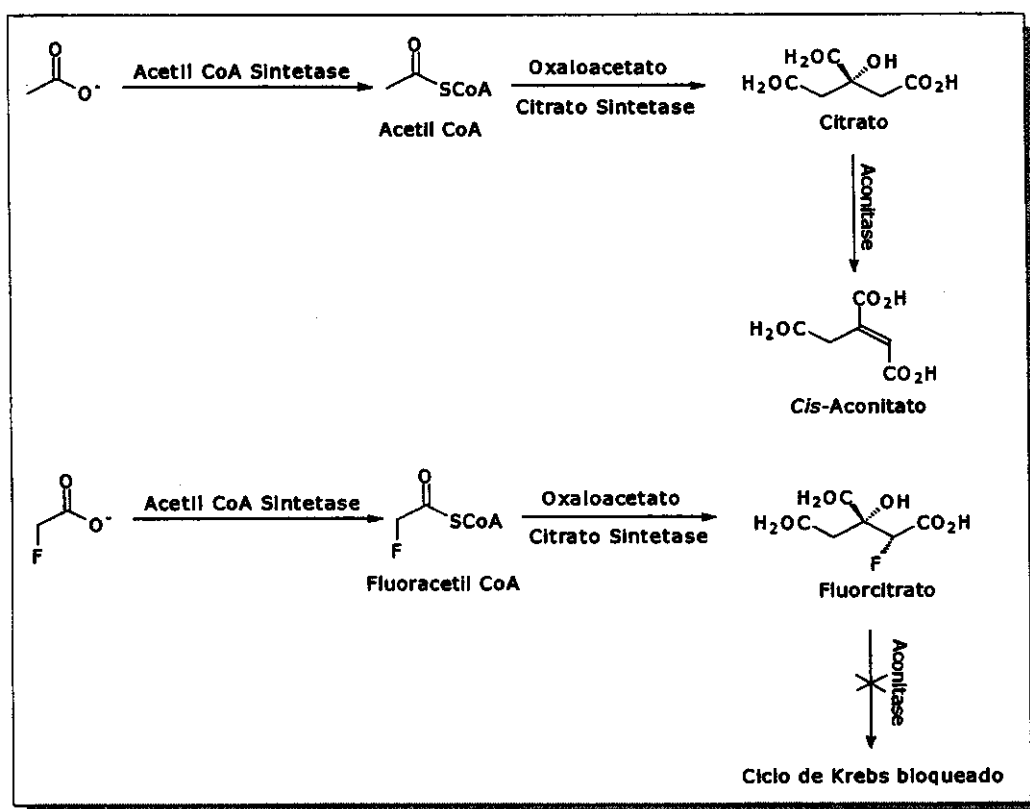
O fragmento X-C-C=O (X=heteroátomo) apresenta propriedades aparentemente anômalas devido às interações dipolo-dipolo, interações estéricas ou ainda às interações de orbitais entre o heteroátomo e o grupo carbonila. Estas últimas interações têm sido detectadas por diversas técnicas espectroscópicas [Olivato, 1996]; [Rittner, 1988]. Outros sistemas α -heterossustituídos têm sido estudados, revelando também a presença dessas interações, destacando-se compostos metálicos [Rittner, 1992], oximas [Olivato, 1995] e nitrilas [Sofia, 1996].

Dentre os compostos carbonílicos alifáticos α -heterossustituídos, os compostos fluorados apresentam um interesse especial pois, o efeito que a introdução de um átomo de flúor causa nas propriedades químicas, físicas e biológicas de moléculas orgânicas é de considerável importância para a preparação de substâncias biologicamente ativas [Kabat, 1993].

Compostos fluorados são amplamente utilizados em bioquímica, química medicinal e em farmacologia. Por exemplo, a introdução de um átomo de flúor em um carbono do açúcar no nucleosídeo, altera suas atividades biológicas de várias formas em relação às enzimas celulares, patogênicas e tumor específicas. Por outro lado, a troca de um grupo hidroxila por um átomo de flúor causa pequena mudança no efeito estérico, porém, uma profunda alteração nas propriedades químicas e estereoeletrônicas, responsáveis por uma mudança conformacional do

nucleosídeo fluorado [Thibaudeau, 1998]; [Harrington, 1999].

O pequeno volume do átomo de flúor não interfere na interação da droga da qual ele faz parte com o receptor celular. Esta é a razão de alguns sistemas biológicos reconhecerem alguns compostos fluorados, tais como ácido fluoracético no lugar do ácido acético; este processo de incorporação é responsável pelo bloqueio no ciclo de Krebs (Esquema 1), pois a enzima aconitase não reconhece o fluorcitrato formado neste processo [Meyer, 1992]; [Korolkovas, 1970].



Esquema 1. Inibição do ciclo de Krebs pelo fluorcitrato.

Além disso, diversos estudos de RMN têm demonstrado [Olivato, 1995]; [Rittner, 1988]; [Canto, 1996] que o flúor tem um comportamento anômalo quando comparado aos demais halogênios e a outros heteroátomos (O, N, etc). Do ponto de vista da RMN, o flúor apresenta, em relação aos

demais heteroátomos, uma vantagem adicional, por se tratar de um núcleo magneticamente ativo ($I=1/2$) e de fácil estudo (abundância natural = 100%, sensibilidade relativa = 0,833) [Akitt, 1992].

Dentre os compostos fluorados, as α -fluorocetonas [Abraham, 1996; Abraham, 1999] são os modelos mais simples que podem ser usados para o estudo das propriedades moleculares do fragmento F-C-C=O, tanto pela espectroscopia de RMN como através de cálculos teóricos. Outros modelos bastante convenientes são as *N,N*-dimetil- α -fluoracetamidas [Olivato, 1992] e os α -fluoracetatos de metila [Klapstein, 1988].

O uso do acoplamento $^3J_{HH}$ no estudo do isomerismo rotacional é bem conhecido através da equação de Karplus [Akitt, 1992]. Porém, os acoplamentos $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ que serão utilizados neste trabalho, juntamente com cálculos teóricos, nunca foram antes utilizados no estudo do isomerismo rotacional para determinar quais são os rotâmeros estáveis em solução, determinar os acoplamentos dos rotâmeros individuais e a diferença de energia em solução.

O presente trabalho de tese apresenta os seguintes objetivos:

- ✓ determinar os valores das constantes de acoplamento nos rotâmeros individuais;
- ✓ determinar o equilíbrio rotacional para alguns compostos carbonílicos (cetonas, acetatos de metila e *N,N*-dimetilacetamidas) α -fluorsubstituídos;
- ✓ determinar a diferença de energia em solução e na fase vapor entre os rotâmeros mais estáveis;

Para que estes objetivos sejam alcançados serão utilizados a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, as constantes de acoplamento $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$, cálculos teóricos e Espectroscopia no Infravermelho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Isomerismo Rotacional

O isomerismo conformacional sobre ligações simples tem recebido considerável atenção nos últimos 15 anos [Olivato, 1996]. Um fator importante para o aumento da atividade nesta área tem sido a aplicação da espectroscopia de RMN, a qual, ao menos na quantidade de dados referente a determinação estrutural, supera a espectroscopia no infravermelho, Raman, difração de elétrons e microondas [Karabatsos, 1970].

O termo conformação se refere aos diferentes arranjos espaciais dos átomos em uma molécula, que surgem através de rotações sobre ligações que unem os átomos. Conformações diferem principalmente nos ângulos de torção (ângulo diedro) entre as ligações.

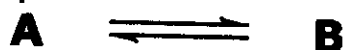
Para definir um ângulo diedro são necessários 4 átomos, ou seja, uma molécula deve ter no mínimo 4 átomos para apresentar variabilidade rotacional. Portanto, uma molécula tetratômica na qual os ângulos de valência diferem de 180° e na qual os átomos estão ligados em uma série, por exemplo (H-O-O-H), apresentará um número infinito de conformações, desde que o ângulo diedro, por rotação da ligação central (O-O), possa variar continuamente entre 0 e 360° [Eliel, 1994].

A maioria das conformações são instáveis, pois não estão localizadas nos mínimos de energia da superfície de energia potencial. Conformações estáveis são aquelas localizadas nos mínimos de energia e são chamadas de isômeros conformacionais, confômeros ou ainda rotâmeros. Isômeros rotacionais geralmente não podem ser isolados, por causa da pequena barreira de energia que os separam.

Devido a essas pequenas barreiras de energia na interconversão dos conformêros, se a escala de tempo do experimento for lenta em comparação com a mudança conformacional, não será possível a detecção dos conformêros individuais, podendo somente ser observada a média para todos os conformêros existentes [Eliel, 1994].

II.2 - Princípios Gerais e Métodos de Medidas

Consideremos um sistema em equilíbrio constituído de dois rotâmeros, **A** e **B**, cujas populações em algum solvente (**S**) sejam n_A e n_B . Para esse sistema, teremos que:



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

e

$$n_A + n_B = 1$$

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

No estado de vapor ou em algum outro solvente, existirá uma equação idêntica, salvo apenas que ΔG^S tornar-se-á ΔG^V . Nós consideraremos, neste trabalho, somente a diferença entre esses valores em diferentes solventes ou entre a fase vapor e algum solvente, onde teremos que:

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

Neste caso, simplificações consideráveis poderão ser feitas, tais como:

- a) Poderemos assumir que a diferença de entropia entre os rotâmeros **A** e **B** não será afetada pelo meio, portanto $\delta \Delta S$ será igual a zero [Juaristi, 1999].
- b) Serão consideradas somente as diferenças de energia entres os solventes, 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.

Como consequência destas duas considerações, poderemos trocar $\delta\Delta G$ por $\delta\Delta E$ e, com isso, precisaremos somente calcular a variação de $E_A - E_B$ com o solvente. Basicamente, existem dois métodos, os quais poderão ser usados para obter a energia dos rotâmeros, que são: o método estático e o método dinâmico [Abraham, 1974].

II.2.1 - Métodos Estáticos

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

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

Dentre os métodos estáticos, existem os métodos da Medida do Momento de Dipolo, Medidas dos Parâmetros de RMN (deslocamento químico e constantes de acoplamento), Variação da Temperatura e Variação do Solvente [Abraham, 1974].

II.2.1.1 - Método da Medida do Momento de Dipolo

A determinação do valor de ΔE é obtida através da determinação do momento de dipolo molecular médio para um sistema em equilíbrio. A determinação do momento de dipolo molecular a partir dos valores observados das constantes dielétricas através da polarização molar (para

soluções com diluição infinita) usando as equações de Onsager ou Debye é somente apreciável para gases ou solutos polares em solventes apolares. A maior fonte de incerteza neste método são os valores de polarização atômica utilizados nos cálculos. O valor de ΔE é diretamente obtido através das Equações (1) e (2) e do momento de dipolo observado, sendo o maior problema estimar com uma razoável precisão os valores de μ_A e μ_B , para os rotâmeros individuais [Abraham, 1974].

II.2.1.2 - Método da Medida dos Parâmetros de RMN (J e δ)

Este método em princípio é direto, constitui meramente uma medida de deslocamento químico nuclear ou constante de acoplamento internuclear em algum solvente, associado com a estimativa do deslocamento químico ou acoplamento para os rotâmeros individuais **A** e **B** no mesmo solvente, dando com isso o valor ΔE através das Equações (1) e (2). Além disso, a precisão nas medidas de deslocamento químico e constantes de acoplamento escalar é, na maioria dos casos, muito alta e portanto, os erros experimentais são baixos.

O grande problema deste método é obter os valores de deslocamento químico ou constante de acoplamento para os rotâmeros individuais, no caso de compostos acíclicos. Outro problema é que o deslocamento químico apresenta uma dependência intrínseca com o solvente.

A constante de acoplamento internuclear, por sua vez, não apresenta este tipo de efeito e difere consideravelmente entre isômeros rotacionais, mas novamente, a maior dificuldade é prever este tipo de acoplamento nos rotâmeros individuais com uma alta precisão [Abraham, 1974].

II.2.1.3 - Método da Variação da Temperatura

Se os valores de M_A e M_B não podem ser estimados com um grau razoável de precisão, então uma quantidade de dados experimentais serão necessários para obter o valor de ΔE .

Um procedimento utilizado é obter o valor M como uma função da temperatura. O gráfico de M_{obs} versus Temperatura, quando calculado usando as Equações (1) e (2), é uma curva de 4 parâmetros desconhecidos: ΔE , ΔS e M_A e M_B ; muito comumente, ΔS é assumido como zero para reduzir o problema para 3 parâmetros.

A base deste tratamento é que M_A , M_B e ΔE sejam independentes da temperatura, ou mais precisamente, que a variação de M observado com a temperatura devida a outros efeitos, que não aqueles referentes à mudança na população dos rotâmeros com a temperatura, seja desprezível. A condição mais crítica deste método é a necessidade de obter uma pronunciada variação de M com a temperatura [Abraham, 1974].

II.2.1.4 - Método da Variação da Temperatura em RMN

Este método tem sido desenvolvido com um alto grau de sofisticação e, em princípio, é uma técnica poderosa para este tipo de estudo. Se considerarmos o equilíbrio entre **A** e **B**, então, das Equações (1) e (2), os valores da medida observada M , no caso de RMN a constante de acoplamento (J) ou deslocamento químico (δ), a uma dada temperatura M_T , será dado por:

$$M_T = (M_A + KM_B)/(1 + K) \quad (3)$$

onde,

$$K = (M_T - M_A)/(M_B - M_T)$$

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 é definida e dada por:

$$\Phi = \sum_T (M_T - n_A M_A - n_B M_B)^2 \quad (5)$$

Esta função Φ (função de mínimos quadrados) é minimizada computacionalmente pela variação dos valores de ΔE , M_A e M_B .

Na prática, um valor de ΔE é introduzido na Equação (4) e os valores de n_A e n_B são calculados para cada temperatura através desta equação. Estes, quando combinados com os valores experimentais de M_T e a Equação (2) (para cada temperatura) fornecem os valores de M_A e M_B , que finalmente quando introduzidos na Equação (5), fornecem o valor de Φ . ΔE é variado até que o valor mínimo de Φ seja encontrado, o qual define o melhor valor de M_A e M_B . Estes cálculos são realizados através de um programa chamado "BESTFIT". Algumas considerações básicas são feitas neste método, tais como, $\Delta S=0$ e que a dependência da temperatura (efeito intrínseco) nos valores de M medidos não afetam significativamente os valores de ΔE , M_A e M_B [Abraham, 1974].

II.2.1.5 - Método da Variação do Solvente em RMN

Neste método, apenas os valores de constante de acoplamento serão considerados, já que o deslocamento químico apresenta efeito intrínseco com o solvente. Neste método, o solvente é variado para conduzir a mudanças na população dos rotâmeros. A vantagem que este método tem sobre o da variação da temperatura é que o efeito da variação da população dos rotâmeros é muito maior com a variação do solvente do que com a temperatura.

Porém, existe uma desvantagem para neste método, pois enquanto a variação na população dos rotâmeros com a temperatura é precisamente conhecida através da Equação (2), o mesmo não acontece para o solvente. Assim, se houvesse um tratamento teórico capaz de prever a variação da energia (ΔE) com o solvente, então o método da variação do solvente poderia ser usado igualmente ao método da variação da temperatura para obter a energia dos rotâmeros e os acoplamentos.

Isto originou um desenvolvimento teórico (Teoria do Efeito do Solvente), o 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.

Considerações análogas àsquelas aplicadas para o método da variação da temperatura podem ser usadas neste método. Portanto, a dependência observada com o solvente nos valores do acoplamento (J) nos compostos em estudo deve ser muito maior do que alguma mudança devido à dependência intrínseca do solvente nos acoplamentos em cada rotâmero.

Na prática, o método do solvente e o da temperatura são

complementares. Um fator importante a ser considerado é que a variação na população dos rotâmeros são dependentes de dois fatores: da mudança do solvente (mudança da constante dielétrica) e da variação na temperatura. Porém, a constante dielétrica do solvente varia com a temperatura, no caso de solventes polares. Assim sendo, no caso de experimentos com variação da temperatura em solventes polares, a mudança na população dos rotâmeros se deve também a estes dois fatores [Abraham, 1974].

II.2.2 - Métodos Dinâmicos

Em um processo dinâmico, a escala de tempo da técnica experimental é tal que a interconversão entre os rotâmeros é lenta comparada com a frequência nas medidas e portanto, dois ou mais sinais são obtidos, um para cada rotâmero [Eliel, 1994].

II.2.2.1 - RMN a Baixa Temperatura

Para este método, se faz necessário uma estimativa da escala de tempo para o ponto de coalescência de dois sinais iguais, para o qual o tempo de vida em algum estado (τ) é dado pela Equação (6).

$$\tau = \sqrt{2/\pi\delta} \quad (6)$$

onde δ é a separação em Hz dos sinais nos rotâmeros distintos. Para ressonância de ^1H , um valor típico de δ é aproximadamente 30 Hz. Portanto, para separar um sinal, é necessário que o tempo de vida de um estado deva ser maior do que $1,5 \times 10^{-2}\text{s}$. A temperatura mais baixa que pode ser utilizada em RMN está entre -100 a -120°C , devido a problemas de solubilidade,

dentre outros. A estas temperaturas, a energia de ativação do processo de interconversão é da ordem de 8-9 kcal/mol.

Os valores de δ diferem entre os núcleos; para o isomerismo rotacional do $\text{Br}_2\text{HC-CFBr}_2$, o ponto de coalescência para o núcleo de ^{19}F ($\delta \sim 129$ Hz) é de 238K, enquanto para o ^1H ($\delta \sim 2$ Hz) é de 198K [Abraham,1974].

II.2.2.2 - Método do Infravermelho a Temperatura Variável e com Variação do Solvente.

A aplicação da Equação (6) para espectros no infravermelho na qual um valor típico de diferença de frequências é de 10 cm^{-1} (3×10^{11} Hz), que requer um valor de tempo de vida (τ) de cada rotâmero de aproximadamente 10^{-12}s , para que os sinais possam ser observados separadamente. Isto corresponde a uma energia de ativação do processo de interconversão da ordem de 1 kcal/mol a temperatura ambiente.

Ao contrário da técnica de RMN, a intensidade das bandas de absorção no infravermelho são funções do número de moléculas na cela e do coeficiente de absorção integrado (α), o qual é uma propriedade molecular. Com isso, a intensidade de cada banda é dada por $A = \alpha Cl$, onde A é a área da banda, C a concentração e l o comprimento da cela. Para um sistema em equilíbrio entre dois rotâmeros **A** e **B**, duas bandas serão observadas, uma para cada rotâmero. A expressão para a constante de equilíbrio K na Equação (1) é, conseqüentemente:

$$K = C_B/C_A = A_B\alpha_A/A_A\alpha_B \quad (7)$$

K não pode ser calculado desta expressão, pois os coeficientes de absorção dos rotâmeros individuais são geralmente desconhecidos. Uma consideração

geralmente feita é admitir que os coeficientes de absorção são constantes na faixa de temperatura utilizada, e consequentemente, ΔE é calculado das Equações (1) e (7).

Uma dificuldade prática deste método é determinar com precisão a intensidade das bandas de cada um dos rotâmeros, pois pode haver contaminação com bandas de outros rotâmeros. Por esta razão, uma prática normal é medir um número par de bandas (uma para cada rotâmero) para obter ΔE . Um segundo problema é atribuir as bandas para os rotâmeros individuais, mas mesmo assim, o valor de ΔE pode ser determinado, porém, o sinal não será conhecido.

A maior aproximação feita neste método diz respeito ao coeficiente de absorção. Teoricamente, o coeficiente de absorção integrado de uma banda no infravermelho é independente da temperatura na fase gasosa, mas não necessariamente em solução, pois pode variar com a densidade e o índice de refração do meio.

A técnica de infravermelho pode ser utilizada fazendo o uso de diferentes solventes como no caso da RMN. Porém, neste caso, são observados os espectros dos rotâmeros individuais, e não uma média. Por esta razão, é possível obter a diferença de energia nos diferentes solventes diretamente com esta técnica. Além das considerações similares previstas anteriormente, a escolha do solvente é quase sempre limitada devido a fortes absorções do próprio solvente no infravermelho.

Mesmo com estas limitações e considerações, o método tem sido utilizado em um grande número de determinações de equilíbrios rotacionais, porém, os valores absolutos de diferença de energia em diferentes solventes deve ser tratado com cuidado [Abraham, 1974]; [Eliel, 1994].

II.2.2.3 - Espectroscopia de Microondas

A determinação da diferença de energia dos rotâmeros pela espectroscopia de microondas é análoga ao método de variação da temperatura no infravermelho. Este método tem certas vantagens sobre o infravermelho, dentre elas, a possibilidade de sobreposição das bandas dos diferentes rotâmeros ser muito menor e a atribuição das bandas para os vários rotâmeros é absolutamente conhecida através dos resultados de momento de inércia. A maior limitação deste método é que ele é restrito para a fase gasosa [Abraham, 1974].

II.3 - Teoria do Efeito do Solvente (Modelo do Campo de Reação)

A teoria geral das propriedades dielétricas é bem conhecida e derivada dos trabalhos de Debye, Onsager e Bottcher. A diferença de energia dos rotâmeros varia muito com o solvente devido aos diferentes campos elétricos dos rotâmeros nos solventes. O potencial de qualquer sistema de cargas, tal como uma molécula de soluto, é representado como devido a uma carga, mais um dipolo, mais um quadrupolo, etc. situados na origem. A energia de solvatação de uma molécula não polarizável de momento de dipolo (m) em um solvente de constante dielétrica ϵ é a diferença entre a energia da molécula na fase vapor (E^V) e em um solvente (E^S), sendo dada por [Abraham, 1974]:

$$E^V - E^S = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)](m^2/a^3) \quad (8)$$

onde, a é o raio da cavidade do soluto, admitida como sendo esférica.

Para o equilíbrio entre dois rotâmeros **A** e **B** a Equação (8) é válida para ambos os rotâmeros e o resultado das equações podem ser combinados para dar:

$$\Delta E^V - \Delta E^S = [(m_A^2 - m_B^2)/a^3][(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$$

a qual pode ser reescrita como,

$$\Delta E^V - \Delta E^S = (k_A - k_B)x \quad (9)$$

onde, $k_{A,B} = m_{A,B}^2/a^3$ e $x = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$.

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

$$\Delta E^V - \Delta E^S = (k_A - k_B)x/(1 - lx) \quad (10)$$

onde, $l = 2\alpha/a^3$, sendo α a polarizabilidade molecular do soluto, usualmente dada por $2(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$, sendo n_D o índice de refração do soluto. Se o termo dipolar for o único termo importante, então a Equação (10) deverá prever os valores observados das diferenças nas energia dos isômeros rotacionais, indo do gás para o líquido. Porém, a Equação (10) prevê diferenças de energia no mínimo duas vezes maior do que é observado. Um tratamento mais elaborado derivado do exposto acima, foi utilizado no caso dos 1,2-dialoetanos, considerando os dois dipolos C-X situados ao longo das ligações apropriadas, conduzindo a resultados bastante concordantes com os dados experimentais. Entretanto esse tratamento era extremamente complexo e não foi generalizado para nenhum outro sistema.

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

$$\begin{aligned} \phi = & q_{zz}r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) + q_{xx}r^{-3}(3\sin^2\theta \cos^2\phi - 1) + q_{yy}r^{-3}(3\sin^2\theta \sin^2\phi - 1) + \\ & (q_{xz} + q_{yx})r^{-3} 3\sin\theta\cos\theta\sin\phi + (q_{xy} + q_{yx})r^{-3} 3\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi + \\ & (q_{yz} + q_{zy})r^{-3} \sin\theta\cos\theta\sin\phi \end{aligned} \quad (11)$$

onde, q_{ij} é igual a $\mu_i \times j$, portanto q_{ii} são quadrupolos axiais ($\leftarrow \rightarrow$) e q_{ij} são os quadrupolos perpendiculares ($\uparrow \downarrow$). As funções de potenciais para q_{ij} e q_{ji} são as mesmas, assim como as distribuições de carga são idênticas para ambas. A energia da interação deste quadrupolo em uma cavidade esférica de raio a com um meio externo de constante dielétrica ϵ é dada por:

$$W = -[5(\epsilon - 1)/\pi(2 + 3\epsilon)] \int E \cdot E dV \quad (12)$$

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

Quando as operações necessárias e a integração são feitas, as Equações (11) e (12) se combinam para dar:

$$W = -h \cdot [(\epsilon - 1/2 + 3\epsilon)]$$

onde,

$$h = 3/2a^5 \sum_{i,j=x,y,z}^{i \neq j} [4q_{ii}^2 + 3(q_{ij} + q_{ji})^2 - 4q_{ij}q_{ji}] \quad (13)$$

sendo h o quadrupolo análogo de k na Equação (9). É conveniente escrever h como $3q^2/2a^5$, onde q^2 é a somatória na Equação (13). Portanto, q pode ser considerado como o momento de quadrupolo molecular. Para um sistema contendo termos de dipolo e quadrupolo, pode ser mostrado que os termos cruzados se cancelam na integração, e a diferença de energia resultante dos dois rotâmeros **A** e **B** em algum solvente **s**, é dado pela combinação das Equações (10) e (13), conduzindo à uma equação básica:

$$\Delta E^V - \Delta E^S = kx/(1 - lx) - 3hx/(5 - x) \quad (14)$$

onde,

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

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

II.3.1 - Interações Dipolo-Dipolo

Uma das considerações básicas da teoria do campo de reação de Onsager é que o solvente é tratado como um meio contínuo de uma dada constante dielétrica. Consequentemente, o campo de reação do soluto e, portanto, os campos elétricos externos do soluto, que são integrados para obter a Equação (14), seguem a orientação do dipolo do soluto.

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

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

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

Os resultados não satisfatórios obtidos através na Equação (14) em

solventes muito polares, foi notada através de estudo do isomerismo rotacional por RMN. Este desvio foi atribuído à interações dipolo-dipolo entre os dipolos do solvente e do soluto. Com isso, a alternativa foi calcular estas interações dipolo-dipolo.

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

$$W = m_1 m_2 / \epsilon r^3 \int (\Theta, \phi) \quad (15)$$

onde, Θ e ϕ definem a orientação relativa dos dipolos.

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

$$\langle W \rangle = [\int W \exp(-W/kT) dN_1 dN_2] / [\int \exp(-W/kT) dN_1 dN_2] \quad (16)$$

A integral na Equação (16) não pode ser explicitamente estimada, exceto para alguns casos limites ($W/kT \ll 1$). Nestes casos limites, ela foi resolvida numericamente e mostrou ser uma função exponencial simples. O cálculo foi estendido considerando-se um arranjo octaédrico das moléculas de solvente e, para este arranjo, a energia média pode ser escrita como:

$$\langle W \rangle / kT = -C[1 - \exp(-C/2)] \quad (17)$$

onde, $C = m_1 m_2 / r^3 kT$.

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

$$m_1^2 = (9kT/32\pi N_0) \cdot (\epsilon - 2)(\epsilon - 1)/\epsilon \quad (18)$$

Combinando as Equações (17) e (18) e convertendo para um mol de soluto, obtém-se assim:

$$\langle W \rangle_m = -bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (19)$$

onde,

$$b = 4.30(a^{3/2}/r^3)(k + 0,5h)^{1/2}$$

e,

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

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

Portanto, nesta correção da Teoria do Campo de Reação original, a Equação (14) é agora modificada pela adição do termo da Equação (19).

Com isso, a energia de solvatação de uma molécula é dada pela inclusão dos campos de reação de dipolo e quadrupolo e também por um termo direto dipolo-dipolo para levar em conta o erro da teoria do campo de reação de Onsager em meios muito polares. Assim sendo, a energia de solvatação de uma molécula em um estado A, é dada pela diferença de energia na fase vapor (E_A^V) e em algum solvente (E_A^S) de uma dada constante dielétrica ϵ pela Equação (20),

$$E_A^V - E_A^S = K_A x / (1 - lx) + 3h_A x / (5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

onde, k_A e h_A são μ_A^2/a^3 e q_A^2/a^5 , μ_A e q_A são momento de dipolo e quadrupolo da molécula no estado **A**; a é o raio do soluto; r é a distância soluto-solvente, dada como $a + 1.8 \text{ \AA}$. O raio do soluto é obtido diretamente do volume molar $V_M/N=4\pi a^3/3$, onde N é o Número de Avogrado. O volume molar pode ser obtido do índice de refração do líquido puro, se conhecido, ou diretamente calculado no programa de aditividade de volumes atômicos, assim como o índice de refração, o qual pode ser calculado diretamente de contribuições aditivas. Para uma molécula no estado **B**, uma equação similar é obtida, diferindo apenas nos valores de k_B e h_B .

Os parâmetros necessários para resolver a Equação (20) e, com isso, obter a energia de solvatação de uma determinada molécula em algum solvente de constante dielétrica ϵ são obtidos através do programa MODELS [Abraham, 1974].

II.4 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Desde a descoberta do fenômeno da RMN e, portanto, da Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, o desafio é determinar estruturas moleculares através dos dados espectroscópicos. A RMN fornece informações a respeito de processos dinâmicos e estáticos em nível molecular. Estas informações são obtidas principalmente através dos dois principais parâmetros da RMN, que são o deslocamento químico (δ) e a constante de acoplamento (J) [Cruz, 1996].

II.4.1 - Deslocamento Químico (δ)

O deslocamento químico é, talvez, o mais importante parâmetro em RMN, sendo este associado com a densidade eletrônica ao redor do núcleo. Quando a densidade eletrônica é alta, o resultado é uma maior proteção dos núcleos; quando é baixa indica uma desproteção destes núcleos. Mudanças na densidade eletrônica para um determinado núcleo pode ser dada por alguns efeitos, dentre eles, efeito indutivo, de ressonância ou ainda hibridização. Estes efeitos se devem à presença de grupos doadores ou retiradores de elétrons. Grupos retiradores de elétrons, tais como, -O-, -OH, -NO₂, -COR e átomos de halogênios, reduzem a densidade eletrônica sobre o núcleo vizinho, reduzindo com isso sua proteção [Cruz, 1996].

O efeito do solvente ocorre quando, para a mesma estrutura são observados deslocamentos químicos diferentes, dependendo que solvente está sendo utilizado. Isto se deve ao fato dos solventes apresentarem efeitos anisotrópicos, de campo elétricos, dentre outros; estes efeitos são responsáveis pela diferença na interação soluto-solvente, produzindo, com isso, uma mudança na densidade eletrônica em determinadas regiões da

molécula [Shapiro, 1973a]. Por esta razão, uma molécula de estrutura complexa pode apresentar espectros muito diferentes em clorofórmio e em benzeno. Esta mudança de solvente pode eliminar por exemplo, sinais sobrepostos que de outra forma seria difícil de distinguir.

Devido a este fato, é importante ressaltar que o parâmetro deslocamento químico não é utilizado para estudos quantitativos de equilíbrio rotacional, pois não é possível afirmar com segurança até que ponto a variação nos deslocamentos químicos observados se devem à mudança na população dos rotâmeros ou a efeitos intrínsecos do solvente [Abraham, 1996; Akitt, 1992].

II.4.2 - Constante de Acoplamento (J)

Acoplamento Spin-Spin entre dois núcleos é transmitido através da nuvem eletrônica. O mecanismo para o acoplamento H-H é chamado de mecanismo de contato de Fermi, o qual representa a interação entre elétrons no orbital *s* e o momento magnético nuclear. O mecanismo proposto para estas interações assume que o spin nuclear interage através da polarização do spin pelos elétrons da ligação [Cruz, 1996].

Possivelmente, o parâmetro mais usual para o estudo de isomerismo rotacional seja a constante de acoplamento *e*, no caso das moléculas em questão, os acoplamentos $^1J_{HF}$ e $^1J_{CF}$. As constantes de acoplamento não sofrem efeitos de anisotropia magnética de moléculas de solventes da esfera de solvatação, e portanto, são muito mais confiáveis no estudo do isomerismo rotacional em diferentes solventes [Shapiro, 1973b].

Os acoplamentos $^2J_{HF}$ são muito maiores em magnitude, e positivos em sinal, do que os acoplamentos $^2J_{HH}$. Esses acoplamentos geminais ($^2J_{HF}$), por outro lado, somente podem ser afetados indiretamente pela conformação

pois, neste caso, praticamente não há variação no ângulo entre os núcleos que estão se acoplando.

Os acoplamentos geminais H-F são muitos sensíveis à hibridização e também podem ser afetados pelo solvente. Se o carbono ligado ao átomo de hidrogênio e flúor for sp^2 , o efeito do campo de reação pode ser maior do que 1Hz, mas se predominar hibridização sp^3 , estas variações induzidas pelo solvente serão substancialmente menores. O átomo de flúor eclipsado à carbonila diminui o acoplamento $^2J_{HF}$ pelo aumento na densidade eletrônica do carbono carbonílico, o que por sua vez, faz com que o acoplamento seja mais susceptível à mudanças do campo elétrico externo. Os resultados experimentais, obtidos por Shapiro e colaboradores [Shapiro, 1973a] para uma série de acetonas α -flúor-substituídas, mostraram que o $^2J_{HF}$ sofre uma pequena variação com o solvente e, conseqüentemente, com a população dos rotâmeros. Porém, esta variação pode estar relacionada com efeitos intrínsecos do solvente (campos elétricos) e não à variação da população dos rotâmeros.

Os acoplamentos a longa distância H-F ($^4J_{HF}$) são maiores do que os análogos $^4J_{HH}$ e são também muito sensíveis à orientação dos grupos. Efeitos de solventes não devidos às mudanças de conformações (moléculas rígidas), mas aos efeitos de campos são da ordem de grandeza menor do que aqueles devido às mudanças conformacionais [Shapiro, 1973a]. Portanto, estes acoplamentos são muito mais poderosos no estudo do isomerismo rotacional do que o acoplamento geminal.

A teoria do acoplamento a longa distância H-H está muito bem desenvolvida [Barfield, 1969] e tem sido mostrado que os valores de $^4J_{HF}$ comportam-se da mesma maneira, devido à predominância do termo de contato no mecanismo do acoplamento quando, no mínimo, um dos núcleos é um hidrogênio. O sinal dos acoplamentos $^4J_{HF}$ é positivo; sinais negativos

para este acoplamento são observados quando se tem um número relativamente grande de substituintes eletronegativos, como por exemplo no caso da $F_3C-CO-CHF_2$ (Pentafluoracetona), onde o $^4J_{HF}$ é negativo [Shapiro, 1973a]. Estudos realizados utilizando as constantes de acoplamento $^nJ_{HF}$ em compostos aromáticos como fluorbenzeno e 1,2-difluorbenzeno, mostraram que estes acoplamentos sofrem efeitos do solvente, observando-se que a constante de acoplamento aumenta com o aumento da polaridade do solvente [Suntioinen, 1992].

Os acoplamentos $^1J_{CF}$ são negativos em sinal e grandes em magnitude (150 à 300 Hz). Os acoplamentos $^2J_{CF}$, por sua vez, são positivos em sinal e de magnitude entre 15 à 50 Hz [Wasylishen, 1977].

Estudos realizados para o fluoreto de 2-metilbenzoila, mostraram que o acoplamento $^1J_{CF}$ é dependente da posição do grupo carbonila em relação ao anel aromático [Hansen, 1987]. Num estudo sobre análise conformacional de metilfenilsulfóxidos contendo átomos de flúor no grupo fenila utilizando as constantes de acoplamento $^nJ_{CF}$, observou-se que estes acoplamentos são uma função da rotação interna sobre a ligação exocíclica C-S. Através de cálculos semi-empíricos INDO MO FPT obteve-se uma equação para representar os resultados experimentais e com isso os autores concluíram que estes acoplamentos $^nJ_{CF}$ são dependentes da conformação [Benassi, 1990].

Muitos estudos utilizando acoplamentos $^nJ_{CF}$ foram realizados [Wasylishen, 1977], porém nenhum deles, tratou do isomerismo rotacional em solução para a obtenção das diferenças de energia entre os rotâmeros nos diferentes solventes, bem como a determinação dos acoplamentos para cada rotâmero individual.

II.5 - Compostos Carbonílicos α -Heterossubstituídos

Os compostos carbonílicos como resultado de sua fácil acessibilidade, variedade de formas e importância química, constituem a maior classe de compostos cuja análise conformacional tem sido investigada pela maioria dos métodos modernos [Olivato, 1996; Karabatsos, 1970].

A interação vicinal entre os átomos de flúor e oxigênio continuam a intrigar ambos pesquisadores experimentais e teóricos depois de mais de duas décadas de investigação [Abraham, 1996].

O primeiro trabalho nesta área demonstrou que o espectro de microondas do fluoreto de fluoracetila (FH_2CCOF) apresenta dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *cis* ($\text{F-C-C-F } 0^\circ$) e o *trans* ($\text{F-C-C-F } 180^\circ$) sendo o *trans* mais estável por uma diferença de energia de 910 ± 100 cal/mol e não os rotâmeros *cis* e *gauche* como era previsto até então. Essas atribuições foram obtidas através da determinação do momento de inércia de cada rotâmero [Saegebarth, 1967].

A evidência da presença de dois mínimos na superfície de energia potencial nestes sistemas utilizando diferentes técnicas, foi obtida através dos estudos do ácido fluoracético [Van Eijck, 1972], cloreto de fluoracetila [Durig, 1989a] e fluoracetona [Durig, 1989b; Saegebarth, 1970]. Em todos estes compostos o equilíbrio foi atribuído entre os rotâmeros *cis* e *trans*. O espectro de microondas da fluoracetona forneceu um valor de momento de dipolo para o rotâmero *trans* ($\text{F-C-C=O } 180^\circ$), mais estável na fase de vapor de 1,18D. Um valor entre 3 e 4D foi admitido para o rotâmero menos estável *cis* ($\text{F-C-C=O } 0^\circ$). A diferença de energia na fase vapor foi estimada ser de no mínimo de 2 kcal/mol em favor do *trans* [Saegebarth, 1970].

Durig e colaboradores [Durig, 1989b], utilizando espectroscopia no infravermelho, Raman e cálculos *ab initio* encontraram os mesmos

resultados obtidos pela espectroscopia de microondas [Saegebarth, 1970], porém, os espectros Raman no líquido puro em diferentes temperaturas mostraram que o rotâmero *cis* torna-se mais estável que o *trans* por uma diferença de energia de 1,2 kcal/mol.

A presença dos rotâmeros *cis* e *trans* parece ser restrita ao substituínte flúor quando comparados a investigações de cloro e bromo derivados como ésteres [Jones, 1973; Olivato, 1992], haletos de acila [Jones, 1970], aldeídos [Karabatsos, 1969a] e cetonas [Crowder, 1967; Cook, 1967; Guerrero, 1983]. Esses estudos mostraram que os rotâmeros mais estáveis são o *cis* ($X-C-C=O$ 0°) e o *gauche* ($X-C-C=O$ $\sim 120^\circ$), para estes compostos onde ($X = Cl$ e Br).

Muito menos importância tem sido dada aos compostos dialossobstituídos. Estudos detalhados realizados por Woodward e Jonathan [Woodward, 1970a; Woodward, 1970b], para haletos de ácidos difluorados, diclorados e dibromados, utilizando a espectroscopia no infravermelho e Raman, concluíram que o equilíbrio para estes compostos é entre as formas *cis* ($H-C-C=O$ 0°) e *gauche* ($H-C-C=O$ entre 90 à 135°), porém, para o fluoreto de dicloroacetila os resultados foram interpretados como sendo os rotâmeros mais estáveis o *gauche* e *trans*. Trabalhos posteriores [Durig, 1991a; Durig, 1991b; Phan, 1993] para os mesmos compostos, concluíram que o equilíbrio é entre as formas *cis* e *gauche* em todos os compostos incluindo o fluoreto de dicloroacetila.

Estudo de RMN de dicloro e dibromoacetaldeídos tem sido interpretados com base na interconversão dos rotâmeros *cis* e *gauche* [Karabatsos, 1969b]; [Ewing, 1972].

Shapiro e colaboradores [Shapiro, 1973a; Shapiro, 1973b], estudaram a dependência da temperatura e do solvente nos espectros de ^1H e de ^{19}F para uma série de fluorcetonas, incluindo fluoracetona (FA), 1,1-difluoracetona (DFA) e 3-flúor-2-butanona (FB).

Para a FA e DFA, os autores concluíram que o acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ é sensível a conformação e que podem existir dois ou mais rotâmeros se interconvertendo (Fig. 1), mas não concluíram desses dados quais eram os rotâmeros presentes.

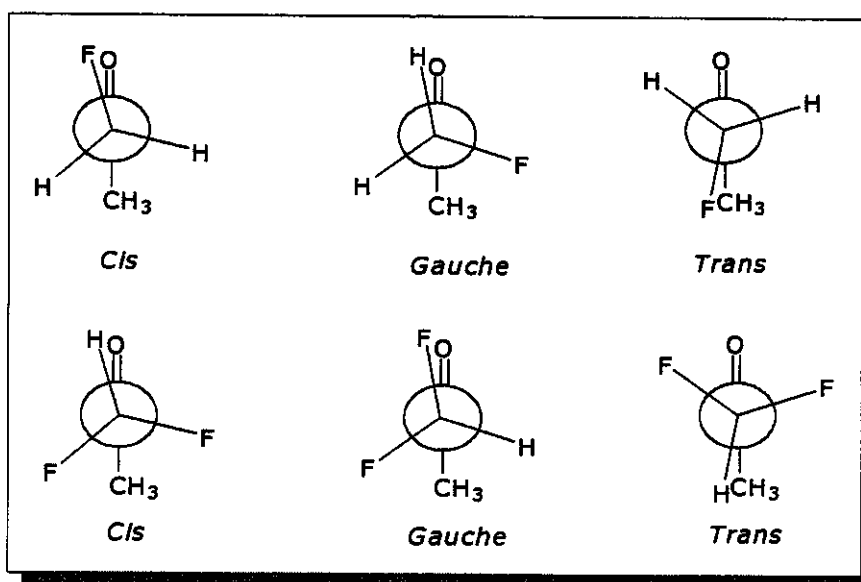


Figura 1. Possíveis rotâmeros para a 1-fluoracetona e 1,1-difluoracetona.

Para a FB, com um grupo metila e o átomo de flúor no mesmo carbono (Fig. 2), observaram que o deslocamento do grupo metila geminal ao átomo de flúor não sofria uma mudança em solventes polares e apolares, indicando com isso que este grupo não mudava sua posição em relação ao grupo carbonila ou que ele estava longe o suficiente para não ser afetado pelo efeito anisotrópico da carbonila. Também como era esperado os hidrogênios do grupo metila ligado a carbonila apresentavam um pequeno deslocamento

com o solvente, porém, em benzeno havia uma variação maior do que a observada nos demais solventes.

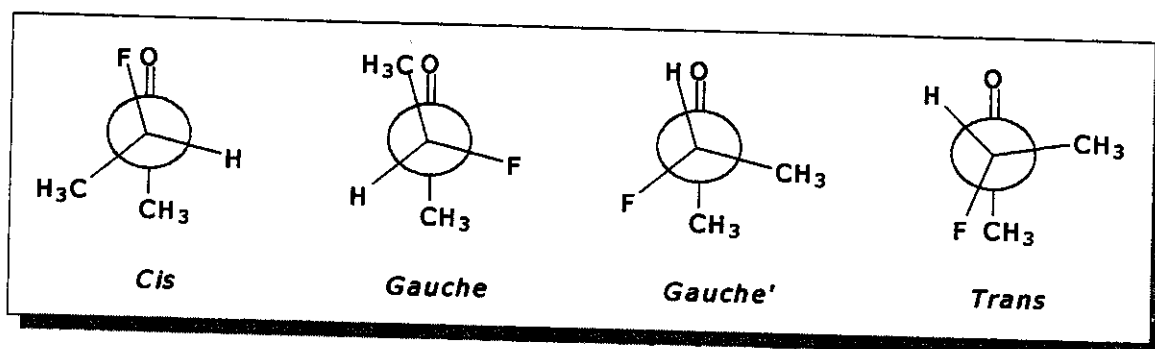


Figura 2. Possíveis rotâmeros para a 3-flúor-2-butanona.

Segundo Shapiro [Shapiro, 1973a], existiam três possíveis rotâmeros (*cis*, *gauche* e *gauche'*) para a FB, dependendo da posição do átomo de flúor em relação ao grupo carbonila (Fig. 2). Desde que os hidrogênios do grupo metila na forma *gauche* não apresentavam efeito com o solvente, esta estrutura poderia ser desprezada em favor das outras duas. A forma *cis* é a mais polar e portanto, deveria ser estabilizada em solventes polares, enquanto a forma *gauche'* menos polar deveria ser estabilizada em solventes apolares. A estabilização dessas conformações com o solvente foi obtida analisando a variação no deslocamento químico. Esta variação foi de -0,22 ppm (CCl₄ à CD₃CN), o que segundo Shapiro define uma mudança na população dos dois conformeros com a constante dielétrica. A forma *trans* não foi considerada por Shapiro [Shapiro, 1973a] como sendo um mínimo estável.

Olivato e colaboradores [Olivato, 1992], estudaram as frequências e as intensidades relativas para a banda do grupo carbonila e as energias de ionização (espectroscopia fotoeletrônica) para alguns acetatos de metila α -heterossustituídos. Os dados de infravermelho indicavam um isomerismo

rotacional *cis-gauche*, onde a estabilidade do rotâmero *gauche* se devia provavelmente a interações hiperconjugativas. O deslocamento na frequência da carbonila do rotâmero *cis* foi atribuído ao efeito repulsivo de campo. Neste estudo foi observado também que os acetatos com os substituintes (F, OMe e SMe) apresentaram anomalias, sendo estas atribuídas a interações de orbitais.

Brown [Brown, 1962], utilizando a espectroscopia no infravermelho analisou o comportamento de alguns acetatos de etila (RCOOC_2H_5 R= CH_2F , CH_2Cl , CH_2Br , CHF_2 e CHCl_2) em CCl_4 e CHCl_3 e em diferentes temperaturas. Mostrou que para o monofluór e monocloro-derivados o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *gauche* (Fig. 3a), enquanto para o monobromo-derivado o isomerismo é incerto, pois as duas bandas se sobrepõem no espectro, não se observando a conformação *trans* ($\text{X-C-C=O } 180^\circ$) como sendo uma conformação estável no caso desses compostos monohalogenados. Por outro lado, o equilíbrio para os derivados difluorado e diclorado é entre as formas *cis* e *trans* (Fig. 3b).

Van der Veken e colaboradores [Van der Veken, 1993], utilizando a espectroscopia no infravermelho e Raman, juntamente com cálculos *ab initio* com as base 4-21G e 6-31G, determinaram o isomerismo rotacional para o fluoracetato de metila e difluoracetato de metila, bem como a diferença de energia entre os rotâmeros.

No caso do fluoracetato de metila os cálculos *ab initio* juntamente com os resultados experimentais de infravermelho e Raman a diferentes temperaturas, conduziram a dois rotâmeros estáveis o *gauche* ($\text{F-C-C-O } 30.3^\circ$) e o *trans* ($\text{F-C-C-O } 180^\circ$) (Fig. 4a), com uma diferença de energia em favor do *trans* de 3,7 kJ/mol (0,88 kcal mol⁻¹), sendo o rotâmero *trans* o único presente na fase sólida cristalina.

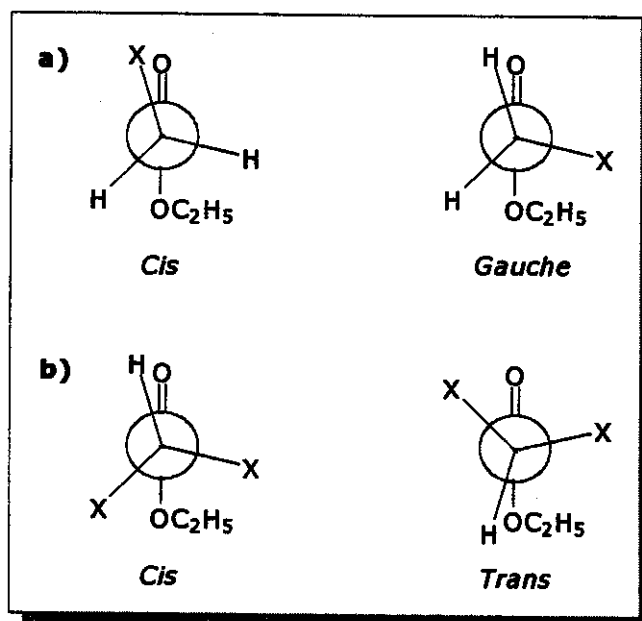


Figura 3. a) rotâmeros estáveis para acetatos de etila monohalogenados b) rotâmeros estáveis para acetatos de metila dialogenados (X = F, Cl, Br).

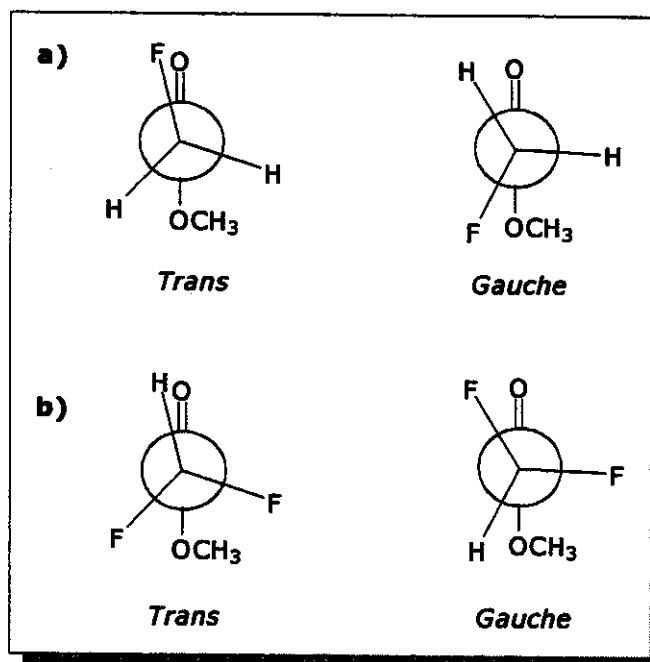


Figura 4. a) Rotâmeros estáveis para o fluoracetato de metila b) rotâmeros estáveis para o difluoracetato de metila.

Para o difluoracetato de metila os resultados dos cálculos juntamente com os dados experimentais indicaram, neste caso, que o equilíbrio é entre as formas *gauche* (H-C-C-O 49.9°) e *trans* (H-C-C-O 180°) (Fig.4b), a diferença de energia calculada através dos experimentos de infravermelho a diferentes temperaturas é de 4,73 kJ mol⁻¹ (1,13 kcal mol⁻¹) em favor do rotâmero *gauche*, sendo o único encontrado na fase sólida cristalina.

Klapstein e colaboradores [Klapstein, 1988], realizaram um estudo para uma série de *N,N*-dietilacetamidas α -heterossubstituídas (F, Cl, Br, I, OMe, SMe e NMe₂), utilizando espectroscopia no infravermelho e espectroscopia fotoeletrônica, com isso, determinaram que no caso da *N,N*-dietilfluoracetamida o equilíbrio é descrito entre as formas *cis* e *gauche*, devido a um forte efeito estérico entre o grupo *N*-alquil e o átomo de flúor na conformação *trans*, o qual, deve ser maior do que o efeito estérico entre o grupo metila (CH₃C=O) e o átomo de flúor na fluoracetona. Portanto, o ângulo diedro (F-C-C=O) na fluoramida deve ser menor do que na fluoracetona.

II.6 - Interações de Orbitais

Embora existam inúmeros trabalhos na literatura sobre interações de orbitais, os relacionados com os compostos desta tese se encontram em uma ampla revisão apresentada na tese de livre-docência [Rittner, 1983] e um recente artigo de revisão [Olivato, 1996]. Uma revisão mais geral se encontra em uma monografia [Albright, 1985].

Aqui serão apresentados apenas dois trabalhos clássicos sobre interações relacionadas com o presente trabalho.

Levin e colaboradores [Levin, 1973], realizaram um estudo sobre as interações de orbitais em α -aminocetonas. Para o composto mais simples da série, a α -aminoacetona, haveria predominantemente uma interação através das ligações com a participação dos orbitais não ligantes do nitrogênio e do oxigênio, envolvendo a ligação $\sigma_{\text{CN-CO}}$. O orbital simétrico n_s interage com o orbital σ e o anti-simétrico n_a com o orbital σ^* , havendo uma estabilização da combinação anti-simétrica e uma desestabilização da combinação simétrica.

Além dessa interação, uma outra ocorreria entre os orbitais não ligantes do oxigênio e do nitrogênio, através do espaço, a qual seria máxima quando as ligações C=O e C-N estivessem eclipsadas e o par de elétrons do nitrogênio em posição *anti* ao grupo carbonila. Uma terceira possível interação é entre os orbitais σ_{CN}^* e o sistema π_{CO}^* (interação hiperconjugativa) entre o orbital n do nitrogênio com o sistema π_{CO} .

Eisenstein e colaboradores [Eisenstein, 1974], realizaram um estudo sobre a não equivalência de pares de elétrons não compartilhados e suas consequências em estereoquímica. Inicialmente foram analisadas as estruturas da H_2O e HF . A não equivalência dos elétrons n nestes dois compostos foi constatada a partir dos seus potenciais de ionização. No caso

da molécula da H_2O se tem um orbital n com carácter σ de menor energia e um de carácter π de energia mais alta. No caso da molécula de HF teríamos além do orbital σ , dois orbitais de carácter π degenerados (Fig. 5).

Dessa maneira, no caso da molécula de H_2O , assim como no caso de éteres e tioéteres os símbolos σ e π são suficientes para definir as suas orientações. Por outro lado, no caso dos haloderivados se torna necessário distinguir a orientação dos orbitais n de carácter π , sendo estes denominados de bissectado (π_b) e eclipsado (π_e).

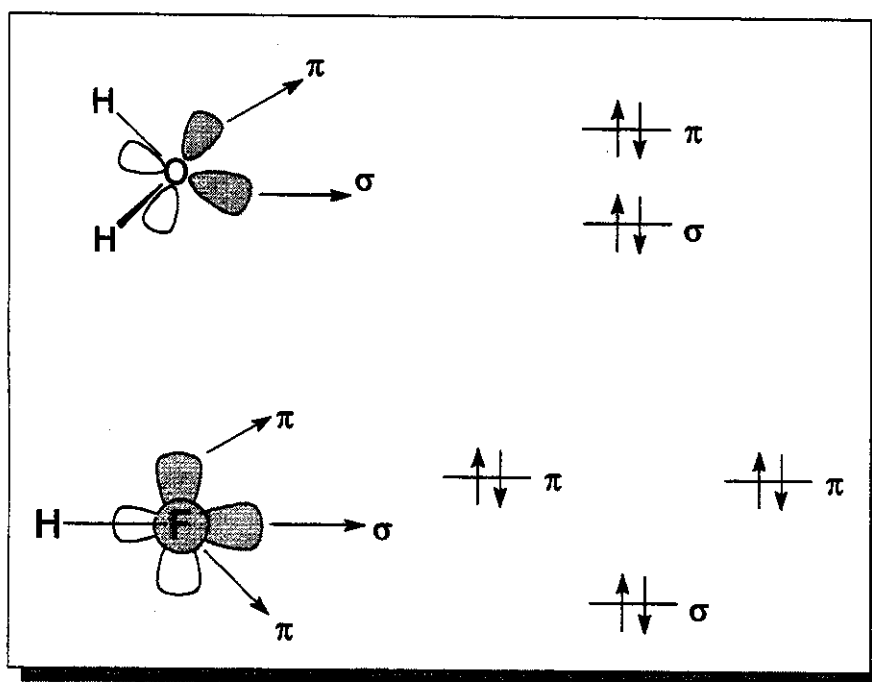


Figura 5. Pares de elétrons não compartilhados na molécula de H_2O e HF energeticamente não equivalentes.

Em seguida, foi considerada a molécula do fluormetano e as alterações ocorridas com a substituição de um dos hidrogênios por um substituinte X . No caso do fluormetano os orbitais π_e e π_b podem interagir com o orbital preenchido π_{CH_3} e com o orbital vazio $\pi_{\text{CH}_3}^*$, do grupo metila. A primeira

interação envolve 4 elétrons e é desestabilizante, enquanto a segunda envolve 2 elétrons e é estabilizante.

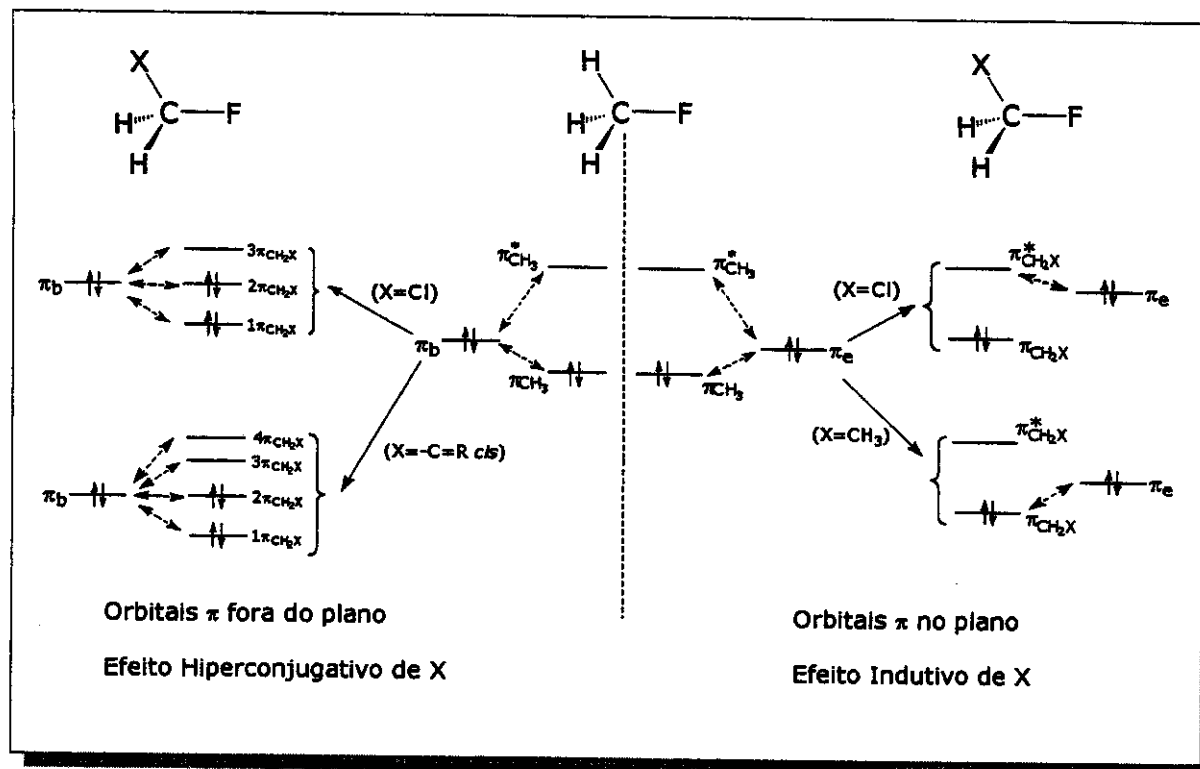


Figura 6. Interações de orbitais em $X-CH_2-F$.

Se o átomo de hidrogênio no plano de simetria é trocado por um substituinte X (X =halogênio, CH_3 , $C=R$ eclipsado ao flúor, etc...), de tal forma que o plano de simetria seja mantido, estas interações são modificadas da seguinte forma (Fig. 6):

1) Mudança na Eletronegatividade devido a mudança de H por X , modifica a energia dos orbitais no plano π_{CH_3} e $\pi^*_{CH_3}$ o qual tem uma significativa amplitude no átomo de hidrogênio que foi substituído. Sendo X mais eletronegativo (X =cloro) do que hidrogênio, ambos orbitais apresentam uma energia menor e são precisamente os orbitais que interagem com o par não compartilhado eclipsado π_e do flúor. A interação envolve 2 elétrons e ocorre

entre π_a e $\pi^*_{CH_2X}$ que são mais próximos em energia e tende a se tornar predominante, uma vez que o orbital $\pi^*_{CH_2X}$ é fortemente localizado no carbono.

Se X for mais eletropositivo ($X=CH_3$) do que o hidrogênio os orbitais π do substituinte aumentam em energia. A interação entre π_a e π_{CH_2X} envolve 4 elétrons, tornando-se predominante, por causa da menor diferença de energia entre eles e porque a amplitude de π_{CH_2X} é principalmente localizada no carbono.

Portanto, o efeito indutivo de X é estabilizante para os elétrons não compartilhados eclipsados do átomo de flúor se X for eletronegativo e desestabilizante para este mesmo par de elétrons se X é eletropositivo.

2) Na maioria dos casos X apresenta um orbital do tipo π adicional, perpendicular ao plano de simetria, o qual pode interagir com os correspondentes orbitais π_{CH_2} e $\pi^*_{CH_2}$ do grupo metileno central e com os elétrons não compartilhados do orbital bissectado π_b do átomo de flúor.

Se X for um átomo de halogênio, ele apresenta esse orbital π adicional com dois elétrons, conseqüentemente, os elétrons não compartilhados do orbital π_b interagem com 3 orbitais π . Do ponto de vista energético a principal interação deve ser desestabilizante com o orbital $2\pi_{CH_2X}$ preenchido. Entretanto, a amplitude deste orbital é localizada principalmente no X, enquanto o orbital vazio $3\pi_{CH_2X}$ energeticamente mais afastado de π_b , tem sua maior amplitude no carbono. Conseqüentemente, ambas as interações $\pi_b \leftrightarrow 2\pi_{CH_2X}$ e $\pi_b \leftrightarrow 3\pi_{CH_2X}$ devem ser consideradas. A influência conjugativa ou hiperconjugativa do X parece incluir um delicado balanço de interações desestabilizantes e estabilizantes para os elétrons não compartilhados do orbital bissectado do flúor. Isto é verdade quando X é um halogênio ou um grupo com dupla ligação.

Feitas todas estas considerações preliminares, os autores passaram a

analisar as conformações do fluoracetaldeído com as interações de orbitais correspondentes. Foram consideradas apenas as conformações *cis* e perpendicular, esta última com um ângulo de 90° ao invés de 120° , para facilitar a visualização (Fig. 7).

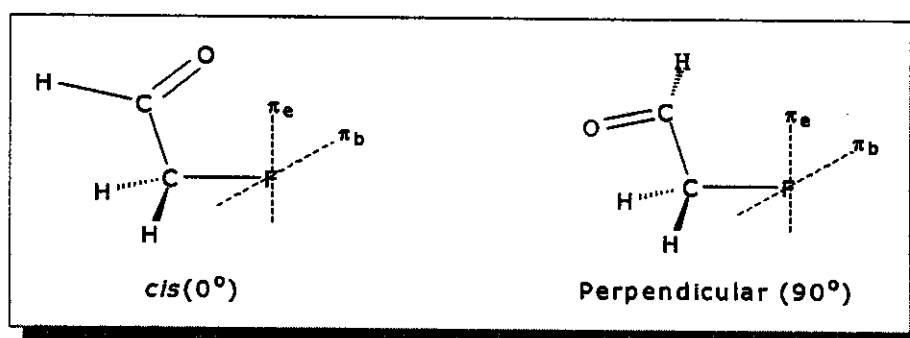


Figura 7. Conformações do fluoracetaldeído.

Na conformação *cis* o orbital π_b do flúor interage com os orbitais π da carbonila, enquanto π_a interage com os pares de elétrons do oxigênio. Na conformação perpendicular a situação é invertida, o orbital π_a interage com os orbitais π da carbonila (efeito indutivo), enquanto π_b interage com os pares de elétrons do oxigênio.

As primeiras interações são mostradas esquematicamente na figura 8, os orbitais envolvidos nestas interações π_{CO} e π_{CO}^* correspondem essencialmente aos orbitais $2\pi_{\text{CH}_2\text{X}}$ e $3\pi_{\text{CH}_2\text{X}}$ (Fig. 6).

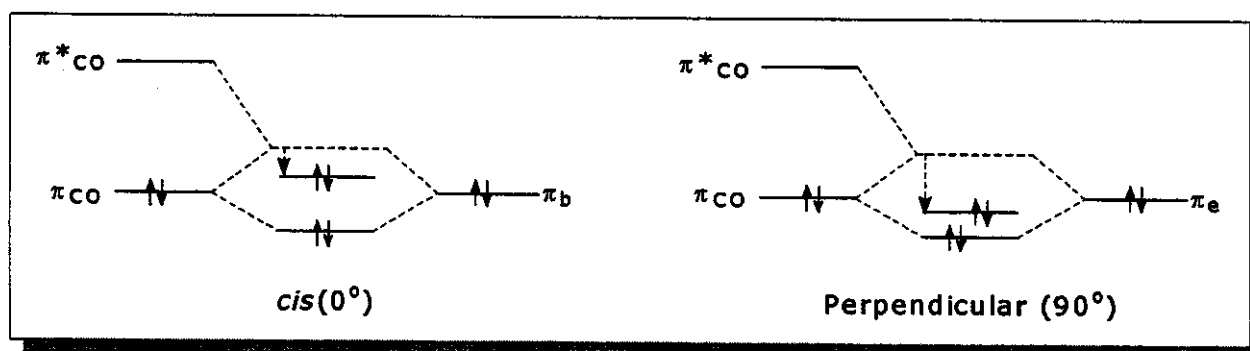


Figura 8. Interações dos orbitais no fluoracetaldeído.

Estas interações podem ser decompostas em dois efeitos:

- 1)** A interação repulsiva $\pi_{\text{F}} \leftrightarrow \pi_{\text{CO}}$, conduz a dois níveis, um ligeiramente acima e outro ligeiramente abaixo do par $(\pi_{\text{F}}, \pi_{\text{CO}})$. Ambos entrosamentos são muito pequenos, não havendo diferença significativa entre as conformações após essa interação.
- 2)** A interação atrativa $(\pi_{\text{F}} \leftrightarrow \pi^*_{\text{CO}})$ a qual pode ser considerada ocorrer entre o orbital π^*_{CO} e o orbital formado da combinação ligeiramente antiligante entre π_{CO} e π_{F} , cujo nível energético é diminuído. Desde que a diferença de energia é a mesma em ambas as conformações, a força relativa dessas interações nas duas conformações depende do entrosamento relativo dos orbitais π^*_{CO} , π_{b} e π^*_{CO} , π_{e} . Estes entrosamentos são muito diferentes, isto pode ser observado analisando os modelos (Fig. 9) e recordando que a amplitude do orbital π^*_{CO} é essencialmente localizada no átomo de carbono.

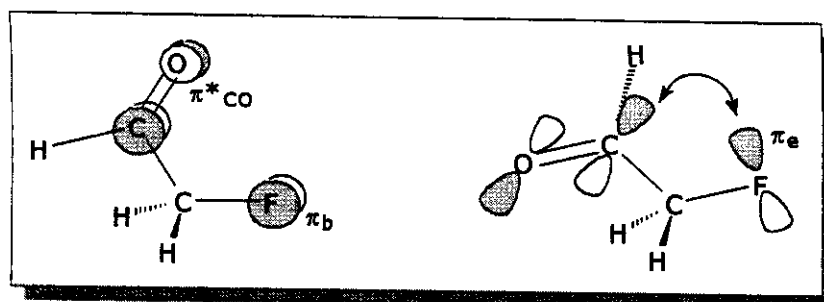


Figura 9. Interações $\pi_F \leftrightarrow \pi^*_{CO}$ nas diferentes conformações do fluoracetaldeído.

Este tipo de interação, denominada superjacente é considerada como uma doação de elétrons do flúor para a carbonila, o que conduz a uma maior estabilização da forma perpendicular, usualmente denominado de efeito hiperconjugativo.

Como foi citado acima, além das interações entre os orbitais π_F com os orbitais π da carbonila, ocorrem também interações dos orbitais π_F com os orbitais π_O do oxigênio carbonílico. As interações $\pi_e \leftrightarrow \pi_O$ (conformação *cis*) e $\pi_b \leftrightarrow \pi_O$ (conformação perpendicular) são interações de repulsão através do espaço, sendo bastante semelhantes de forma a não resultarem em preferências conformacionais. Pode ocorrer também uma interação entre os orbitais $\pi_O \leftrightarrow \pi_e$ através das ligações, via orbitais σ_{C-C} e π^*_{C-C} , que favorecem a conformação *cis*.

De todas as interações descritas, a preferência pela conformação *cis* ou perpendicular dependerá de um balanceamento entre a interação atrativa ($\pi_e \leftrightarrow \pi^*_{CO}$) que favorece a conformação perpendicular, e a interação $\pi_O \leftrightarrow \pi_e$ através das ligações favorecendo a conformação *cis*. Cálculos *ab initio* indicam que a conformação *cis* do fluoracetaldeído é $0,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que a perpendicular (no acetaldeído esta diferença de energia foi calculada ser de $0,54 \text{ kcal mol}^{-1}$). O fluoracetaldeído *gauche* (120°) foi calculada ser $0,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável que a forma *cis*.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Instrumentação

- Espectrometros de RMN: Bruker AC 300P, Varian Gemini 300 e Bruker AMX 400
- Estações de trabalho IBM/RISC 6000
- Micro computador Pentium II 300MHz, 256MB RAM, HD de 7GB, sistema operacional FreeBSD
- Micro computador Pentium II 350MHz, sistema operacional Windows 95.
- Espectrômetro GC/MS SHIMADZU QP5000
- Espectrômetro de Infravermelho BOMEN MB100

III.2 - Solventes

Para obtenção dos espectros foram utilizados solventes deuterados (Aldrich) e no caso de experimentos a baixa temperatura utilizou-se também triclorofluormetano.

Para a síntese e extração dos compostos foram utilizados solventes de qualidade técnica ou P.A., purificados segundo procedimentos da literatura [Perrin, 1988].

III.3 - Espectros de RMN

III.3.1 - Condições Típicas dos Espectros de RMN de Hidrogênio-1

- Frequência: 300, 400 MHz, dependendo do equipamento utilizado
- Para homogeneidade do campo foi utilizado o sinal de deutério do solvente, no caso de tetracloreto de carbono foi utilizado cicloexano-d₁₂
- Como referência interna utilizou-se TMS
- Temperatura 25°C
- Largura de varredura (SW): 2500 à 3500Hz, dependendo da frequência do equipamento
- Largura de pulso de excitação (PW): 3,5µs
- Intervalo para relaxação (D1): 1s
- Número de pontos de dados: 32K
- Tempo de aquisição (AQ): 5,47s
- Número de transientes acumulados: 32
- Resolução do sinal do TMS a meia-altura: 0,2 à 0,5Hz
- Número de pontos na transformada (fn e/ou SI): 128K
- Line broadening: -1,00 e/ou 0,00
- %gaussiana: 0,3
- Resolução digital média: 0,04 Hz/ponto

III.3.2 - Condições Típicas dos Espectros de RMN de Carbono-13 Desacoplado

- Frequência: 75 e 100MHz, dependendo do equipamento utilizado
- Para homogeneidade do campo foi utilizado o sinal de deutério do solvente, no caso de tetracloreto de carbono foi utilizado cicloexano-d₁₂

- Como referência Interna utilizou-se TMS
- Temperatura 25°C
- Largura de varredura (SW): 14000 à 18000Hz, dependendo da frequência do equipamento e do composto.
- Largura de pulso de excitação (PW): 3,4 μ s
- Intervalo para relaxação (D1): 5s
- Tempo de aquisição (AQ): 2,16s
- Número de pontos de dados: 64K
- Número de transientes acumulados: 512 à 1028
- Número de pontos na transformada (fn e/ou SI): 256K
- Line broadening: 0,00
- Resolução digital média: 0,1 Hz/ponto

III.3.3 - Condições para o Espectro de Correlação Heteronuclear a uma ligação H-C (HETCOR)

Este espectro foi obtido em um equipamento BRUKER AMX 400 utilizando CDCl₃ com solvente e com os seguintes parâmetros:

- | | |
|---|----------------------|
| • ¹ H (F1) | ¹³ C (F2) |
| • SWH1=3355,705 | SWH2=20000,00 |
| • DW=149,0 μ s | DW=25,0 μ s |
| • SFO1=400,135 MHz | SFO2=100,623 MHz |
| • Programa utilizado (pulprog=hxco) | |
| • Tempo de espera entre cada pulso D1=1s | |
| • Tempo de aquisição AQ=0,05s | |
| • Número de acumulações NS=200 | |
| • Número de experimentos em F2 (TD=2024) e em F1 (TD=256) | |

Para o processamento foram utilizados 1024 (SI2) e 1024 (SI1) pontos em F2 e F1, sendo utilizado QSINE com SSB igual a 0 em F2 e SSB igual a 8 em F1.

III.3.4 - Espectros de RMN a Baixa Temperatura

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos com os mesmos parâmetros descritos acima, apenas com a variação da temperatura, nestes experimentos foram utilizados alguns solventes, tais como, Acetona- d_6 , CDCl_3 , CFCl_3 (neste caso benzeno- d_6 foi utilizado como lock) e em todos estes casos TMS foi utilizado como referência.

Os espectros foram adquiridos primeiramente a temperatura ambiente (293K) e em seguida abaixou-se a temperatura de 20 em 20 graus e fez-se a aquisição dos espectros nas respectivas temperaturas.

III.3.5 - Espectros de RMN a Alta Temperatura

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C foram obtidos com os mesmos parâmetros descritos acima, apenas variando a temperatura. Nestes experimentos foram utilizados dois solventes: DMSO-d_6 e 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 , sendo os espectros referenciados pelo próprio solvente, devido ao baixo ponto de ebulição do TMS.

Os espectros foram adquiridos primeiramente a temperatura ambiente (293K) e depois elevou-se a temperatura de 20 em 20 graus e fez-se a aquisição dos espectros nas respectivas temperaturas.

III.3.6 - Preparação das Amostras para os Espectros de RMN

Preparou-se as amostras para os espectros de ^1H e ^{13}C , pesando-se cerca de 20 mg do composto, o qual foi dissolvido em 0,7 mL de solvente. Utilizou-se os seguintes solventes na obtenção dos espectros: CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Acetona- d_6 , CD_3CN , DMSO e o líquido puro. Todas 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".

Para espectros de ^{13}C com variação da temperatura, utilizou-se 40mg do compostos.

III.4 - Preparação das Amostras para os Espectros de Infravermelho

As amostras foram preparadas a concentrações entre 0,03 e 0,05M em diferentes solventes (*n*-hexano, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Acetonitrila e DMSO) previamente secos. Os espectros foram adquiridos utilizando celas de NaCl com espaçador de 0.5mm. Os espectros no primeiro overtone da carbonila ($3650\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) foram determinados com celas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

O estiramento do grupo carbonila geralmente apresenta duas bandas, as quais foram deconvoluídas computacionalmente utilizando o programa GRAMS/32 presente no equipamento.

III.5 - Realização dos Cálculos Teóricos

Os cálculos *ab initio* foram realizados com o programa GAUSSIAN 94 [Frisch, 1995], em estações de trabalho IBM Risc 6000 e em um PC Pentium II 300MHz. As superfícies de energia potencial foram calculadas utilizando a teoria Hartree Fock (HF) com diferentes conjuntos de bases.

As geometrias e as energias dos rotâmeros mais estáveis encontrandos através da análise da superfície de energia foram otimizadas através da teoria de perturbação Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) [Møller, 1934], esta teoria leva em consideração as interações individuais entre os elétrons, pois os elétrons em um sistema molecular interagem entre si e tendem-se a permanecer afastados. Este método contabiliza as interações instantâneas dos pares de elétrons com spin opostos [Foresman, 1993].

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

A análise "scan" das superfícies de energia potencial, foram obtidas variando um ângulo diedro, geralmente o ângulo F-C-C=O de 0 à 180° ou de 0 à 360° de 10 em 10°. Em cada passo a geometria da molécula foi otimizada e um gráfico de energia *versus* ângulo diedro foi construído.

Os parâmetros necessários para os cálculos da energia de solvatação foram obtidos através do programa MODELS [Abraham, 1974] utilizando a geometria otimizada pelo Gaussian. Os melhores valores para os

acoplamentos para cada rotâmetro individual, bem como a diferença de energia experimental na fase vapor foram obtidos através do programa BESTFIT [Abraham, 1974], utilizando os valores dos acoplamentos experimentais. Estes cálculos foram realizados em um PC Pentium II 350MHz no ambiente DOS.

III.6 - Compostos Sintetizados e/ou Purificados

1-Cloroacetona (1)

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

1-Fluoracetona (2) [Iakubovich, 1958]

Em um balão de 250 mL, equipado com aparelhagem de destilação, chapa de agitação e aquecimento, adicionou-se 150 mL de dietilenoglicol e 19,6g (0,251 mols) de bifluoreto de potássio (KHF_2) previamente seco. A mistura foi agitada por 10 min. e em seguida adicionou-se 23,24g (0,251 mols) de 1-cloroacetona (1). A mistura foi aquecida entre 170 a 180 °C, o produto foi destilado imediatamente após sua formação.

Decorridas 4 horas e não havendo mais a formação do produto a reação foi cessada, o produto foi novamente destilado em coluna de Vigreux fornecendo 8,4g (44%) de um líquido incolor de p.e. 75°C (lit. [Iakubovich, 1958] 73,5-74,5°C) identificado como a 1-fluoracetona (2).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.1**): 4,79 ppm (2H, d, $^2J_{\text{HF}}=47,74$ Hz); 2,25 ppm (3H, d, $^4J_{\text{HF}}=4,32$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75MHz (**Anexo I.2**): 205,6 ppm (CO, d, $^2J_{\text{CF}}=20,4$ Hz); 85,7 ppm (CH_2 , d, $^1J_{\text{CF}}=184,9$ Hz); 26,4 ppm (CH_3 , s).

1,1-Dicloroacetona (3)

De procedência comercial (Aldrich), foi utilizada sem qualquer tratamento prévio.

1,1-Difluoracetona (4) [Iakubovich, 1958]

Em um balão de 500 mL, equipado com condensador de refluxo, chapa de agitação e aquecimento, adicionou-se 250 mL de dietilenoglicol e 49g (0,627 mols) de bifluoreto de potássio (KHF_2) a mistura foi agitada por 15 min., em seguida adicionou-se 39,8g (0,313 mols) de 1,1-dicloroacetona (3) e a mistura foi aquecida a 190 °C por 4 horas.

Decorrido este tempo, montou-se uma aparelhagem de destilação por arraste a vapor e uma mistura (20 mL) de água/1,1-difluoracetona foi recolhida. Esta mistura foi destilada em coluna de Vigreux, fornecendo 8,7g (30%) de um líquido incolor de p.e. 45°C (lit. [Iakubovich, 1958] 42,5-43°C) identificado como a 1,1-difluoracetona (4).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.3**): 5,66 ppm (1H, t, $^2J_{\text{HF}}=54,10$ Hz); 2,34 ppm (3H, t, $^4J_{\text{HF}}=1,45$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.4**): 197,3 ppm (CO, t, $^2J_{\text{CF}}=27,3$ Hz); 109,7 ppm (CH, t, $^1J_{\text{CF}}=252,2$ Hz); 23,4 ppm (CH_3 , s).

1,1,1-Trifluoracetona (5)

De procedência comercial (Aldrich), foi utilizada sem qualquer tratamento prévio, devido ao seu baixo p.e. (22°C)

3-Cloro-2-butanona (6)

De procedência comercial (Aldrich), foi utilizada sem qualquer tratamento prévio.

3-Flúor-2-butanona (7) [Shapiro, 1973a]

Em um balão de 250 mL (duas bocas) equipado com chapa de agitação e aquecimento, funil de adição e aparelhagem de destilação, adicionou-se 150 mL de dietilenoglicol e em seguida, sob forte agitação, adicionou-se 41g (0,525 mols) de bifuoreto de potássio. A mistura foi aquecida a 160 °C tendo-se em seguida adicionado lentamente 21,1g (0,198 mols) de 3-cloro-2-butanona (6).

O produto foi destilado imediatamente após sua formação, obtendo-se 8,4 g (47%) de um líquido levemente esverdeado de p.e. 65°C (lit. [Shapiro, 1973a] 75-76°C) identificado como a 3-flúor-2-butanona (7).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.5**): 4,85 ppm (1H, dq, $^2J_{\text{HF}}=49,62$ Hz e $^3J_{\text{HH}}=6,69$ Hz); 2,26 ppm (3H, d, $^4J_{\text{HF}}=4,63$ Hz); 1,43 ppm (3H, dd, $^3J_{\text{HF}}=23,84$ Hz e $^3J_{\text{HH}}=6,69$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.6**): 208,7 ppm (CO, d, $^2J_{\text{CF}}=25,3$ Hz); 92,8 ppm (CH, d, $^1J_{\text{CF}}=181,5$ Hz); 25,1 ppm (CH_3 , s); 17,4 ppm (CH_3 , d, 22,3 Hz).

2-Butanona (8)

De procedência comercial (Aldrich), foi utilizada sem qualquer tratamento prévio.

3,3-Dicloro-2-butanona (9) [Wyman, 1964]

Em um balão de 125 mL (tres bocas) equipado com condensador de refluxo, funil de adição, termômetro e chapa de agitação, adicionou-se 29g (0,402 mols) de 2-butanona (8). Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se lentamente 108,57g (0,804 mols) de cloreto de sulfurila, controlando-se a adição para que a temperatura da mistura não ultrapassasse 40°C. Após o termino da adição, cerca de 3 horas, a mistura foi mantida sob agitação durante a noite.

Decorrido este tempo, o produto foi lavado com água (3x30 mL) e com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio 10% p/v (3x30 mL) e por último novamente com água. O produto foi destilado em coluna de Vigreux e desta destilação foram recolhidas 3 frações: a primeira 4,2g da 1,1-dicloro-2-butanona a uma temperatura de 102 °C a segunda 11,5g do produto desejado 3,3-dicloro-2-butanona a uma temperatura de 120°C e por último 11g da 1,3-dicloro-2-butanona a uma temperatura de 160°C.

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz: 2,5 ppm (3H, s); 2,1 ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz: 196,1 ppm (CO); 84,9 ppm (CCl_2); 31,4 ppm (CH_3); 22,4 ppm (CH_3).

3,3-Difluor-2-butanona (10) [Iakubovich, 1958]

Em um balão de 250 mL (duas bocas) equipado com chapa de agitação e aquecimento e condensador de refluxo, adicionou-se 170 mL de dietilenoglicol e 52g (0,664 mols) de bifluoreto de potássio. Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se 31g (0,221 mols) de 3,3-dicloro-2-butanona à mistura, que foi aquecida a uma temperatura de 190 °C por 7 horas.

Decorrido este tempo, montou-se uma aparelhagem de destilação por

arraste a vapor, obtendo-se 25 mL de uma mistura de água/3,3-difluor-2-butanona. Destilou-se a mistura água/3,3-difluor-2-butanona em coluna de Vigreux, obtendo-se 1,2g (5%) de um líquido verde claro de p.e. 50°C identificado como a 3,3-difluor-2-butanona (10).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.7**): 2,33 ppm (3H, t, $^4J_{\text{HF}}=1,46$ Hz); 1,68 ppm (3H, t, $^3J_{\text{HF}}=19,41$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.8**): 199,2 ppm (CO, t, $^2J_{\text{CF}}=33,2$ Hz); 117,8 ppm (CF_2 , t, $^1J_{\text{CF}}=249,0$ Hz), 23,3 ppm (CH_3 , s,); 19,0 ppm (CH_3 , t, $^2J_{\text{CF}}=25,2$ Hz).

1-Fluoracetato de Etila (11) [Bergmann, 1953]

Em um balão de 250 mL equipado com chapa de agitação e aquecimento e aparelhagem de destilação, adicionou-se 57,15g (0,468 mols) de cloroacetato de etila (Aldrich). Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se 35,2g (0,608 mols) de fluoreto de potássio seco, deixou-se a mistura sob forte agitação por 10 min. E em seguida adicionou-se 18,52g de acetamida seca.

A mistura foi aquecida entre 130 e 140°C, que se tornou escura, e o produto formado foi imediatamente destilado a uma temperatura de 118°C. Fez-se uma nova destilação em coluna de Vigreux, obtendo-se 17,0g (35%) de um líquido incolor de p.e. 115°C (lit. [Bergmann, 1953] 117-118°C) identificado como o 1-fluoracetato de etila (11).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 80MHz: 1,3 ppm (3H, t, $^3J_{\text{HH}}=10$ Hz); 4,2 ppm (2H, q, $^3J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$); 4,8 ppm (2H, d, $^2J_{\text{HF}}=50$ Hz).

1,1,1-Trifluoracetato de Etila (12) [Vogel, 1962]

Em um balão de 50 mL, equipado com chapa de agitação, equipamento para passagem de gás seco e banho de gelo/água, adicionou-se 14,8g (0,129 mols) de ácido trifluoracético e 6,9g (0,155 mols) de etanol absoluto.

Em seguida borbulhou-se HCl gasoso seco por 1 hora. Decorrido este tempo, retirou-se o banho de gelo/água e deixou-se a mistura agitando por mais 2 horas. Após este tempo, adicionou-se 10 mL de água. Separou-se a fase aquosa e o produto foi lavado em funil de separação com uma solução de bicarbonato de sódio saturada (3x10 mL). O produto foi seco com sulfato de magnésio e destilado em coluna de Vigreux, obtendo-se 6,9g (37,6%) de um líquido incolor de p.e. 62 °C identificado como 1,1,1-trifluoracetato de etila (12).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz: 1,4 ppm (3H, t, $^3J_{\text{HH}}=6,9$ Hz); 4,4 ppm (2H, q, $^3J_{\text{HH}}=6,9$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz: 158,1 ppm (CO, q, $^2J_{\text{CF}}=41,8$ Hz); 115,0 ppm (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}}=286,2$ Hz); 64,6 ppm (CH_2 , s); 13,8 ppm (CH_3 , s).

1,1,1-Trifluoracetato de Metila (13) [Vogel, 1962]

Em um balão de 125 mL equipado com chapa de agitação, aparelhagem para passagem de gás seco e banho de gelo/água, adicionou-se 59,2 g (0,520 mols) de ácido trifluoracético e 21,0 g (0,676 mols) de metanol seco. Em seguida borbulhou-se HCl gasoso seco por 1 hora. Decorrido este tempo, retirou-se o banho de gelo/água e deixou-se a mistura sob agitação por mais 2 horas.

Decorrido este tempo adicionou-se 10 mL de água. Separou-se a fase

aquosa e o produto foi lavado em funil de separação com uma solução de bicarbonato de sódio saturada (3x10mL). O produto foi seco com sulfato de magnésio e destilado em coluna de Vigreux, obtendo-se 39,0 g (58 %) de um líquido incolor de p.e. 44 °C identificado como 1,1,1-trifluoracetato de metila (13).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.9**): 3,96 ppm (3H, s)

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.10**): 158,0 ppm (CO, q, $^2J_{\text{CF}}=42,0$ Hz); 114,5 ppm (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}}=284,9$ Hz); 54,3 ppm (CH_3 , s).

1-Fluoracetato de Metila (14) [Pittman, 1980]

Em um balão de 125 mL equipado com chapa de agitação e aquecimento e coluna de destilação, adicionou-se 37,2 g (0,344 mols) de cloroacetato de metila (Aldrich). Em seguida, sob forte agitação, adicionou-se 30,0 g (0,516 mols) de fluoreto de potássio seco e 16 g de acetamida seca. A mistura foi aquecida gradativamente entre 130 e 140 °C, que se tornou escura, destilando-se o produto formado a uma temperatura de 110 °C. Após o término da reação fez-se uma nova destilação, obtendo-se 9,2 g (30 %) de um líquido incolor de p.e. 102 °C (lit. [Pittman, 1980] 104-105°C) identificado como 1-fluoracetato de metila (14).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.11**): 4,86 ppm (2H, d, $^2J_{\text{HF}}=46,97$ Hz); 3,82 ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.12**): 168,2 ppm (CO, d, $^2J_{\text{CF}}=21,5$ Hz); 77,4 (CH_2 , d, $^1J_{\text{CF}}=182,5$ Hz); 52,9 ppm (CH_3 , s).

1,1-Difluoracetato de Metila (15)

De procedência comercial (Fluorochem), utilizado sem qualquer tratamento prévio.

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.13**): 5,92 ppm (1H, t, $^2J_{\text{HF}}=53,24$ Hz); 3,91 ppm (3H, s).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.14**): 162,9 ppm (CO, t, $^2J_{\text{CF}}=28,8$ Hz); 106,5 (CH, t, $^1J_{\text{CF}}=249,1$ Hz); 53,2 ppm (CH_3 , s).

***N,N*-Dimetil-1-fluoracetamida (16) [Abramson, 1966]**

Em um balão de 50 mL equipado com chapa de agitação, condensador de refluxo e banho de gelo seco/etanol, adicionou-se 15 g (0,141 mols) de fluoracetato de etila (11). Em seguida, o balão foi resfriado a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ e adicionou-se 9g (0,2 mols) de dimetilamina previamente resfriada em banho de gelo seco/etanol. Após a adição da dimetilamina, retirou-se o banho de gelo seco/etanol e a mistura foi mantida sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente.

Decorrido este tempo removeu-se o etanol e o excesso de dimetilamina sob vácuo. O produto foi destilado em coluna de Vigreux, obtendo-se 5,6 g (32,7%) de um líquido incolor de p.e. $88^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$ identificado como *N,N*-dimetilfluoracetamida (16) .

RMN de ^1H em CDCl_3 a 400 MHz (**Anexo I.15**): 4,98 ppm (2H, d, $^2J_{\text{HF}}=47,24$ Hz); 2,99 ppm [$3\text{H}_{(\text{ant})}$, s]; 2,98 ppm [$3\text{H}_{(\text{syn})}$, d, $^5J_{\text{HF}}=1,45$ Hz].

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 100 MHz (**Anexo I.16**): 166,7 ppm (CO, d, $^2J_{\text{CF}}=18,3$ Hz); 79,2 ppm (CH_2 , d, $^1J_{\text{CF}}=178,2$ Hz); 35,2 ppm ($\text{CH}_3_{(\text{ant})}$, d, $^4J_{\text{CF}}=4,2$ Hz); 34,9 ppm ($\text{CH}_3_{(\text{syn})}$, s).

***N,N*-Dimetil-1,1,1-trifluoracetamida (17)** [Abramson, 1966]

Em um balão de 50 mL equipado com chapa de agitação, condensador de refluxo e banho de gelo seco/etanol, adicionou-se 13 g (0,0915 mols) de 1,1,1-trifluoracetato de etila (12). Em seguida, resfriou-se o balão à -10 °C e adicionou-se 5 g (0,109 mols) de dimetilamina previamente resfriada em banho de gelo seco/etanol. Após a adição da dimetilamina retirou-se o banho de gelo seco/etanol e a mistura foi mantida sob forte agitação por 12 horas a temperatura ambiente.

Decorrido este tempo removeu-se o etanol e o excesso de dimetilamina sob vácuo, em seguida, o produto foi destilado em coluna de Vigreux, obtendo-se 6,1 g (47,2%) de um líquido incolor de p.e. 132 °C (lit [Abramson, 1966] 134-136°C) identificado como a *N,N*-dimetil-1,1,1-trifluoracetamida (17).

RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz (**Anexo I.17**): 3,15 ppm (3H, q, $^5J_{\text{HF}}=1,51$ Hz); 3,06 ppm (3H, q, $^5J_{\text{HF}}=1,21$ Hz).

RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz (**Anexo I.18**): 156,9 ppm (CO, q, $^2J_{\text{CF}}=35,1$ Hz); 116,4 ppm (CF_3 , q, $^1J_{\text{CF}}=287,8$ Hz), 36,7 ppm (CH_3 , s).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 - α -Fluorocetonas

IV.1.1 - Fluoracetona

Para a fluoracetona (FA) foram realizados cálculos *ab initio* para se obter a superfície de energia potencial (Fig. 10) em nível HF/6-31g(d,p). A análise desta superfície de energia apresentou dois rotâmeros estáveis bem característicos, o *cis* e o *trans*.

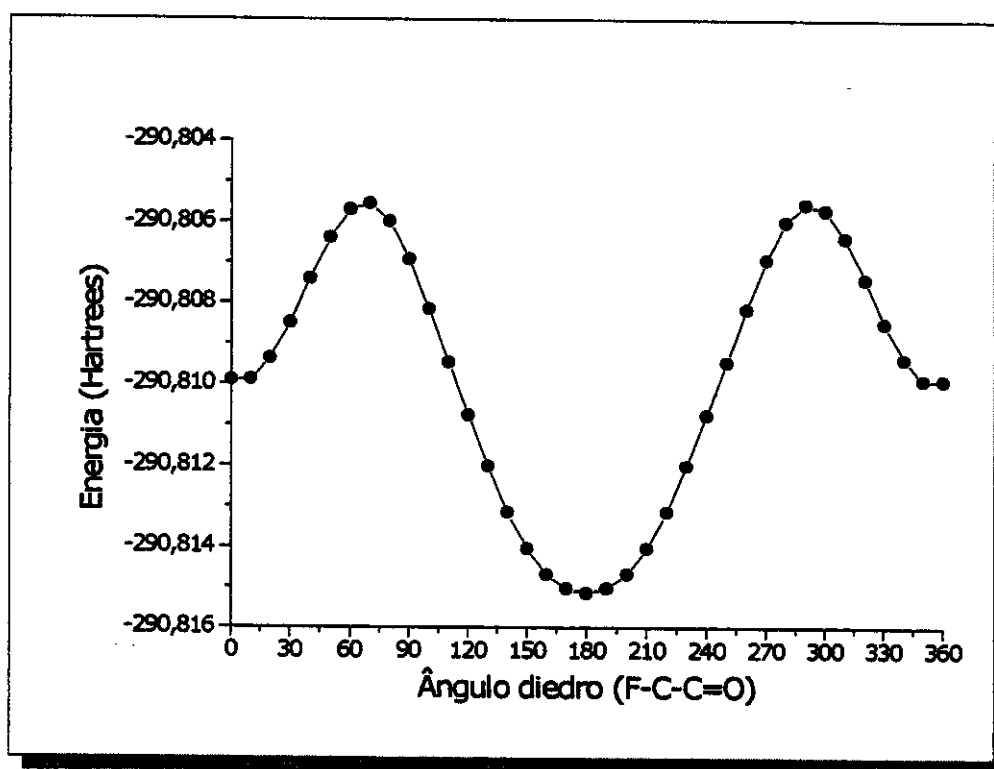


Figura 10. Superfície de energia potencial para a fluoracetona (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹).

As geometrias e as energia dos rotâmeros *cis* e *trans* da FA foram otimizadas em nível MP2/6-31g(d,p) e cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE) foram obtidos. As energias e as geometrias obtidas se encontram na Tabela 01 e a representação espacial dos átomos é dada na Figura 11.

Tabela 01. Geometrias e energias calculadas para a fluoracetona em nível MP2/6-31g(d,p).

Parâmetros	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
r(C=O) ^a	1,226	1,221
r(C-C)	1,521	1,517
r(C-Me)	1,508	1,514
r(C-F)	1,392	1,377
r(C _{Me} -H) ^b	1,085	1,088
r(C-H)	1,090	1,094
∠ (C-C=O)	117,6	121,3
∠ (Me-C=O)	119,5	123,3
∠ (F-C-C)	112,4	110,6
∠ (H-C-C)	109,2	109,7
∠ (H-C _{Me} -C) ^b	109,5	109,8
φ (F-C-C=O)	180	0,0
Energia ^c	-291,49667	-291,49240
Energia Relativa ^d	0,00	2,67
Momento Dipolo ^e	1,31	4,33

^aÅ; ^bvalores médios; ^chartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^dkcal mol⁻¹; ^edebye.

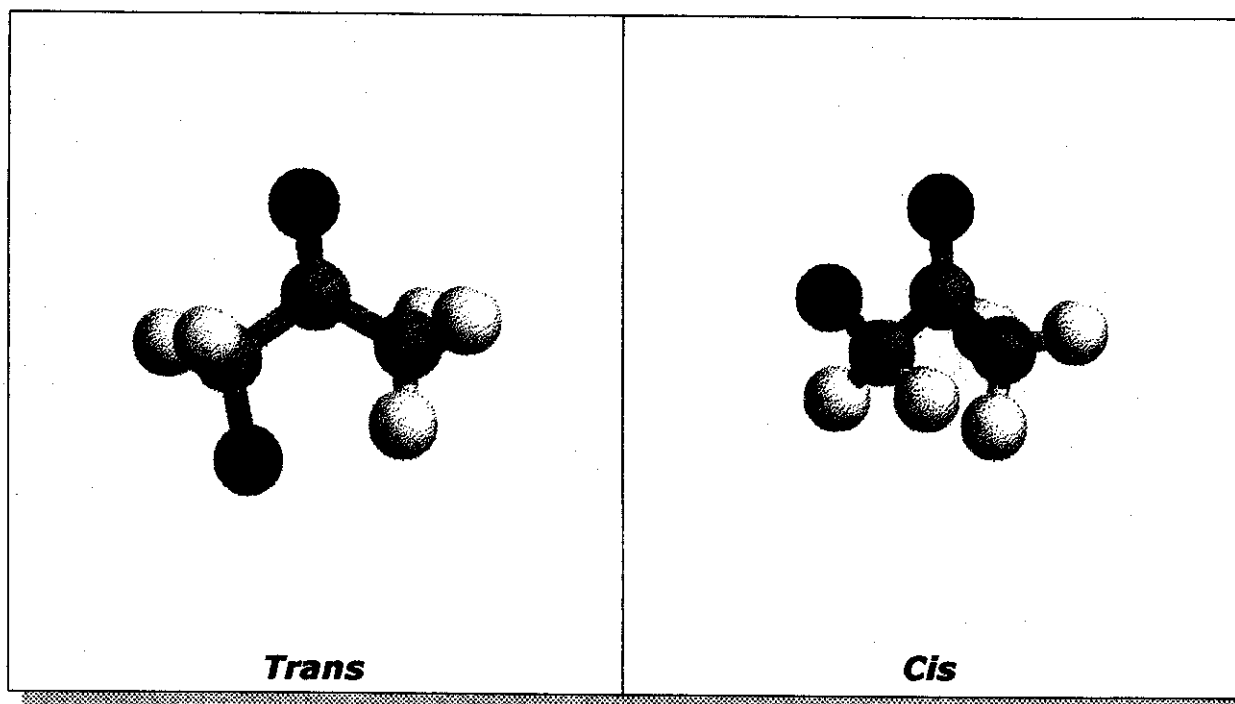


Figura 11. Rotâmeros *trans* e *cis* da fluoracetona.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *trans* (Tabela 01) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 02) para resolver a Equação 20 e com isso obter a energia de solvatação para a FA. Os resultados do MODELS para esta molécula estão apresentados no **Anexo II.1**.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - lx) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 02. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a fluoracetona.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	l
<i>Cis</i>	4,37	9,5926	0,2027	1,3572	72,32	0,4383
<i>Trans</i>	1,07	0,5807	8,1331			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para a fluoracetona e 1,1,1-trifluoracetona em diferentes solventes e com variação da temperatura, (Tabelas 3-5).

Tabela 03. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a fluoracetona.

Solvente	H ₁	H ₃	C ₁	C ₂	C ₃	$^2J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$
CCl ₄	4,65	2,21	84,5	203,0	25,2	48,19	4,68	185,7	22,1
CDCl ₃	4,79	2,25	85,7	205,6	26,4	47,74	4,32	184,9	20,4
CD ₂ Cl ₂	4,80	2,18	85,2	204,4	25,3	47,60	4,03	184,1	19,3
Acetone-d ₆	4,93	2,13	85,7	203,9	25,3	47,45	3,76	181,0	18,0
Líqu. Puro	4,94	2,13	86,0	205,4	25,1	47,24	3,63	180,5	17,3
CD ₃ CN	4,87	2,09	85,7	204,3	25,1	47,23	3,62	180,4	17,3
DMSO-d ₆	4,98	2,07	84,9	203,5	25,0	47,13	3,53	179,4	16,2

Tabela 04. Dependência do acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ com a temperatura em diferentes solventes para a fluoracetona.

Temp. °C	CCl ₄	CD ₂ Cl ₂	CD ₃ CN
40	4,56	4,12	3,70
20		4,05	3,63
0	4,65	4,00	3,60
-10	4,72		3,57
-20	4,76	3,96	3,50
-30	4,80	3,90	3,45

Tabela 05. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a 1,1,1-trifluoracetona.

Solvente	H ₃	C ₁	C ₂	C ₃	⁴ J _{HF}	¹ J _{CF}	² J _{CF}
CCl ₄	2,38	115,3	186,7	23,1	0,94	291,3	36,3
CDCl ₃	2,43	116,0	189,3	24,4	0,95	291,3	36,4
CD ₂ Cl ₂	2,42	116,2	189,6	24,4	0,97	291,4	36,0
Acetona-d ₆	2,51	116,5	189,7	24,0	0,98	291,3	35,2
CD ₃ CN	2,47	116,9	191,1	24,2	1,00	291,3	35,4
DMSO-d ₆	2,48	115,1	189,3	24,1	0,99	292,3	34,7

A variação no valor de ⁴J_{HF}, ¹J_{CF} e ²J_{CF} com o solvente indica que está ocorrendo uma mudança na população dos rotâmeros com a variação da polaridade do solvente, pois os rotâmeros apresentam momentos de dipolo diferentes.

O uso do acoplamento ³J_{HH} no estudo de isomerismo rotacional é bem estabelecido [Abraham, 1994], mas isto não é o caso para os acoplamentos HF e CF utilizados neste trabalho. Portanto, é necessário primeiramente determinar quanto da variação observada nos acoplamentos é devido à mudança na população dos rotâmeros e quanto é devido ao efeito intrínseco do solvente.

Isto pode ser parcialmente respondido comparando a variação para a fluoracetona (Tabela 03) com aquelas da 1,1,1-trifluoracetona (TFA) (Tabela 05) na qual existe somente um rotâmero estável. O acoplamento ⁴J_{HF} para a TFA é praticamente independente do solvente, portanto, a grande variação deste acoplamento na FA (4,7 à 3,5 Hz) é atribuído a variações na população dos rotâmeros. Uma situação similar é observada para o acoplamento ¹J_{CF} e ²J_{CF}.

Um método alternativo para verificar se as variações dos

acoplamentos devem-se exclusivamente ao isomerismo rotacional ou se existe algum efeito intrínseco do solvente, consiste em "plotar" uma constante de acoplamento *versus* uma outra, por exemplo $^4J_{HF}$ *versus* $^1J_{CF}$. Se as variações dos acoplamentos com o solvente, forem devido apenas à variação na população dos rotâmeros, o gráfico será linear [Abraham, 1996]. Este método mostrou que para a FA, o gráfico de $^4J_{HF}$ *versus* $^2J_{CF}$ é linear ($r \geq 0,99$) mas esta linearidade é diminuída para o acoplamento $^1J_{CF}$ *versus* $^4J_{HF}$ ($r=0,96$).

Observou-se que para a FA o acoplamento $^4J_{HF}$ aumenta com a diminuição da temperatura em CCl_4 (Tabela 04) e diminui com a diminuição da temperatura em CD_2Cl_2 e CD_3CN . Isto indica que em CCl_4 há um aumento na população do rotâmero com um maior valor do acoplamento $^4J_{HF}$ e que em CD_2Cl_2 e em CD_3CN ocorre um aumento na população do rotâmero com um menor valor do acoplamento $^4J_{HF}$.

O valor da constante dielétrica do líquido puro foi obtido através de um gráfico (Fig. 12) de $^4J_{HF}$ *versus* constante dielétrica para os solventes estudados. O valor do acoplamento $^4J_{HF}$ no líquido puro é de 3,63 Hz (Tabela 03) e este quando interpolado no gráfico apresenta um valor para a constante dielétrica do líquido puro de 25,3.

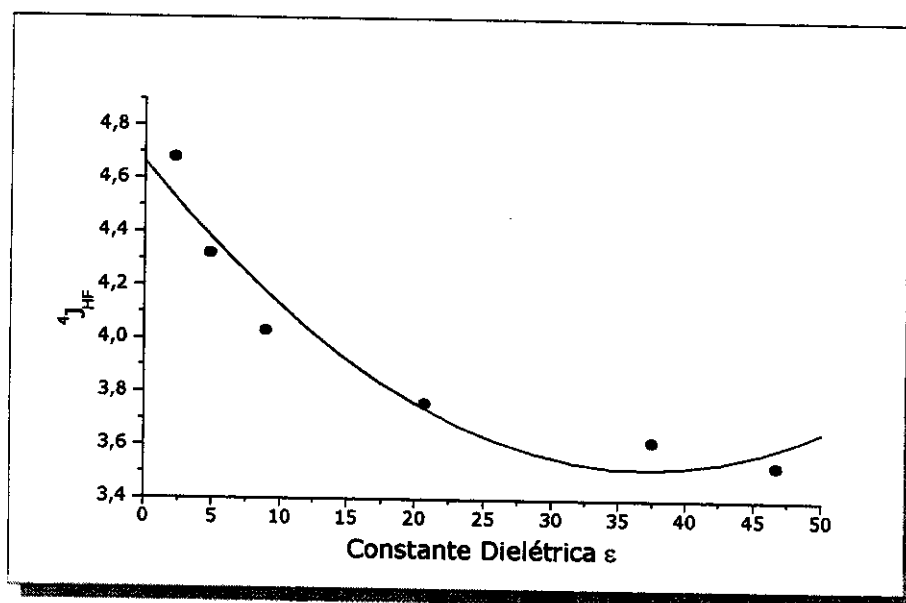


Figura 12. Gráfico de $^4J_{HF}$ versus constante dielétrica dos solventes para a 1-fluoracetona.

Os resultados dos cálculos *ab initio* com o programa GAUSSIAN 94 mostraram a presença de dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *cis* e o *trans*. Quando os valores do acoplamento $^4J_{HF}$ em diferentes solventes e com a variação da temperatura são introduzidos no programa BESTFIT [Abraham,1974], obtém-se os melhores valores de $^4J_{HF}$ para os rotâmeros individuais, $^4J_{HF(cis)}=3,40$ Hz e $^4J_{HF(trans)}=4,80$ Hz, assim como a diferença de energia na fase vapor $\Delta E^V=2,5$ kcal mol⁻¹ (**Anexo II.2**). Estes valores quando empregados na Equação 21, fornecem os valores de $^4J_{HF}$ calculados e as diferenças de energia em solução (Tabela 06).

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

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

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

$$\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$$

(21)

Tabela 06. Diferenças de energia em solução, constantes de acoplamento calculadas e observadas e população dos rotâmeros para a fluoracetona.

Solvente	$E_{cis} - E_{trans}$	$^4J_{HF}$ (Hz)		% <i>Cis</i>	% <i>Trans</i>
		Calc.	Obs.		
CCl ₄	1,32	4,67	4,68	8,6	91,4
CDCl ₃	0,42	4,35	4,32	34,3	65,7
CD ₂ Cl ₂	-0,11	4,04	4,03	55,0	45,0
Acetona-d ₆	-0,68	3,74	3,76	74,3	25,7
Líqu. Puro	-0,80	3,69	3,63	83,5	16,5
CD ₃ CN	-1,07	3,60	3,62	84,3	15,7
DMSO-d ₆	-1,24	3,56	3,53	90,7	9,3

Para a FA os dados de RMN permitem concluir que o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *trans*, com uma diferença de energia na fase vapor de 2,5 kcal mol⁻¹, obtida através da teoria de solvatação, que apresenta uma excelente concordância com aquela calculada através do método *ab initio* MP2/6-31g(d,p) (2,6 kcal mol⁻¹). Observou-se que o valor correto para a diferença de energia no líquido puro para a FA é -0,80 kcal mol⁻¹, o qual apresenta uma pequena diferença daquele obtido através da espectroscopia Raman (-1,15 kcal mol⁻¹) [Durig, 1989].

Os valores de $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ foram obtidos diretamente da relação linear com $^4J_{HF}$. Para o rotâmero *cis* da FA estes acoplamentos são 179,2 e 16,0 Hz e para o rotâmero *trans* 187,1 e 22,7 Hz, respectivamente.

IV.1.2 - 1,1-Difluoracetona

Foram realizados cálculos para a superfície de energia potencial em nível HF/6-31g(d,p) para a 1,1-difluoracetona (DFA) (Fig. 13). A superfície de energia apresentou apenas um mínimo correspondente ao rotâmero *cis* (H-C-C=O 0°). Uma pequena inflexão na curva (70 à 110°) pode ser observada quando a base HF/6-311++g(d,p) foi utilizada.

Foram realizados cálculos a nível HF/6-31g(d,p) incluindo o efeito do solvente utilizando o modelo de Onsager (SCRF). Segundo este modelo o solvente é representado por um "meio" contínuo de constante dielétrica ϵ . Este meio contínuo tenta reproduzir o efeito médio do solvente em torno do soluto. Neste modelo o soluto é colocado dentro de uma cavidade esférica de raio r , imersa no meio dielétrico. Ocorre, então uma interação entre o dipolo do soluto e o campo elétrico gerado pelo solvente [Foresman, 1993].

Estes cálculos foram realizados utilizando as constantes dielétricas do CCl₄, Acetona e CH₃CN. Utilizando este método foi possível caracterizar um segundo mínimo na superfície de energia potencial referente ao rotâmero *gauche* (Fig. 13).

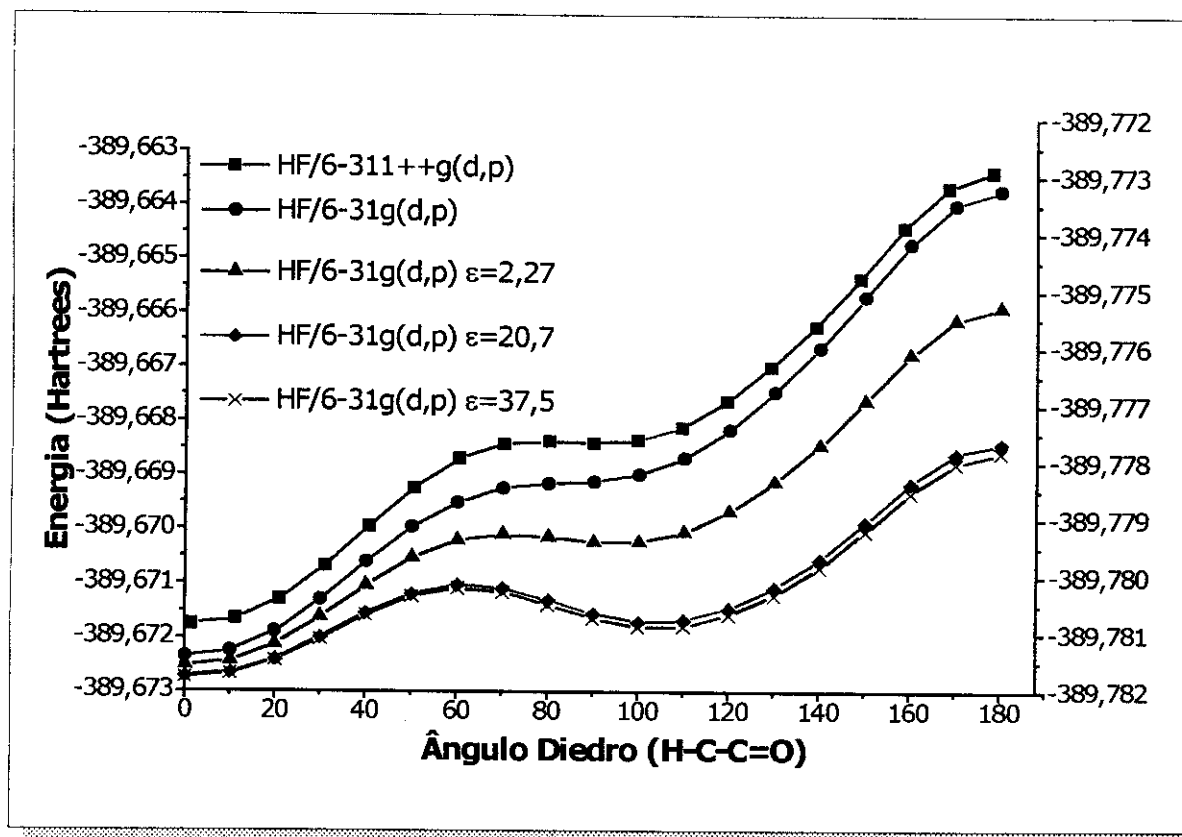


Figura 13. Superfície de energia potencial para a 1,1-difluoracetona.

As geometrias e as energias dos rotâmeros *cis* e *gauche* para a DFA foram otimizadas em nível MP2/6-311+g(d,p) com cálculos de frequência ZPE. As energias e as geometrias obtidas se encontram na Tabela 07 e a representação espacial dos átomos para os dois rotâmeros está na Figura 14.

Tabela 07. Geometrias e energias calculadas para a 1,1-difluoracetona em nível MP2/6-311+g(d,p).

Parâmetros	<i>Cis</i>	<i>Gauche</i>
r(C=O) ^a	1,216	1,213
r(C-C)	1,531	1,540
r(C-Me)	1,509	1,506
r(C-F)	1,364	1,350 ^b
r(C-F)	1,364	1,368 ^c
r(C _{Me} -H) ^d	1,092	1,093
r(C-H)	1,090	1,094
∠ (C-C=O)	118,9	119,3
∠ (Me-C=O)	124,0	124,7
∠ (F-C-C)	108,9	110,5
∠ (H-C-C)	112,4	111,5
∠ (H-C _{Me} -C) ^d	108,5	109,3
φ (H-C-C=O)	0,00	91,7
Energia ^e	-390,74129	-390,73925
Energia relativa ^f	0,00	1,27
Momento de dipolo ^g	1,22	3,54

^aÅ; ^br(C-F) flúor *cis* a carbonila; ^cr(C-F) flúor *gauche* a carbonila; ^dvalores médios; ^ehartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^fkcal mol⁻¹; ^gdebye.

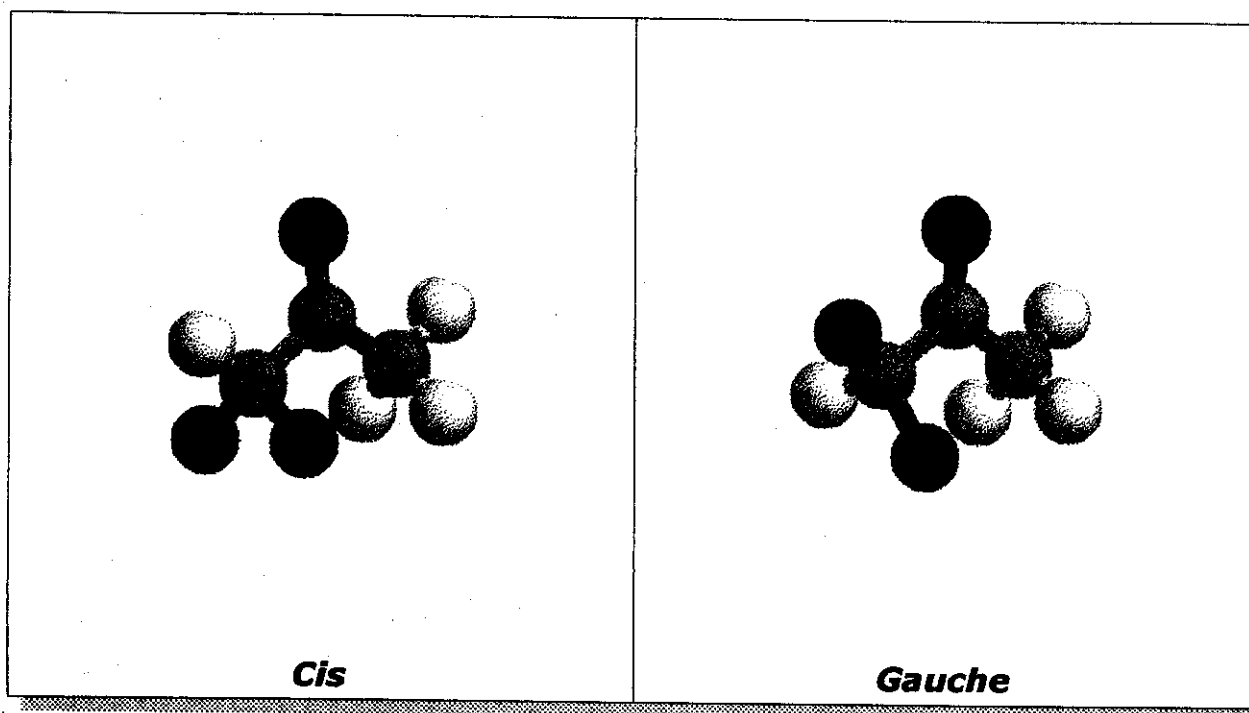


Figura 14. Rotâmeros *cis* e *gauche* da 1,1-difluoracetona.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Tabela 07) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 08) para resolver a Equação 20 e com isso obter a energia de solvatação para a DFA.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - lx) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 08. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a 1,1-difluoracetona.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	I
<i>Gauche</i>	3,15	4,60	2,84	1,3230	78,17	0,4002
<i>Cis</i>	0,83	0,319	5,85			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Os resultados obtidos através dos cálculos *ab initio* em níveis superiores de teoria mostraram que a DFA apresenta dois rotâmeros estáveis o *cis* e o *gauche*. Estes resultados são confirmados pelos espectros no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila em diferentes solventes (Fig. 15). Em CCl_4 e CHCl_3 (Fig. 15a e b) duas bandas com resolução parcial ("ombro") são observadas; em CH_2Cl_2 (Fig. 15c) estas bandas também estão presentes porém, com uma inversão na intensidade dessas bandas. Em CH_3CN (Fig. 15d) praticamente uma única banda é observada.

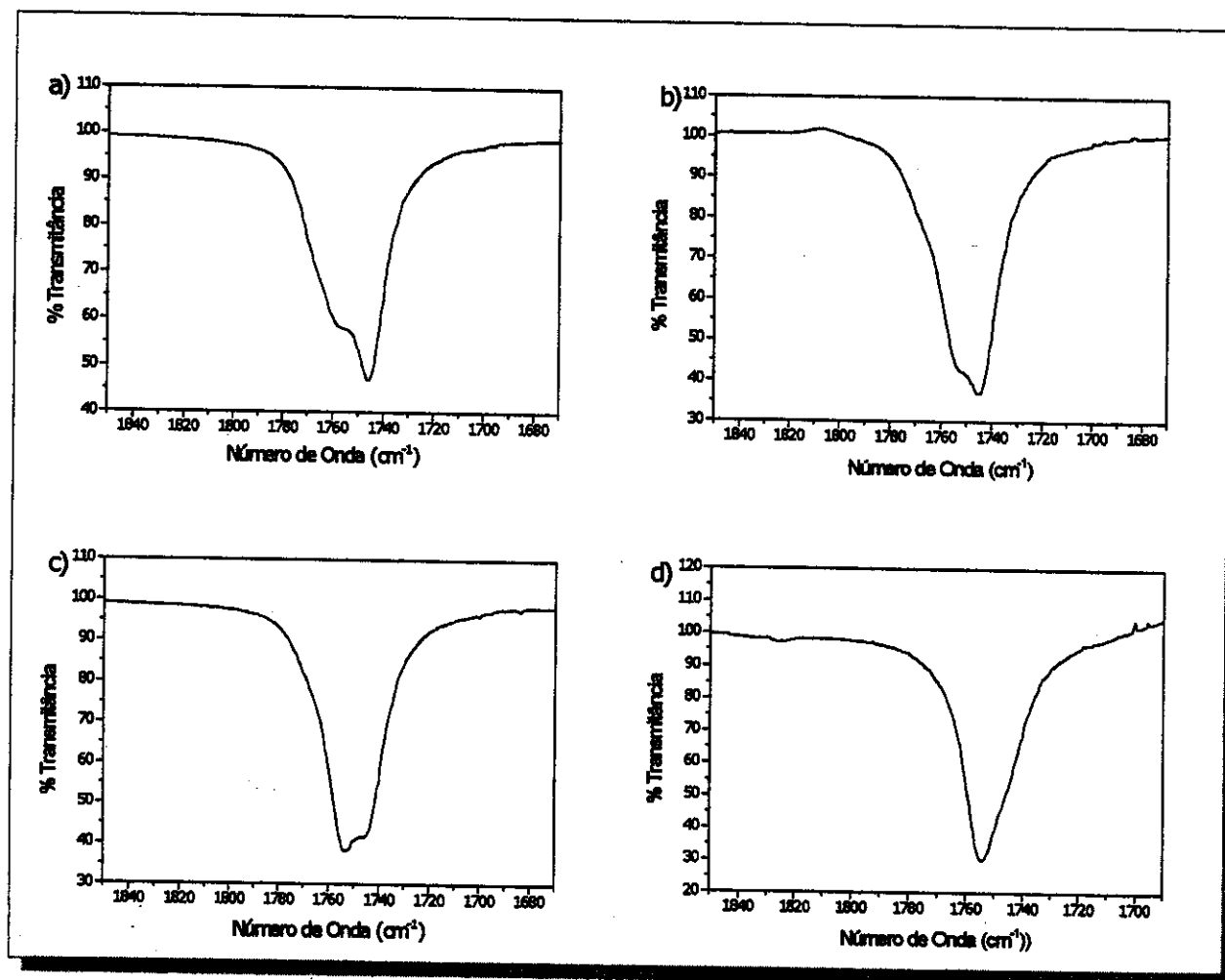


Figura 15. Bandas de absorção no infravermelho do grupo carbonila para a 1,1-difluoroacetona em: a) CCl_4 ; b) CHCl_3 ; c) CH_2Cl_2 e d) CH_3CN .

Foram obtidos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para a 1,1-fluoracetona em diferentes solventes e com variação da temperatura, (Tabelas 09 e 10).

Tabela 09. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para a 1,1-difluoracetona.

Solvente	H ₁	H ₃	C ₁	C ₂	C ₃	$^2J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$
CCl ₄	5,56	2,30	109,6	195,1	22,3	54,44	1,34	253,3	27,6
CDCl ₃	5,66	2,34	109,7	197,3	23,4	54,10	1,45	252,2	27,3
CD ₂ Cl ₂	5,71	2,32	110,3	197,7	23,9	53,95	1,52	251,7	26,2
Líqu. puro	5,82	2,31	111,1	199,1	23,8	53,74	1,58	249,9	26,0
Acetona-d ₆	6,07	2,32	110,9	197,9	24,2	53,65	1,62	248,8	25,4
CD ₃ CN	5,91	2,28	110,9	198,8	24,7	53,51	1,65	248,7	25,1
DMSO-d ₆	6,22	2,29	109,6	197,6	24,5	53,28	1,72	248,2	24,5

Tabela 10. Dependência do acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ (Hz) com a temperatura em diferentes solventes para a 1,1-difluoracetona e para a 1,1,1-trifluoracetona em CFCI₃^{*}.

Temperatura	CFCl ₃	CFCl ₃ [*]	CDCl ₃	Acetona-d ₆
40			1,44	1,59
20	1,31	0,94	1,45	1,62
0	1,31	0,97	1,47	1,64
-20	1,31	1,01	1,48	1,66
-30	1,30	0,97		
-40	1,27		1,50	1,70
-50	1,28		1,50	
-60	1,29			1,73

^{*}Estes dados se referem a 1,1,1-trifluoracetona.

A variação observada nos valores de $^4J_{\text{HF}}$, $^1J_{\text{CF}}$ e $^2J_{\text{CF}}$ com o solvente

podem ser atribuídas exclusivamente a variação na população dos rotâmeros, pois os gráficos de $^4J_{\text{HF}}$ versus $^2J_{\text{CF}}$ e $^4J_{\text{HF}}$ versus $^1J_{\text{CF}}$ são lineares ($r=0,99$ e $0,97$) respectivamente.

Isto pode ser confirmado também analisando a variação dos acoplamentos na DFA em relação a TFA. Na DFA a variação no acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ é de 1,34 à 1,72 Hz enquanto na TFA o acoplamento é praticamente constante (0,94 à 1,00 Hz). Os acoplamentos $^1J_{\text{CF}}$ e $^2J_{\text{CF}}$ apresentam o mesmo comportamento (Tabela 09) e com isso pode-se afirmar que para a DFA não existe nenhum efeito intrínseco do solvente e que a variação observada nos acoplamentos com o solvente se deve a mudança na população dos rotâmeros.

Os experimentos com variação da temperatura para a DFA (Tabela 10) mostram que ocorre uma diminuição no valor do acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ com a diminuição da temperatura em CFCl_3 e um aumento do acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ com a diminuição da temperatura em CDCl_3 e acetona- d_6 , o que indica que entre CFCl_3 e CDCl_3 está ocorrendo uma inversão na estabilidade dos rotâmeros e provavelmente uma inversão na população dos mesmos.

A variação em CDCl_3 e CFCl_3 é muito menor do que em acetona- d_6 o que indica que a diferença de energia entre os rotâmeros é zero em solventes com constantes dielétricas entre CFCl_3 (2,2) e CDCl_3 (4,81). Para a TFA não houve praticamente variação no acoplamento com a temperatura (Tabela 10) o que indica que o acoplamento $^4J_{\text{HF}}$ não apresenta efeito intrínseco com a temperatura.

O valor da constante dielétrica do líquido puro obtida através do gráfico de $^4J_{\text{HF}}$ versus constante dielétrica dos solventes é de 20,2.

Os resultados dos cálculos com o GAUSSIAN 94 mostraram a presença de dois rotâmeros estáveis o *cis* e o *gauche*, sendo a forma *cis* mais estável na fase vapor. Quando os valores de $^4J_{\text{HF}}$ em diferentes solventes e com a

variação da temperatura são introduzidos no programa BESTFIT [Abraham, 1974], obtém-se os melhores valores de $^4J_{\text{HF}}$ para os rotâmeros individuais, $^4J_{\text{HF(cis)}}=0,57$ Hz e $^4J_{\text{HF(gauche)}}=1,73$ Hz assim como a diferença de energia na fase vapor $\Delta E^{\text{v}}=0,80$ kcal mol⁻¹. Estes valores quando empregados na Equação 22 fornecem os valores de $^4J_{\text{HF}}$ calculados e as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 11). É importante resaltar que estatisticamente para cada rotâmero *cis* tem-se dois rotâmeros *gauche*.

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

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

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

$$\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{cis}} \quad (22)$$

Tabela 11. Diferenças de energia em solução, constantes de acoplamento calculadas e observadas e população dos rotâmeros para a 1,1-difluoracetona.

Solvente	$E_g - E_{\text{cis}}$	$^4J_{\text{HF}}$ (Hz)		% <i>Gauche</i>	% <i>Cis</i>
		Calc.	Obs		
CCl ₄	0,11	1,30	1,34	66,4	33,6
CDCl ₃	-0,35	1,48	1,45	75,8	24,2
CD ₂ Cl ₂	-0,62	1,56	1,52	81,9	18,1
Líquido puro	-0,91	1,61	1,58	87,1	12,9
Acetona-d ₆	-0,92	1,62	1,62	90,5	9,5
CD ₃ CN	-1,13	1,65	1,65	93,1	6,9
DMSO-d ₆	-1,23	1,67	1,72	99,1	0,9

Para a DFA os dados de RMN e infravermelho permitem concluir que o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia

na fase vapor de $0,80 \text{ kcal mol}^{-1}$, obtida através da teoria de solvatação.

Em CCl_4 a energia E_{gauche} é próxima à energia E_{cis} ($\Delta E \cong 0$), isto indica que a população do rotâmero *gauche* (n_{gauche}) é aproximadamente duas vezes maior que a população do rotâmero *cis* (n_{cis}), portanto, a população do rotâmero *cis* será maior que a do *gauche* somente quando a energia E_{cis} for muito menor que a energia E_{gauche} . O que não foi observado neste estudo, pois, mesmo em CCl_4 onde o rotâmero *cis* é mais estável por uma diferença de energia de $0,11 \text{ kcal mol}^{-1}$, sua população é de apenas 33,6% enquanto a do rotâmero *gauche* é de 66,4%.

A diferença de energia na fase vapor obtida através da teoria de solvatação é de $0,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, este valor não apresenta uma concordância com o valor obtido com o programa GAUSSIAN 94 a nível MP2/6-31g(d,p) $1,98 \text{ kcal mol}^{-1}$, porém valores concordantes ($1,27 \text{ kcal mol}^{-1}$) foram obtidos quando os cálculos foram realizados a nível MP2/6-311+g(d,p). O problema do método *ab initio* em reproduzir o efeito *gauche* a baixos níveis de teoria é conhecido [Abraham, 1994]. Foi observado que cálculos à nível HF/6-31g(d) para 2,6-difluoracetofenona e 2,6-difluorbenzoato de metila superestimam a interação repulsiva entre o átomo de flúor na posição *orto* e o átomo de oxigênio do grupo carbonila, resultando numa distorção no ângulo diedro F-C_{anel}-C=O, o qual foi muito maior do que o observado experimentalmente, e consequentemente produz um aumento na energia desta conformação [Abraham, 1995].

Os valores de $^1J_{\text{CF}}$ e $^2J_{\text{CF}}$ para o rotâmero *cis* são 264,8 e 34,6 Hz e para o rotâmero *gauche* 247,9 e 24,5 Hz, respectivamente.

IV.1.3 - 3-Flúor-2-butanona

Para a 3-flúor-2-butanona (FB) foram realizados cálculos *ab initio* em nível HF/6-31g(d,p) para se obter a superfície de energia potencial (Fig. 16). Esta superfície de energia apresentou dois rotâmeros estáveis bem característicos, o *cis* e o *trans*.

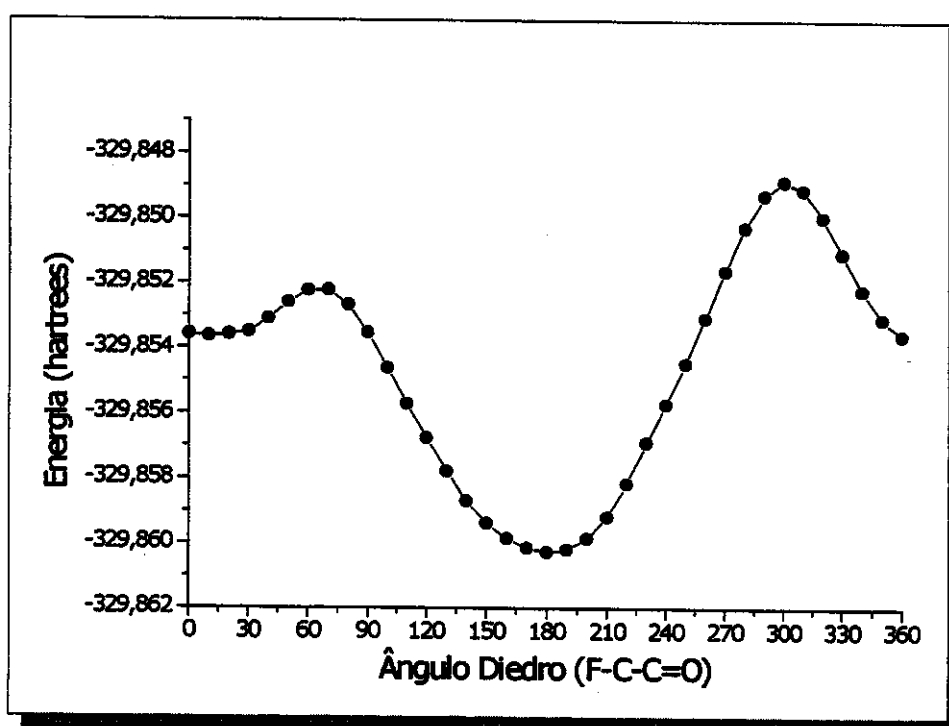


Figura 16. Superfície de energia potencial para a 3-flúor-2-butanona (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹).

As geometrias e as energias dos rotâmeros *cis* e *trans* para a FB foram otimizadas em nível MP2/6-31g(d,p) com cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE). As energias e as geometrias obtidas se encontram na Tabela 12 e a representação espacial dos átomos está na Figura 17.

Tabela 12. Geometrias e energias calculadas para a 3-flúor-2-butanona em nível MP2/6-31g(d,p).

Parâmetros	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
r(C=O) ^a	1,227	1,223
r(C-C)	1,524	1,524
r(C-C _{Me})	1,513	1,518
r(C-F)	1,402	1,388
r(C _{Me} -H) ^b	1,087	1,088
r(C _F -H)	1,093	1,095
∠ C-C=O	118,6	122,5
∠ Me-C=O	123,7	121,2
∠ F-C-C	109,9	108,9
∠ C-C-C	111,4	112,0
∠ H-C _F -C	107,9	108,6
∠ H-C _{Me} -C ^b	109,6	110,4
φ (F-C-C=O)	180,0	4,9
Energia ^c	-330,65994	-330,65432
Energia Relativa ^d	0,00	3,52
Momento Dipolo ^e	1,37	4,73

^aÅ; ^bValores médios; ^chartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^dkcal mol⁻¹; ^edebye.

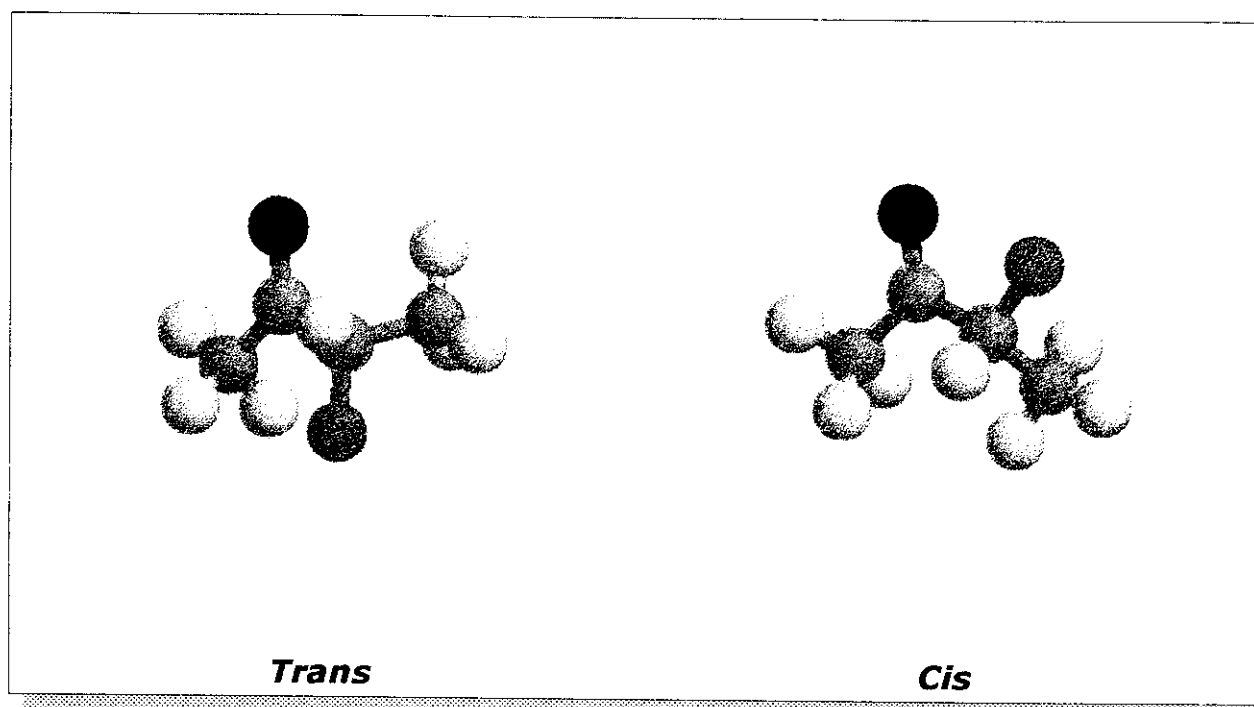


Figura 17. Rotâmeros *cis* e *trans* para a 3-flúor-2-butanona.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *trans* (Tabela 12) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 13) para resolver a Equação 20 e obter com isso a energia de solvatação para a FB.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - lx) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 13. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a 3-flúor-2-butanona.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	l
<i>Cis</i>	4,5	8,3218	0,4493	1,3672	91,11	0,4493
<i>Trans</i>	1,2	0,5442	6,2865			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para a FB em diferentes solventes e com variação da temperatura (Tabelas 14-16).

Tabela 14. Deslocamentos químicos (ppm) para a 3-flúor-2-butanona.

Solvente	H ₁	H ₃	H ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CCl ₄	2,20	4,72	1,43	24,5	206,3	92,3	17,1
CDCl ₃	2,26	4,85	1,46	25,2	208,7	92,8	17,4
CD ₂ Cl ₂	2,21	4,85	1,43	25,3	208,5	93,2	17,5
Líqu. Puro	2,17	4,87	1,40	25,0	208,1	93,4	17,4
Acetona-d ₆	2,19	4,95	1,43	25,2	207,9	93,3	17,4
CD ₃ NO ₂	2,17	4,93	1,43	25,5	208,7	93,6	17,6
CD ₃ CN	2,18	4,94	1,44	25,3	209,7	94,1	17,6
DMSO-d ₆	2,17	5,05	1,39	25,2	207,5	92,2	16,9

Tabela 15. Constantes de acoplamento (Hz) para a 3-flúor-2-butanona.

Solvente	$^3J_{\text{HH}}$	$^2J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}^{\text{a}}$	$^2J_{\text{CF}}^{\text{b}}$
CCl ₄	7,00	46,45	23,46	4,92	181,7	26,1	22,3
CDCl ₃	6,69	49,62	23,84	4,63	181,5	25,3	22,3
CD ₂ Cl ₂	6,95	49,52	23,98	4,45	180,8	24,6	22,3
Líqu. Puro	6,92	49,42	23,88	4,42	179,8	24,4	22,3
Acetona-d ₆	6,89	49,24	23,84	4,21	179,4	24,0	22,5
CD ₃ NO ₂	6,91	49,18	24,08	4,02	179,1	23,0	22,3
CD ₃ CN	6,97	49,21	24,28	3,96	179,1	22,8	22,3
DMSO-d ₆	6,92	48,84	24,13	3,86	178,7	22,5	22,1

^a $^2J_{\text{CF}}$ (F-C-C=O); ^b $^2J_{\text{CF}}$ (H₃C-C-F).

Tabela 16. Dependência do acoplamento HF (Hz) com a temperatura para a 3-flúor-2-butanona em CFCl_3 , acetona- d_6 e DMSO- d_6 .

CFCl_3				Acetona- d_6				DMSO- d_6			
T(°C)	$^2J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	T(°C)	$^2J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	T(°C)	$^2J_{\text{HF}}$	$^3J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$
20	49,9	23,5	4,98	20	49,2	23,9	4,25	20	48,8	24,1	3,85
0	49,8	23,5	5,08	0	49,2	23,9	4,32	40	48,8	24,1	3,79
-20	49,8	23,5	5,20	-20	49,2	23,9	4,33	60	48,9	24,1	3,79
-40	49,8	23,6	5,30	-40	49,1	23,9	4,40	80	48,9	24,0	3,72
				-80	49,0	24,0	4,56	100	48,9	24,0	3,72

A variação observada nos valores de $^4J_{\text{HF}}$, $^1J_{\text{CF}}$ e $^2J_{\text{CF}}$ com o solvente (Tabela 15) se devem a variação na população dos rotâmeros, pois o gráfico de $^4J_{\text{HF}}$ versus $^2J_{\text{CF}}$ é linear ($r=0,99$), mas esta linearidade é diminuída no caso de $^4J_{\text{HF}}$ versus $^1J_{\text{CF}}$ ($r=0,96$).

Os experimentos com variação da temperatura para a FB (Tabela 16) mostram que há um aumento no valor de $^4J_{\text{HF}}$ com a diminuição da temperatura, tanto em solvente apolar (CFCl_3) como em solventes polares (acetona e DMSO). Estes resultados indicam que mesmo variando a polaridade do solvente um dos rotâmeros é sempre mais populoso que o outro, em todos os solventes, ao contrário do que foi observado para a fluoracetona e 1,1-difluoracetona.

Os resultados de RMN foram confirmados através dos espectros no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila em diferentes solventes (Fig. 18). Este espectros mostram um "ombro" em CCl_4 e CHCl_3 e duas bandas parcialmente resolvidas em CH_3CN . A banda com menor frequência é a mais intensa em todos os solventes e esta banda foi atribuída ao rotâmero menos polar *trans* como já foi observado para outros compostos carbonílicos α -heterossustituídos similares [Olivato, 1996].

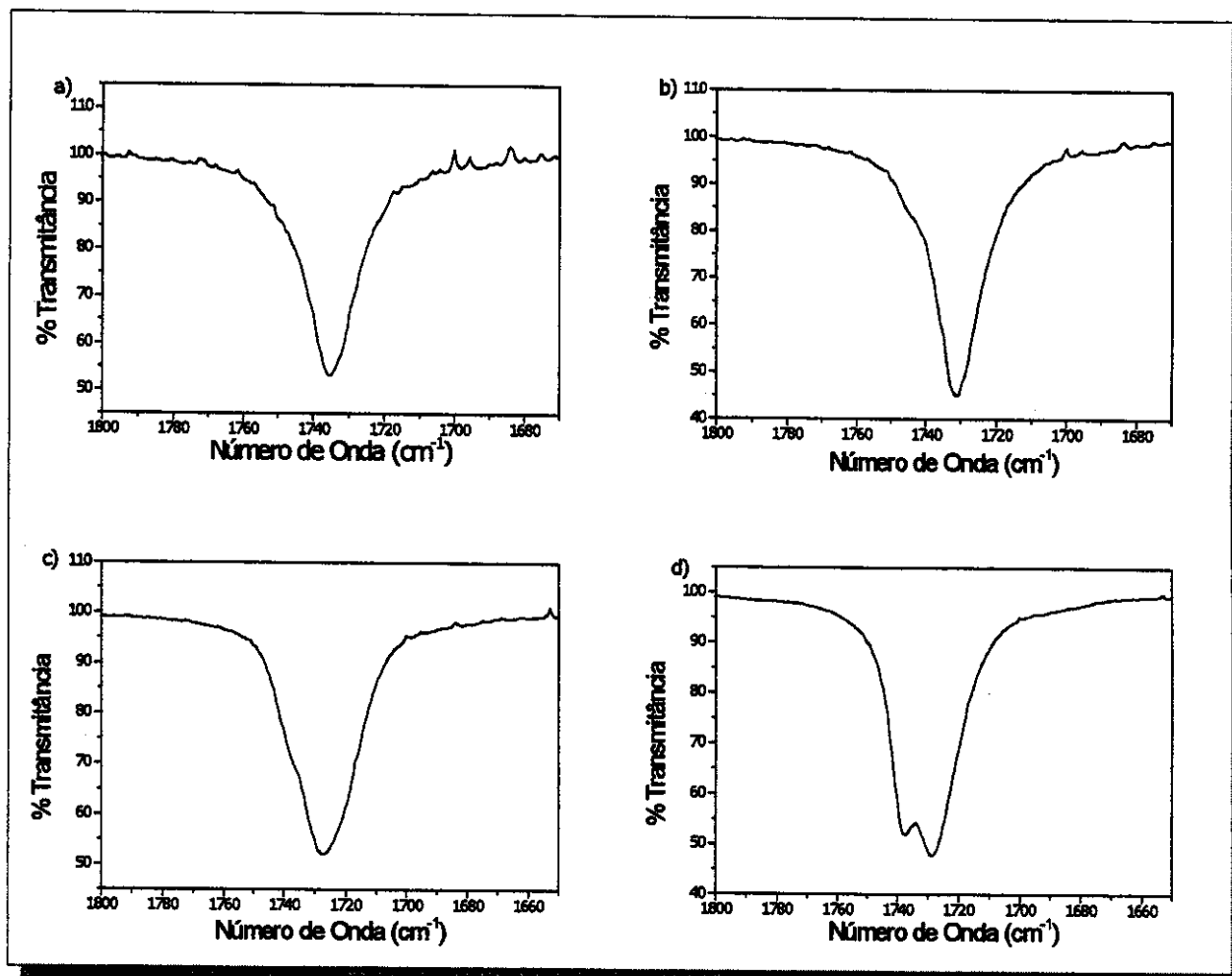


Figura 18. Bandas no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila para a 3-flúor-2-butanona em: a) hexano; b) CCl₄; c) CHCl₃ e d) CH₃CN.

O valor da constante dielétrica do líquido puro obtido através do gráfico de $^4J_{\text{HF}}$ versus constante dielétrica dos solventes é de 12,7.

Os resultados dos cálculos *ab initio* com o programa GAUSSIAN 94 mostraram claramente a presença de dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *cis* e o *trans*, sendo a forma *trans* mais estável, indicando que podemos assumir que o isomerismo é entre as formas *cis* e *trans*. Quando os valores de $^4J_{\text{HF}}$ em diferentes solventes e com a variação da temperatura são

introduzidos no programa BESTFIT [Abraham, 1974], obtém-se os melhores valores de $^4J_{HF}$ para os rotâmeros individuais, $^4J_{HF(cis)}=1,89$ Hz e $^4J_{HF(trans)}=5,07$ Hz, assim como a diferença de energia na fase vapor $\Delta E^V=3,7$ kcal mol⁻¹. Estes valores quando empregados na Equação 23 fornecem os valores de $^4J_{HF}$ calculados e as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 17).

$$\begin{aligned}
 J_{obs} &= n_{cis}J_{cis} + n_{trans}J_{trans} \\
 n_{cis} + n_{trans} &= 1 \\
 n_{cis}/n_{trans} &= \exp(-\Delta E/RT) \\
 \Delta E &= E_{cis} - E_{trans}
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Tabela 17. Diferenças de energia em solução, constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para a 3-flúor-2-butanona.

Solvente	$E_{cis} - E_{trans}$	$^4J_{HF}$ (Hz)		% <i>Cis</i>	% <i>Trans</i>
		Calc.	Obs.		
CCl ₄	2,57	5,03	4,92	4,7	95,3
CDCl ₃	1,69	4,90	4,63	13,8	86,2
CD ₂ Cl ₂	1,18	4,69	4,45	19,5	80,5
Líqu. Puro	0,94	4,53	4,42	20,4	79,6
Acetona-d ₆	0,65	4,28	4,21	27,0	73,0
CD ₃ NO ₂	0,32	3,90	4,02	33,0	67,0
CD ₃ CN	0,29	3,86	3,96	35,0	65,0
DMSO-d ₆	0,14	3,67	3,86	38,1	61,9

Para a FB os dados de RMN e infravermelho permitem concluir que o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *trans*, com uma diferença de energia na fase vapor de 3,7 kcalmol⁻¹, obtida através da teoria de solvatação.

Conforme previsto pelos espectros no infravermelho e pelos experimentos à baixa temperatura, o rotâmero *trans* é mais populoso que o *cis* em todos os solventes. É importante lembrar que o rotâmero *trans* não foi considerado como sendo uma forma estável no estudo realizado por Shapiro e col. [Shapiro, 1973a].

Os valores dos acoplamentos experimentais e calculados não apresentam uma excelente concordância, como havia sido observado nos casos anteriores da fluoracetona e 1,1-difluoracetona. Acreditamos que esta pequena discrepância se deve a um efeito intrínseco da temperatura para esta estrutura em especial, pois nas fluoracetonas anteriores este efeito não foi observado.

Isto foi confirmado quando os valores dos acoplamentos com variação da temperatura não foram introduzidos no programa BESTFIT, mas apenas os acoplamentos em diferentes solventes a temperatura de 25°C foram utilizados. Com isso, outros valores para o acoplamento $^4J_{HF}$ para os rotâmeros individuais *cis* e *trans* foram encontrados ($^4J_{HF(cis)} = 2,69$ Hz e $^4J_{HF(trans)} = 4,82$ Hz). A diferença de energia na fase vapor obtida pela teoria de solvatação não sofreu alteração. Estes valores quando empregados na equação 23 fornecem os novos valores de $^4J_{HF}$ calculados e as diferenças de energia em solução e a população dos rotâmeros (Tabela 18).

Tabela 18. Diferenças de energia em solução, constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para a FB.

Solvente	$E_{cis} - E_{trans}$	$^4J_{HF}$ (Hz)		% <i>Cis</i>	% <i>Trans</i>
		Calc.	Obs.		
CCl ₄	2,54	4,80	4,92	4,7	95,3
CDCl ₃	1,65	4,70	4,63	8,9	91,1
CD ₂ Cl ₂	1,13	4,55	4,45	17,4	82,6
Líqu. Puro	0,89	4,43	4,42	18,8	81,2
Acetona-d ₆	0,59	4,25	4,21	28,6	71,4
CD ₃ NO ₂	0,25	3,98	4,02	37,5	62,5
CD ₃ CN	0,22	3,95	3,96	40,3	59,7
DMSO-d ₆	0,06	3,81	3,86	45,1	54,9

Os acoplamentos calculados e observados agora estão concordantes como no caso da 1-fluoracetona e 1,1-difluoracetona, confirmando o efeito intrínseco com a temperatura para a 3-flúor-2-butanona.

Os acoplamentos $^4J_{HF}$ obtidos anteriormente para os rotâmeros individuais da 3-flúor-2-butanona, apresentavam valores muito diferentes em relação aqueles obtidos para a fluoracetona, principalmente no caso do rotâmero *cis* ($^4J_{HF(cis)fluoracetona}=3,4$ Hz e $^4J_{HF(cis)3-fluor-2-butanona}=1,89$ Hz). Quando os valores dos acoplamentos com variação da temperatura foram excluídos valores muito mais próximos foram obtidos ($^4J_{HF(cis)fluoracetona}=3,4$ Hz e $^4J_{HF(cis)3-fluor-2-butanona}=2,69$ Hz). Esta variação nos valores de $^4J_{HF}$ para o rotâmero *cis* da 3-flúor-2-butanona, em relação a fluoracetona, é atribuída ao efeito estérico entre os dois grupos metilas na conformação *cis* (Fig. 17), que causa uma variação no ângulo diedro F-C-C=O, que no caso da fluoracetona é de 0,0° e na 3-flúor-2-butanona é de 4,9°.

Os acoplamentos $^4J_{HF}$ para os rotâmeros *trans* são iguais ($^4J_{HF(trans)fluoracetona}=4,80$ Hz e $^4J_{HF(trans)3-fluor-2-butanona}=4,82$ Hz), pois esses

rotâmeros *trans* apresentam ângulos diedros de 180° e não existe nenhum efeito estérico entre os grupos metilas nesta conformação (Fig. 17).

Da relação linear entre os acoplamentos, foi obtido os valores $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ para o rotâmero *cis* da 3-flúor-2-butanona, 175,1 e 18,5 Hz, e para o rotâmero *trans* 182,0 e 25,8 Hz, respectivamente.

A diferença de energia na fase vapor, obtida através da teoria de solvatação é de $3,70 \text{ kcal mol}^{-1}$ apresentando uma excelente concordância com aquela calculada em nível MP2/6-31g(d,p) que é de $3,52 \text{ kcal mol}^{-1}$.

IV.1.4 - 3,3-Diflúor-2-butanona

Cálculos *ab initio* da superfície de energia potencial em nível HF/6-31g(d,p), HF/6-311++g(d,p) e em nível MP2/6-31g(d,p) foram realizados (Fig. 19).

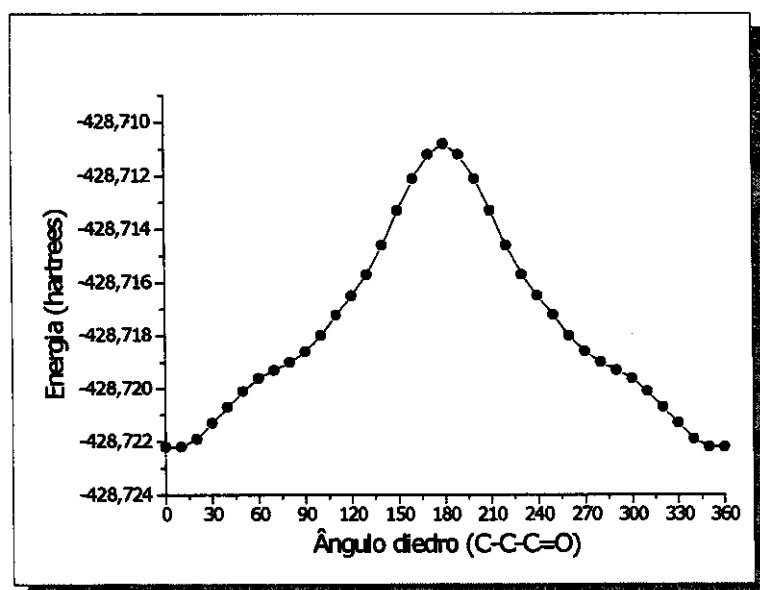
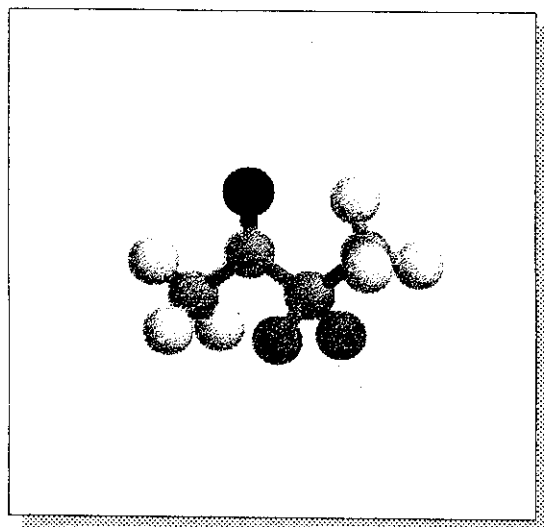


Figura 19. Superfície de energia potencial para a 3,3-diflúor-2-butanona a nível HF/6-311++g(d,p) (1 hartree = 627.5 kcal mol⁻¹).

Estes cálculos mostraram que existe apenas um rotâmero estável para este composto na fase vapor, o *cis* (Fig. 20), tendo a geometria e a energia do rotâmero *cis* sido otimizadas em nível MP2/6-31g(d,p) com cálculo de frequência ZPE.



Energia = -429,68675 hartrees

Figura 20. Estrutura e energia absoluta para o rotâmero *cis* da DFB.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para a 3,3-difluór-2-butanona (DFB) em diferentes solventes (Tabelas 19 e 20).

Tabela 19. Deslocamentos químicos (ppm) para a 3,3-difluór-2-butanona

Solvente	H ₁	H ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
CCl ₄	2,29	1,66	22,3	196,5	117,2	18,5
CDCl ₃	2,33	1,68	23,2	198,8	117,7	18,9
CD ₂ Cl ₂	2,31	1,68	23,6	199,1	118,3	19,4
Acetona-d ₆	2,32	1,69	23,6	199,5	119,1	19,5
CD ₃ CN	2,30	1,68	24,1	200,1	119,2	19,7
DMSO-d ₆	2,33	1,72	23,7	199,1	118,1	19,1
Líqu. puro	2,88	2,25	22,6	198,8	118,4	18,6

Tabela 20. Constantes de acoplamento (Hz) para a 3,3-difluór-2-butanona

Solvente	$^3J_{\text{HF}}$	$^4J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}^{\text{a}}$	$^2J_{\text{CF}}^{\text{b}}$
CCl_4	18,97	1,55	249,2	33,7	24,9
CDCl_3	19,18	1,61	249,0	33,3	25,1
CD_2Cl_2	19,32	1,65	248,9	32,7	25,0
Acetona- d_6	19,47	1,63	248,6	32,0	25,2
CD_3CN	19,65	1,66	247,8	31,8	25,1
DMSO-d_6	19,87	1,64	248,6	31,2	24,9
Líqu. puro	19,33	1,50	248,1	32,8	25,4

^a $^2J_{\text{CF}}$ F-C-C=O; ^b $^2J_{\text{CF}}$ $\text{H}_3\text{C-C-F}$.

Analizando os resultados das constantes de acoplamento da DFB (Tabela 20), não foi observada nenhuma variação significativa nos acoplamentos, o que indica que existe somente um rotâmero estável em solução, o que está de acordo com os resultados dos cálculos *ab initio*.

Para confirmar estes resultados foram obtidos espectros no infravermelho para a DFB em solventes de diferentes polaridades. Estes espectros apresentaram uma única banda para o estiramento do grupo carbonila (Fig. 21), o que indica a presença de apenas um rotâmero em solução.

Os dados de RMN, infravermelho e dos cálculos *ab initio* são consistentes e mostram claramente a presença de somente um rotâmero estável, o *cis*, para a 3,3-difluór-2-butanona. Isto difere dos resultados para a 1,1-difluoracetona (DFA) a qual apresenta dois rotâmeros estáveis *cis* e *gauche* na fase vapor e em solução.

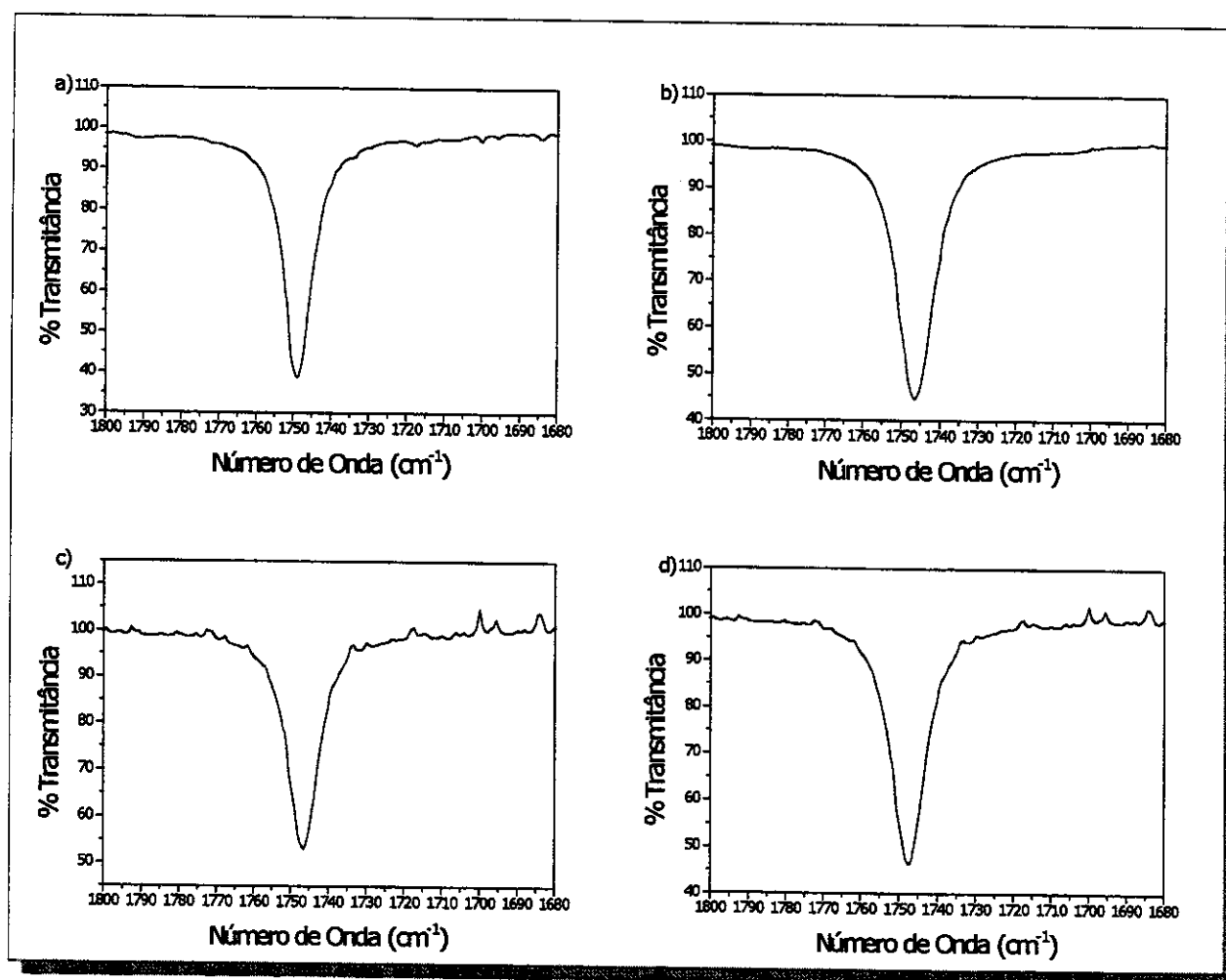


Figura 21. Bandas no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila para a 3,3-difluór-2-butanona em: a) CCl₄; b) CHCl₃; c) CH₂Cl₂ e d) CH₃CN.

A presença de apenas um rotâmero estável para a DFB é atribuído ao aumento da repulsão estérica entre os dois grupos metila na conformação (*gauche*) (Fig. 22) da DFB. A diferença de energia na fase vapor entre os rotâmeros *cis* e *gauche* da 1,1-difluoracetona foi encontrada ser de 0,8 kcal mol⁻¹ e a energia de repulsão dos grupos metilas na forma *gauche* do butano é de *cerca.* de 0,9 kcal mol⁻¹. Esta repulsão entre os grupos metilas é responsável por remover o mínimo referente a forma *gauche* da superfície de energia potencial para a 3,3-difluór-2-butanona (Fig. 19). Esta repulsão

estérica é responsável também pela deformação no ângulo diedro no rotâmero *cis* da 3-flúor-2-butanona ($\text{F-C-C=O } 5^\circ$) em relação a 1-fluoracetona ($\text{F-C-C=O } 0^\circ$).

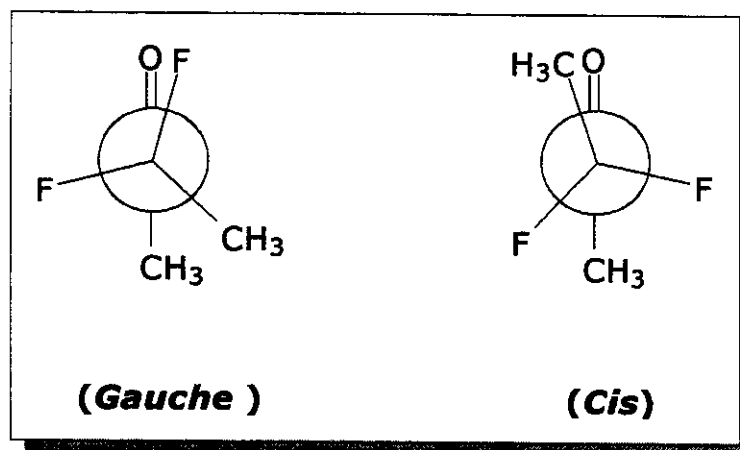


Figura 22. Possíveis rotâmeros para a 3,3-difluor-2-butanona.

IV.2 - α -Fluoracetatos de Metila

IV.2.1 - Fluoracetato de metila

Foram realizados cálculos *ab initio* da superfície de energia potencial para o fluoracetato de metila (FAM) em nível MP2/6-31g(d,p) (Fig. 23). A análise desta superfície de energia apresentou dois rotâmeros estáveis o *cis* e o *trans*.

As geometrias e as energias dos rotâmeros *cis* e *trans* para o FAM foram otimizadas em nível MP2/6-311+g(d,p), com cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE). As energias e as geometrias obtidas se encontram na Tabela 21 e a representação espacial dos átomos está na Figura 24.

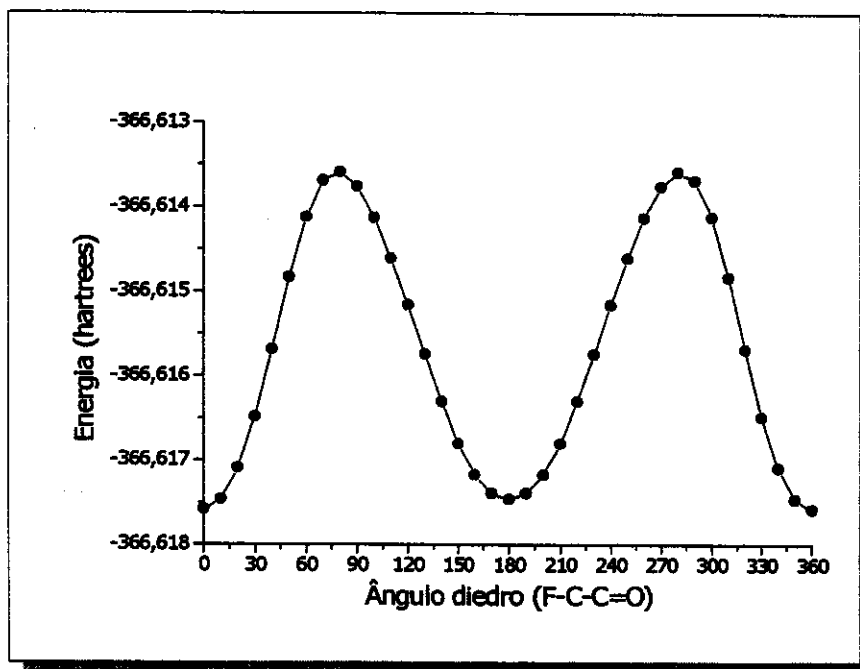


Figura 23. Superfície de energia potencial para o fluoracetato de metila (1 hartree = 627,5 Kcal mol⁻¹).

Tabela 21. Geometrias e energias para os rotâmeros *cis* e *trans* do fluoracetato de metila em nível MP2/6-311+g(d,p).

Parâmetros	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>
R(C=O) ^a	1,204	1,211
R(C-O)	1,351	1,336
R(O-C _{Me})	1,440	1,441
R(C-C)	1,518	1,519
R(C-F)	1,374	1,377
R(C-H)	1,092	1,092
R(C _{Me} -H) ^b	1,089	1,089
∠ (O-C=O)	126,4	126,6
∠ (C-O-C)	116,9	116,7
∠ (C-C=O)	125,8	120,7
∠ (F-C-C)	110,4	113,8
∠ (H-C-C) ^b	109,2	107,8
∠ (H-C-O) ^b	108,4	108,4
φ (C-O-C=O)	0,00	0,00
φ (F-C-C=O)	0,00	180,0
Energia ^c	-366,72794	-366,72742
Energia Relativa ^d	0,00	0,32
Momento de Dipolo ^e	3,96	0,82

^aÅ; ^bValores médios; ^chartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^dkcal mol⁻¹;

^edebye.

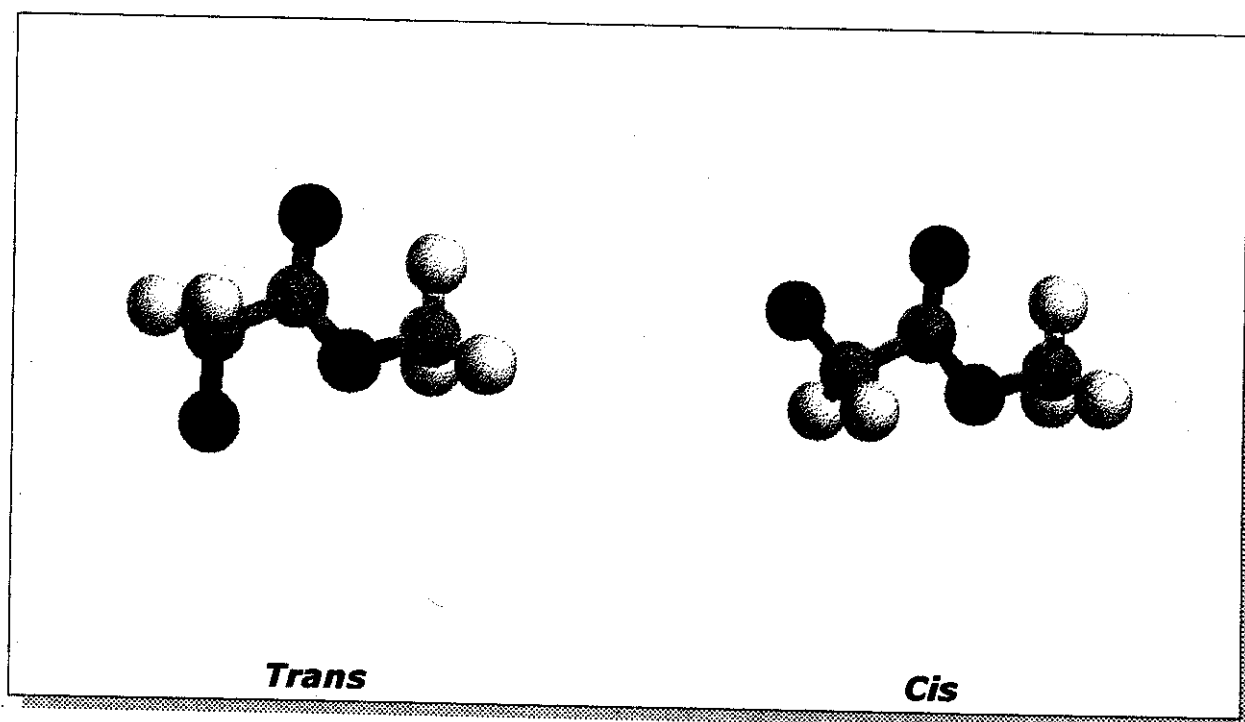


Figura 24. Estruturas dos rotâmeros *trans* e *cis* do fluoracetato de metila.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *trans* (Tabela 21) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 22) para resolver a Equação 20 e, com isso, a energia de solvatação para o FAM.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - Ix) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 22. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para o fluoracetato de metila.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	I
<i>Cis</i>	3,99	7,3899	0,9356	1,3627	78,63	0,4443
<i>Trans</i>	0,59	0,1630	10,8041			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para o fluoracetato de metila e para o 1,1,1-trifluoracetato de metila em diferentes solventes e com variação da temperatura (Tabelas 23-25).

Tabela 23. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para o fluoracetato de metila.

Solvente	H ₁	H ₃	C ₁	C ₂	C ₃	$^2J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$
CCl ₄	4,76	3,77	77,1	167,4	51,5	47,22	185,3	21,8
CDCl ₃	4,86	3,82	78,2	169,3	52,7	47,01	182,9	21,8
CD ₂ Cl ₂	4,85	3,78	78,5	169,2	52,6	46,96	181,2	21,9
Acetona-d ₆	4,95	3,75	78,7	169,6	52,3	46,84	178,6	21,9
Líqu. puro	4,91	3,78	79,2	170,5	52,8	46,71	178,3	21,8
CD ₃ CN	4,88	3,74	79,2	170,1	52,8	46,69	177,7	21,8
DMSO-d ₆	5,03	3,72	78,0	168,9	51,9	46,43	176,6	21,8

Tabela 24. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para o 1,1,1-trifluoracetato de metila.

Solvente	H ₁	C ₁	C ₂	C ₃	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$
CCl ₄	3,96	54,3	158,0	115,1	284,9	42,6
CDCl ₃	3,98	54,3	158,0	114,5	285,1	42,4
Acetona-d ₆	4,03	55,2	158,4	115,6	284,5	41,8
CD ₃ CN	3,95	55,3	158,3	115,4	284,5	41,7

Tabela 25. Dependência do acoplamento J_{CF} (Hz) com a temperatura em $CFCl_3$ para o fluoracetato de metila.

Temp. (°C)	$^1J_{CF}$	$^2J_{CF}$
17	184,2	21,8
0	183,7	21,9
-20	183,2	22,0
-40	182,4	22,2
-60	181,6	22,3

Nos casos anteriores, utilizaram-se os acoplamentos $^4J_{HF}$, $^1J_{CF}$ e $^2J_{CF}$ para o estudo do isomerismo rotacional, porém, para o fluoracetato de metila, o acoplamento $^4J_{HF}$ não existe devido às características estruturais da molécula. Outro ponto a ser destacado é que no caso, do fluoracetato de metila, o acoplamento $^2J_{CF}$ não sofre nenhuma variação com a mudança da polaridade do solvente e, conseqüentemente, com a variação na população dos rotâmeros (Tabela 23), como nos casos anteriores. Se o acoplamento $^2J_{CF}$ não varia com a mudança na polaridade do solvente, isto indica que os dois rotâmeros apresentam o mesmo valor para o acoplamento $^2J_{CF}$, pois o fluoracetato de metila apresenta variabilidade rotacional, o que pode ser confirmado pela variação significativa nos valores de $^1J_{CF}$ (Tabela 23).

Uma explicação para este resultado experimental pode ser obtida se considerarmos que a densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico sofre alterações dependendo da posição em que se encontra o átomo de flúor.

Estas alterações podem ser melhor observadas analisando os valores de densidade de carga no carbono carbonílico calculadas para os dois rotâmeros do fluoracetato de metila a nível MP2/6-311+g(d,p). Para o rotâmero *trans* o valor da densidade de carga no carbono carbonílico é de 0,2788 e para o rotâmero *cis* é de 0,3612, podendo esta variação ser

atribuída as interações (dipolo-dipolo e de orbitais) entre o átomo de flúor e o grupo carbonila.

Porém, as alterações causadas pela variação da posição do átomo de flúor são compensadas pela pronunciada ressonância entre os oxigênios do grupo éster conforme se aumenta a polaridade do solvente (pois esta ressonância gera um caráter de dipolo sobre os átomos de oxigênio), o que de alguma forma, cancela a variação causada pelo átomo de flúor, mantendo a densidade eletrônica sobre o carbono carbonílico praticamente constante.

Portanto, para o fluoracetato de metila, o acoplamento $^1J_{CF}$ será utilizado no estudo do isomerismo rotacional, e para isso é necessário verificar se este acoplamento apresenta algum efeito intrínseco com o solvente e com a temperatura. Para isso, não se pode fazer uso das correlações lineares entre os acoplamentos, pois somente o acoplamento $^1J_{CF}$ apresenta variação com a mudança na população dos rotâmeros. Então será utilizado o 1,1,1-trifluoracetato de metila o qual apresenta apenas um rotâmero estável.

Para o fluoracetato de metila, a variação no acoplamento $^1J_{CF}$ é de 185,3 à 176,6 Hz (Tabela 23), enquanto para o 1,1,1-trifluoracetato de metila é praticamente constante 284,9 à 284,5 Hz (Tabela 24). Isto indica que não existe nenhum efeito intrínseco do solvente no acoplamento e que a variação observada se deve à mudança na população dos rotâmeros.

O experimento com variação da temperatura (Tabela 25) e os espectros no infravermelho (Fig. 25) para o fluoracetato de metila mostram que, em todos os solventes, o rotâmero *cis* é mais populoso, pois no caso do experimento a baixa temperatura há uma diminuição no valor de $^1J_{CF}$ com a diminuição da temperatura, visto que o acoplamento $^1J_{CF(cis)}$ deveria ser menor que o $^1J_{CF(trans)}$, como encontrado anteriormente para as fluorcetonas.

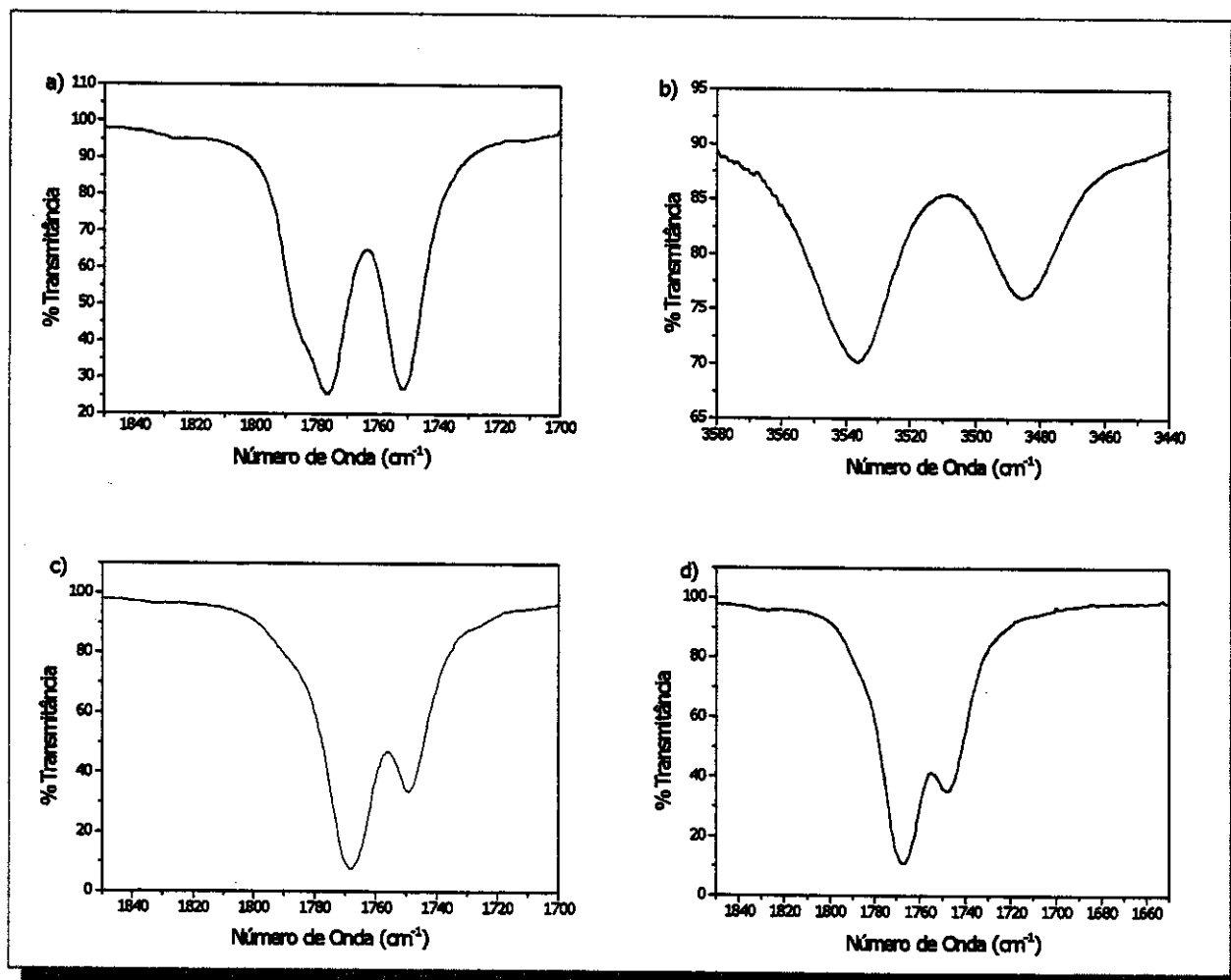


Figura 25. Bandas no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila para o fluoracetato de metila em: a) CCl₄; b) CCl₄ no primeiro overtone; c) CHCl₃ e d) CH₂Cl₂.

Os espectros no infravermelho confirmam os resultados obtidos com o experimento a baixa temperatura, pois a banda com maior número de onda é mais intensa em todos os solventes. A banda em frequência maior é atribuída ao rotâmero mais polar no caso, o *cis*, enquanto a banda com menor frequência corresponde à forma menos polar, neste caso, a *trans* [Olivato, 1996].

Observou-se, também, analisando o espectro em CCl_4 (Fig. 25a), que existe um ("ombro") junto a banda com maior número de onda, a qual pode ser atribuída a dois fatores: a um terceiro rotâmero ou a uma possível ressonância de Fermi. Para verificar isso foi obtido um espectro em CCl_4 no primeiro overtone do grupo carbonila (Fig. 25b), o qual apresenta somente duas bandas bem características, indicando que o "ombro" observado para o estiramento do grupo carbonila (Fig. 25a) se deve à ressonância de Fermi e não a um terceiro rotâmero.

A maior população do rotâmero *cis* em relação ao *trans* em todos os solventes, observada tanto pelo experimento a baixa temperatura como pelos espectros no infravermelho, já era esperado, pois os cálculos *ab initio* mostraram que o rotâmero *cis* é mais estável que o *trans* na fase vapor por uma diferença de energia de $\Delta E = 0,32 \text{ kcal mol}^{-1}$. A forma *cis* ($\mu = 3,96 \text{ D}$) é mais polar que a *trans* ($\mu = 0,82 \text{ D}$), o que facilita ainda mais sua estabilização e, conseqüentemente, sua maior população em solução em relação a forma *trans*, menos polar.

Os resultados dos cálculos com o GAUSSIAN mostraram claramente a presença de dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *cis* e o *trans*, sendo a forma *cis* mais estável na fase vapor. Com isso, podemos assumir que o isomerismo existe entre as formas *cis* e *trans*. Quando os valores de $^1J_{\text{CF}}$ em diferentes solventes e com a variação da temperatura são introduzidos no programa BESTFIT [Abraham, 1974], obtém-se os melhores valores de $^1J_{\text{CF}}$ para os rotâmeros individuais, $^1J_{\text{CF(cis)}} = 175,5 \text{ Hz}$ e $^1J_{\text{CF(trans)}} = 224,9 \text{ Hz}$, assim como a diferença de energia na fase vapor, $\Delta E^V = 0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes valores, quando empregados na Equação 24, fornecem os valores de $^1J_{\text{CF}}$ calculados, as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 26).

O valor da constante dielétrica do líquido puro foi obtido através do

gráfico de $^1J_{CF}$ *versus* constante dielétrica dos solventes. O valor do acoplamento $^1J_{CF}$ no líquido puro é de 178,3 Hz (Tabela 23) e este, quando interpolado no gráfico, apresenta um valor de constante dielétrica do líquido puro de 22,8.

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

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

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

$$\Delta E = E_{trans} - E_{cis} \quad (24)$$

Tabela 26. Diferenças de energia em solução (kcal mol⁻¹), constantes de acoplamento calculadas e observadas e as populações dos rotâmeros para o fluoracetato de metila.

Solvente	$E_{trans} - E_{cis}$	$^1J_{CF}$ (Hz)		% <i>Cis</i>	% <i>Trans</i>
		Calc.	Obs.		
CCl ₄	0,83	185,3	185,3	80,1	19,9
CDCl ₃	1,17	181,6	182,9	85,0	15,0
CD ₂ Cl ₂	1,40	179,8	181,2	88,4	11,6
Acetona-d ₆	1,66	178,4	178,6	93,7	6,3
Líqu. puro	1,68	178,2	178,3	94,3	5,7
CD ₃ CN	1,84	177,6	177,7	95,5	4,5
DMSO-d ₆	1,91	177,7	176,6	97,7	2,3

Para o fluoracetato de metila, os dados de RMN e Infravermelho permitem concluir que o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *trans*, com uma diferença de energia na fase vapor de $\Delta E = 0,30$ kcal mol⁻¹ em favor do rotâmero *cis*, obtida através da teoria de solvatação, o que, está em completo acordo com aquela calculada pelo GAUSSIAN 94 a nível MP2/6-311+g(d,p) que é de $\Delta E = 0,32$ kcal mol⁻¹.

Os resultados encontrados utilizando a teoria de solvatação juntamente com os dados de RMN apresentam concordância em alguns pontos com aqueles obtidos por Van der Veken e colaboradores [Van der Veken, 1993], através da espectroscopia no infravermelho e Raman. Eles apresentaram dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *gauche* (F-C-C-O 30,3°) e o *trans* (F-C-C-O 180°), a nomenclatura utilizada por estes autores é oposta à utilizada neste trabalho. O rotâmero *trans* se refere, aqui, ao *cis* (F-C-C=O 0,0°) e o rotâmero *gauche* (F-C-C-O 30,3°) se refere a forma *trans* (F-C-C=O 180°). Portanto, a forma *gauche* (F-C-C-O 30,3°) não foi encontrada como sendo uma forma estável e isto fica bem claro analisando a superfície de energia potencial para o fluoracetato de metila (Fig. 23).

Outro ponto de discordância é entre a diferença de energia na fase vapor obtida no trabalho de Van der Veken e col. [Van der Veken, 1993] ($\Delta E = 0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) e a obtida no presente estudo ($\Delta E = 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$).

IV.2.2 - 1,1-Difluoracetato de metila

Foram realizados cálculos *ab initio* da superfície de energia potencial para o 1,1-difluoracetato de metila (DFAM) em nível MP2/6-311+g(d,p) (Fig. 26). A análise desta superfície de energia apresentou dois rotâmeros estáveis o *cis* e o *gauche*.

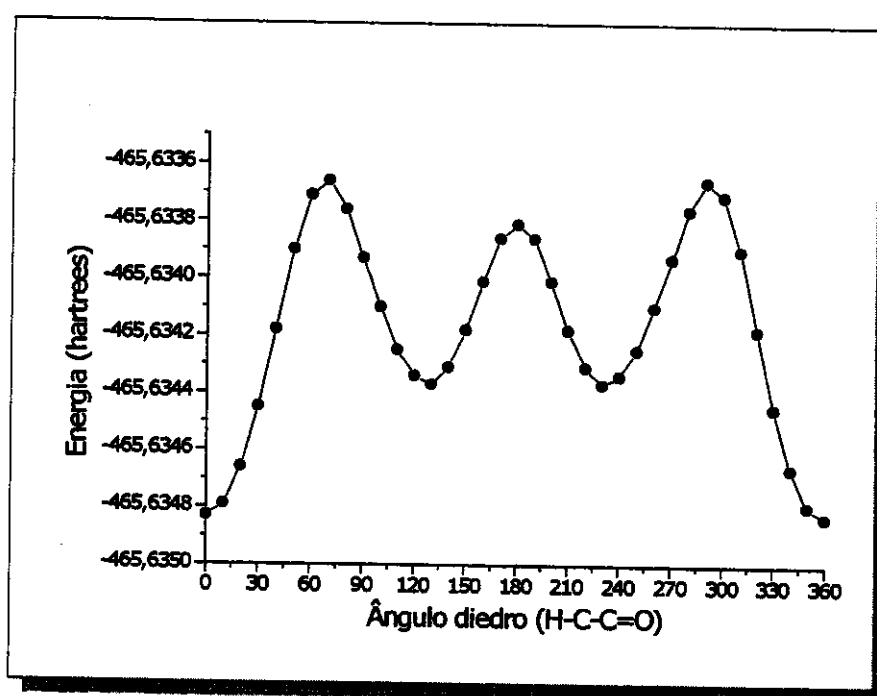


Figura 26. Superfície de energia potencial para o 1,1-difluoracetato de metila (1 hartree = 627,5 Kcal mol⁻¹).

As geometrias e as energia dos rotâmeros *cis* e *gauche* para o DFAM foram otimizadas com teoria MP2 e base 6-311+g(d,p), com cálculos de frequência para correção da energia do ponto zero (ZPE). As energias e as geometrias obtidas se encontram na Tabela 27 e a representação espacial dos átomos está na Figura 27.

Tabela 27. Geometrias e energias calculadas para os rotâmeros *cis* e *gauche* do 1,1-difluoracetato de metila em nível MP2/6-311+g(d,p).

Parâmetros	<i>Cis</i>	<i>Gauche</i>
r(C=O) ^a	1,210	1,205
r(C-C)	1,530	1,531
r(C-O)	1,331	1,340
r(H ₃ C-O)	1,442	1,441
r(C-F)	1,358	1,349 ^b
r(C-F)	1,358	1,364 ^c
r(C _{Me} -H) ^d	1,089	1,090
r(C-H)	1,090	1,090
∠ (C-C=O)	122,0	124,8
∠ (O-C=O)	127,6	126,2
∠ (F-C-C)	109,8	109,6
∠ (H ₃ C-O-C)	117,1	114,2
∠ (H-C _{Me} -O) ^d	108,5	109,5
φ (H-C-C=O)	0,00	151,5
Energia ^e	-465,89467	-465,89415
Energia relativa ^f	0,00	0,32
Momento de dipolo ^g	1,69	3,97

^aÅ; ^br(C-F) flúor *cis* a carbonila; ^cr(C-F) flúor *gauche* a carbonila; ^dvalores médios; ^ehartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^fkcal mol⁻¹; ^gdebye.

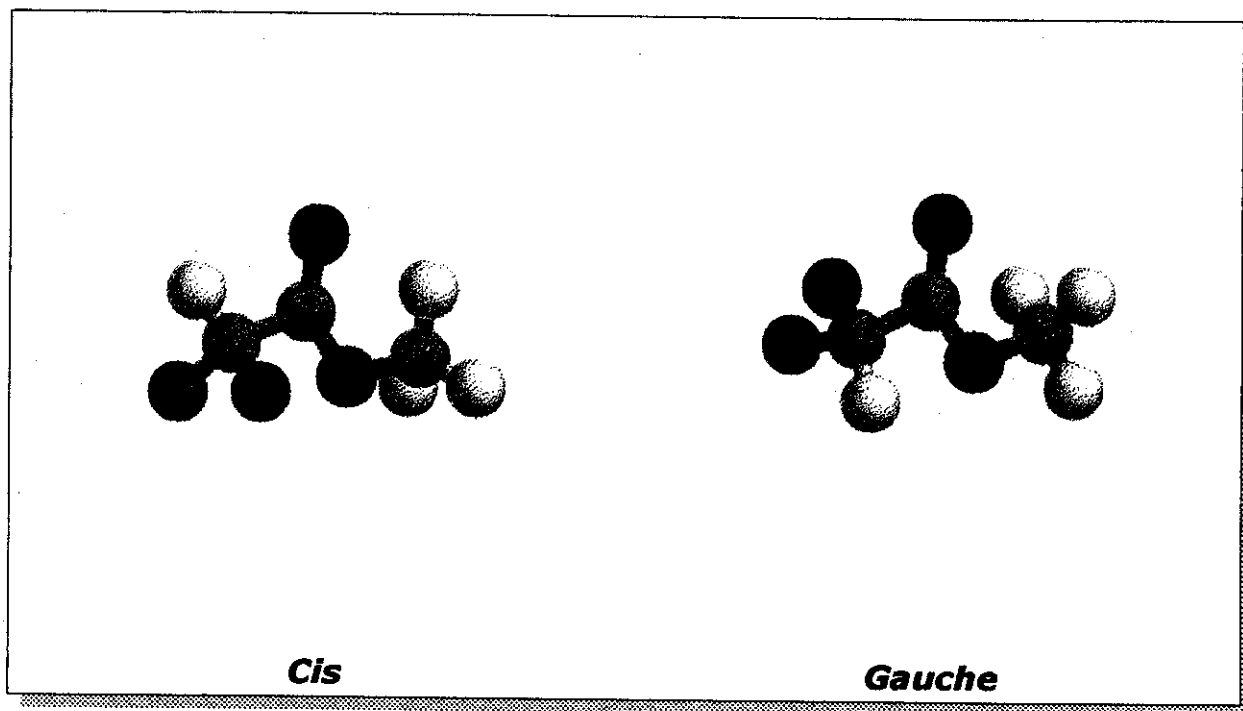


Figura 27. Representação espacial dos átomos nos rotâmeros *cis* e *gauche* do 1,1-difluoracetato de metila.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Tabela 27) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 28) para resolver a Equação 20 e obter com isso a energia de solvatação para o DFAM.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - lx) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 28. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para o 1,1-difluoracetato de metila.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	l
<i>Cis</i>	0,93	0,3759	8,5632	1,3305	84,47	0,4086
<i>Gauche</i>	3,68	5,8290	1,5363			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para o 1,1-difluoracetato de metila em diferentes solventes (Tabela 29).

Tabela 29. Deslocamentos químicos (ppm) e constantes de acoplamento (Hz) para o 1,1-difluoracetato de metila.

Solvente	H ₁	H ₃	C ₁	C ₂	C ₃	$^2J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$
CCl ₄	5,84	3,88	106,3	162,0	52,4	53,28	249,7	28,9
CDCl ₃	5,92	3,91	106,5	162,9	53,2	53,24	249,1	28,8
CD ₂ Cl ₂	5,95	3,88	107,6	163,8	53,8	53,29	249,1	28,6
Acetona-d ₆	6,27	3,88	108,5	164,3	53,7	53,03	246,8	28,6
CD ₃ CN	6,08	3,84	108,1	163,9	53,9	52,97	245,9	28,4
DMSO-d ₆	6,44	3,84	107,4	163,7	53,3	52,65	246,2	28,4
Líqu. puro	6,02	3,89	108,6	164,8	54,1	53,19	246,4	28,6

Analisando a Tabela 29, pode-se notar que o acoplamento $^1J_{\text{CF}}$ não sofre uma variação significativa com o solvente o que pode indicar que existe apenas um rotâmero estável em solução ou, se existirem dois rotâmeros as populações dos mesmos não se alteram com a mudança da polaridade do solvente. Observa-se uma pequena variação entre as classes de solventes (apolares e polares), mas mesmo assim esta variação é pequena (3 Hz). Isto pode indicar que em solventes apolares (CCl₄, CDCl₃ e CD₂Cl₂) as populações dos rotâmeros não se alteram ou se há alguma alteração ela é muito pequena dentro desta classe de solvente, o mesmo ocorre em solventes polares (acetona, CD₃CN e DMSO). Para verificar a presença de um ou mais rotâmeros foram obtidos espectros no infravermelho para o 1,1-difluoracetato de metila (Fig. 28) na região do estiramento do grupo carbonila e no primeiro overtone em diferentes solventes.

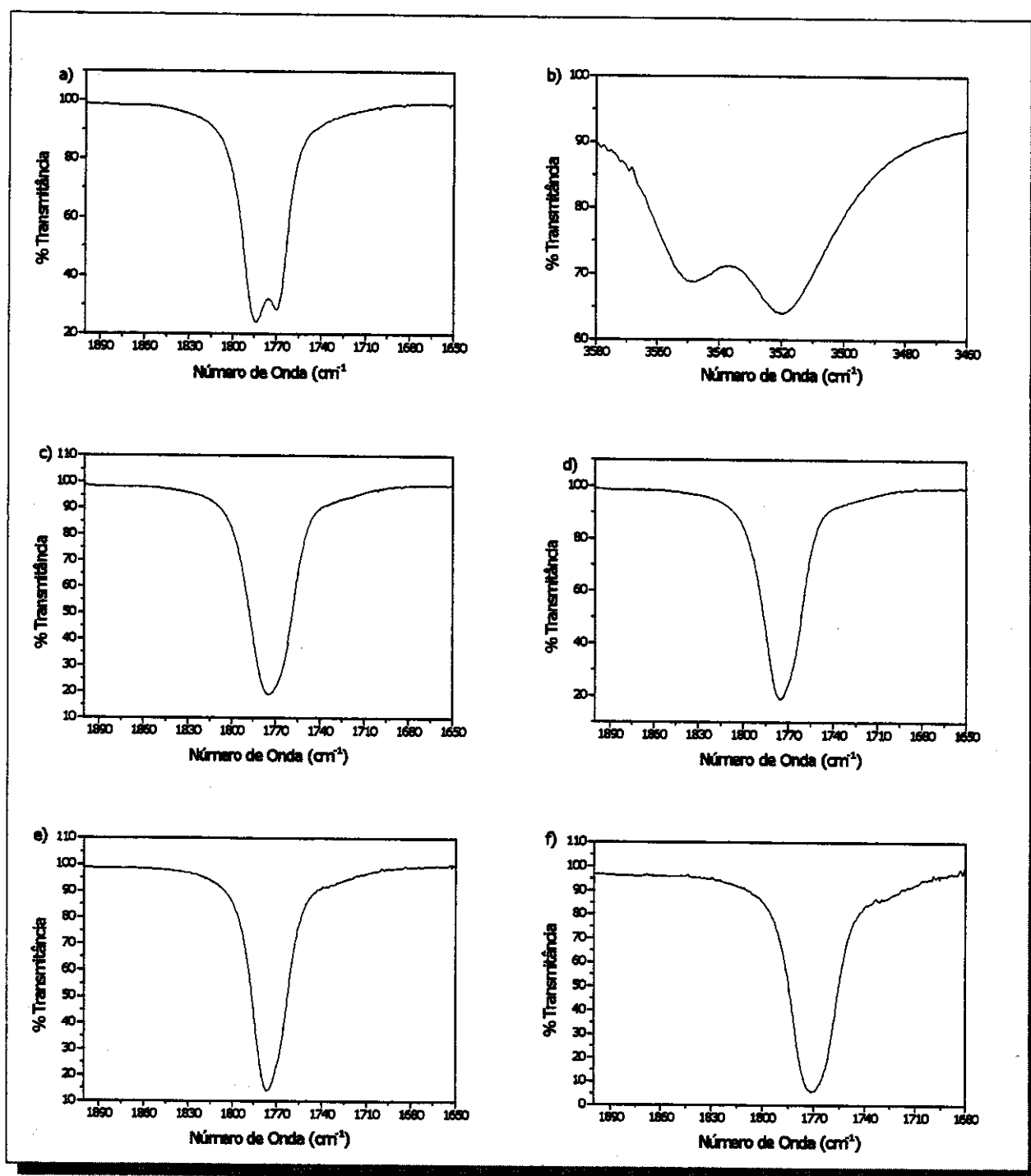


Figura 28. Bandas no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila para o 1,1-difluoroacetato de metila em: a) CCl₄; b) CCl₄ no primeiro overtone; c) CHCl₃, d) CH₂Cl₂, e) CH₃CN e f) DMSO.

Os espectros mostram que em CCl_4 (Fig. 28a) existem duas bandas uma para cada rotâmero tanto na região de 1780 cm^{-1} (região fundamental do grupo carbonila) como na região do primeiro overtone de 3550 à 3520 cm^{-1} (aproximadamente duas vezes a frequência fundamental), porém nos outros solventes (Fig. 28) somente uma banda estreita e simétrica foi observada o que indica a presença de apenas um rotâmero nestes solventes.

Através da deconvolução das bandas em CCl_4 (Fig. 28a) foi encontrado que a banda com maior número de onda (1784 cm^{-1}) corresponde a 65% de um dos rotâmeros e a banda com menor número de onda (1769 cm^{-1}) corresponde a 35% do outro rotâmero. Os resultados obtidos para a região do primeiro overtone são de 25% para a banda com maior número de onda e de 75% para a outra banda. Em geral é admitido para a região da frequência fundamental do grupo carbonila que a banda com frequência mais alta corresponde a forma mais polar, neste caso ao rotâmero *gauche* e a banda com frequência mais baixa corresponde a forma menos polar, no caso ao rotâmero *cis* [Olivato, 1996].

Não se pode obter os valores dos acoplamento para os rotâmeros individuais bem com a diferença de energia na fase vapor através da teoria de solvatação, uma vez que o acoplamento $^1J_{\text{CF}}$ não varia com o solvente.

Porém, algumas considerações a respeito do isomerismo rotacional no 1,1-difluoracetato de metila podem ser feitas:

- ♦ O valor médio do acoplamento $^1J_{\text{CF}}$ é de $247,6\text{ Hz}$ (Tabela 29), este valor quando comparado com o valor obtido para o rotâmero *gauche* $^1J_{\text{CF(gauche)}}=247,9\text{ Hz}$ na 1,1-difluoracetona, apresenta uma excelente concordância.
- ♦ Isto indica que o rotâmero *gauche* provavelmente é o mais populoso em solventes apolares (>70%) mesmo sendo o mais polar ($\mu=3,6\text{ D}$) e o único presente em solventes polares. Isto foi confirmado analisando os

espectros de infravermelho (Fig. 28a) onde em CCl_4 a banda mais intensa encontra-se a uma frequência maior que a banda mesmo intensa indicando que o rotâmero *gauche* é mais populoso neste solvente e é a única forma presente nos demais solventes utilizados neste trabalho.

Van der Veken e colaboradores [Van der Veken, 1993], verificaram que o espectro Raman para o 1,1-difluoracetato de metila na região entre 1050 a 750 cm^{-1} apresenta 5 bandas na fase líquida (líquido puro) e somente 3 bandas permanecem na fase sólida cristalina, porém, estas bandas não foram atribuídas a nenhum dos rotâmeros. Com isso, os autores concluíram que na fase líquida existem dois rotâmeros estáveis o *cis* e o *gauche*, enquanto a fase sólida cristalina é composta de apenas um rotâmero. Porém, nós encontramos que no líquido puro existe apenas um rotâmero estável, o *gauche*, pois este apresenta uma polaridade próxima a da acetona, conforme pode ser visto na Tabela 29, o que causa a estabilização do rotâmero mais polar *gauche*.

IV.3 - *N,N*-Dimetil- α -fluoracetamidas

IV.3.1 - *N,N*-Dimetilfluoracetamida

Foram realizados cálculos *ab initio* para a superfície de energia potencial da *N,N*-dimetilfluoracetamida (DMFA) em nível HF/6-31g(d,p) (Fig. 29). A análise desta superfície de energia apresentou dois rotâmeros estáveis bem característicos, o *cis* e o *gauche*.

As geometrias e as energias (Tabela 30) dos rotâmeros *cis* e *gauche* foram otimizadas em nível MP2/6-31g(d,p), com cálculos de frequência ZPE. A representação espacial dos átomos está na Figura 29.

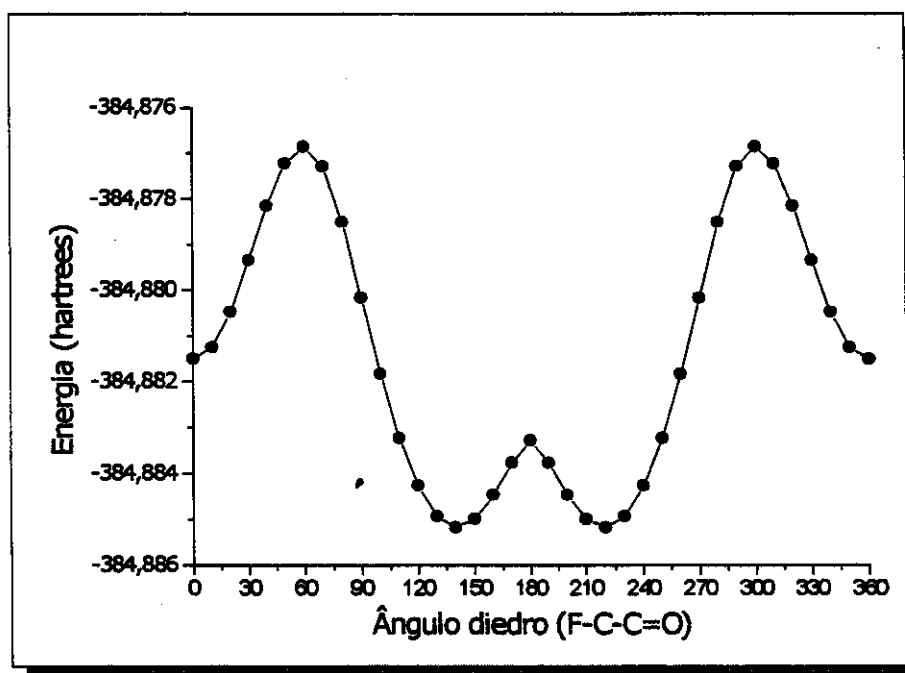


Figura 29. Superfície de energia potencial para a *N,N*-dimetilfluoracetamida (1 hartree=627,5 Kcal mol⁻¹).

Tabela 30. Geometrias e energias calculadas para *N,N*-dimetilfluoracetamida a nível MP2/6-31g(d,p).

Parâmetros	<i>Gauche</i>	<i>Cis</i>
$r(\text{C}=\text{O})^a$	1,236	1,229
$r(\text{C}-\text{N})$	1,363	1,370
$r(\text{C}-\text{C})$	1,523	1,528
$r(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$	1,452	1,454
$r(\text{C}-\text{F})$	1,399	1,379
$r(\text{C}_\text{F}-\text{H})$	1,088	1,092
$r(\text{C}_\text{Me}-\text{H})^b$	1,088	1,091
$\angle \text{C}-\text{C}=\text{O}$	118,2	114,7
$\angle \text{N}-\text{C}=\text{O}$	123,4	124,0
$\angle \text{F}-\text{C}-\text{C}$	112,7	109,2
$\angle \text{H}-\text{C}-\text{N}^b$	110,5	119,3
$\angle \text{H}-\text{C}_\text{F}-\text{C}$	108,4	110,6
$\phi \text{ Me}_\text{anti}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$	168,2	180,0
$\phi \text{ Me}_\text{syn}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$	5,5	0,00
$\phi \text{ F}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	134,7	0,00
Energia ^c	-385,83857	-385,83354
Energia relativa ^d	0,00	3,16
Momento de dipolo ^e	3,14	5,57

^aÅ; ^bvalores médios; ^chartrees (1 hartree = 627,5 kcal mol⁻¹); ^dkcal mol⁻¹;

^edebye.

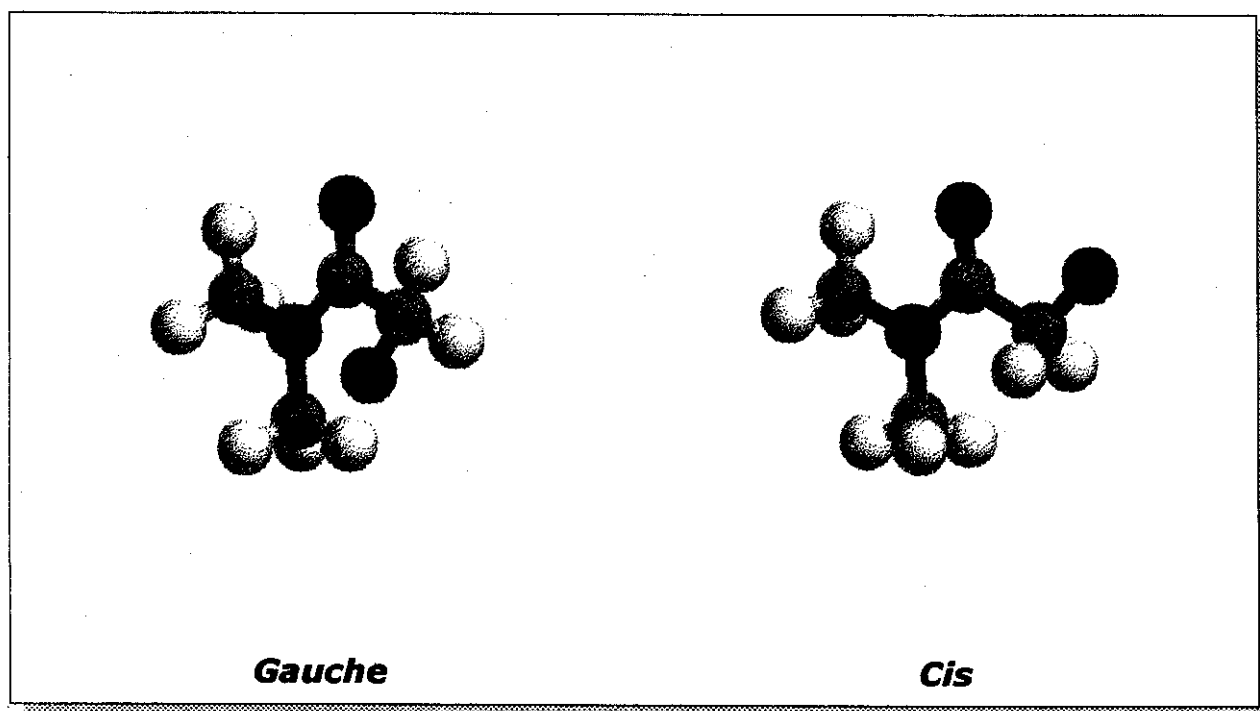


Figura 30. Rotâmeros *gauche* e *cis* da *N,N*-dimetilfluoracetamida.

As geometrias dos rotâmeros *cis* e *gauche* (Tabela 30) foram introduzidas no programa MODELS [Abraham, 1974] para fornecerem os parâmetros necessários (Tabela 31) para resolver a Equação 20 e obter com isso a energia de solvatação para o DFAM.

$$E_A^V - E_A^S = K_{AX}/(1 - lx) + 3h_{AX}/(5 - x) + bf[1 - \exp(-bf/16RT)] \quad (20)$$

Tabela 31. Parâmetros para o cálculo das energias de solvatação (teoria do campo de reação) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

Rotâmero	Mom. Dip. ^a	k ^b	h ^b	n _D	V _M	l
<i>Cis</i>	5,07	9,1747	0,9196	1,3884	101,9	0,4724
<i>Gauche</i>	2,52	2,2787	4,4355			

^adebye; ^bkcal mol⁻¹.

Foram obtidos vários espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C em diferentes solventes e com variação da temperatura para a *N,N*-dimetilfluoracetamida (Tabelas 32-34) e para a *N,N*-dimetiltrifluoracetamida (Tabelas 35 e 36). Nas Tabelas 32 e 35 acrescentou-se a informação sobre a multiplicidade dos sinais para enfatizar as diferenças de comportamento entre os grupos metilas *syn* e *anti*.

Tabela 32. Deslocamentos químicos (ppm) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

Solvente	H ₂	H _{3(anti)}	H _{3(syn)}	C ₁	C ₂	C _{3(anti)}	C _{3(syn)}
CCl ₄	4,85	2,99 (d)	2,89 (s)	165,4	79,8	35,5 (d)	34,9 (s)
CDCl ₃	4,98	2,98 (d)	2,99 (s)	166,7	79,6	35,4 (d)	35,4 (s)
CD ₂ Cl ₂	4,95	2,90 (d)	2,92 (s)	166,7	79,9	35,7 (d)	35,4 (s)
Acetona-d ₆	5,04	2,88 (d)	2,96 (s)	166,5	79,5	34,6 (d)	34,1 (s)
CD ₃ CN	4,98	2,84 (s)	2,87 (s)	167,9	80,5	35,7 (s)	35,4 (s)
Líqu. puro	5,12	2,87 (s)	2,91 (s)	167,5	80,1	35,2 (d)	34,9 (s)
DMSO-d ₆	5,08	2,84 (s)	2,84 (s)	166,6	79,2	34,8 (s)	34,6 (s)

Tabela 33. Constantes de acoplamento (Hz) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

Solvente	$^2J_{\text{HF}}$	$^5J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	$^4J_{\text{CF}}$
CCl ₄	47,53	1,57	180,2	17,8	6,1
CDCl ₃	47,13	1,45	178,4	18,3	4,5
CD ₂ Cl ₂	47,04	1,13	175,8	18,6	3,4
Acetona-d ₆	47,10	0,71	173,5	18,5	2,2
CD ₃ CN	46,92		171,8	18,9	
Líqu. puro	46,85		170,7	18,9	1,9
DMSO-d ₆	46,74		170,3	18,8	

Tabela 34. Dependência do acoplamento CF (Hz) com a temperatura para a *N,N*-dimetilfluoracetamida em CDCl_3 , acetona e 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 .

CDCl_3				Acetona- d_6				Tetracloroetano- d_2			
T(°C)	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	$^4J_{\text{CF}}$	T(°C)	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	$^4J_{\text{CF}}$	T(°C)	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	
20	178,2	18,8	3,8	20	172,8	18,7		20	176,4	18,8	
0	177,8	18,7	3,3	0	171,8	18,9	2,46	40	177,0	18,7	
-20	176,6	19,1	2,9	-20	171,0	19,1	2,03	60	177,8	19,0	
				-40	170,3	19,3	1,61	80	178,4	18,7	
				-60	169,7	19,5		100	179,0	18,6	
				-80	169,1	19,6					

Tabela 35. Deslocamentos químicos* (ppm) para a *N,N*-dimetiltrifluoracetamida.

Solvente	H_3	H_3	C_1	C_2	C_3	C_3
CCl_4	3,13 (q)	3,01 (s)	159,0	116,4	36,2 (s)	36,1 (q)
CDCl_3	3,15 (q)	3,06 (q)	157,0	116,6	36,7 (s)	36,3
Acetona- d_6	3,17 (q)	3,03 (q)	156,9	117,7	36,7 (s)	36,8 (q)
Líqu. puro	3,15 (q)	3,03 (q)	157,8	118,3	36,9 (s)	37,0 (q)
$\text{DMSO-}d_6$	3,10 (q)	2,98 (q)	156,1	116,9	36,7 (s)	36,7

*Não se procurou distinguir os hidrogênios (H_3) e os carbonos (C_3) do grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Tabela 36. Constantes de acoplamento (Hz) para a *N,N*-dimetiltrifluoracetamida.

Solvente	$^5J_{\text{HF}}$	$^1J_{\text{CF}}$	$^2J_{\text{CF}}$	$^4J_{\text{CF}}$
CCl_4	1,47	287,9	35,8	4,0
CDCl_3	1,48 e 0,61	287,7	35,5	
Acetona- d_6	1,63 e 0,77	287,7	36,0	4,0
Líqu. puro	1,68 e 0,72	288,5	34,6	
$\text{DMSO-}d_6$	1,59 e 0,76	287,5	35,2	3,9

Para a DMFA os acoplamentos $^4J_{HF}$ e $^2J_{CF}$ não serão utilizados no estudo do isomerismo rotacional, pelos motivos já mencionados no caso dos fluoracetatos de metila.

O caráter de dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o carbono carbonílico nas acetamidas é mais acentuado do que no caso dos ésteres, levando a algumas características importantes:

- ♦ a não equivalência química e magnética dos grupos metilas ligados ao nitrogênio;
- ♦ ao acoplamento spin-spin a longa distância ($^5J_{HF}$ e $^4J_{CF}$) entre o átomo de flúor e os grupos metila;
- ♦ a planaridade e rigidez do grupo carboxiamido o que acarreta uma alta barreira de rotação em torno da ligação C(O)-N.

Na DMFA observou-se acoplamentos $^5J_{HF}$ e $^4J_{CF}$ entre o átomo de flúor e somente um dos grupos metila, como pode ser observado nos espectros (**Anexos I.15 e I.16**). Para determinar com qual dos grupos metila o átomo de flúor está acoplado, fez-se primeiramente um espectro (**Anexo I.19**) de correlação heteronuclear (HETCOR C-H) e em seguida um experimento (Tabela 37) de Deslocamento Induzido por Solvente Aromatico (ASIS) [Martins, 1982].

Tabela 37. ASIS (ppm) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

Amostra	C ₆ D ₆ : Amida	δ CH ₂	δ CH ₃ (<i>syn</i>)	δ CH ₃ (<i>anti</i>)
1	0,00	4,984	2,993 (s) ^a	2,985 (d) ^b
2	11,85	4,839	2,885 (s)	2,784 (d)
3	23,70	4,748	2,817 (s)	2,657 (d)
4	35,55	4,671	2,758 (s)	2,547 (d)
5	47,41	4,626	2,724 (s)	2,484 (d)

^aSinglete; ^bDuplete

Em compostos aromáticos, a contribuição mais importante para o deslocamento químico de hidrogênio é devido à corrente induzida no anel. Quando uma molécula de benzeno é orientada perpendicularmente ao campo magnético B_0 (Fig. 31), a circulação dos elétrons π , resulta em uma corrente elétrica no anel.

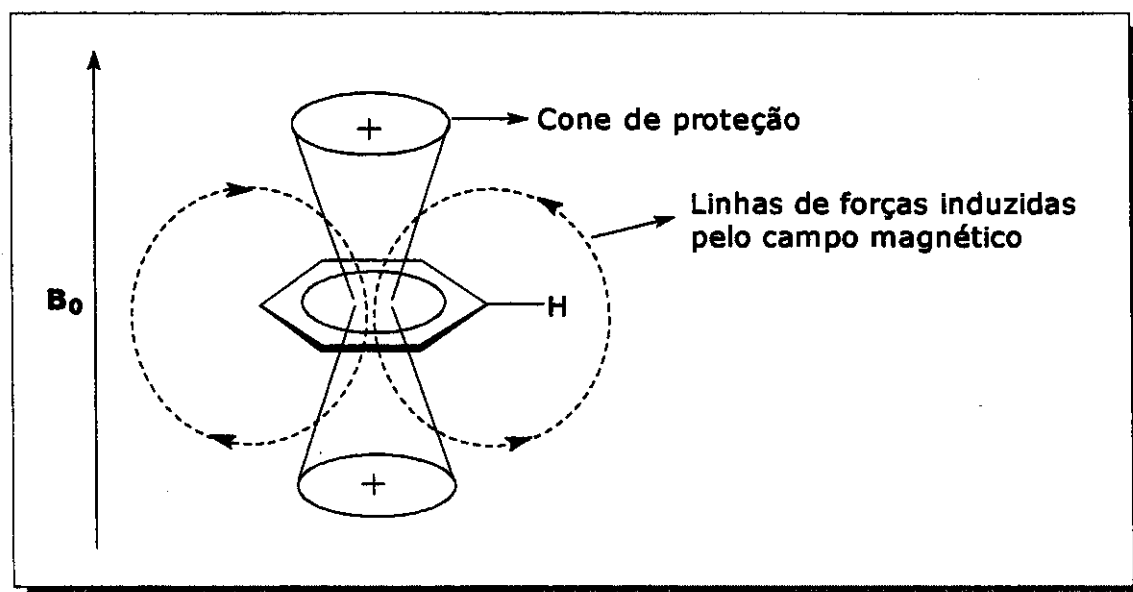


Figura 31. Corrente induzida no anel aromático.

Para um hidrogênio localizado ao longo do eixo de simetria perpendicular ao anel benzênico, o campo magnético extra, produzido pela corrente do anel, se opõe ao campo aplicado B_0 , dando um deslocamento diamagnético (deslocamento para campo alto). Enquanto que, para um hidrogênio localizado no plano do anel, o campo magnético extra adiciona-se ao campo externo, resultando um deslocamento paramagnético (deslocamento para campo baixo).

A corrente do anel é induzida é máxima quando o campo magnético B_0 é aplicado perpendicularmente ao anel benzênico. Na prática, as moléculas do benzeno estão em livre rotação na solução, sendo o deslocamento

químico uma medida média de todas estas possíveis orientações [Abraham, 1988].

Hatton e Richards [Hatton, 1960]; [Hatton, 1962] observaram que a diluição de amidas em benzeno causava um grande deslocamento químico para campo alto nos sinais dos vários grupos de protons da amida. Foi notado também que o sinal do grupo *anti* ao oxigênio carbonílico sofria um maior deslocamento relativo ao *syn*. Estes autores propuseram, então, um modelo no qual se admite que as amidas formam um "complexo de colisão" com o solvente aromático (Fig. 32).

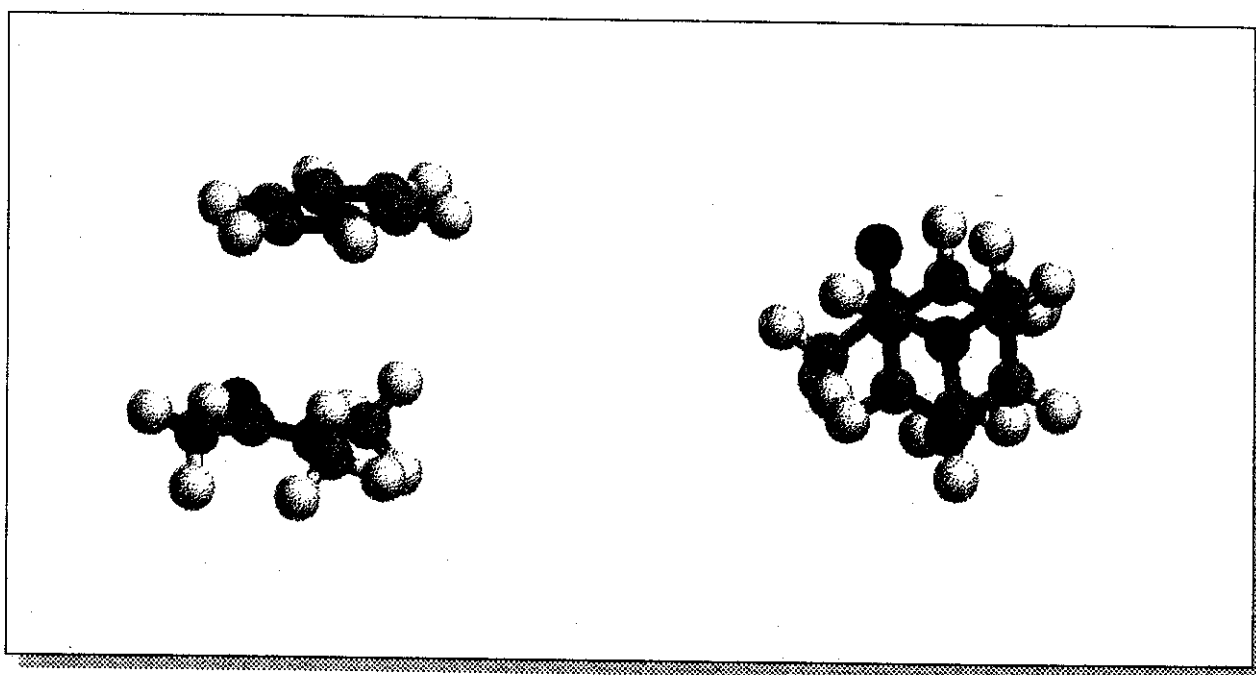


Figura 32. Complexo formado entre o benzeno e a *N,N*-dimetilacetamida.

Este complexo envolve a interação entre os elétrons π do solvente aromático e a carga positiva do nitrogênio, gerada através da ressonância com o grupo carbonila [Fig. 33(II)].

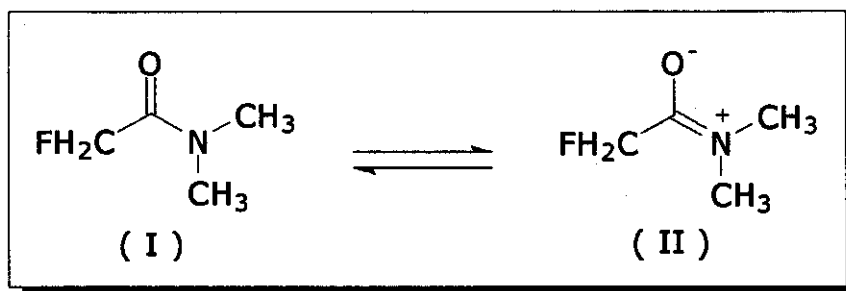


Figura 33. Estruturas de ressonância para a *N,N*-dimetilfluoroacetamida.

Os planos do grupo carboxiamido e benzeno estão paralelos (Fig. 32), ficando o oxigênio (o qual tem a carga negativa), orientado o mais longe possível do anel aromático, com isso o benzeno tende a se afastar do grupo metila *syn* e se aproxima do grupo metila *anti* causando uma maior proteção destes protons.

Através do espectro de HETCOR (**Anexo I.19**) e do experimento ASIS (Tabela 37) concluímos que o átomo de flúor está acoplado com o grupo metila em orientação *anti* ao grupo carbonila.

Estes experimentos não foram realizados para a DMTFA pois neste caso não houve variação nos acoplamento (Tabela 36), portanto não houve necessidade de se atribuir os grupos metilas do grupamento dimetilamino.

Foi observado para a DMFA que os acoplamentos $^5J_{\text{HF}}$, $^1J_{\text{CF}}$ e $^4J_{\text{CF}}$ sofrem uma variação considerável com o solvente. Para verificar se esta variação é atribuída à mudança na população dos rotâmeros ou a um efeito intrínseco do solvente foram obtidos gráficos de $^1J_{\text{CF}}$ versus $^4J_{\text{CF}}$ e $^1J_{\text{CF}}$ versus $^5J_{\text{HF}}$, estes gráficos apresentaram coeficientes de correlação de 0,96 e 0,98 respectivamente. Em alguns solventes (CD_3CN e DMSO) não foi possível medir os acoplamentos $^4J_{\text{CF}}$ e $^5J_{\text{HF}}$ pois houve sobreposição dos sinais dos grupos metilas o que inviabilizou estas medidas, por isso acreditamos que o coeficiente de correlação nos gráficos não apresentaram melhores valores.

Outro método utilizado foi comparar os valores dos acoplamentos para

a DMFA (Tabela 33) com aqueles da *N,N*-dimetiltrifluoracetamida (DMTFA) (Tabela 36) a qual apresenta apenas um rotâmero estável. Na DMFA os acoplamentos $^1J_{CF}$, $^4J_{CF}$ e $^5J_{HF}$ variam de 180,2 a 170,3 Hz; 6,1 a 1,9 Hz e 1,57 a 0,71, respectivamente, enquanto na DMTFA não houve nenhuma variação significativa nestes acoplamentos o que indica que os acoplamentos na DMFA não sofrem efeito intrínseco com o solvente e podem ser utilizados com segurança no estudo do isomerismo rotacional.

Os espectros com variação da temperatura (Tabela 34) mostram que o acoplamento $^1J_{CF}$ diminui com a diminuição da temperatura em todos os solventes o que indica que um dos rotâmeros é mais populoso que o outro em todos estes solventes. Tentou-se obter espectros em $CFCl_3$, mas não foi possível pois a DMFA é insolúvel neste solvente a temperaturas inferiores a 0 °C.

Espectros no infravermelho em diferentes solventes (Fig. 33) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida, mostram que em CCl_4 (Fig. 33a) a banda com menor frequência (*gauche*) é mais intensa, porém em $CHCl_3$, CH_2Cl_2 e CH_3CN (Fig. 33b,c e d) há uma inversão na intensidade destas bandas e com isso, uma provável inversão na população dos rotâmeros.

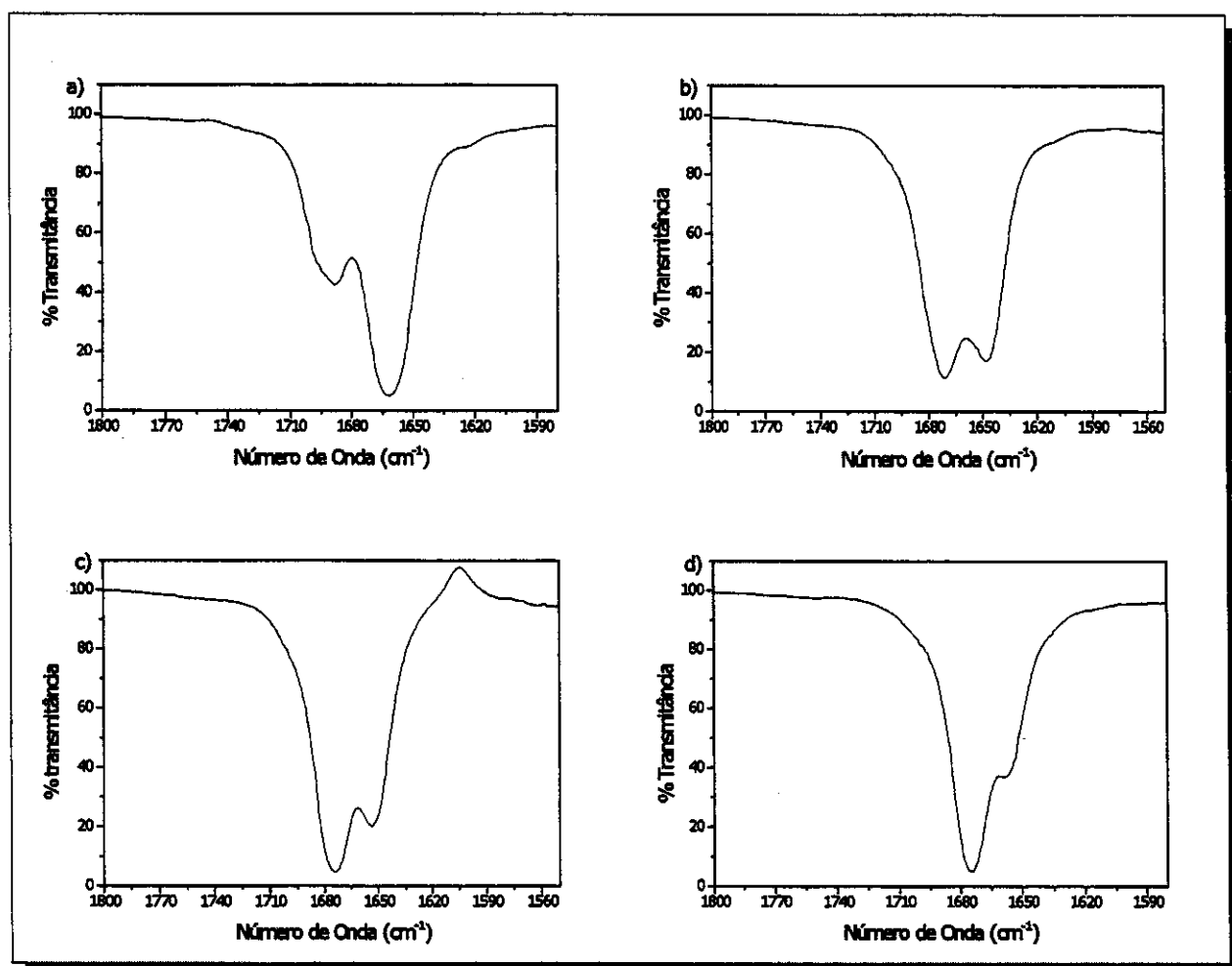


Figura 33. Bandas no infravermelho para o estiramento do grupo carbonila para a *N,N*-dimetilfluoroacetamida em: a) CCl₄; b) CHCl₃; c) CH₂Cl₂ e d) CH₃CN.

O valor da constante dielétrica do líquido puro foi obtido através do gráfico de $^1J_{CF}$ versus constante dielétrica dos solventes. O valor do acoplamento $^1J_{CF}$ no líquido puro é de 170,7 Hz (Tabela 33) e este, quando interpolado no gráfico, apresenta um valor de constante dielétrica do líquido puro de 39,3.

Os resultados dos cálculos em nível MP2/6-31g(d,p) mostraram claramente a presença de dois rotâmeros estáveis na fase vapor o *cis* e o

gauche, sendo a forma *gauche* mais estável na fase vapor. Com isso, podemos assumir que o isomerismo existe entre as formas *cis* e *gauche*. Quando os valores de $^1J_{CF}$ em diferentes solventes e com a variação da temperatura são introduzidos no programa BESTFIT [Abraham, 1974], obtém-se os melhores valores de $^1J_{CF}$ para os rotâmeros individuais, $^1J_{CF(cis)}=167,9$ Hz e $^1J_{CF(gauche)}=182,1$ Hz, assim como a diferença de energia na fase vapor, $\Delta E^V=2,50$ kcal mol⁻¹. Estes valores, quando empregados na Equação 25, fornecem os valores de $^1J_{CF}$ calculados as diferenças de energia em solução e as populações dos rotâmeros (Tabela 38).

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

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

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

$$\Delta E = E_{cis} - E_{gauche} \quad (25)$$

Tabela 38. Diferenças de energia em solução (kcal mol⁻¹), constantes de acoplamento calculadas e observadas e populações dos rotâmeros para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

Solvente	$E_{cis} - E_{gauche}$	$^1J_{CF}$ (Hz)		% <i>Cis</i>	% <i>Gauche</i>
		Calc.	Obs.		
CCl ₄	0,87	180,3	180,2	13,4	86,6
CDCl ₃	0,14	178,1	178,4	26,0	74,0
CD ₂ Cl ₂	-0,24	175,5	175,8	44,4	55,6
Acetona-d ₆	-0,76	172,5	173,5	60,5	39,5
CD ₃ CN	-1,13	170,6	171,8	72,5	27,5
Líqu. puro	-1,17	170,5	170,7	80,3	19,7
DMSO-d ₆	-1,29	170,0	170,3	83,1	16,9

Para a *N,N*-dimetilfluoracetamida, os dados de RMN e infravermelho

permitem concluir que o equilíbrio é entre os rotâmeros *cis* e *gauche*, com uma diferença de energia na fase vapor de 2,5 kcal mol⁻¹, obtida pela teoria de solvatação.

Da relação linear entre os acoplamentos $^1J_{CF}$ versus $^4J_{CF}$ e $^5J_{HF}$ foram obtidos os valores dos acoplamentos $^4J_{CF}$ e $^5J_{HF}$ para o rotâmero *cis* 0,2 e 0,05 Hz e para o rotâmero *gauche* 6,4 e 1,87 Hz, respectivamente. Os acoplamentos $^4J_{CF}$ e $^5J_{HF}$ são muito sensíveis a conformação, como mostrado e podem ser utilizados para o estudo de isomerismo conformacional em outros tipos de *N,N*-dimetilfluoramidas.

Pode ser observado (Tabela 38) que em CD₂Cl₂ o rotâmero *cis* é mais estável ($\Delta E = -0,24$ kcal mol⁻¹), mas mesmo assim, o rotâmero *gauche* é o mais populoso 55,6%, devido ao fato de que, estatisticamente, para cada rotâmero *cis* existem dois rotâmeros *gauche*, estes resultados também foram encontrados no caso da 1,1-difluoracetona.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

V - CONCLUSÃO

Após o estudo de uma série de compostos carbonílicos α -fluorsubstituídos, concluímos que:

O equilíbrio rotacional é muito dependente da estrutura molecular, pois mesmo dentro de uma classe de compostos, pequenas mudanças estruturais, como por exemplo, a troca de um átomo de hidrogênio (fluoracetona) por um grupo metila (3-flúor-2-butanona) causam, grandes alterações na estabilidade dos rotâmeros tanto em solução como na fase vapor. Como consequência, não se pode generalizar o equilíbrio rotacional inclusive dentro da mesma classe de compostos.

Outro ponto é a estabilização dos rotâmeros, através principalmente das interações de orbitais, entre o heteroátomo e o grupo carbonila.

No caso dos rotâmeros *trans* e *gauche* a principal interação que estabiliza estas conformações são entre o orbital π_F e o orbital π^*_{CO} , (Fig. 34), este tipo de interação (estabilização) ocorre através de uma doação de elétrons do flúor para a carbonila (efeito hiperconjugativo).

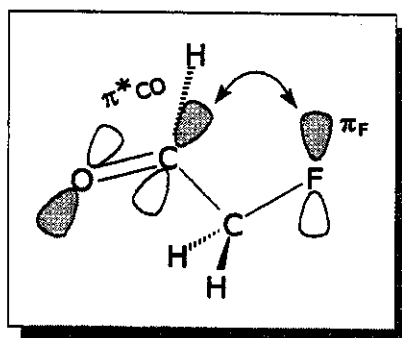


Figura 34. Interações de orbitais para a conformação *trans* e *gauche*.

Para os rotâmeros *cis* existem duas interações, uma entre o orbital π_F com o orbital π_O do oxigênio através do espaço (Fig. 35), sendo esta

interação, a princípio, de repulsão (repulsão dipolo-dipolo). Outra interação entre estes mesmos orbitais $\pi_F \leftrightarrow \pi_O$ que ocorre através das ligações, via orbitais σ_{C-C} e σ^*_{C-C} , sendo esta interação atrativa.

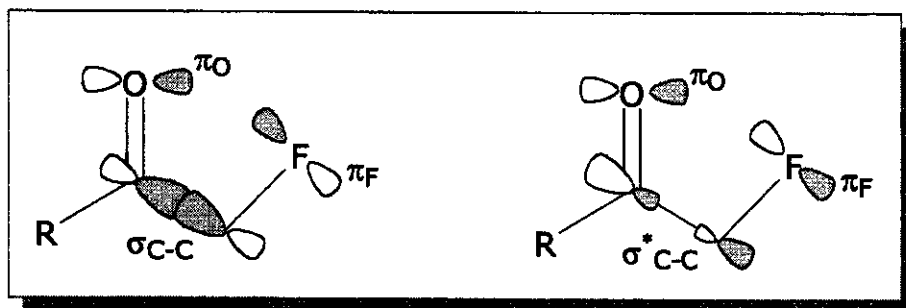


Figura 35. Interações de orbitais para a conformação *cis*.

De todas as interações descritas, a preferência pela conformação *cis*, *trans* ou *gauche* dependerá de um balanço entre a interação atrativa ($\pi_F \leftrightarrow \pi^*_{CO}$) que favorece a conformação *trans* e *gauche* e a interação $\pi_F \leftrightarrow \pi_O$ que favorece a conformação *cis*. Além disso, a interação repulsiva dipolo-dipolo, pode ser anulada em solventes de média e alta polaridade o que favorece a forma *cis*.

Outra interação que favorece uma conformação em relação a outra são as interações estéricas, entre grupos volumosos. Isso foi observado para a 3,3-difluor-2-butanona (somente um rotâmero estável) e na *N,N*-dimetilfluoracetamida, onde o mínimo referente a forma *trans* foi deslocado por aproximadamente 40°, dando origem a forma *gauche*, causado pelo efeito estérico entre o átomo de flúor e a metila do grupo dimetilamino.

O acoplamento $^4J_{HF}$ (F-C-C-CH₃) foi observado ser muito sensível a conformação e apresenta uma dependência com o $\cos^2\theta$, onde θ é o ângulo diedro F-C-C-C, foi observado que para θ igual a 0 e 180° o acoplamento é grande: 4,8 e 3,4 Hz, respectivamente. Porém, para θ igual a 60° o acoplamento é muito menor (0,6 Hz), este comportamento foi observado

para todas as fluorcetonas estudadas.

O acoplamento $^2J_{HF}$ é independente da conformação molecular, mas o acoplamento $^1J_{CF}$ é muito sensível a conformação, para todas as moléculas estudadas. Por outro lado, o acoplamento $^2J_{CF}$ apresentou uma variação com a conformação apenas para as fluorcetonas, enquanto nos outros casos (amidas e ésteres) não houve variação.

A descoberta que os acoplamentos $^5J_{HF}$ e $^4J_{CF}$ são sensíveis a conformação no caso da *N,N*-dimetilfluoracetamida foi muito interessante e a princípio uma surpresa, pois estes acoplamentos não são relatados na literatura, e além disso, estes acoplamentos podem ser utilizados para o estudo conformacional em outras *N,N*-dimetilfluoramidas.

Em todos os compostos estudados os resultados foram comparados ou em alguns casos confirmados utilizando a espectroscopia no infravermelho, porém, em alguns casos os espectros no IV apresentaram discrepâncias em relação aos resultados obtidos por RMN. Isto se deve a alguns fatores tais como: ressonância de Fermi o que pode levar a uma falsa ideia de existir não dois mas sim três rotâmeros, estáveis; outro ponto é a dificuldade de se estabelecer que parâmetro será utilizado para obter a população dos rotâmeros através dos espectros no IV, a área das bandas ou a intensidades delas.

Com todas estas ponderações, podemos concluir que a espectroscopia de RMN multinuclear é uma ferramenta importante, tanto do ponto de vista, da elucidação estrutural, como para se determinar a distribuição espacial dos átomos (isomerismo rotacional), utilizando as constantes de acoplamentos entre diferentes núcleos ($^nJ_{HF}$ e $^nJ_{CF}$). Porém, isto só foi possível graças a utilização dos cálculos teóricos, os quais nos fornecem informações preciosas sobre o que pode estar ocorrendo nas moléculas em estudo bem como a obtenção das geometrias destas moléculas.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Abraham**, R. J.; Bretschneider, E.; Medium Effects on Rotational and Conformational Equilibria; *Internal Rotation in Molecules*; Orville-Thomas, W. J. Ed.; Academic Press; London; Cap. 13 (1974).
2. **Abraham**, R. J.; Fisher, J.; Loftus, P.; *Introduction to NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons; Chichester (1988).
3. **Abraham**, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M. A.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 550-555 (1996).
4. **Abraham**, R. J.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *J. Chem Soc. Perkin Trans 2*; 1663 (1999).
5. **Abramson**, K. H.; Inglefield, P. T.; Krakower, E.; Reeves, L. W.; *Can. J. Chem.*; **44**, 1685 (1966).
6. **Akitt**, J. W.; *NMR and Chemistry An Introduction to modern NMR Spectroscopy*, 3rd ed.; Chapman & Hall; London (1992).
7. **Albright**, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.; *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley & Sons; Toronto (1985).
8. **Barfield**, M.; Chakrabarti, B.; *Chem. Rev.*; **69**, 757 (1969).
9. **Benassi**, R.; Folli, U.; Iarisso, D.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Taddei, F.;

- Magn. Reson. Chem.*; **28**, 702 (1990).
10. **Bergmann**, E. D.; Blank, I.; *J. Chem. Soc.*; 3786 (1953).
11. **Brown**, T. L.; *Spectrochim. Acta*; **18**, 1615 (1962).
12. **Canto**, E. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas (1996).
13. **Cook**, B. R.; Crowder, G. A.; *J. Chem. Phys.*; **47**, 1700 (1967).
14. **Crowder**, G. A.; Cook, B. R.; *J. Chem. Phys.*; **47**, 367 (1967).
15. **Cruz**, E. R.; *Concepts in Magnetic Resonance*; **8**, 385 (1996).
16. **Durig**, J. R.; Mamula-Bergana, M.; Phan, H. V.; *J. Mol. Struct*; **242**, 179 (1991a).
17. **Durig**, J. R.; Mamula-Bergana, M.; Phan, H. V.; *J. Raman Spectrosc.*; **22**, 141 (1991b).
18. **Durig**, J. R.; Phan, H. V.; Hardin, J. A.; Little, T. S.; *J. Chem. Phys*; **90**, 1989 (1989a).
19. **Durig**, J. R.; Hardin, J. A.; Phan, H. V.; Little, T. S.; *Spectrochim. Acta*; **45A**, 1239-1255 (1989b).

20. **Eisenstein**, O.; Anh, N. T.; Jean, Y.; Devaquet, A.; Cantacuzène, J.; Salem, L.; *Tetrahedron*; **30**, 1717 (1974).
21. **Eliel**, E. L.; Wilen, S. H.; *Stereochemistry of Organic Compounds*; John Wiley & Sons; New York (1994).
22. **Ewing**, D. F.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 701 (1972).
23. **Foresman**, J. B.; Frish, A.; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian Inc.; USA (1993).
24. **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 Inc.; Pittsburgh PA (1995).
25. **Guerrero**, S. A.; Barros, J. R. T.; Wladislaw, B.; Rittner, R.; Olivato, P. R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 1053 (1983).
26. **Hansen**, P. E.; Berg, A.; Schaumburg, K.; *Magn. Reson. Chem.*; **25**, 508 (1987).
27. **Harrington**, P. E.; Li, L.; Tius, M. A.; *J. Org. Chem.*; **64**, 4025 (1999).

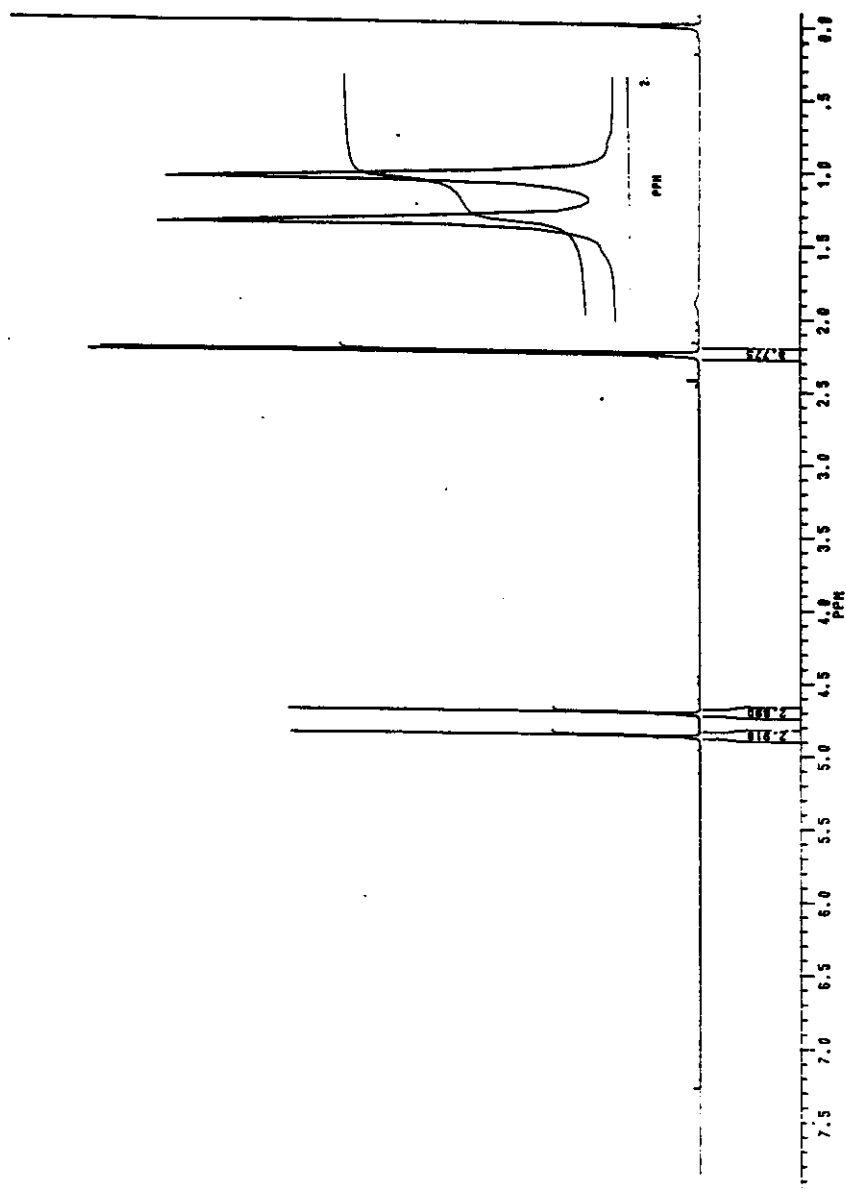
28. **Hatton**, J. V.; Richards, R. E.; *Mol. Phys.*; **3**, 253 (1960).
29. **Hatton**, J. V.; Richards, R. E.; *Mol. Phys.*; **5**, 139 (1962).
30. **Iakubovich**, A. I.; Bogoslovskii, N. A.; Pravova, E. P.; Rozenshtein, S. M.; *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.*; **28**, 2325 (1958).
31. **Jones**, G. I. L.; Owen, N. L.; *J. Mol. Struct*; **18**, 1 (1973).
32. **Jones**, V. I. P.; Ladd, J. A.; *J. Chem. Soc. (B)*; 1719 (1970).
33. **Juaristi**, E.; Cuevas G.; *Tetrahedron*; **55**, 359 (1999)
34. **Kabat**, M. M.; *Tetrahedron*; **4**, 1417 (1993).
35. **karabatsos**, G. J.; Fenoglio, D. J.; *Top. Stereochem.*; **5**, 167 (1970).
36. **Karabatsos**, G. J.; Fenoglio, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **91**, 1124 (1969a).
37. **Karabatsos**, G. J.; Fenaglio, D. J.; Lande, S. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **91**, 3572 (1969b).
38. **Klapstein**, D.; Olivato, P. R.; Oike, F.; Martins, M. A. P.; Rittner, R.; *Can. J. Spectrosc.*; **33**, 161 (1988).
39. **Korolkovas**, A.; *Essentials of Molecular Pharmacology Background for Drug Design*; Wiley-Interscience; New York (1970).

40. **Levin**, C. C.; Hoffmann, R.; Hehre, W. J.; Hudec, J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; 210 (1973).
41. **Martins**, M. A. P.; Rittner, R.; *Org. Magn. Reson.*; **14**, 6, 522 (1980).
42. **Meyer**, M.; O'Hagan, D.; *Chem. in Br.*; **9**, 785 (1992).
43. **Møller**, C.; Plesset, M. S.; *Phys. Rev.*; **46**, 618 (1934).
44. **Olivato**, P. R.; Klapstein, D.; Rittner, R.; Silva, E. L.; Lopes, J. C. D.; *Can. J. Appl. Spectrosc.*; **33**, 37 (1992).
45. **Olivato**, P. R.; Ribeiro, D. S.; Rittner, R.; Hase, Y.; Pra, D. d.; Bombieri, G.; *Spectrochim. Acta, Part A*; **51**, 1479 (1995).
46. **Olivato**, P. R.; Rittner, R.; *Rev. Heteroatom Chem.*; **15**, 115 (1996).
47. **Pan**, H. V.; Guirgis, G. A.; Durig, J. R.; *Spectrochim. Acta*; **49A**, 1967 (1993).
48. **Perrin**, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemical*; Pergamon Press; Oxford (1988).
49. **Pittman**, C. U.; Ueda, M.; Iri, K.; Imai, Y.; *Macromolecules*; **13**, 1031 (1980).

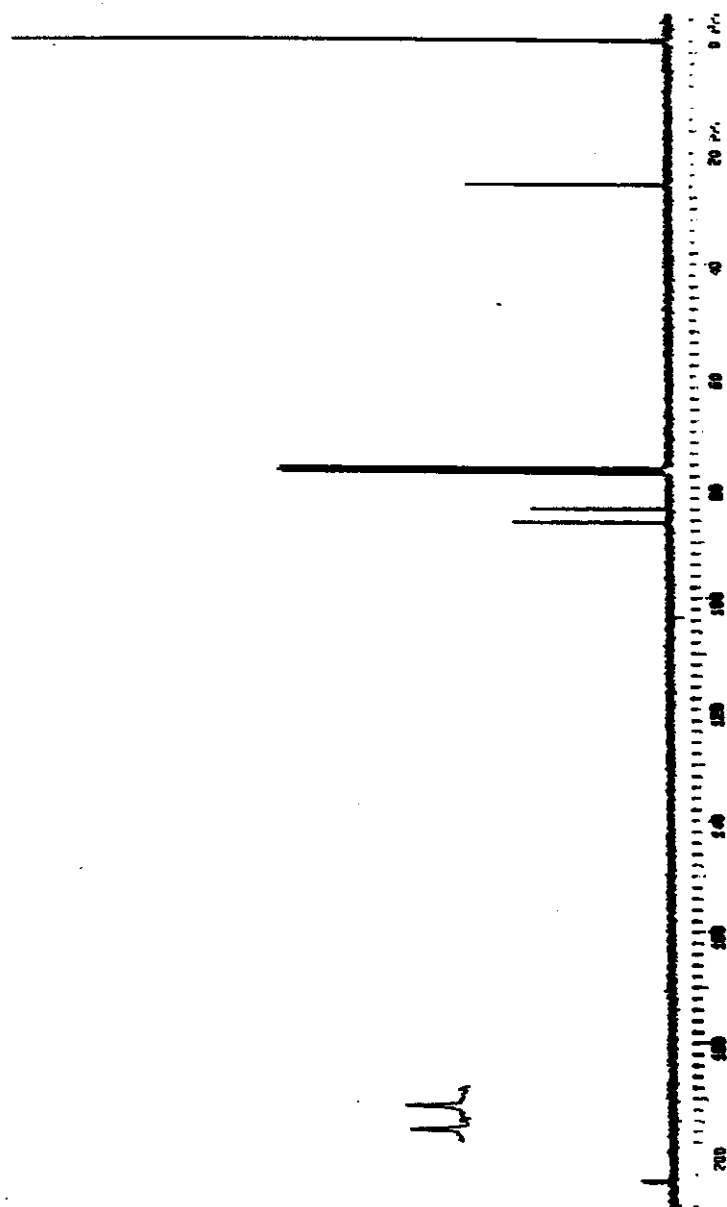
50. **Rittner**, R.; Tese de livre-docência; Universidade Estadual de Campinas (1983).
51. **Rittner**, R.; Braibante, M. E. F.; *Magn. Reson. Chem.*; **40**, 420 (1992).
52. **Rittner**, R.; Martins, M. A. P.; Clar, G.; *Magn. Reson. Chem.*; **26**, 73 (1988).
53. **Saegebarth**, E.; Krisher, L. C.; *J. Chem. Phys.*; **52**, 3555 (1970).
54. **Saegebarth**, E.; Wilson, E. B.; *J. Chem. Phys.*; **46**, 3088 (1967).
55. **Scott**, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.*; **100**, 16502 (1996).
56. **Shapiro**, B. L.; Lin, H. L.; Johnston, M. D.; *J. Magn. Reson.*; **9**, 305 (1973a).
57. **Shapiro**, B. L.; Tseng, C. K.; Johnston, M. D.; *J. Magn. Reson.*; **10**, 65 (1973b).
58. **Sofia**, R. C. R.; Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas (1996).
59. **Suntioinen**, S.; Laatikainen, R.; *Magn. Reson. Chem.*; **30**, 415 (1992).
60. **Thibaudeau**, C.; Plavec, J.; Chattopadhyaya, J.; *J. Org. Chem.*; **63**, 4967 (1998).

-
61. **Van der Veken**, B. J.; Truyen, S.; Herrebout, W. A.; Watkins, G.; *J. Mol. Struct.*; **293**, 55 (1993).
62. **Van Eijck**, B. P.; Van der Plaats, G.; Van Roon, P. H.; *J. Mol. Struct.*; **11**, 67 (1972).
63. **Vogel**, A. I.; *Practical Organic Chemistry*; Longmans; London (1962).
64. **Wasylishen**, R. E.; ^{13}C -X Spin-Spin Coupling. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A. Ed.; Academic Press; London; 281 (1977).
65. **Woodward**, A. J.; Jonathan, N.; *J. Chem. Phys.*; **74**, 798 (1970a).
66. **Woodward**, A. J.; Jonathan, N.; *J. Mol. Spectrosc.*; **35**, 127 (1970b).
67. **Wyman**, D. P.; Kaufman, P. R.; *J. Org. Chem.*; **29**, 1956 (1964).

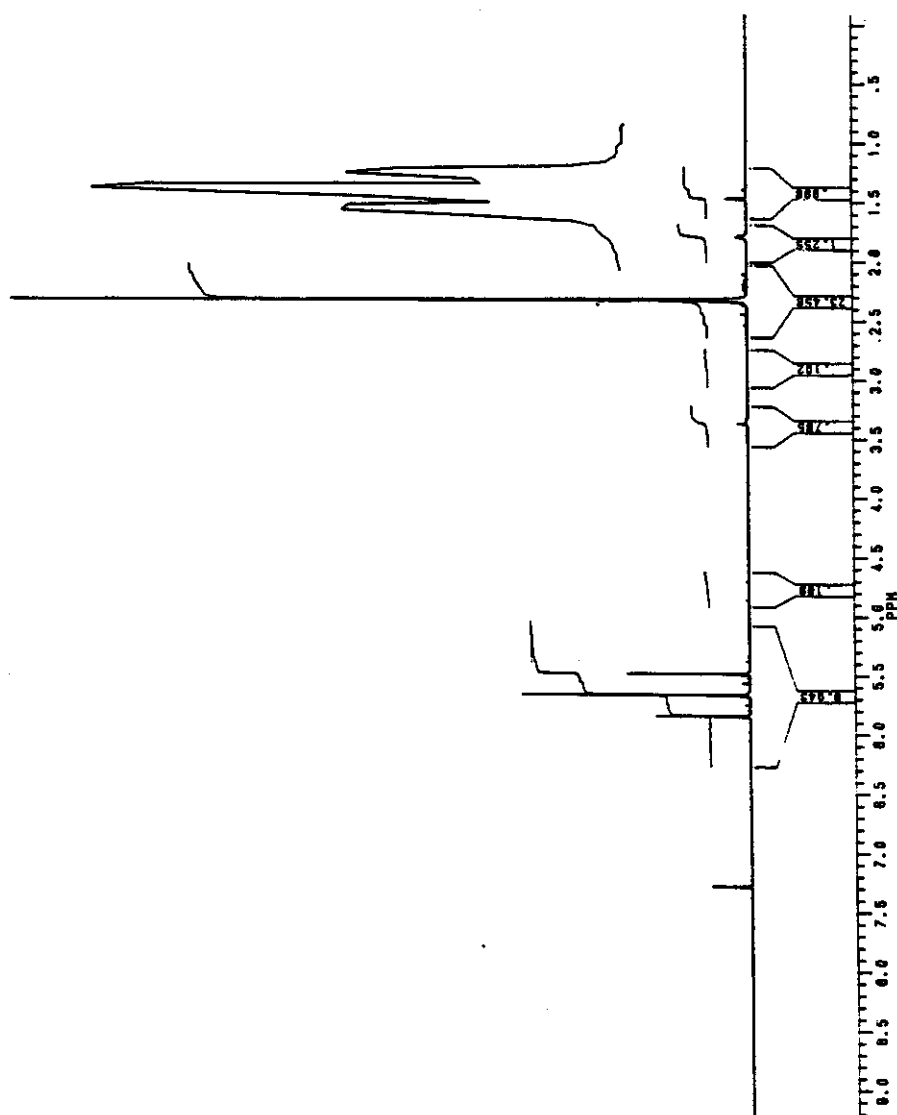
ANEXO I



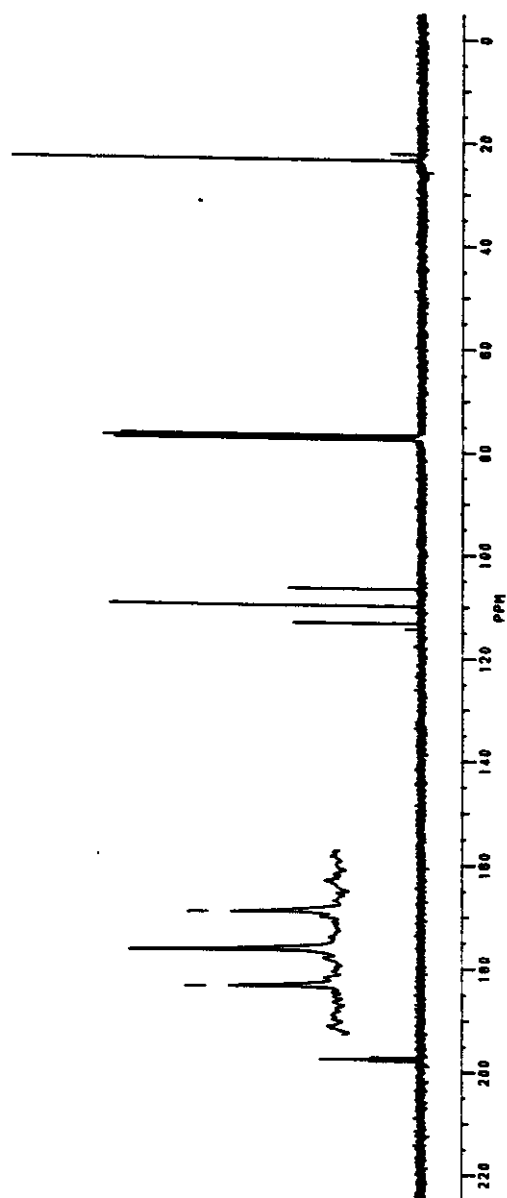
Anexo I.1 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300MHz para a 1-fluoroacetona.



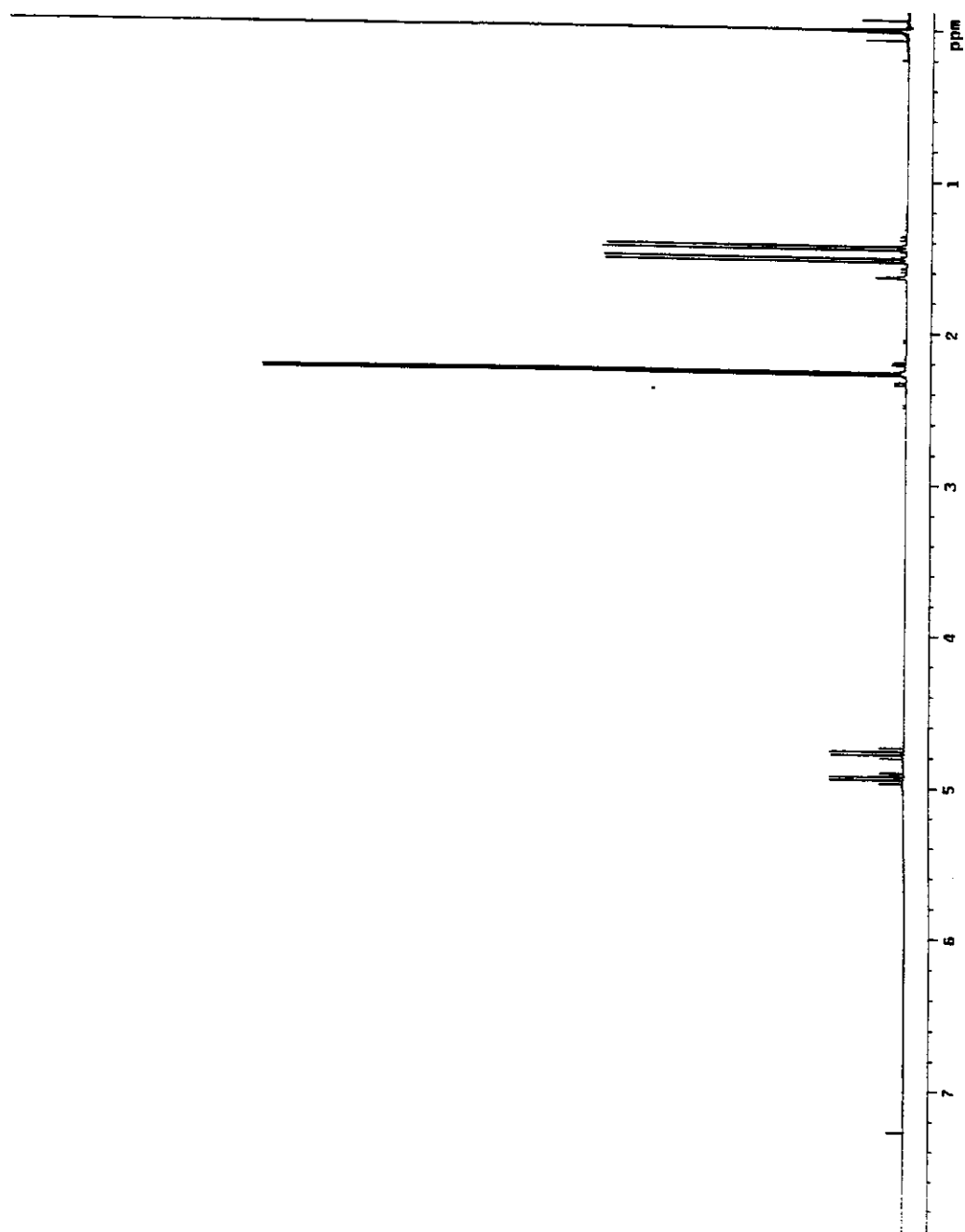
Anexo I.2 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para a 1-fluoroacetona.



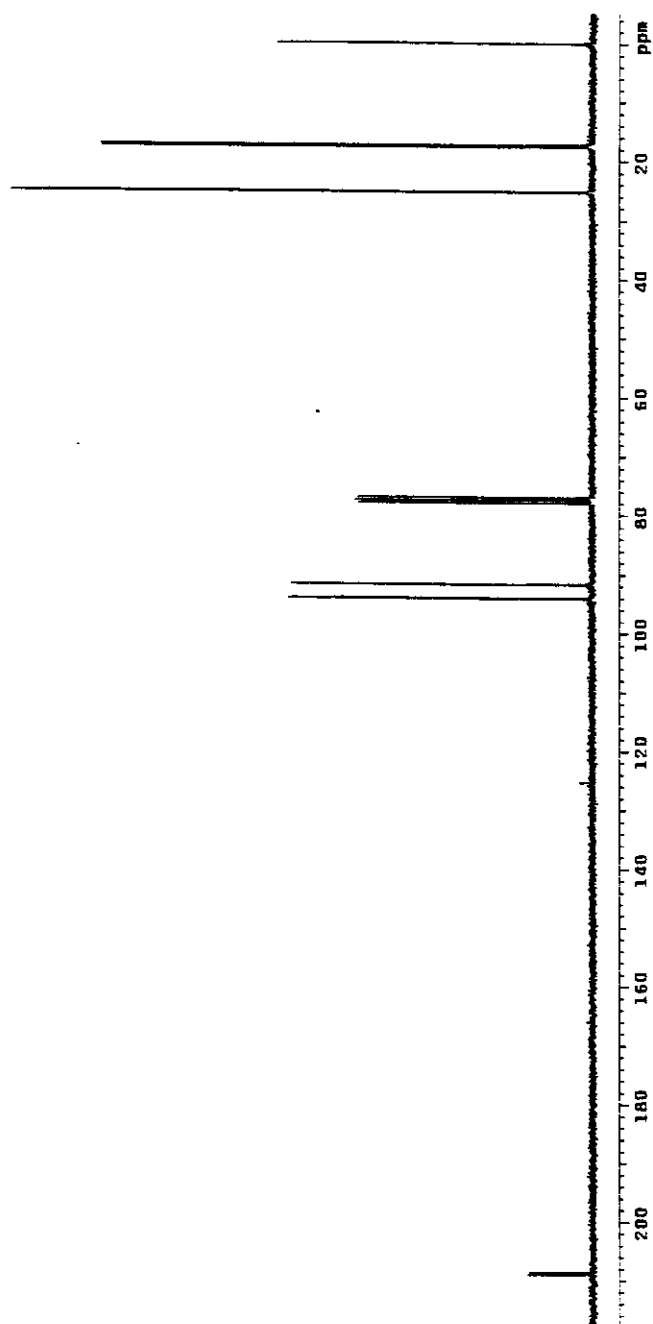
Anexo I.3 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para a 1,1-difluoracetona.



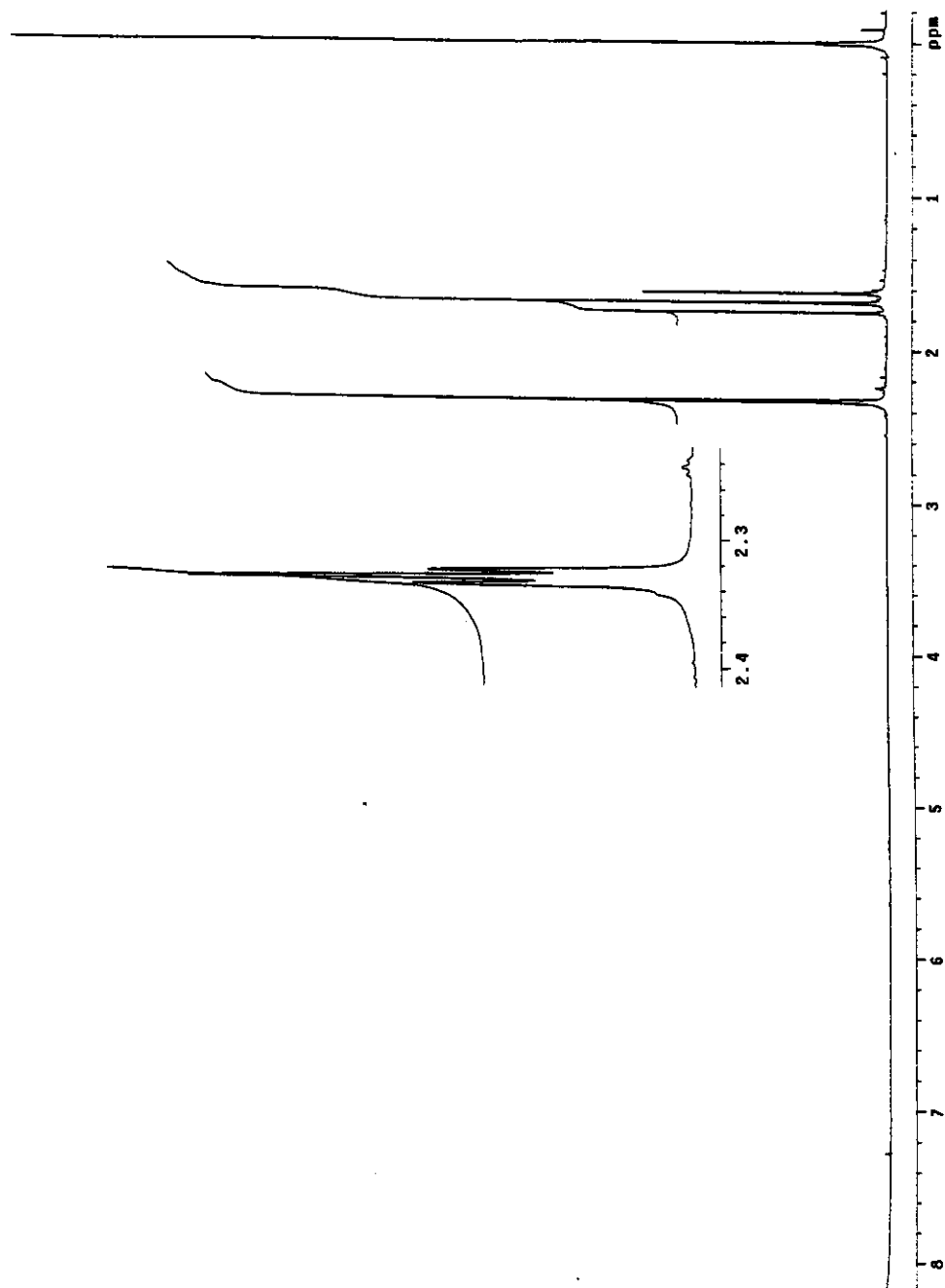
Anexo I.4 – Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para a 1,1-difluoroacetona.



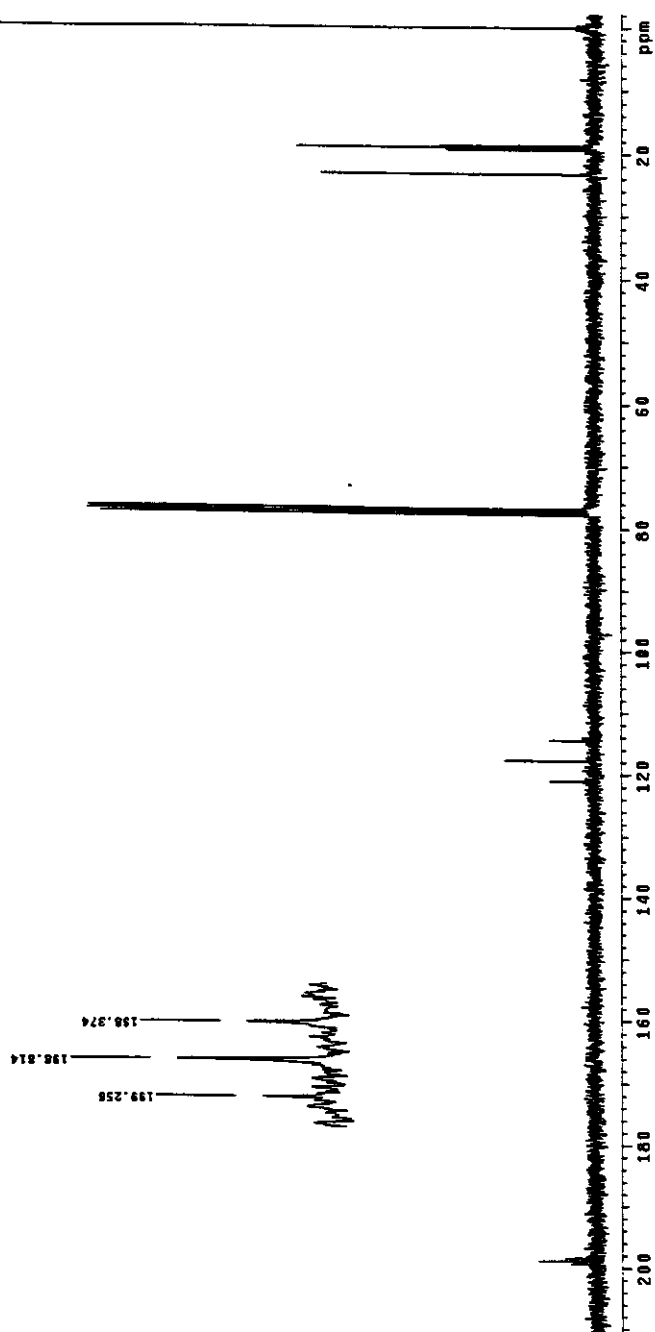
Anexo I.5 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para a 3-fluór-2-butanona.



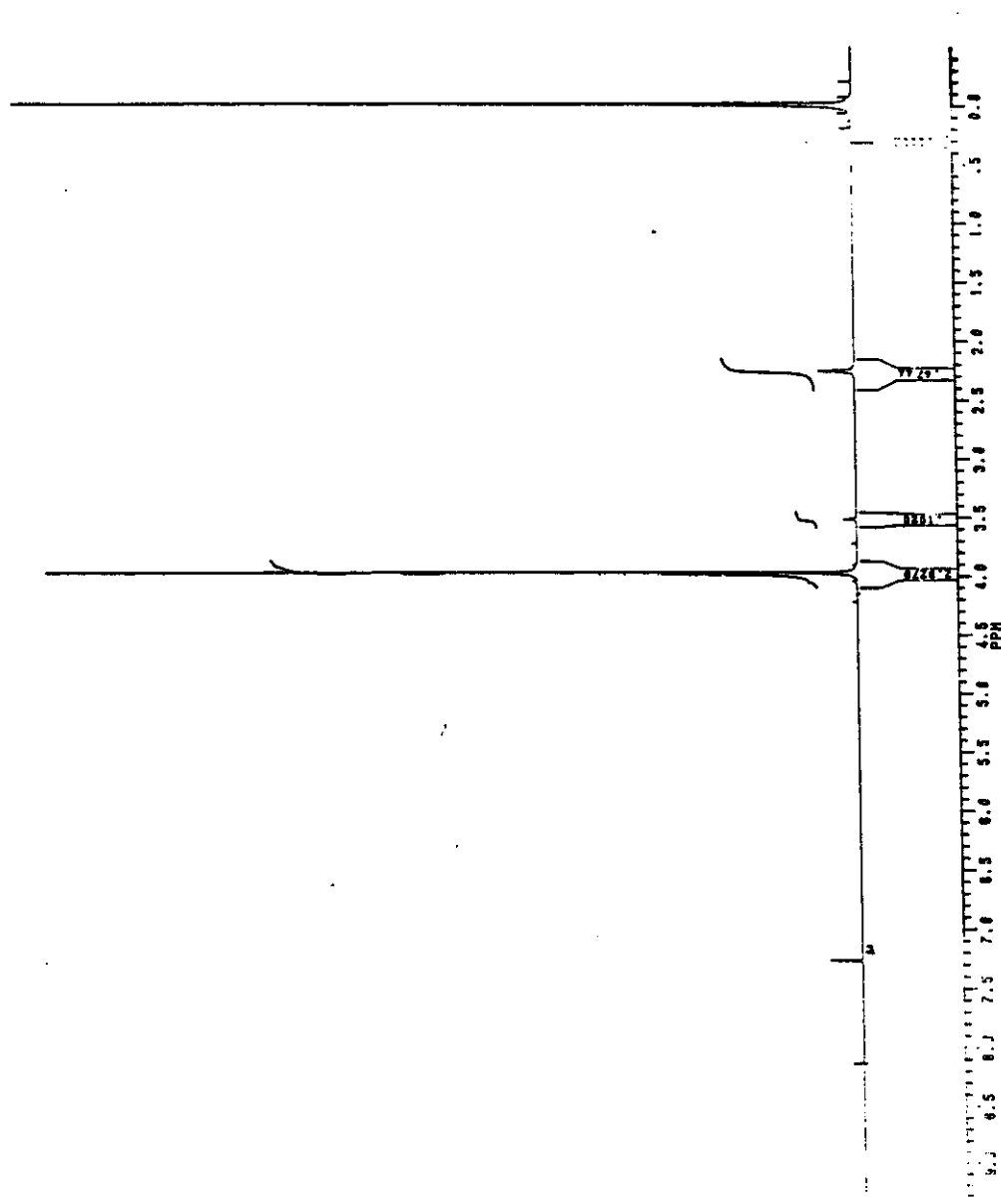
Anexo I.6 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para a 3-fluór-2-butanona.



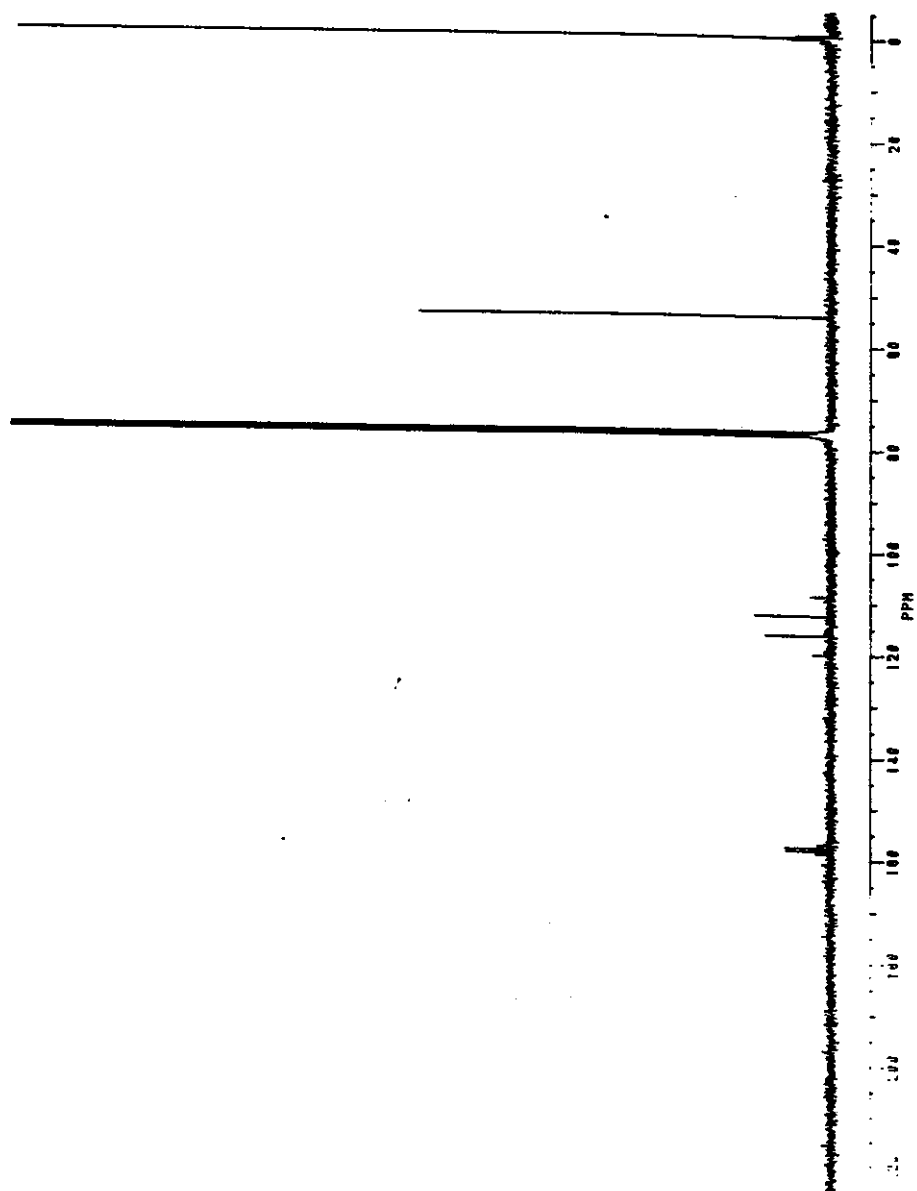
Anexo I.7 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para 3,3-difluor-2-butanona.



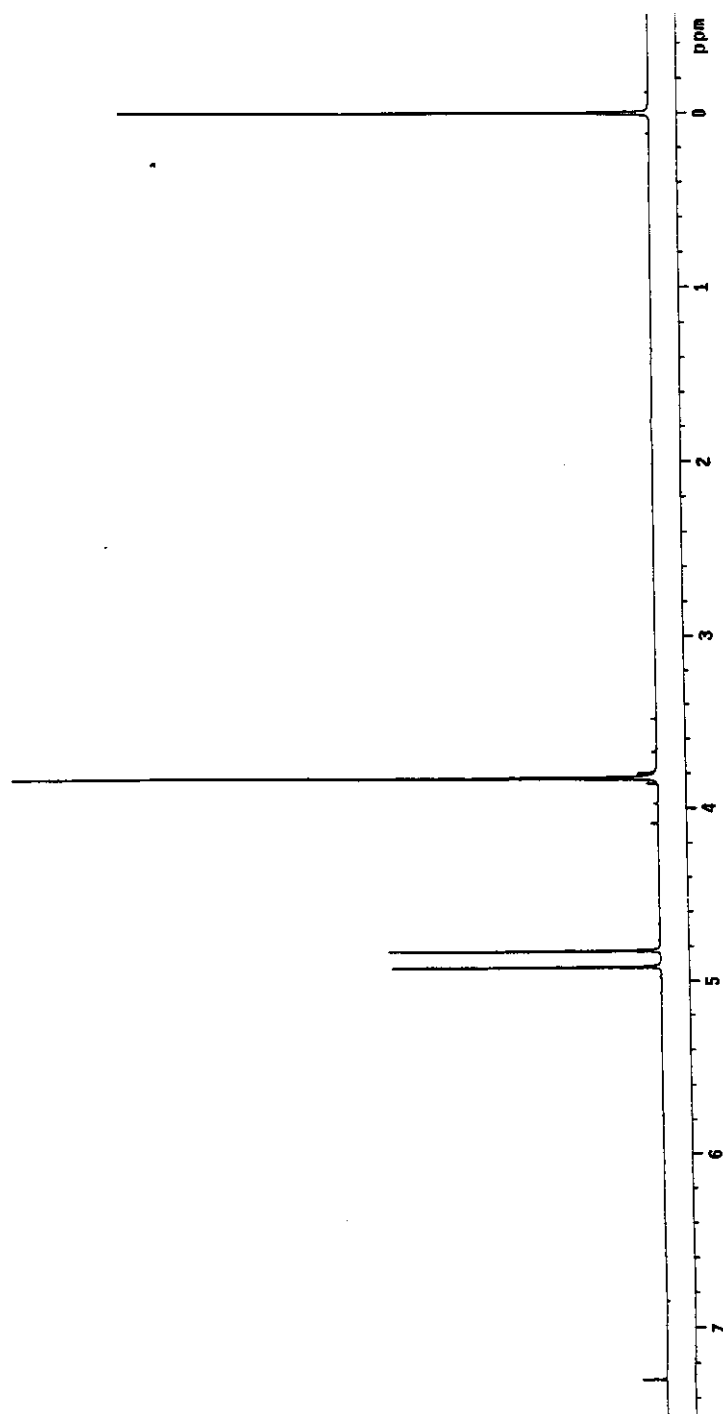
Anexo I.8 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para 3,3-difluor-2-butanona.



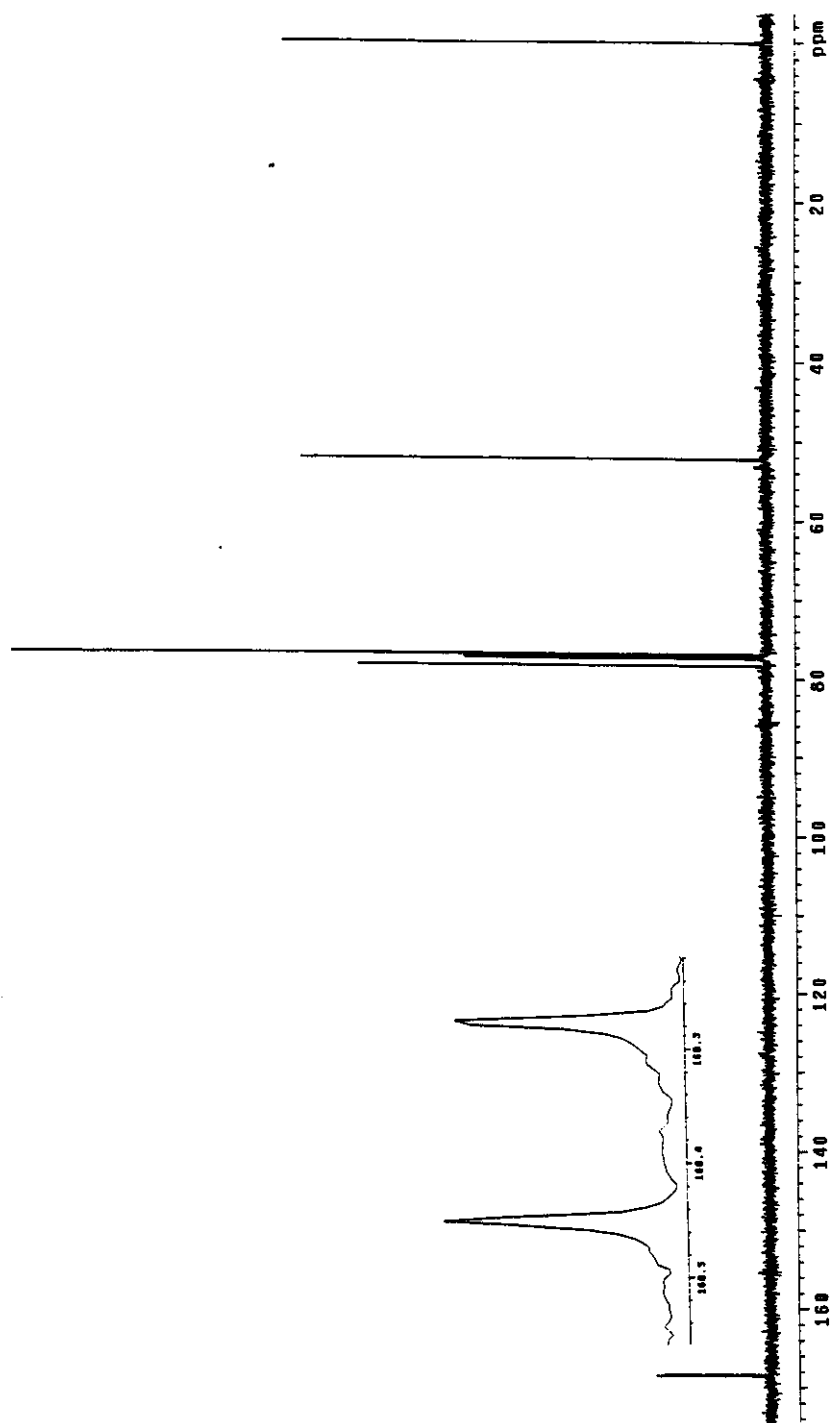
Anexo I.9 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para o 1,1,1-trifluoroacetato de metila.



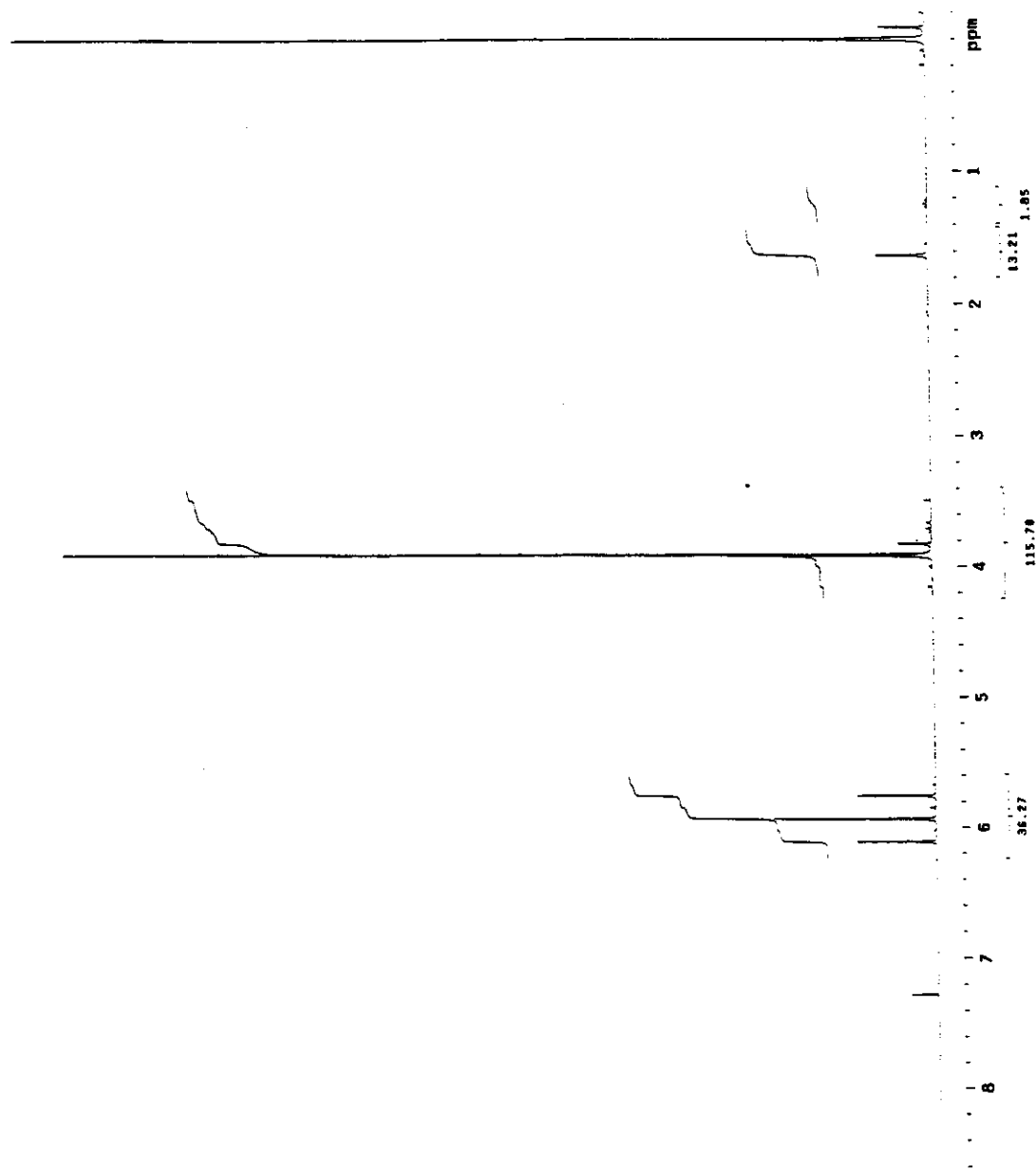
Anexo I.10 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para o 1,1,1,1-tetrafluoroacetato de metila.



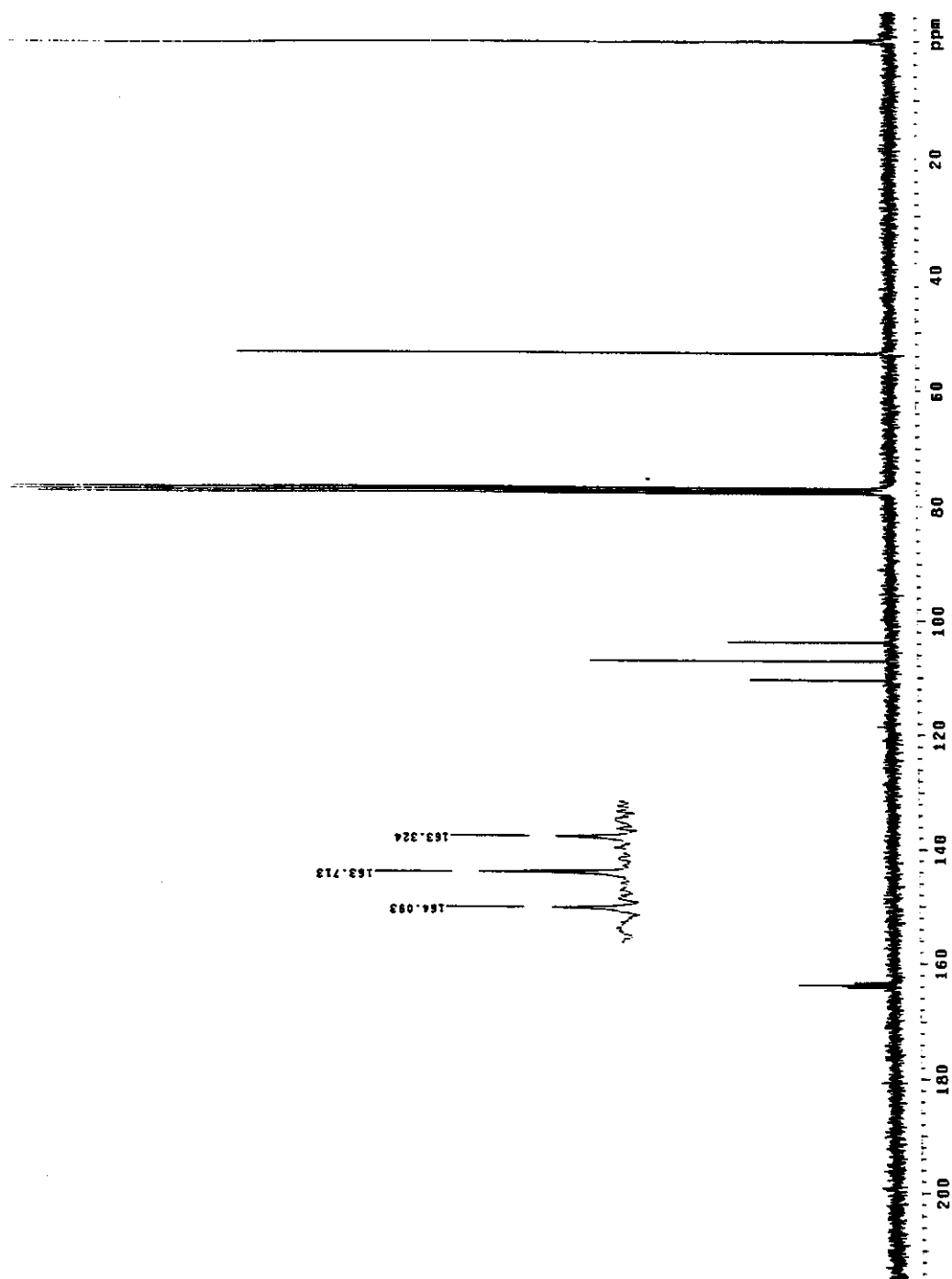
Anexo I.11 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para o fluoracetato de metila.



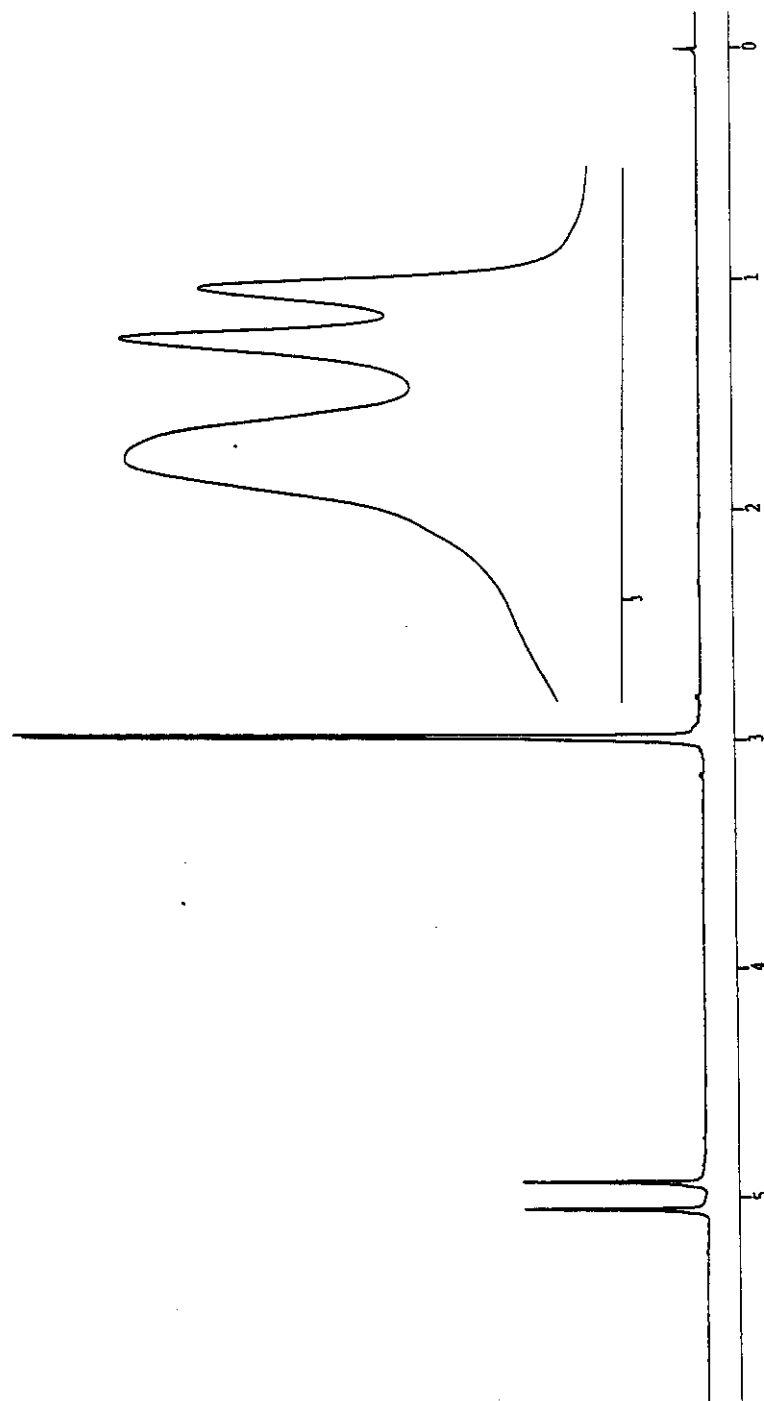
Anexo I.12 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para o fluoracetato de metila.



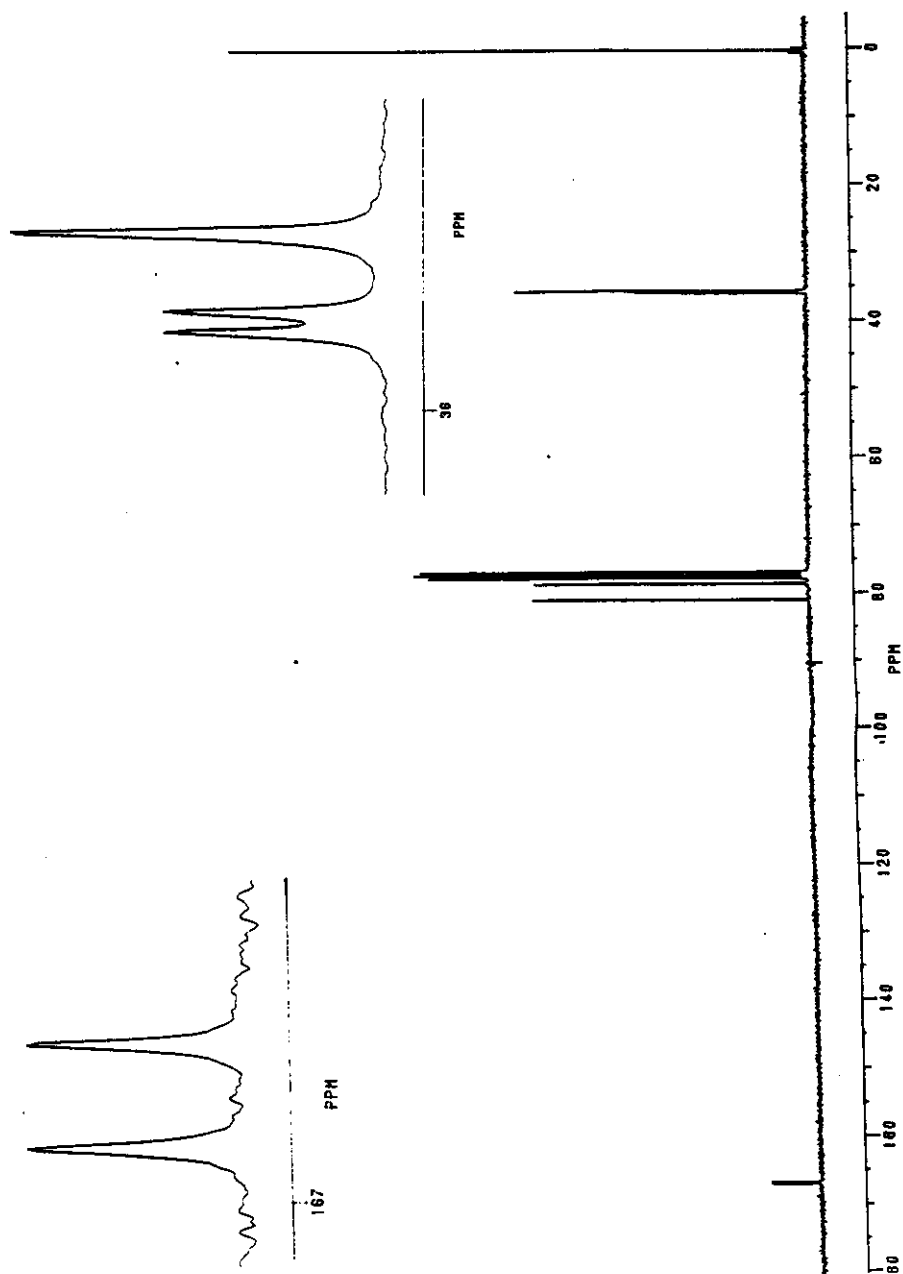
Anexo I.13 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para o 1,1-difluoroacetato de metila.



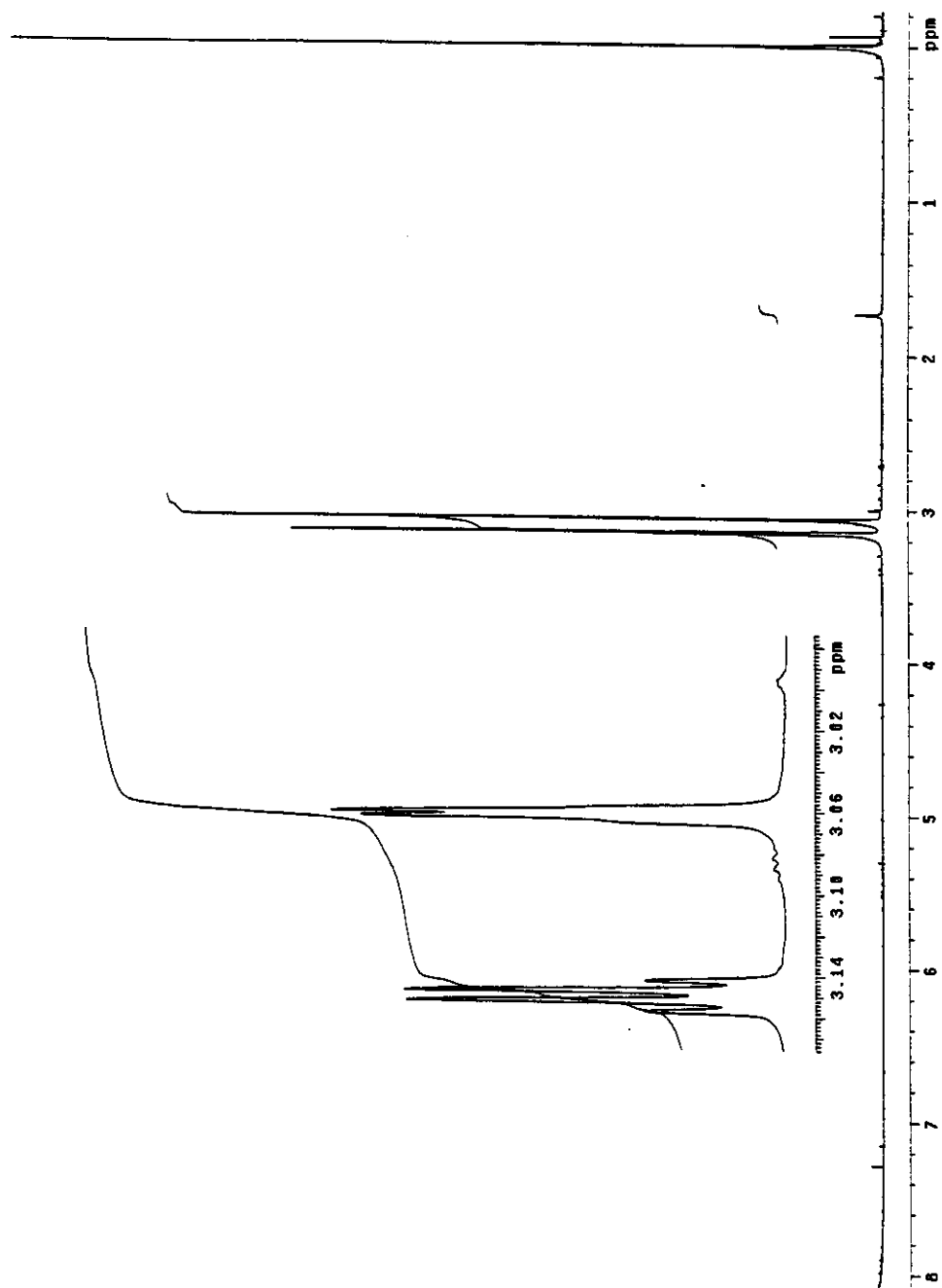
Anexo I.14 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para o 1,1-difluoracetato de metila.



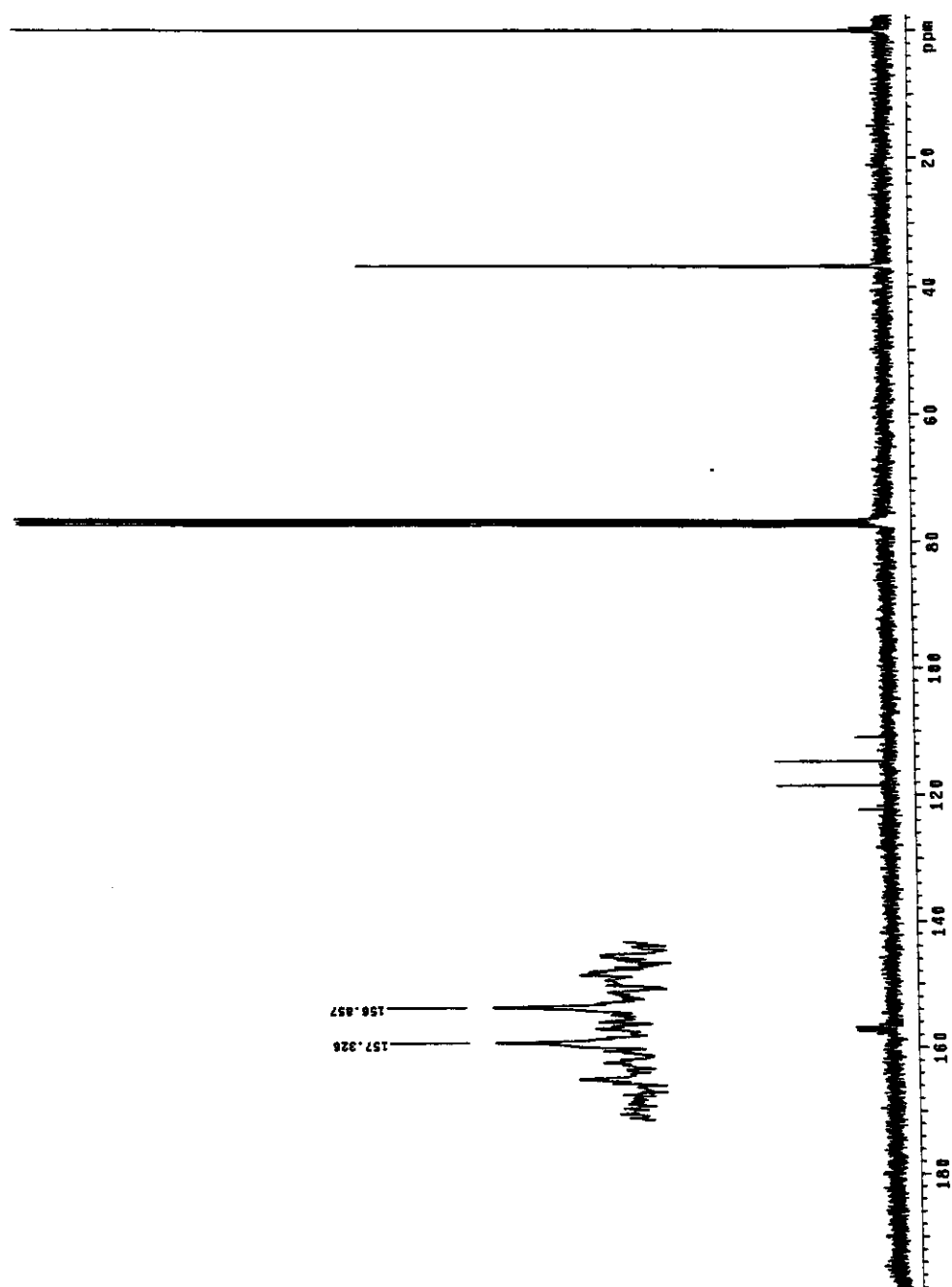
Anexo I.15 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 400 MHz para a *N,N*-dimetilfluoroacetamida.



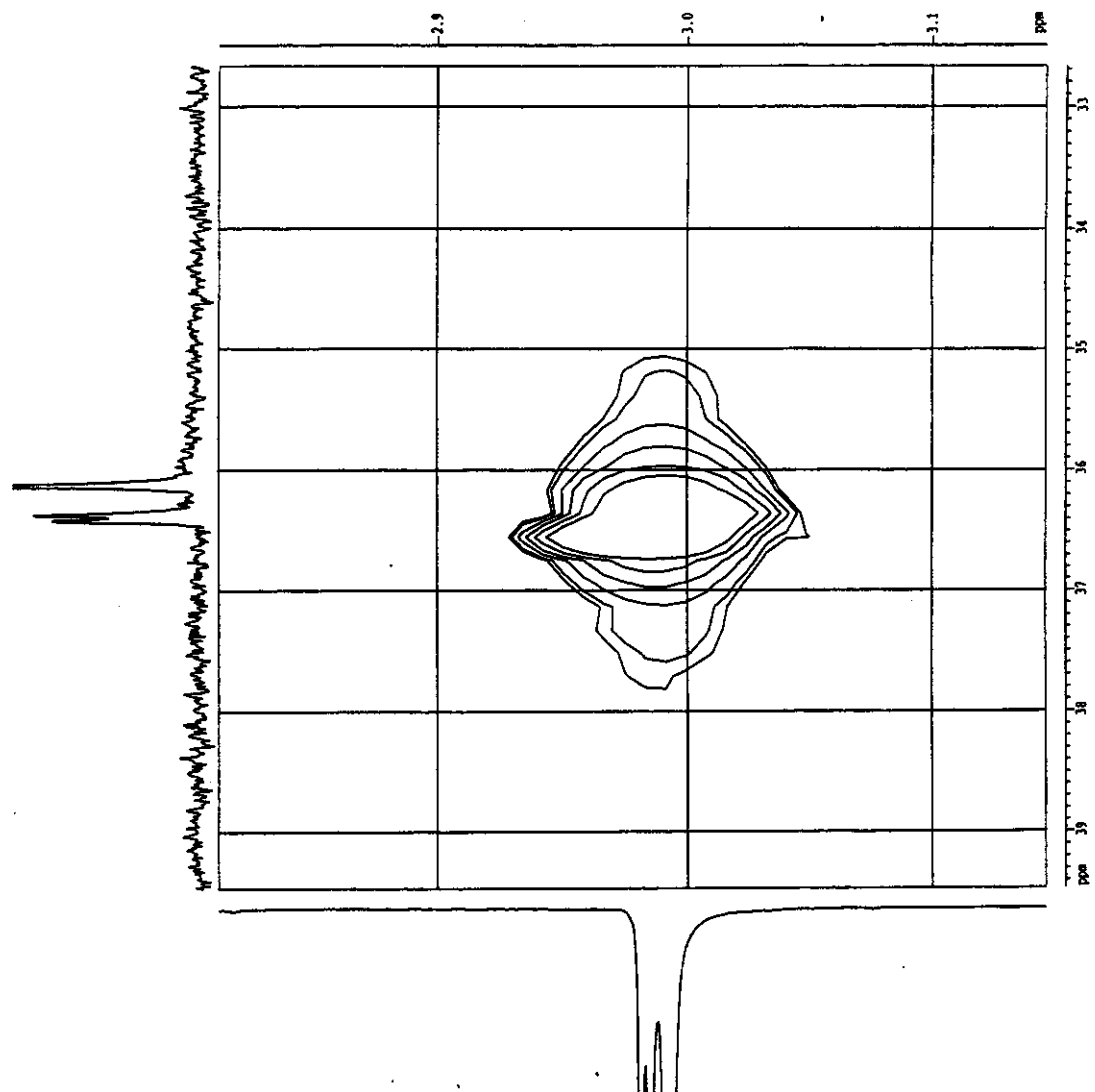
Anexo I.16 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 100 MHz para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.



Anexo I.17 - Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 300 MHz para a *N,N*-dimetil-1,1,1-trifluoroacetamida.



Anexo I.18 - Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 à 75 MHz para a *N,N*-dimetil-1,1,1-trifluoroacetamida.



Anexo I.19 - Espectro de Correlação Heteronuclear H-C (HETCOR) para a *N,N*-dimetilfluoracetamida.

ANEXO II

Fluoracetona *trans*

***** INPUT VIA Z MATRIX *****
 MOLECULAR WEIGHT 76.08

Z MATRIX

1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0
2	9	1	1.3926	0	0.0000	0	0.0000	0
3	55	1	1.5230	2	112.3946	0	0.0000	0
4	6	3	1.5087	1	119.5794	2	0.0000	0
5	60	3	1.2259	1	117.5878	2	180.0000	0
6	1	1	1.0904	3	108.7370	5	59.2175	0
7	1	1	1.0904	3	108.7370	5	-59.2175	0
8	1	4	1.0838	3	112.1669	5	180.0000	0
9	1	4	1.0888	3	108.5596	5	-58.3210	0
10	1	4	1.0888	3	108.5596	5	58.3210	0

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

No. of interactions 21
 STERIC ENERGY = 0.625
 POLAR ENERGY = -4.618
 TORSION ENERGY = 2.1400
 VAPOUR PHASE ENERGY = -1.853

DIPOLE MOMENT = 1.075

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 72.324 MOL RADIUS 3.0605 CENTRE OF MOLECULE 1.066 0.000 -0.288

REFRACTIVE INDEX 1.3572 K 0.5807 L 0.4383 H 8.1331

TEMP	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
DIELECTRIC	2.240	4.81	8.93	20.70	37.50	46.70
CH EN	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DIP EN	0.146	0.247	0.299	0.339	0.353	0.357
QUAD EN	1.157	1.886	2.240	2.500	2.593	2.616
DIPOLAR EN	0.007	0.064	0.143	0.350	0.628	0.775
EV-ES	1.309	2.197	2.682	3.188	3.574	3.747

TOTAL ENERGY	-3.162	-4.051	-4.535	-5.042	-5.427	-5.600
--------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Fluoracetona cis

***** CHARGES INPUT VIA Z MATRIX *****
 MOLECULAR WEIGHT 76.08

Z MATRIX

1	6	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0
2	9	1	1.3779	0	0.0000	0	0.0000	0
3	55	1	1.5173	2	111.0196	0	0.0000	0
4	6	3	1.5145	1	115.5125	2	180.0000	0
5	60	3	1.2217	1	121.9203	2	0.0000	0
6	1	1	1.0940	3	109.2691	5	-121.0243	0
7	1	1	1.0940	3	109.2691	5	121.0243	0
8	1	4	1.0886	3	112.7872	5	180.0000	0
9	1	4	1.0885	3	108.8903	5	-58.6382	0
10	1	4	1.0885	3	108.8903	5	58.6382	0

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

No. of interactions 21
 STERIC ENERGY = -0.340
 POLAR ENERGY = -0.530
 TORSION ENERGY = 4.2800
 VAPOUR PHASE ENERGY = 3.411

DIPOLE MOMENT = 4.368

SOLVATION ENERGIES

MOL VOL 72.324 MOL RADIUS 3.0605 CENTRE OF MOLECULE 1.081 0.000 -0.248

REFRACTIVE INDEX 1.3572 K 9.5926 L 0.4383 H 0.2027

TEMP	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
DIELECTRIC	2.240	4.810	8.93	20.70	37.50	46.70
CH EN	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DIP EN	2.410	4.084	4.945	5.597	5.835	5.895
QUAD EN	0.029	0.047	0.056	0.062	0.065	0.065
DIPOLAR EN	0.014	0.131	0.290	0.699	1.237	1.516
EV-ES	2.452	4.262	5.290	6.358	7.137	7.475

TOTAL ENERGY 0.958 -0.851 -1.879 -2.948 -3.726 -4.065

***** END OF JOB *****

SOLVENTS BESTFIT FOR VARIABLE EG (EA-EB)

	K	H	Z	VOLUME	L
Rotâmetro <i>cis</i> (A)	9.5926	0.2027	1.0	72.324	0.4383
Rotâmetro <i>trans</i> (B)	0.5807	8.1331	1.0		

SOLUTE CONC= 0.3 MLS IN 10MLS SOLVENT

JOBS 4.680 4.320 4.030 3.760 3.630 3.620 3.530 3.700 3.600 3.570 3.500 3.450
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00 -10.00 -20.00 -30.00

EG= 1.00 C = 1.80 JA = 3.582 JB = 6.920 ERROR=0.164
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
 DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
 JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
 JCALC 5.00 4.04 3.78 3.66 3.64 3.62 3.61 3.64 3.61 3.60 3.60 3.59
 ENERGY -0.18 -1.08 -1.61 -2.18 -2.30 -2.57 -2.74 -2.48 -2.67 -2.72 -2.76 -2.82

EG= 1.10 C = 1.80 JA = 3.579 JB = 6.584 ERROR=0.157
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
 DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
 JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
 JCALC 4.98 4.05 3.79 3.66 3.65 3.62 3.61 3.64 3.60 3.60 3.59 3.59
 ENERGY -0.08 -0.98 -1.51 -2.08 -2.20 -2.47 -2.64 -2.38 -2.57 -2.62 -2.66 -2.72

EG= 1.20 C = 1.80 JA = 3.575 JB = 6.299 ERROR=0.150
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
 DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
 JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
 JCALC 4.97 4.07 3.80 3.66 3.65 3.62 3.61 3.64 3.60 3.60 3.59 3.59
 ENERGY 0.02 -0.88 -1.41 -1.98 -2.10 -2.37 -2.54 -2.28 -2.47 -2.52 -2.56 -2.62

EG= 1.30 C = 1.80 JA = 3.570 JB = 6.058 ERROR=0.141
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
 DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
 JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
 JCALC 4.95 4.09 3.81 3.67 3.65 3.62 3.61 3.64 3.60 3.59 3.59 3.58
 ENERGY 0.12 -0.78 -1.31 -1.88 -2.00 -2.27 -2.44 -2.18 -2.37 -2.42 -2.46 -2.52

EG= 1.40 C = 1.80 JA = 3.564 JB = 5.852 ERROR=0.132
 TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
 DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
 JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
 JCALC 4.93 4.11 3.82 3.67 3.65 3.62 3.61 3.64 3.60 3.59 3.59 3.58
 ENERGY 0.22 -0.68 -1.21 -1.78 -1.90 -2.17 -2.34 -2.08 -2.27 -2.32 -2.36 -2.42

EG= 1.50 C = 1.80 JA = 3.558 JB = 5.676 ERROR=0.123
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.90 4.13 3.83 3.67 3.65 3.62 3.60 3.64 3.60 3.59 3.58 3.58
ENERGY 0.32 -0.58 -1.11 -1.68 -1.80 -2.07 -2.24 -1.98 -2.17 -2.22 -2.26 -2.32

EG= 1.60 C = 1.80 JA = 3.550 JB = 5.526 ERROR=0.112
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.88 4.16 3.85 3.67 3.65 3.62 3.60 3.64 3.59 3.58 3.58 3.57
ENERGY 0.42 -0.48 -1.01 -1.58 -1.70 -1.97 -2.14 -1.88 -2.07 -2.12 -2.16 -2.22

EG= 1.70 C = 1.80 JA = 3.542 JB = 5.397 ERROR=0.102
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.86 4.18 3.86 3.68 3.65 3.61 3.60 3.64 3.59 3.58 3.57 3.56
ENERGY 0.52 -0.38 -0.91 -1.48 -1.60 -1.87 -2.04 -1.78 -1.97 -2.02 -2.06 -2.12

EG= 1.80 C = 1.80 JA = 3.532 JB = 5.285 ERROR=0.091
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.84 4.20 3.88 3.68 3.65 3.61 3.59 3.64 3.59 3.57 3.57 3.56
ENERGY 0.62 -0.28 -0.81 -1.38 -1.50 -1.77 -1.94 -1.68 -1.87 -1.92 -1.96 -2.02

EG= 1.90 C = 1.80 JA = 3.520 JB = 5.188 ERROR=0.080
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.81 4.23 3.90 3.69 3.66 3.61 3.59 3.64 3.58 3.57 3.56 3.55
ENERGY 0.72 -0.18 -0.71 -1.28 -1.40 -1.67 -1.84 -1.58 -1.77 -1.82 -1.86 -1.92

EG= 2.00 C = 1.80 JA = 3.507 JB = 5.102 ERROR=0.069
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.79 4.25 3.92 3.69 3.66 3.61 3.58 3.64 3.58 3.56 3.55 3.54
ENERGY 0.82 -0.08 -0.61 -1.18 -1.30 -1.57 -1.74 -1.48 -1.67 -1.72 -1.76 -1.82

EG= 2.10 C = 1.80 JA = 3.492 JB = 5.027 ERROR=0.059
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.77 4.28 3.94 3.70 3.66 3.61 3.58 3.64 3.57 3.56 3.55 3.53
ENERGY 0.92 0.02 -0.51 -1.08 -1.20 -1.47 -1.64 -1.38 -1.57 -1.62 -1.66 -1.72

EG= 2.20 C = 1.80 JA = 3.475 JB = 4.960 ERROR=0.049
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.74 4.30 3.96 3.71 3.67 3.60 3.57 3.64 3.57 3.55 3.54 3.53
ENERGY 1.02 0.12 -0.41 -0.98 -1.10 -1.37 -1.54 -1.28 -1.47 -1.52 -1.56 -1.62

EG= 2.30 C = 1.80 JA = 3.456 JB = 4.901 ERROR=0.042
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.72 4.32 3.99 3.72 3.68 3.60 3.57 3.64 3.56 3.55 3.53 3.52
ENERGY 1.12 0.22 -0.31 -0.88 -1.00 -1.27 -1.44 -1.18 -1.37 -1.42 -1.46 -1.52

EG= 2.40 C = 1.80 JA = 3.435 JB = 4.847 ERROR=0.037
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.69 4.33 4.01 3.73 3.68 3.60 3.56 3.65 3.56 3.54 3.52 3.51
ENERGY 1.22 0.32 -0.21 -0.78 -0.90 -1.17 -1.34 -1.08 -1.27 -1.32 -1.36 -1.42

EG= 2.50 C = 1.80 JA = 3.410 JB = 4.799 ERROR=0.036
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.67 4.35 4.04 3.74 3.69 3.60 3.56 3.65 3.56 3.53 3.51 3.50
ENERGY 1.32 0.42 -0.11 -0.68 -0.80 -1.07 -1.24 -0.98 -1.17 -1.22 -1.26 -1.32

EG= 2.60 C = 1.80 JA = 3.382 JB = 4.755 ERROR=0.040
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.65 4.36 4.06 3.75 3.70 3.60 3.55 3.65 3.55 3.53 3.51 3.48
ENERGY 1.42 0.52 -0.01 -0.58 -0.70 -0.97 -1.14 -0.88 -1.07 -1.12 -1.16 -1.22

EG= 2.70 C = 1.80 JA = 3.350 JB = 4.716 ERROR=0.046
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.62 4.37 4.08 3.77 3.71 3.60 3.55 3.65 3.55 3.52 3.50 3.47
ENERGY 1.52 0.62 0.09 -0.48 -0.60 -0.87 -1.04 -0.78 -0.97 -1.02 -1.06 -1.12

EG= 2.80 C = 1.80 JA = 3.314 JB = 4.680 ERROR=0.054
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.60 4.37 4.11 3.78 3.72 3.60 3.54 3.65 3.54 3.51 3.49 3.46
ENERGY 1.62 0.72 0.19 -0.38 -0.50 -0.77 -0.94 -0.68 -0.87 -0.92 -0.96 -1.02

EG= 2.90 C = 1.80 JA = 3.271 JB = 4.648 ERROR=0.063
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.58 4.38 4.13 3.80 3.73 3.60 3.54 3.66 3.54 3.51 3.48 3.45
ENERGY 1.72 0.82 0.29 -0.28 -0.40 -0.67 -0.84 -0.58 -0.77 -0.82 -0.86 -0.92

EG= 3.00 C = 1.80 JA = 3.221 JB = 4.620 ERROR=0.073
TEMP 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 20.00 40.00 0.00-10.00-20.00-30.00
DIEL 2.29 4.86 8.97 20.71 25.30 37.46 46.62 34.57 40.65 42.54 43.73 45.43
JOBS 4.68 4.32 4.03 3.76 3.63 3.62 3.53 3.70 3.60 3.57 3.50 3.45
JCALC 4.56 4.38 4.14 3.82 3.74 3.60 3.53 3.66 3.54 3.50 3.47 3.44
ENERGY 1.82 0.92 0.39 -0.18 -0.30 -0.57 -0.74 -0.48 -0.67 -0.72 -0.76 -0.82

END OF JOB