

## Estudo teórico comparativo da *N*-metóxi-*N*-metil- $\alpha$ -fluoracetamida.

Roberto da S. Gomes (PG)<sup>1\*</sup>, Paulo R. Olivato (PQ)<sup>1</sup>, Maurizio Dal Colle (PQ)<sup>2</sup>, Alessandro Rodrigues (PQ)<sup>1</sup>, Nelson L. C. Domingues (PQ)<sup>3</sup>, Adriana Karla C. A. Reis (PQ)<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, e-mail: [prolivat@iq.usp.br](mailto:prolivat@iq.usp.br) ou [rgomes@iq.usp.br](mailto:rgomes@iq.usp.br)

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

<sup>3</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil.

### Introdução

O estudo conformacional e das interações eletrônicas de compostos carbonílicos  $\alpha$ -heterossubstituídos através da espectroscopia no IV apoiado por cálculos teóricos tem sido alvo de estudo do nosso grupo de pesquisa<sup>1</sup>. O presente trabalho relata a análise conformacional da *N*-metóxi-*N*-metil- $\alpha$ -fluoracetamida em vários métodos teóricos em comparação com os dados experimentais obtidos pela análise da banda de  $\nu_{CO}$  no IV.

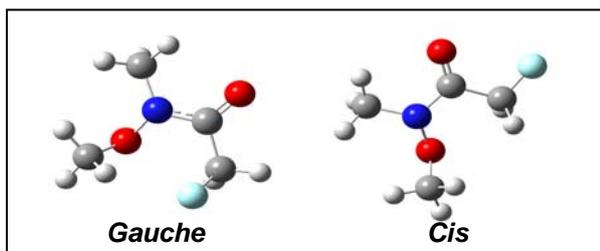


Figura 1. Conformações estáveis da *N*-metóxi-*N*-metil- $\alpha$ -fluoracetamida obtidas por cálculos teóricos.

### Resultados e Discussão

Na análise das bandas de estiramento da carbonila ( $\nu_{CO}$ ) no infravermelho, deconvoluídas computacionalmente, em solventes de polaridade crescente (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN) para o composto *N*-metóxi-*N*-metil- $\alpha$ -fluoracetamida constatou-se, em *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, a existência de um duplete sendo o componente de maior frequência o mais intenso (ca. 69%) e o componente de menor frequência o menos intenso (ca. 31%).

Para apoiar esse resultado experimental foram efetuados cálculos teóricos pelos métodos *ab initio* HF e teoria do funcional de densidade, DFT (B3LYP), usando diferentes conjuntos de bases 6-31G\*\* e 6-311++g(3df,3pd) para molécula isoladas conforme resultados abaixo.

Os cálculos a nível HF/6-31G\*\*, apresentaram a existência de duas conformações estáveis sendo uma *cis* (diedro F-C-C=O  $\approx 15^\circ$ ) e outra *gauche* (diedro F-C-C=O  $\approx 90^\circ$ ) com populações relativas de 26,7% e 73,3%, respectivamente. Esse resultado está totalmente de acordo com o dado experimental obtido no IV em solvente apolar (*n*-hexano).

Utilizando a mesma base com o método DFT(B3LYP) que leva em consideração a

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

correlação eletrônica, o resultado obtido divergiu do cálculo efetuado pelo método HF. Obteve-se uma única conformação estável do tipo *gauche*, não observando-se portanto a conformação *cis*.

Com o intuito de aumentar a influência da correlação eletrônica efetuou-se a otimização do cálculo a nível DFT[B3LYP/6-311++G(3df,3pd)].

Novamente obtivemos duas conformações: uma *cis* e uma *gauche* sendo as populações relativas 43,9% e 56,1%, respectivamente.

Porém as proporções das populações relativas diferem das obtidas experimentalmente em solução (*n*-hexano). Pelo fato dos cálculos teóricos realizados levarem em conta moléculas isoladas e os resultados de IV serem obtidos em fase condensada (solução) incluiu-se o efeito do solvente ao cálculo pelo método SCI-PCM em nível DFT[B3LYP/6-311++G(3df,3pd)]. As populações relativas das conformações coincidiram com as intensidades relativas das bandas de IV deconvoluídas em solventes de diferentes polaridades.

Assim houve uma plena concordância entre os dados experimentais e os valores calculados.

### Conclusões

Levando-se em conta somente o estado gasoso o método *ab initio* HF/6-31G\*\* apresentou resultado mais próximo do experimental, em termos de população relativa.

Porém cálculos que levaram em conta a correlação eletrônica não apresentaram resultado satisfatório, mas quando foi incluído o efeito de solvente em uma base estendida obteve-se concordância entre os resultados calculados e os dados experimentais obtidos.

### Agradecimentos

CNPq e Fapesp

<sup>1</sup> P.R. Olivato, R.Rittner, Rev.Heteroatom.Chem.,15, 115-159,1996.