

## ESPECTRO INFRAVERMELHO E ANÁLISE CONFORMACIONAL DO COMPOSTO 3-FENIL-2-OXO-1,2,3-OXATHIAZOLIDINA

Hélio F. Dos Santos

Departamento de Química - ICE - UFJF - 36036-330 - Juiz de Fora - MG

Wagner B. De Almeida\*, Amélia M. G. Do Val e Afonso C. Guimarães

Departamento de Química - ICEx - UFMG - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 25/3/98; aceito em 5/10/98

**“A SEMIEMPIRICAL INFRA-RED SPECTRUM OF THE 3-PHENYL - 1,2,3 - OXATHIAZOLIDINE 2-OXIDE”.** The infrared (IR) spectra of the four distinct conformers located on the multidimensional potential energy surface (PES) for the 3-phenyl-1,2,3-oxathiazolidine 2-oxide compound have been calculated using the semiempirical quantum-mechanical method PM3. The band spectra are reported and compared directly with the experimental spectrum. The IR intensities are shown to be much more sensitive to conformational changes than the vibrational frequencies and so, the theoretical analysis of the IR spectrum can be used as a tool for helping in the elucidation of the structure of heterocyclic compounds.

**Keywords:** infrared; oxathiazolidine; semiempirical.

## INTRODUÇÃO

A espectroscopia molecular é de fundamental importância para a química devido a suas aplicações em estudos de determinação estrutural. Dentro do amplo conjunto de técnicas disponíveis, as espectroscopias de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) são as mais usuais. A atribuição apropriada dos espectros de IV e RMN pode fornecer informações relacionadas a geometria molecular, energia relativa e população das distintas conformações presentes no equilíbrio<sup>1</sup>. Entretanto, barreiras de energia para as interconversões conformacionais são mais difíceis de serem obtidas através de técnicas experimentais<sup>1-3</sup>. Neste contexto, metodologias teóricas têm contribuído de forma significativa para os estudos de análise conformacional. Trabalhos teóricos recentes relacionados ao equilíbrio conformacional em herbicidas<sup>4,5</sup>, compostos biologicamente ativos<sup>6-8</sup> e espécies heterocíclicas<sup>9,10</sup> são exemplos da aplicabilidade das técnicas de orbitais moleculares.

Recentemente, um trabalho de revisão sobre a aplicação da espectroscopia vibracional ao estudo conformacional foi desenvolvido por P. Klaeboe<sup>11</sup>. Neste estudo, o autor apresentou vários métodos experimentais e teóricos que podem ser utilizados para correlacionar o espectro vibracional com informações relativas ao equilíbrio conformacional. Como relatado por Klaeboe<sup>11</sup>, a principal dificuldade neste tipo de tratamento, é associar as bandas de absorção no espectro IV com uma conformação específica. Neste contexto, métodos teóricos podem fornecer informações úteis ao experimentalista, uma vez que, geralmente, os cálculos são realizados considerando uma única forma isolada.

A análise conformacional de compostos pertencentes a família das oxatiazolidinas vêm sendo desenvolvida desde 1975 com os trabalhos pioneiros de F. Yamada e colaboradores<sup>12,13</sup>. Nestes estudos, técnicas espectroscópicas, em particular RMN <sup>1</sup>H em baixas temperaturas, foram utilizadas com o objetivo de determinar a disposição espacial dos átomos constituintes do anel heterocíclico. Os resultados obtidos levaram a conclusão de que o anel oxatiazolidina apresenta uma conformação do tipo envelope-torcido em solução, sendo os ângulos de torção dependentes da posição e natureza do substituinte ligado ao

átomo de nitrogênio (ver Fig. 1). Os dados experimentais obtidos por Yamada e colaboradores, permitiram a determinação dos ângulos torcionais definidos pelos hidrogênios vicinais ligados aos átomos de carbono C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> (Fig. 1), entretanto, a posição relativa do substituinte em N<sub>3</sub> não pôde ser estabelecida. Resultados e conclusões similares foram relatados por Do Val e colaboradores<sup>14</sup>. Considerando a natureza complexa dos processos de interconversão conformacional dos compostos heterocíclicos em questão, metodologias teóricas têm sido aplicadas na determinação da estrutura e propriedades moleculares<sup>9,10</sup>, visando obter evidências quantitativas que possam ser correlacionada com as informações experimentais disponíveis.

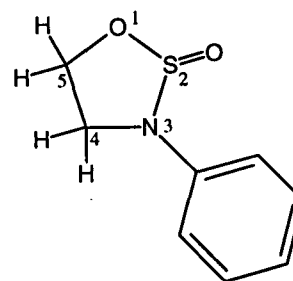


Figura 1. 3-fenil-2-oxo-1,2,3-oxatiazolidina (I).

O presente trabalho tem como objetivo principal, analisar o espectro IV do composto 3-fenil-2-oxo-1,2,3-oxatiazolidina (I, Fig. 1), o qual representa o derivado mais simples da série de oxatiazolidinas sintetizadas e caracterizadas recentemente através de técnicas espectroscópicas<sup>14</sup>. Os espectros vibracionais teórico e experimental foram determinados e comparados entre si, visando obter informações relacionadas a estrutura tridimensional da espécie I, presente no estado sólido.

## METODOLOGIA DE CÁLCULO

Uma sistemática análise conformacional da superfície de energia potencial (SEP) para o composto I (Fig. 1) foi desenvolvida<sup>9</sup> utilizando o método semi-empírico PM3<sup>15</sup>. Os resultados obtidos<sup>9</sup>, revelaram a presença de quatro conformações

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM); e-mail: wagner@netuno.qui.ufmg.

distintas, sendo duas delas consideradas como as possíveis estruturas a serem observadas experimentalmente. Visando a obtenção de maiores informações relacionadas ao equilíbrio conformacional, no presente estudo, os espectros de IV das possíveis conformações da molécula I<sup>9</sup> foram obtidos utilizando a aproximação *quantum* mecânica semi-empírica PM3<sup>15</sup>. As estruturas otimizadas, relatadas por Do Val e colaboradores<sup>9</sup>, foram utilizadas na análise vibracional. Todas as frequências e intensidades vibracionais, determinadas teoricamente, foram ajustadas em uma função do tipo Lorentziana (eq. 1) visando representar os espectros IV de uma forma mais realística.

$$A(\nu) = \left[ \ln(I_0 / I) \right] = n l \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ A_i \frac{2\omega_i}{\pi} \frac{1}{4(\nu - \nu_i)^2 + \omega_i^2} \right] \quad (1)$$

onde

A(n) corresponde a absorvância na frequência n e I<sub>0</sub> e I as intensidades da luz incidente e transmitida respectivamente. A direita da equação (1), n representa a concentração da amostra (mol/cm<sup>3</sup>), l o caminho ótico (cm), A<sub>i</sub> a intensidade de absorção (cm/mol), ν<sub>i</sub> a frequência correspondente (cm<sup>-1</sup>) e ω<sub>i</sub> a largura da banda a meia altura centrada em ν<sub>i</sub> (cm<sup>-1</sup>). Em uma primeira aproximação, os valores de ω<sub>i</sub> foram considerados constantes em toda a região do espectro analisada (=15 cm<sup>-1</sup>). O valor de nl utilizado na simulação foi de 7,5x10<sup>-6</sup> mol/cm<sup>2</sup>, determinado considerando uma solução de 1mg de amostra em 200mg de KBr (ver ref. 14).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equilíbrio conformacional para uma série de compostos heterocíclicos derivados da 2-oxo-1,2,3-oxatiazolidina foi recentemente examinado<sup>9,10</sup>. Os resultados relatados na referência<sup>9</sup> mostraram que a SEP para a molécula I (Fig. 1) apresentou quatro estruturas distintas em mínimos de energia (denominadas I-A, I-B, I-C e I-D). O processo de interconversão conformacional através da rotação do grupo fenila foi também investigado na referência<sup>9</sup>. Os resultados revelaram que somente duas conformações (I-A e I-B, Fig. 2) devem ser consideradas como candidatas a serem observadas experimentalmente, sendo a forma I-A 1,6 kcal/mol mais estável que I-B. Recentemente<sup>10</sup>, o equilíbrio entre I-A e I-B foi analisado considerando a possibilidade de inversão piramidal dos átomos de S e N (ver Figs. 1 e 2). Os valores das barreiras de energia calculados foram 19,5 kcal/mol (inversão do S) e 2,9 kcal/mol (inversão do N). Este resultado mostra que a inversão piramidal *via* átomo de S não deve ocorrer a temperatura ambiente, eliminando, portanto, a possibilidade de interconversão através deste mecanismo. O valor da barreira de inversão do N, obtida pelo método PM3, sugere que este processo deve ser favorável em temperaturas relativamente baixas. Uma informação experimental que pode ser utilizada como evidência do processo de interconversão, é que técnicas de RMN (a temperatura ambiente) não foram úteis na determinação da posição relativa do grupo fenila<sup>14</sup>.

Em uma tentativa de decidir qual conformação deve ser observada experimentalmente, a análise vibracional das espécies I-A a I-D foi desenvolvida utilizando o método PM3, sendo os resultados obtidos comparados com as informações experimentais disponíveis. As frequências e intensidades de vibração calculadas para as diferentes conformações do composto I são relatadas na Tabela 1. Analisando os valores obtidos, pode ser observado que as principais diferenças são relacionadas às intensidades vibracionais, sendo as frequências de transição pouco sensíveis às mudanças conformacionais. A comparação com os dados experimentais mostra que,

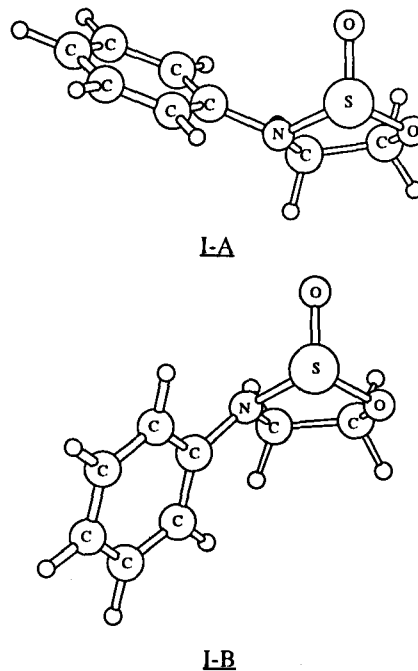


Figura 2. Representações espaciais das conformações I-A e I-B obtidas pelo método PM3.

Tabela 1. Principais frequências vibracionais calculadas (ν<sup>calc</sup> em cm<sup>-1</sup>) para as diferentes conformações do composto I (I-A a I-D) e observadas experimentalmente (ν<sup>expt</sup> em cm<sup>-1</sup>). Os valores de intensidade (A<sub>n</sub> em Km/mol) são apresentados entre colchetes.

ν <sup>calc</sup> (A <sub>v</sub> )				
I-A	I-B	I-C	I-D	ν <sup>expt</sup>
1787[20]	1788[45]	1786[3]	1786[9]	1600
1587[72]	1590[120]	1585[35]	1584[52]	1500
1376[26]	1386[35]	1379[5]	1379[6]	1300
1301[21]	1301[16]	1307[13]	1303[9]	1230
1146[23]	1148[28]	1150[22]	1148[20]	-
866[58]	855[56]	867[53]	853[53]	900
817[16]	814[8]	818[18]	817[14]	-
783[101]	779[64]	785[72]	784[36]	730
765[30]	766[146]	764[40]	766[133]	1170
745[19]	752[12]	744[25]	755[29]	-
648[22]	641[15]	644[22]	645[19]	-
547[7]	558[19]	549[12]	563[18]	-
525[54]	-	540[51]	521[22]	-

de uma forma geral, as frequências calculadas são superestimadas em relação aos valores observados (ver Fig. 3). Este resultado é consequência da negligência dos efeitos de correlação eletrônica e principalmente devido a utilização da aproximação harmônica na análise vibracional teórica. Visando obter resultados em melhor acordo com o experimento, procedimentos corretivos devem ser aplicados aos valores teóricos. A utilização de escalonamentos empíricos foi efetivada por P. Pulay<sup>16</sup> em 1983, partindo-se da observação de que as discrepâncias entre as constantes de força obtidas teoricamente e derivadas de medidas experimentais de frequências vibracionais, apresentavam um comportamento sistemático. Basicamente, o que é feito neste tipo de tratamento é ajustar parâmetros (fatores de escalonamento) multiplicativos das constantes de força visando reproduzir frequências vibracionais experimentais<sup>17-19</sup>. De uma forma geral, os escalonamentos são lineares e diferenciados em função da natureza e dos

átomos envolvidos no modo normal de vibração<sup>17,18</sup>. A utilização de um fator constante para todas as vibrações facilita o processo de escalonamento, uma vez que pode ser obtido diretamente da comparação entre as frequências vibracionais calculadas e observadas<sup>18,20</sup>. Entretanto, tem sido relatado na literatura<sup>17-19,21,22</sup>, que em muitas situações esta aproximação simplista não é válida, principalmente em resultados obtidos através de aproximações semi-empíricas<sup>21-23</sup>. Do ponto de vista fundamental, o escalonamento diferenciado diretamente das frequências vibracionais não é correto, uma vez que estes valores devem ser incluídos na matriz Hessiana antes do processo de diagonalização e obtenção das frequências de vibração<sup>24</sup>. Entretanto, em análises comparativas entre formas isoméricas, nas quais os objetivos se limitam na determinação relativa das posições e intensidades das bandas de vibração, a utilização de fatores de escalonamento distintos para certos modos normais pode ser justificável em termos de suas aplicações diretamente sobre as frequências de vibração. Palafox e colaboradores<sup>21,22</sup>, tem utilizado este tipo de procedimento na determinação e análise de espectros vibracionais de moléculas do tipo benzeno-substituído.

Analisando a Figura 3 e os resultados apresentados na tabela 1, pode ser visto que as frequências de transição próximas de 860 e 765 cm<sup>-1</sup> apresentam um comportamento diferenciado, sendo os valores calculados inferiores aqueles observados experimentalmente. Estas transições foram atribuídas aos modos de estiramento dos grupos S-O e S=O, respectivamente. Uma possível justificativa para as discrepâncias observadas nestas vibrações pode estar relacionada a parametrização do átomo de S dentro da aproximação PM3. Coolidge e colaboradores<sup>23</sup> mostraram que o método PM3 não fornece bons resultados para as frequências de estiramento S-H, o que é mais uma evidência de que os parâmetros relacionados ao átomo de S podem estar influenciando os resultados obtidos. Resultados similares foram obtidos por Seeger e colaboradores<sup>17</sup> para a molécula de H<sub>2</sub>S.

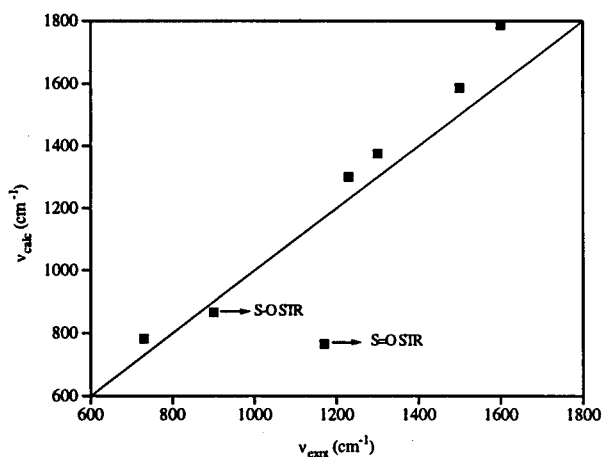


Figura 3. Comparação entre as frequências calculadas pelo método PM3 e observadas experimentalmente (Tabela 1). Apenas os valores obtidos para a conformação I-A são apresentados.

A discussão apresentada no parágrafo anterior sugere que as vibrações de estiramento S-O e S=O devem ser escalonadas com fatores próprios. Entretanto, considerando que os objetivos do presente trabalho não envolve a sistematização de um procedimento de escalonamento e visando manter a integridade dos fundamentos teóricos e a validade científica do modelo, um único fator corretivo foi obtido e aplicado em todas as frequências vibracionais. O fator de escalonamento  $\lambda$  (eq. 2) foi derivado considerando a minimização do resíduo  $\Delta$  (eq. 3).

$$v^{exp} = \lambda v^{calc} \quad (2)$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^n (\lambda v_i^{calc} - v_i^{exp})^2 \quad (3)$$

onde n corresponde ao número de frequências utilizadas no ajuste. Aplicando a condição de mínimo para o resíduo  $\Delta$ , o fator  $\lambda$  pode ser calculado utilizando a equação (4).

$$\frac{d\Delta}{d\lambda} = 0 \therefore \lambda = \frac{\sum_{i=1}^n (v_i^{calc} - v_i^{exp})}{\sum_{i=1}^n (v_i^{calc})^2} \quad (4)$$

Como mencionado anteriormente (Tabela 1), as frequências calculadas apresentaram valores próximos para todas as conformações em estudo, portanto, o fator de escalonamento foi obtido considerando apenas a estrutura I-A. O valor de  $\lambda$  obtido utilizando as sete frequências vibracionais disponíveis (Tabela 1) foi igual a 0,97, sendo o desvio absoluto médio ( $\sigma$ ), calculado com os valores das frequências escalonadas, igual a 108 cm<sup>-1</sup>. A eliminação da vibração de estiramento S=O do banco de dados, forneceu um valor para  $\lambda$  igual a 0,94 com  $s=92$  cm<sup>-1</sup> (todas as frequências) e  $s=32$  cm<sup>-1</sup> (não incluindo a frequência de estiramento S=O). Portanto, considerando os valores de  $s$ , o fator de escalonamento utilizado no presente trabalho foi 0,94 (eqs. 2-4).

As Figuras 4 e 5 apresentam os espectros IV para as estruturas I-A e I-B (fig. 4) e I-C e I-D (Fig. 5). Os espectros de banda foram obtidos através do ajuste dos 3N-6 (N refere-se ao número de átomos) valores de frequências e intensidades de vibração a uma função do tipo Lorentziana (eq. 1). O espectro experimental, obtido na referência<sup>14</sup>, é apresentado na Figura 6. Analisando as figuras 5 e 6, pode ser observado diferenças significativas entre os espectros teórico e experimental. Os espectros das conformações I-C e I-D (Fig. 5) apresentaram uma banda de absorção fraca próxima a 1680 cm<sup>-1</sup>, relativa a vibração de estiramento C=C do anel aromático. Experimentalmente, uma forte absorção foi observada nesta região, centrada em 1600 cm<sup>-1</sup> (ver Fig. 6). Outra importante diferença entre teoria e experimento, pode ser observada próximo a 1300 cm<sup>-1</sup>, região na qual os espectros das conformações I-C e I-D mostram duas bandas fracas (Fig. 5), enquanto o espectro experimental apresentou uma banda de absorção intensa atribuída ao modo normal de estiramento simétrico da ligação N-C(Ph). Desta primeira análise, a possibilidade de existência das formas I-C e I-D no estado sólido pode ser eliminada, em acordo com os estudos preliminares<sup>9,10</sup>. Este resultado é importante, porque mostra que a análise do espectro IV pode ser suficiente para decidir sobre as possíveis conformações observadas experimentalmente, eliminado assim, a necessidade do cálculo ponto a ponto da SEP, o que geralmente constitui uma tarefa que demanda um tempo de computador significativo.

De acordo com a discussão anterior, o problema conformacional relacionado a molécula I (Fig. 1) pode ser resumido no estudo das estruturas I-A e I-B (Fig. 2). A Tabela 2 apresenta as frequências vibracionais determinadas pelo método PM3 e obtidas experimentalmente, juntamente com as atribuições das principais bandas de absorção apresentadas nos espectros das Figuras 4 e 6. Os valores teóricos foram escalonados com o fator  $\lambda = 0,94$ .

Analisando a Tabela 2, pode ser observado um acordo satisfatório entre teoria e experimento, sendo a principal discrepância relacionada a vibração de estiramento S=O, justificada em função da parametrização do átomo de enxofre<sup>17,23</sup>. Uma comparação direta da forma e intensidade das bandas de absorção dos espectros teórico (Fig. 4) e experimental (Fig. 6), fornece uma evidência da boa descrição do espectro vibracional pelo método PM3. Resultados similares foram obtidos recentemente pelo nosso grupo<sup>25</sup> para a aproximação semi-empírica AM1<sup>26</sup>, mostrando que a boa descrição de espectros IV parece ser uma característica geral das metodologias semi-empíricas<sup>21,22</sup>. Analisando a Figura 4, pode

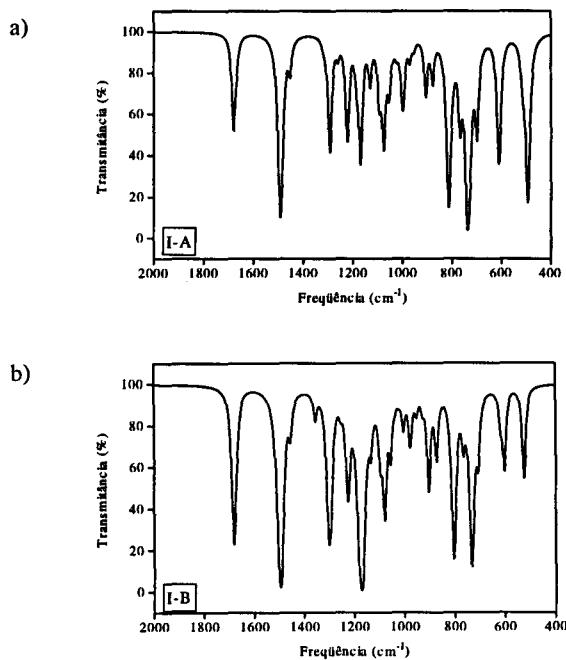


Figura 4. Espectros de infravermelho calculados pelo método PM3 (400-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) para as conformações I-A (4a) e I-B (4b) do composto I.

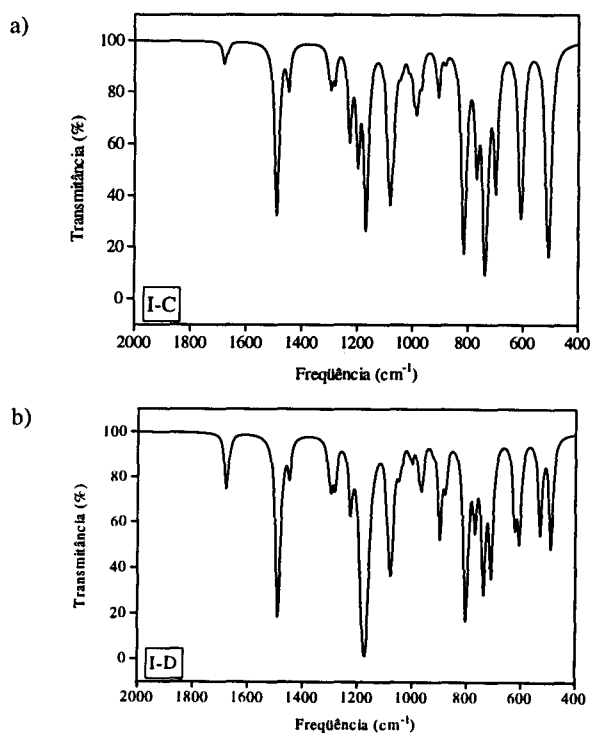


Figura 5. Espectros de infravermelho calculados pelo método PM3 (400-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) para as conformações I-C (5a) e I-D (5b) do composto I.

ser observado que os espectros de ambas as conformações são muito similares. As principais diferenças são relacionadas as intensidades de algumas bandas de absorção. A absorção próxima a  $1680\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C aromático) apresentou uma intensidade maior para a forma I-B. Comparando as Figuras 4 e 6, pode ser visto que a intensidade relativa das bandas centradas próximas a  $1680$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  apresenta um melhor acordo entre o experimento e o espectro IV obtido para a forma I-B. Próximo a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , a absorção característica do modo de estiramento N-C(Ph)

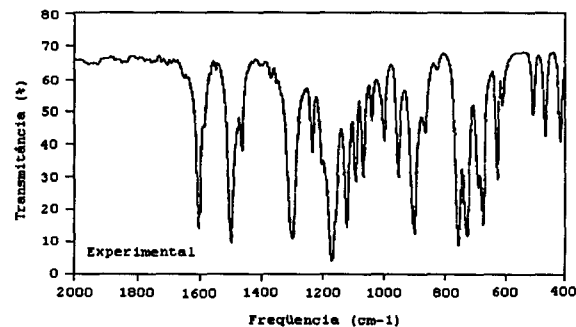


Figura 6. Espectro IV experimental obtido para o composto I no estado sólido.

Tabela 2. Frequências vibracionais escalonadas ( $\nu^{\text{calc}}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) obtidas para as conformações I-A e I-B. Os respectivos valores experimentais ( $\nu^{\text{expt}}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições das principais bandas de absorção são também apresentados.

$\nu^{\text{calc}}$ a		$\nu^{\text{expt}}$	Atribuições <sup>c</sup>
I-A	I-B		
1680	1681	1600	C-C (Ph) STR
1492	1495	1500	C-C (Ph) STR
1293	1303	1300	N-C(Ph) STR
1223	1223	1230	C-O STR
1077	1079	-	C-N-S DEF/STR
814	804	900	S-O STR
768	765	-	C-H ( $\text{CH}_2$ ) DEF
736	732	730	C-H (Ph) DEF
719 <sup>b</sup>	720 <sup>b</sup>	1170	S=O STR
700	707	-	C-C (Ph) DEF
609	603	-	C-C (Ph) DEF
514	525	-	C-N-S DEF
494	-	-	N-C(Ph) DEF

<sup>a</sup>Frequências escalonadas com o fator  $\lambda=0,94$  (eq. 2).

<sup>b</sup>Para efeito de visualização e comparação direta com o experimento, os espectros apresentados nas figuras 4 e 5 foram obtidos considerando o valor da frequência de estiramento S=O igual a  $1170\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>c</sup>As seguintes abreviações foram utilizadas: Fenil (Ph), Estiramento (STR) e Deformação (DEF).

apresentou uma intensidade moderada no espectro correspondente a conformação I-A e forte para a forma I-B. Experimentalmente uma absorção intensa foi observada em  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Um resultado importante que pode ser observado na Figura 4 é que a absorção correspondente ao estiramento S=O (em  $1170\text{ cm}^{-1}$ ) mostra uma banda de absorção de baixa intensidade para a estrutura I-A e uma absorção forte referente a conformação I-B (Tabela 1). Experimentalmente, esta mesma banda apresenta uma intensidade significativa, em acordo com o espectro teórico obtido para a estrutura I-B. A região de  $1100\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  do espectro apresentou pequenas diferenças entre as conformações I-A e I-B. Experimentalmente esta região é complexa e não permite uma atribuição precisa das bandas de absorção. Finalmente, pode ser observado na Figura 4 que o espectro IV da conformação I-A apresenta duas bandas de absorção com intensidades consideráveis centradas em  $609$  e  $494\text{ cm}^{-1}$  enquanto o espectro para a forma I-B apresentou duas bandas fracas centradas em  $603$  e  $525\text{ cm}^{-1}$ . Experimentalmente, três bandas de absorção fracas foram observadas nesta região do espectro (Fig. 6) e portanto, fornece outra evidência de que a forma I-B deve estar presente no estado sólido.

A análise conformacional desenvolvida por Do Val e colaboradores<sup>9</sup>, mostrou que a forma I-A corresponde ao mínimo de energia global na SEP para o derivado I (Fig. 1), portanto,

do ponto de vista termodinâmico, esta seria a conformação mais provável de ser observada. Os resultados obtidos no presente trabalho, levaram a conclusão de que o composto I deve estar presente no estado sólido na conformação I-B. Considerando que ambas as conformações apresentam energias próximas ( $\Delta E=1,6$  kcal/mol)<sup>9</sup> e o baixo valor para a barreira de interconversão conformacional ( $\Delta E^\ddagger=2,9$  kcal/mol)<sup>10</sup>, pode ser dito que o processo de inversão piramidal do átomo de N, o qual é responsável pela interconversão I-A  $\rightarrow$  I-B, seria favorecido no estado sólido em função das interações intermoleculares presentes.

Um aspecto importante deste estudo, é que as principais variações no espectro IV relativos as formas I-A e I-B, são relacionadas as intensidades vibracionais. Em 1989, M. D. Miller e colaboradores<sup>27</sup> desenvolveram um estudo sistemático sobre a influência da função de base e da correlação eletrônica em intensidades vibracionais determinadas teoricamente por métodos *ab initio*. Os resultados obtidos mostraram que o nível de cálculo necessário para obter intensidades no IV comparáveis as experimentais inclui teoria de perturbação de quarta ordem e funções difusas e de polarização em todos os átomos (utilizando a notação de Pople, este cálculo pode ser representado como MP4/6-31++G\*\*). Considerando a dimensão do sistema investigado no presente trabalho, cálculos do nível sugerido por Miller são, ainda hoje, inviáveis com os recursos computacionais disponíveis. Do ponto de vista experimental, a determinação de intensidades vibracionais absolutas, em sistemas moleculares contendo um número significativo de átomos, representa também uma tarefa difícil. Esta análise envolve a integração de bandas de absorção que normalmente, no estado sólido, apresentam diversos efeitos de alargamento e sobreposição de bandas, os quais dificultam a determinação precisa desta quantidade. Portanto, o que pode ser dito quanto a qualidade das intensidades vibracionais semi-empíricas para sistemas moleculares, é baseado em informações relativas, o que de acordo com os resultados apresentados no presente trabalho para o método PM3 e relatado na referência<sup>25</sup> para a aproximação AM1 demonstram que metodologias semi-empíricas fornecem valores em satisfatório acordo com dados experimentais. Outros autores<sup>17,28</sup> têm também mostrado que o método PM3 fornece valores de frequências vibracionais comparáveis aos obtidos através de cálculos *ab initio*. Finalmente, é importante mencionar que a análise desenvolvida nesse estudo foi baseada na comparação de espectros IV relativos a compostos isoméricos, o que, de uma certa forma, minimiza os erros de origem sistemática.

## CONCLUSÕES

No presente trabalho o método semi-empírico PM3 foi aplicado na análise vibracional da molécula 3-fenil-2-oxo-1,2,3-oxatiazolidina (I). Os resultados mostraram que o composto I deve estar presente na conformação I-B no estado sólido. A análise da Superfície de Energia Potencial para a molécula I<sup>9</sup> mostrou que, do ponto de vista termodinâmico, a conformação I-A corresponde a forma isomérica mais provável de ser observada na fase gasosa. A pequena diferença de energia entre as duas formas (1,6 kcal/mol)<sup>9</sup> e o baixo valor para a barreira energética envolvida no processo de interconversão conformacional (2,9 kcal/mol)<sup>10</sup>, sugerem que o processo I-A  $\rightarrow$  I-B deve ser favorecido pelas forças intermoleculares presentes no estado sólido.

Finalmente, pode ser dito que os espectros IV calculados pelos métodos semi-empíricos, em particular o PM3, podem fornecer informações úteis relacionadas ao equilíbrio

conformacional em sistemas nos quais existem poucos dados experimentais disponíveis.

## AGRADECIMENTOS

W. B. De Almeida e H. F. Dos Santos agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro. Os autores agradecem a FAPEMIG pelo apoio a este projeto.

## REFERÊNCIAS

- Orville-Thomas, W. J. Ed.; *Internal Rotation in Molecules*, John Wiley & Sons, England 1974.
- Allinger, N. L.; Eliel, E. L. Eds.; *Topics in Stereochemistry*, Vol. 6, John Wiley & Sons, USA 1971.
- Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B.; *Theochem* **1995**, *335*, 129.
- De Almeida, W. B.; O'Malley, P. J.; *Theochem* **1992**, *253*, 349.
- De Almeida, W. B.; Dos Santos, H. F.; O'Malley, P. J.; *Struct. Chem.* **1995**, *6*, 383.
- Silva, T. H. A.; Oliveira, A. B.; De Almeida, W. B.; *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 95.
- Silva, T. H. A.; Oliveira, A. B.; De Almeida, W. B.; *Bioorg. Med. Chem.* **1997**, *5*, 353.
- Dos Santos, H. F.; De Almeida, W. B.; Zerner, M. C.; *J. Pharm. Sci.* **1998**, *87*, 190.
- Do Val, A. M. G.; Guimaraes, A. C.; De Almeida, W. B.; *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, *32*, 557.
- Dos Santos, H. F.; Do Val, A. M. G.; Guimaraes, A. C.; De Almeida, W. B.; *Información Tecnológica* **1995**, *7*, 165.
- Klaeboe, P.; *Vib. Spectrosc.* **1995**, *9*, 3.
- Yamada, F.; Nishiyama, T.; Samukawa, H.; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 1878.
- Yamada, F.; Nishiyama, T.; Samukawa, H.; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 3313.
- Do Val, A. M. G.; *Tese de Doutorado*, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte 1994.
- Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037.
- Seeger, D. M.; Korzeniewski, C.; Kowalchuk, W.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6871.
- Ystenes, M.; Brockner, W.; Menzel, F.; *Vib. Spectrosc.* **1993**, *5*, 195.
- Hase, Y.; *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51*, 2561.
- Pople, J. A.; Scott, A. P.; Wong, M. W.; Radom, L.; *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 345.
- Palafox, M. A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *236*, 161.
- Palafox, M. A.; Gil, M.; Núñez, J. L.; *Vib. Spectrosc.* **1993**, *6*, 95.
- Coolidge, M. B.; Martin, J. E.; Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 948.
- Wilson, Jr.; E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C.; *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, INC.; New York 1980.
- Dos Santos, H. F.; Taylor-Gomes, J.; Booth, B. L.; De Almeida, W. B.; *Vib. Spectrosc.* **1995**, *10*, 13.
- Dewar, M. J. S.; Zoebish, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- Miller, M. D.; Jensen, F.; Chapman, O. L.; Houk, K. N.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4495.
- Castellá-Ventura, M.; Kassab, E.; *Spectrochim. Acta A* **1994**, *50*, 69.