

## Estudo conformacional de 2-cloro-1-(1-metilpirrol-2-il) etanona

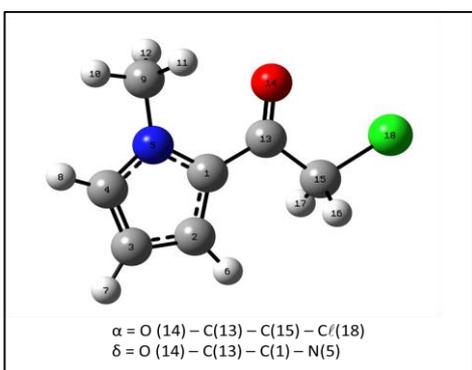
Jéssica Valença<sup>1</sup> (PG)\*, Paulo Roberto Olivato<sup>1</sup> (PQ)\*, Daniel Nopper Silva Rodrigues<sup>1</sup> (PG)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, \*e-mail: jvalenca@iq.usp.br, prolivat@iq.usp.

Palavras Chave: análise conformacional, infravermelho, cálculos teóricos.

### Introdução

No presente trabalho é relatado o estudo conformacional da 2-cloro-1-(1-metilpirrol-2-il) etanona **A** (Esquema 1) através da espectroscopia do infravermelho em solventes de polaridade crescente, apoiada por cálculos teóricos.



Esquema 1. Composto A

### Resultados e Discussão

O composto **A** é comercial (Ablock Pharmatech).

Após a caracterização do composto, foram efetuadas medidas no infravermelho do estiramento da carbonila em solventes de polaridade crescente ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) na transição fundamental ( $\nu_{\text{CO}}$ ) e no 1º harmônico ( $2\nu_{\text{CO}}$ ) em  $\text{CCl}_4$ .

Por meio do ajuste de curvas, encontrou-se no composto **A** um dubleto da banda da carbonila nos solventes  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , e um tripleto em  $\text{CHCl}_3$ , de modo que o aumento da polaridade do solvente aumenta a intensidade do componente de maior frequência de  $\nu_{\text{CO}}$ .

Os cálculos M052X<sup>1</sup>/aug-cc-pVTZ indicaram a existência de quatro confôrmeros para o composto **A**, nomeados conforme os ângulos diedros  $\alpha$ - $\delta$ , respectivamente: *gauche-anti* (*g-a*) ( $\nu_{\text{CO}}$  1763  $\text{cm}^{-1}$ ) com população de 73%, *gauche-sin* (*g-s*) ( $\nu_{\text{CO}}$  1769  $\text{cm}^{-1}$ ) com população de 0%, *cis-sin* (*c-s*) ( $\nu_{\text{CO}}$  1790  $\text{cm}^{-1}$ ) com população de 27%, e *cis-anti* (*c-a*) ( $\nu_{\text{CO}}$  1794  $\text{cm}^{-1}$ ) com população de 0%.

Os dados obtidos dos cálculos de solvatação PCM (*Polarizable Continuum Model*) em  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , indicaram que a população do confôrmero (*c-s*) aumenta com o

aumento da polaridade do meio em relação a população do confôrmero (*g-s*).

Cálculos NBO (*Natural Bond Orbital*) do composto **A** indicaram que os confôrmeros *gauche* (*g-s* e *g-a*) são estabilizados pelas interações orbitais  $\sigma_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}/\pi^*_{\text{C}(13)=\text{O}(14)}$ ,  $\pi^*_{\text{C}(13)=\text{O}(14)}/\sigma^*_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}$ ,  $\sigma_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}/\sigma^*_{\text{C}(13)=\text{O}(14)}$ , e  $\pi_{\text{C}(13)=\text{O}(14)}/\sigma^*_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}$ .

Já os confôrmeros *cis* (*c-s* e *c-a*), são estabilizados pelas interações orbitais  $\sigma_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}/\sigma^*_{\text{C}(1)\text{-C}(13)}$  e  $\sigma_{\text{C}(1)\text{-C}(13)}/\sigma^*_{\text{C}(15)\text{-C}(18)}$ .

A menor estabilidade dos confôrmeros *anti* (*g-a* e *c-a*), de população nula, decorre da ausência da interação  $n_{\text{O}(2)}/\sigma^*_{\text{C}(9)\text{-H}(10)}$  ou  $\text{H}(12)$  presente nas conformações estáveis *sin*, bem como da repulsão coulômbica entre os hidrogênios  $\text{H}(12, 11)\text{-H}(17, 16)$ , ambos positivamente carregados, que se encontram a uma distância de aproximadamente 2,2 Å ( $0,2 \text{ \AA} < \Sigma_{\text{rvdW}}$ ).

As populações relativas e frequências de  $\nu_{\text{CO}}$  obtidas pelos cálculos teóricos em gás e em fase condensada mimetizam as intensidades relativas e frequências dos componentes das bandas de  $\nu_{\text{CO}}$  analiticamente resolvidas em  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , permitindo assim para o composto **A** a atribuição do confôrmero *g-s* ao componente de menor frequência de  $\nu_{\text{CO}}$ , e do confôrmero *c-s* ao de maior frequência de  $\nu_{\text{CO}}$ . Os resultados estão de acordo com o composto de referência<sup>2</sup>.

Todos os cálculos teóricos realizados nesse trabalho foram efetuados no programa Gaussian 09.

### Conclusões

A concordância entre os resultados obtidos pelos cálculos em fase gasosa e condensada, com a espectroscopia no infravermelho, nos solventes  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , torna possível a atribuição no composto **A** do confôrmero (*g-s*) ao componente de menor frequência de  $\nu_{\text{CO}}$  e (*c-s*) ao componente de maior frequência de  $\nu_{\text{CO}}$ .

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES.

<sup>1</sup> Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory and Comput.*, 2 (2006), 364-82.

<sup>2</sup> Ducati, L.C.; Braga, C.B.; Ritner, R.; Tormena, C.F. *Spectrochim. Acta Part A*, (2013), 196-203.