Estudo conformacional e das interações eletrônicas de algumas a-fenilseleno-a-dietóxifosforilacetofenonas-*para*-substituidas.

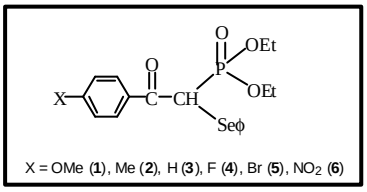
Celso Moreira[1] (PG), Paulo Roberto Olivato[1] (PQ)*, Alessandro Rodrigues[1] (PQ), Thiago Carita Correra[1](IC), Nelson Luís Campos Domingues[1] (PG), Maurizio Dal Colle[2] (PQ)

[1] Instituto de Quimica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, e-mail: prolivat@iq.usp.br [2]Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

Palavras Chave: análise conformacional, espectroscopia infravermelho, cálculos ab initio.

Introdução

O presente trabalho é uma extensão lógica do estudo das a-metiltio-a-dietóxifosforilacetofenonas [1] e trata do estudo conformacional das a-fenilseleno-a-dietóxifosforilacetofenonas-*para*-substituídas (**1-6, Fig. 1**), através da espectroscopia do infravermelho e cálculos *ab initio*, com a finalidade de investigar como a variação da densidade eletrônica do oxigênio carbonilico afeta a estabilidade relativa dos confôrmeros mais estáveis.



X = OMe (**1**), Me (**2**), H (**3**), F (**4**), Br (**5**), NO_2 (**6**)

Figura 1: Compostos estudados

Resultados e Discussão

A análise das bandas de estiramento da carbonila (?$_{co}$) no IV, deconvoluidas, em solventes de polaridade crescente (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 e CH_3CN), na transição fundamental e na região do primeiro harmônico (em CCl_4) revelou a existência de um tripleto de intensidades relativas aproximadamente constantes (em CCl_4, $CHCl_3$ e CH_2Cl_2). Já no solvente mais polar CH_3CN constata-se a presença de um dubleto, com o simultâneo desaparecimento do componente de mais baixa freqüência do tripleto. O efeito do solvente sobre a intensidade relativa dos componentes da banda de ?$_{co}$ não é uma evidência da existência do equilíbrio conformacional, porém, a constatação de três bandas na região do primeiro harmônico, em CCl_4, cujas freqüências são *ca.* de duas vezes às da transição fundamental e com intensidades relativas aproximadamente iguais as da transição fundamental, sugere a existência de três conformações (**I, II, III**) (**Fig. 2**), sendo a conformação (**II**) a mais estável. O efeito do solvente no tripleto sobreposto sugere que a banda de menor freqüência corresponde à conformação (**III**) menos polar, onde o dipolo da carbonila encontra-se em oposição aos dipolos a-C-Se e a-C-P. Pode-se atribuir ao componente de freqüência mais alta a conformação (**I**) onde existe um efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos C-Se e C=O. A conformação (**II**) é a mais estável decorrente do efeito sinérgico da interação hiperconjugativa entre os orbitais $p^*_{CO}/s_{C\text{-}Se}$ e p^*_{CO}/n_{Se}, que aumenta a densidade de carga do oxigênio carbonilico e que por sua vez a transfere para o fósforo positivamente carregado do grupo fosforila $O^{\delta-}_{CO}\cdots P^{\delta+}_{PO}$ (**Fig. 2**).

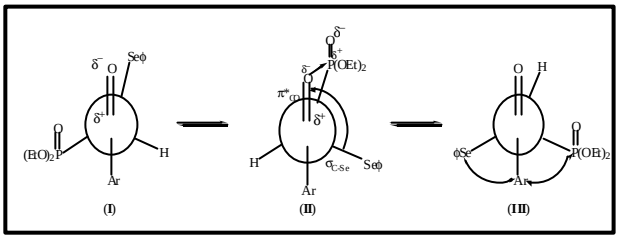


Figura 2: Conformações dos compostos estudados.

O cálculo *ab initio* HF/6-31G** para **3** indica que a conformação mais estável **(II)** (c~60%), de freqüência intermediária apresenta o grupo Se? na geometria *sin-clinal* (*gauche*) e o grupo [P(O)(OEt)$_2$] na geometria *quasi-periplanar* (*quasi-cis*) em relação a carbonila. Já o confôrmero de mais alta freqüência corresponde a conformação (**I**) e a conformação de mais baixa freqüência corresponde a conformação menos estável (**III**)

Conclusões

A espectroscopia no IV aliada aos cálculos *ab initio* indicou a existência de três confôrmeros, onde a conformação **(II)** a mais estável (c ~ 60%) apresenta o grupo Seϕ na geometria *sin-clinal* (*gauche*) e o grupo [P(O)(OEt)$_2$] na geometria *quasi-periplanar* (*quasi-cis*) em relação a carbonila.

Agradecimentos

CNPq,FAPESP e CAPES

[1] A.K.C.A. Reis, Tese de Doutoramento, Instituto de Química, USP (2003).