

# Síntese e Estudo Conformacional de acetofenonas ( $\alpha$ -fenilseleno- $\alpha$ -etiltio) e ( $\alpha$ -fenilseleno- $\alpha$ -etilsulfonyl) substituídas

Carlos Rogério Cerqueira Júnior<sup>1</sup> (PG)\*, Paulo Roberto Olivato<sup>1</sup> (PQ)\*

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

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, acetofenona

## Introdução

A análise conformacional da (2-fenilseleno-2-etiltio)acetofenona (**a**) tal como de sua respectiva sulfona, (2-fenilseleno-2-etilsulfonyl)acetofenona (**b**) (Figura 1), por meio da espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos, tem como objetivo determinar as conformações mais estáveis destes compostos em meios de diferentes polaridades.

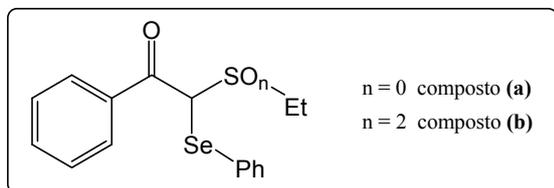


Figura 1. Compostos estudados.

Este trabalho objetiva elucidar os efeitos estereo-eletrônicos competitivos dos átomos de enxofre e selênio em relação ao grupo carbonila que regem a estabilidade relativa das conformações de menor energia dos compostos em estudo.

## Resultados e Discussão

A partir da reação entre acetofenona e bromo obteve-se a 2-bromoacetofenona, cuja tiolação com etilmercapteto forneceu a 2-etiltioacetofenona. A oxidação deste composto com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por SeO<sub>2</sub> em metanol produz a 2-etilsulfonylacetofenona. Gera-se o carbânion do correspondente cetosulfeto ou cetosulfona com LDA para reagir-lo com brometo de fenilselênio<sup>1</sup>, originando os compostos (**a**) e (**b**), respectivamente.

Após a purificação por coluna cromatográfica e caracterização dos compostos, foram obtidos espectros de infravermelho 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).

A análise das bandas de estiramento da carbonila ( $\nu$ CO) na transição fundamental e, em CCl<sub>4</sub>, na região do primeiro harmônico (2 $\nu$ CO) indicou a existência de duas bandas no composto (**a**), sendo a banda de menor frequência a mais intensa (ca. 90% de intensidade relativa).

No composto (**b**) foram também observadas duas bandas, enquanto a banda mais intensa (ca. 70%) passou a ser a de maior frequência. Em ambos os compostos verificou-se que o efeito do solvente é quase desprezível. Comparando-se a frequência de 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

$\nu$ CO de (**a**) e (**b**) com a da acetofenona (composto de referência) nota-se um abaixamento de frequência, indicando a existência de interações orbitales e eletrostáticas capazes de contrapor o efeito indutivo atraente de elétrons dos átomos de enxofre e selênio, ocasionando a diminuição da ordem de ligação da carbonila.

Por cálculos teóricos DFT [B3LYP/6-31+G(d,p)] foram obtidas as geometrias otimizadas, energias relativas, frequências vibracionais e momento dipolar dos diferentes conformeros para molécula isolada. As interações orbitales foram quantificadas por NBO na mesma base.

O equilíbrio conformacional de (**a**) e (**b**) em solução é pouco influenciado pela mudança na constante dielétrica do solvente pelo fato das diferentes conformações de cada composto terem valores próximos de momento dipolar.

Os cálculos teóricos indicaram que a conformação mais estável de (**a**) é aquela na qual o átomo de enxofre adota uma posição *gauche* em relação à carbonila enquanto o átomo de selênio fica numa posição *quasi-cis*. Tal conformação favorece as interações orbitales  $n_S \rightarrow \pi^*_{CO}$ ,  $\sigma_{CS} \rightarrow \pi^*_{CO}$  e  $\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CS}$ , que justificam o abaixamento de frequência observado.

Na cetosulfona (**b**) não existem pares eletrônicos no enxofre disponíveis para interagir com a carbonila. Como consequência deste fato, na conformação mais estável, o átomo de selênio adota uma posição *gauche* em relação à carbonila, favorecendo a interações  $n_{Se} \rightarrow \pi^*_{CO}$  e  $\sigma_{CSe} \rightarrow \pi^*_{CO}$ , enquanto o grupo *sulfonyl* adota uma posição *quasi-cis*, que possibilita a interação eletrostática entre  $O^{\delta-}_{(CO)} \dots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ .

## Conclusões

A interação orbitalar entre enxofre e carbonila é favorecida na conformação mais estável de (**a**) enquanto em (**b**) são as interações orbitales envolvendo o átomo de selênio e a carbonila que desempenham um papel importante na estabilização da conformação de maior estabilidade.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

<sup>1</sup>Reich, H., Renga, J., Reich, I. *JACS*, **1975**, 97, 5434-47.