

Síntese e Estudo Conformacional do α -etilsulfinilacetato de *p*-bromo fenila

Daniel Nopper Silva Rodrigues¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Carlos Rogério Cerqueira Junior.¹(PG).

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: dannopper@usp.br ou prolivat@iq.usp.br

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, ceto-sulfóxidos.

Introdução

O estudo conformacional recente dos α -etilsulfinil-tioacetatos de fenila *p*-substituídos¹, através da espectroscopia no infravermelho apoiado por cálculos teóricos, indicou a existência de três conformêros *gauche* mais estáveis. Como uma extensão lógica deste trabalho, o presente estudo relata a análise conformacional do α -etilsulfinilacetato de *p*-bromofenila **1** (Figura 1) em vários métodos de cálculos teóricos em comparação com os dados experimentais obtidos pela análise da banda de ν_{CO} em solventes de polaridade crescente.

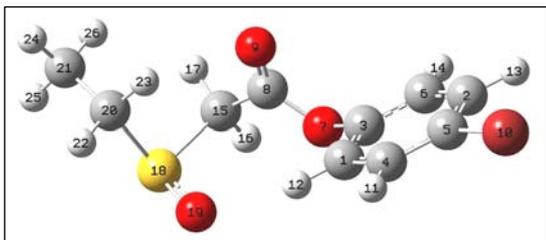


Figura 1. Conformação mais estável (g_1) do composto estudado.

Resultados e Discussão

O composto em estudo foi obtido¹ através da reação de tioração do ácido cloroacético fornecendo o ácido etiltioacético. A reação deste ácido com cloreto de tionila gerou o cloreto de α -etiltioacetila, que a seguir, reagiu com o *p*-bromofenol na presença de piridina fornecendo o α -etiltioacetato de *p*-bromofenila. A oxidação deste composto com NaO_4 , em etanol, gerou o composto **1**.

As análises por espectroscopia no Infravermelho em solventes de polaridade crescente (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CN) de **1** demonstraram que o equilíbrio conformacional é pouco influenciado pela polaridade do solvente. Feitas as deconvoluções das bandas de estiramento da carbonila (ν_{CO}), nos referidos solventes, e no 1º harmônico ($2\nu_{CO}$), em CCl_4 , se detectou a presença duas bandas, uma intensa, de baixa frequência, e uma de pouco intensa, de alta frequência. A banda de alta frequência desaparece em CH_3CN indicando que a apenas o conformêro de maior polaridade permanece neste solvente, como os cálculos a seguir demonstram.

O cálculo DFT (B3LYP/6-31G**) indicou a existência de três conformações *gauche* mais estáveis (g_1 , g_2 e g_3), sendo o conformêro g_1 o mais polar ($\mu \sim 4,4$ D) e o mais abundante ($\sim 61\%$) e os conformêros g_2 e g_3 os menos polares ($\mu \sim 1,5$ D) e os menos abundantes (22% e 17%).

Contrariamente ao que foi constatado experimentalmente, a frequência de ν_{CO} do conformêro mais estável g_1 (1823 cm^{-1}) é discretamente maior do que as frequências de ν_{CO} dos conformêros menos estáveis g_2 e g_3 (que são degenerados, cujo valor de ν_{CO} é de ca. 1812 cm^{-1}).

Como as populações relativas e as frequências de ν_{CO} calculadas dos conformêros g_1 , g_2 e g_3 diferem das obtidas experimentalmente em solução, incluiu-se o efeito de solvente ao cálculo pelo método PCM em nível DFT (B3LYP/6-31G**). Conforme esperado, a partir dos momentos dipolares dos conformêros g_1 , g_2 e g_3 , este cálculo praticamente reproduziu as populações relativas e as frequências de ν_{CO} das referidas conformações, obtidas em solução, no infravermelho.

O cálculo NBO (Natural Bond Orbital) indica que o conformêro g_1 é fortemente estabilizado pelas interações orbitales: $n_{O7(CO)}/\pi^*_{CO}$, $n_{O7(CO)}/\pi^*_{C=C(Ph)}$ (interações conjugativas), σ_{C-S}/π^*_{CO} , $\pi^*_{CO}/\sigma^*_{C-S}$, $n_{O(SO)}/\pi^*_{CO}$, enquanto os conformêros g_2 e g_3 são estabilizados, em menor extensão, pelas interações orbitales: $n_{O7(CO)}/\pi^*_{CO}$, σ_{C-S}/π^*_{CO} e $\pi^*_{CO}/\sigma^*_{C-S}$, enquanto que a interação $n_{O7(CO)}/\pi^*_{C=C(Ph)}$ é mais forte nestes conformêros em comparação com o conformêro g_1 .

Conclusões

Levando-se em conta somente o estado gasoso o método DFT (B3LYP/6-31G**) apresentou resultado divergente do experimental, em termos das populações relativas dos conformêros e de suas frequências de ν_{CO} . Porém cálculos que levaram em conta o efeito do solvente (PCM) apresentaram resultados próximos dos experimentais.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

¹ M. L.T. Hui, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, 2007