

## Estudo da Solvatação do $\alpha$ -Etilsulfinil-acetato de *p*-bromo fenila

Daniel Nopper Silva Rodrigues<sup>1</sup> (PG)\*, Paulo Roberto Olivato<sup>1</sup> (PQ)\*, Carlos Rogério Cerqueira Jr. (PG)

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

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, solvatação.

### Introdução

Estudos anteriores do equilíbrio conformacional do  $\alpha$ -Etilsulfinil-acetato de *p*-bromo fenila<sup>1</sup> (**1**) por espectroscopia no infravermelho em solventes de polaridade crescente apoiados por cálculos DFT (fase gasosa) mostraram-se divergentes, tornando difícil a atribuição dos confôrmeros, obtidos pelos cálculos, aos componentes das bandas de ( $\nu_{CO}$ ) resolvidas analiticamente. No intuito de auxiliar a atribuição destes componentes, foram efetuados cálculos de solvatação utilizando o modelo PCM<sup>2</sup> (*Polarizable Continuum Model*), que não apresentaram a concordância necessária com os dados experimentais.

O presente trabalho visa elucidar, detalhadamente, os efeitos do solvente no equilíbrio conformacional de **1**. Para tal, foram efetuados cálculos de solvatação, através do programa AMSOL (semi-empírico), e de otimização do complexo, **1**...CCl<sub>4</sub>, em nível de teoria MP2/cc-pVDZ.

### Resultados e Discussão

Os cálculos em fase gasosa, B3LYP/6-31G\*\*, mostraram a existência de três conformações estáveis,  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  sendo que  $g_2$  e  $g_3$  possuem geometrias muito semelhantes e freqüências de estiramento da carbonila ( $\nu_{CO}$ ) degeneradas (ca. 1812 cm<sup>-1</sup>), enquanto  $g_1$  possui freqüência de  $\nu_{CO}$  (1823 cm<sup>-1</sup>). A população de  $g_1$  em fase gasosa é mais abundante (61%) do que  $g_2$  (22%) e  $g_3$  (17%).

A espectroscopia no infravermelho demonstrou, através do ajuste de curvas, que há dois componentes da banda de ( $\nu_{CO}$ ) nos solventes CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e um em CH<sub>3</sub>CN. Nos solventes clorados, a banda de menor freqüência de  $\nu_{CO}$  sempre é mais intensa do que a banda de menor freqüência.

Os cálculos PCM foram efetuados no mesmo nível de teoria dos cálculos em fase gasosa, demonstrando que, embora  $g_1$  possua um momento dipolar (4,4D) maior do que  $g_2$  e  $g_3$  (ca. 1,5D), há uma pequena diminuição da população relativa de  $g_1$  conforme aumenta a constante dielétrica do meio.

Os cálculos de solvatação utilizando o programa AMSOL foram efetuados em PM3 usando o modelo SM5.42R<sup>3</sup> (*Solvation Model 5.42 Rigid*) para todos

os solventes. Estes cálculos sugerem que as populações de  $g_2$  e  $g_3$  decrescem muito em fase condensada, fazendo com que  $g_1$  seja o único confôrmero presente em solução para qualquer um dos solventes utilizados.

Em função deste resultado efetuaram-se os cálculos de solvatação AMSOL em um grupo de conformações cuja população em fase gasosa é nula, encontrando assim o confôrmero  $g_4$ , que possui um momento de dipolo elevado (5,7D) e freqüência de  $\nu_{CO}$  1858 cm<sup>-1</sup>. Sua população relativa a  $g_1$  cresce conforme a constante dielétrica do meio aumenta, invertendo as suas populações nos solventes de maior constante dielétrica.

Para compreender porque esta inversão é sugerida pelos cálculos SM5.42R, cálculos de otimização de um complexo entre  $g_1$  e tetracloreto foram empregados sistematicamente, utilizando MP2 e bases de Pople. Desta forma, encontrou-se o sítio onde a interação com o solvente é a maior. O complexo **1**...CCl<sub>4</sub>, neste sítio, foi otimizado e sua freqüência foi calculada em MP2/cc-pVDZ, mostrando uma forte interação (ca. 27 kJ) que não é detectada pelos modelos contínuos de solvatação, levando à inversão de populações.

### Conclusões

Embora o cálculo PCM possua um formalismo mais sofisticado (*Ab initio* e DFT) do que o SM5.42R (semi-empírico) os resultados com SM5.42R foram mais coerentes em relação ao efeito da constante dielétrica nos confôrmeros e seus respectivos momentos dipolares. Isto se deve à melhor parametrização do programa.

O cálculo do complexo **1**...CCl<sub>4</sub> demonstra porque as populações em solução de  $g_1$  e  $g_4$  não invertem como o cálculo SM5.42R sugere.

### Agradecimentos

CNPq, FAPESP

<sup>1</sup> Rodrigues, D. N. S., Olivato, P. R., Cerqueira Jr., C. R.. Síntese e Estudo Conformacional do 2-etilsulfinilacetato de 4'-bromo fenila. 2009. 32<sup>a</sup> RASBQ – QE-23.

<sup>2</sup> Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).

<sup>3</sup> J. Li, T. Zhu, G. D. Hawkins, P. Winget, D. A. Liotard, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 9-63 (1999)