

Síntese e Estudo Conformacional de algumas 2-(fenilselênio)-2-(etilsulfonyl)acetofenonas-4'Y-substituídas

Carlos Rogério Cerqueira Júnior¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)

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

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

Introdução

A análise conformacional da série das 2-(fenilselênio)-2-(etilsulfonyl)acetofenonas-4'Y-substituídas (**Figura 1**), por meio da espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos, visa determinar as conformações mais estáveis desta classe de cetonas α,α -dissubstituídas em meios de diferentes polaridades.

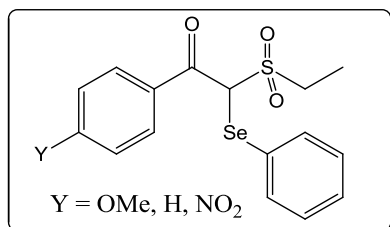


Figura 1. Compostos estudados.

Este trabalho objetiva elucidar os efeitos estéreo-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

Os resultados de infravermelho mostraram que para todos os compostos da série há um dubleto na banda de estiramento da carbonila (ν_{CO}) na transição fundamental em todos os solventes empregados (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), como também em CCl₄ e CH₂Cl₂, na região do primeiro harmônico ($2\nu_{CO}$), indicando a existência de isomeria conformacional.

Tem-se que o aumento da polaridade do solvente e a presença de grupo atraente de elétron na posição *para* do grupo fenacila aumentam a proporção do componente de alta frequência (ca. 60%-100%) em relação ao de baixa frequência..

Através de cálculos teóricos DFT [B3LYP/6-31+G(d,p)] foram obtidas as geometrias otimizadas, energias relativas, frequências vibracionais e momento dipolar das diferentes conformações para a molécula isolada. As interações orbitales foram quantificadas por NBO¹, as cargas obtidas pelo método CHELPG² e o efeito do solvente estimado por PCM³.

Os cálculos teóricos indicaram que a conformação mais estável (c_1) é aquela na qual ambos os átomos (de enxofre e selênio)

encontram-se em uma geometria *sin-clinal* em relação à carbonila, enquanto que na conformação menos estável (c_2) tais átomos permanecem na geometria *anti-clinal*.

A conformação c_1 apresenta maior valor de ν_{CO} e maior momento dipolar em relação a c_2 , enquanto o cálculo de solvatação indicou que a estabilização relativa da conformação c_1 é maior no derivado *p*-NO₂ substituído. Tais resultados estão de acordo com os dados obtidos por infravermelho.

A análise das interações orbitales indicou que a estabilização decorrente das interações entre a carbonila e os α -heteroátomos, tais como $\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CZ}$, $\sigma_{CZ} \rightarrow \pi^*_{CO}$ (Z = S, Se) e $n_{Se} \rightarrow \pi^*_{CO}$ é similar em c_1 e em c_2 , o que sugere que a diferença de estabilidade dos confôrmeros se deve essencialmente a fatores eletrostáticos.

De fato, a análise das cargas e dos contatos interatômicos revela que no confôrmero c_1 ocorrem as interações eletrostáticas cruzadas entre oxigênio carbonílico e o enxofre sulfonílico [$O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$] e entre o oxigênio sulfonílico e o carbono carbonílico [$O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$]. Simultaneamente ocorrem ligações de hidrogênio intramoleculares $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots H^{\delta+}_{(o-PhSe)}$ e $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(Et)}$, que somadas às duas interações mencionadas anteriormente, tornam o confôrmero c_1 significativamente mais estável que c_2 . Neste confôrmero tanto o grupo *etilsulfonyl* quanto o *fenilselênio* são *anticlinais* em relação à carbonila, de modo que esta geometria impede a ocorrência das interações eletrostáticas atrativas envolvendo a carbonila e os heteroátomos.

Conclusões

Verificou-se que no equilíbrio conformacional da série em estudo, a conformação *sin-clinal* é mais estável que a conformação *anti-clinal*. Isso se deve ao favorecimento das interações eletrostáticas atrativas entre os grupos carbonila e sulfonila, mesmo que não haja uma notória diferenciação entre as interações orbitales entre a carbonila e os α -heterosubstituintes nas duas conformações.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

¹Weinhold, F., Landis, C. *Valency and Bonding*. Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, 16-18

²Breneman, C.M.; Wiberg, K.B. *J. Comp. Chem.*, **1990**, 11, 361

³Tomasi, J.; Persico, M., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027-2094