

# Síntese e Estudo Conformacional do $\alpha$ -etiltioacetato de fenila

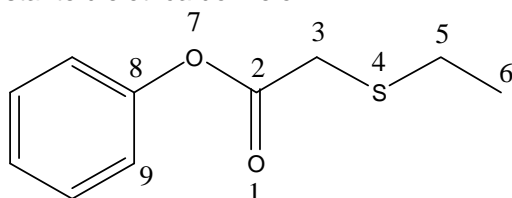
Daniel Nopper Silva Rodrigues<sup>1</sup> (PG)\*, Paulo Roberto Olivato<sup>1</sup> (PQ)\*

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

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho

## Introdução

Como uma extensão lógica do estudo conformacional recente dos  $\alpha$ -etilsulfonil acetatos de fenila *p*-substituídos<sup>1</sup>, o presente trabalho relata o estudo conformacional do  $\alpha$ -etiltioacetato de fenila (**Esquema 1**) através da análise da banda de estiramento da carbonila ( $\nu_{\text{CO}}$ ) em solventes de constante dielétrica crescentes, apoiado por cálculos teóricos. Três conformêros *gauche* estáveis foram encontrados em fase gasosa,  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$ , sendo que  $g_3$  desaparece com o aumento da constante dielétrica do meio.



Diedros	
$\alpha$	O(1)=C(2)-C(3)-S(4)
$\beta$	C(2)-C(3)-S(4)-C(5)
$\gamma$	C(3)-S(4)-C(5)-C(6)
$\delta$	O(1)=C(2)-O(7)-C(8)
$\phi$	C(2)-O(7)-C(8)-C(9)

**Esquema 1.**  $\alpha$ -etiltioacetato de fenila numeração dos ângulos diedros.

## Resultados e Discussão

O composto de interesse foi obtido através da reação de tioração do ácido cloroacético fornecendo o ácido etiltioacético, que, ao reagir com cloreto de tionila, gerou o cloreto de  $\alpha$ -etiltioacetila. Este cloreto de ácido foi adicionado a uma solução etérea de fenol e piridina gerando, através da catálise nucleofílica, o  $\alpha$ -etiltioacetato de fenila. Este composto foi caracterizado através da RMN de <sup>1</sup>H e análise elementar.

O ajuste de curva das bandas de  $\nu_{\text{CO}}$ , obtidas pela espectroscopia no Infravermelho em solventes de constante dielétrica crescente na transição fundamental (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) e no 1º harmônico (2 $\nu_{\text{CO}}$ ) em CCl<sub>4</sub>, do composto em estudo, indica a presença de três componentes em n-hexano: um de baixa intensidade e alta frequência, um de frequência e intensidade

intermediárias e um de baixa frequência e alta intensidade. O componente de alta frequência e baixa intensidade aparece apenas em n-hexano. Em CCl<sub>4</sub>, os dois componentes do duplete possuem a mesma intensidade. O aumento da constante dielétrica dos solventes (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN) provoca um aumento progressivo na intensidade do componente de maior frequência do duplete..

Os cálculos B3LYP/6-31G\*\* indicaram a existência de três conformações *gauche* estáveis ( $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$ ), sendo o conformêro  $g_1$  o mais abundante (~51%) e de menor frequência de  $\nu_{\text{CO}}$  (1834 cm<sup>-1</sup>), o conformêro  $g_2$  de abundância (~31%) e frequência de  $\nu_{\text{CO}}$  (1838 cm<sup>-1</sup>) intermediárias e  $g_3$  o menos abundante (~10%) e de maior frequência de  $\nu_{\text{CO}}$  (1842 cm<sup>-1</sup>).

As populações relativas e frequências de  $\nu_{\text{CO}}$  obtidas pelos cálculos teóricos mimetizam as intensidades relativas e frequências dos componentes da banda de  $\nu_{\text{CO}}$  em n-hexano permitindo, assim, a atribuição de  $g_1$  ao componente de baixa frequência,  $g_2$  ao componente de frequência intermediária e  $g_3$  ao componente de alta frequência, presente apenas em n-hexano.

Cálculos NBO (*Natural Bond Orbital*) indicam que os três conformêros são estabilizados pelas interações orbitais  $\sigma_{\text{C-S}}/\pi^*_{\text{CO}}$ ,  $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$  na mesma extensão. A maior estabilidade do conformêro  $g_1$  é consequência grupo etiltioacetila encontrar-se em conformação cadeira decorrente de uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio positivamente carregado do carbono 5 e o oxigênio carbonílico negativamente carregado.

## Conclusões

A concordância entre os resultados obtidos pelos cálculos em fase gasosa e pela espectroscopia no infravermelho, em n-hexano, torna possível a atribuição de  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  aos componentes de baixa, intermediária e alta frequência de  $\nu_{\text{CO}}$  respectivamente.

## Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES

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