

Síntese e Estudo Conformacional do 5-metil-2-(etiltioacetil)-furano

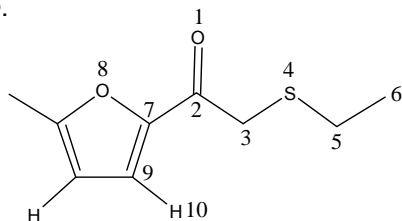
Denis Alan Notaro Foliene¹ (IC)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Daniel Nopper Silva Rodrigues¹ (PG).

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

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

Introdução

O estudo conformacional do 5-metil-2-(etiltioacetil)-furano (**Esquema 1**) através da espectroscopia de infravermelho, apoiado por cálculos teóricos DFT indicou a existência de dois conformêros estáveis: um *anti* e um *sin* (em relação ao ângulo diedro δ). Para ambos os conformêros o ângulo diedro α apresenta-se em uma geometria *gauche*.



Diedros	
α	O(1)=C(2)-C(3)-S(4)
β	C(2)-C(3)-S(4)-C(5)
γ	C(3)-S(4)-C(5)-C(6)
δ	O(1)=C(2)-C(7)-O(8)

Esquema 1. Ângulos diedros do 5-metil-2-(etiltioacetil)-furano.

Resultados e Discussão

O composto estudado foi obtido através da bromação¹ do 5-metil-2-acetilfurano, seguida de uma tioação² em meio etanólico. A caracterização do composto foi feita através de RMN ¹H e RMN ¹³C.

O ajuste de curva da banda de estiramento da carbonila (ν_{CO}) em solventes de constante dielétrica crescente (n-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃N) e no primeiro harmônico do CCl₄ (2 ν_{CO}) revelou em todos os casos a presença de um duplete cujo componente de alta frequência possui baixa intensidade e o componente de baixa frequência possui alta intensidade. À medida que se aumenta a constante dielétrica do meio observa-se um pequeno aumento na intensidade da banda de maior frequência e uma diminuição da intensidade do componente de menor frequência.

Os cálculos teóricos em nível B3LYP/6-31G(d,p) indicaram a existência de dois conformêros estáveis em fase gasosa: *sin* e *anti*, sendo o *anti* mais estável. O conformêro *anti* apresenta população relativa de 96% e frequência de ν_{CO} de 1739 cm⁻¹, enquanto o conformêro *sin*, 4% e frequência de ν_{CO} de 1744 cm⁻¹. Ambos conformêros possuem o

mesmo momento de dipolo ($\mu \sim 2,7$ D). Ambos conformêros possuem, em relação ao ângulo diedro α , uma geometria *gauche*.

O cálculo NBO (*Natural Bond Orbital*) indica que a estabilização da conformação *gauche* é decorrente das interações hiperconjugativas $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ e $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$.

A menor estabilidade do conformêro *sin* decorre da repulsão eletrostática gerada pela proximidade existente entre os oxigênios da carbonila e do anel furanoila, ambos negativamente carregados. Já o conformêro *trans* é estabilizado pela interação eletrostática atrativa entre os átomos O₁, negativamente carregado, e H₁₀, positivamente carregado.

O Conformêro *sin* pouco estável em fase gasosa, é atribuído ao componente de menor intensidade e de maior frequência do duplete de ν_{CO} . Já, para o componente de menor frequência de estiramento de ν_{CO} e maior intensidade, atribui-se o conformêro *anti*.

O fato de ambos oxigênios do conformêro *sin* estarem orientados na mesma direção, origina uma maior solvatação desta conformação, e por conseguinte a ocorrência de um aumento da intensidade relativa da banda de ν_{CO} deste conformêro com o aumento da constante dielétrica do solvente.

Conclusão

Conclui-se que o 5-metil-2-(etiltioacetil)-furano possui duas conformações estáveis em fase gasosa: uma *sin* e outra *anti*, sendo estes atribuídos aos componentes de maior e menor frequência de ν_{CO} , respectivamente. Para ambos conformêros, o grupo etiltioacetila possui geometria *gauche* decorrente de uma forte estabilização através das interações orbitais $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ e $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$. A variação da constante dielétrica do meio acarreta um aumento discreto da estabilidade do conformêro *sin* em relação ao *anti*.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

1. N. Saldabol, Yu. Popelis, V. Ssatz, V. Slavinskaya; Chemistry of Heterocyclic, 35, 161-163, 1999.
2. P.R. Olivato, B. Wladislaw, S. A. Guerrero, Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem., 33, 135 – 145, 1987