

Síntese e Análise Conformacional de algumas 2-(fenilselênio)-2-(etiltio)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, acetofenona

Introdução

O estudo conformacional das 2-(fenilselênio)-2-(etiltio)acetofenonas-4'Y-substituídas (**Figura 1**), por espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos, tem por objetivo determinar as conformações mais estáveis desta classe de acetofenonas α,α -dissubstituídas em meios de diferentes polaridades.

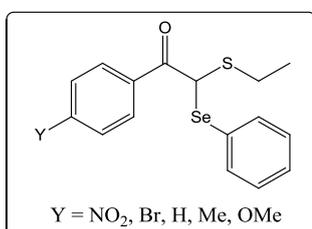


Figura 1. Compostos estudados

O trabalho objetiva elucidar os efeitos estereo-eletrônicos competitivos dos átomos de enxofre e selênio em relação ao grupo carbonila que regem o equilíbrio conformacional dos compostos em estudo.

Resultados e Discussão

Os resultados de infravermelho mostraram que para todos os compostos da série há um duplete na banda de estiramento da carbonila (ν_{CO}) na transição fundamental em solventes de polaridade crescente (C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), como também em CCl₄ na região do primeiro harmônico (2 ν_{CO}), indicando a existência de isomeria conformacional.

Por cálculos teóricos DFT [B3LYP/6-31+G(d,p)] foram efetuadas as otimizações de geometrias, além do cálculo de energias relativas, frequências vibracionais e momento dipolar dos diferentes confôrmeros para molécula isolada. As interações orbitales foram quantificadas por NBO¹, as cargas obtidas pelo método CHELPG² e o efeito do solvente estimado por PCM³. Para a realização dos cálculos teóricos, foram utilizados os programas: Spartan 06 para a busca conformacional; Gaussian 03 para os demais cálculos.

Observou-se que a proporção do componente de alta frequência aumenta indo-se de substituinte atraente para doador de elétrons (ca. 0 a 32% em CCl₄). O efeito do solvente na intensidade relativa das bandas é praticamente desprezível, resultado este concordante com a simulação por PCM.

Os resultados indicaram a existência de três confôrmeros (c_1 , c_2 , c_3) sendo c_2 o confôrmero mais estável em toda a série. As frequências calculadas de c_2 e c_3 são degeneradas e menores que as frequências calculadas de c_1 . Tais resultados estão de acordo com os dados de infravermelho que mostram um duplete com o componente de menor frequência mais intenso.

Embora ocorram as interações orbitales estabilizantes $n_{Se} \rightarrow \pi^*_{CO}$, $\sigma_{CSe} \rightarrow \pi^*_{CO}$ e $\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CSe}$, o confôrmero c_1 apresenta o grupo etiltio numa geometria *quasi-cis* em relação à carbonila, resultando numa repulsão eletrostática $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta-}$. Este efeito justifica a menor estabilidade e maior valor de ν_{CO} para c_1 em todos os compostos.

O confôrmero mais estável, c_2 , apresenta fortes interações orbitales entre os grupos etiltio e carbonila ($n_S \rightarrow \pi^*_{CO}$, $\sigma_{CS} \rightarrow \pi^*_{CO}$, $\pi_{CO} \rightarrow \sigma^*_{CS}$) enquanto o grupo fenilselênio fica numa geometria *quasi-cis* em relação à carbonila. Como a carga negativa do átomo de selênio é menor que do átomo de enxofre, a repulsão eletrostática $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots Se^{\delta-}$ torna-se desprezível.

Finalmente, o confôrmero c_3 apresenta tanto o grupo fenilselênio como o grupo etiltio numa geometria *gauche* em relação à carbonila, o que minimiza a repulsão eletrostática entre carbonila e os heteroátomos, embora também reduza a energia de estabilização das interações orbitales mencionadas acima.

Conclusões

Constatou-se que na série em estudo a conformação na qual o átomo de enxofre fica numa geometria *gauche* em relação à carbonila é mais estável pelo favorecimento das interações orbitales entre os dois grupos, enquanto o átomo de selênio é *quasi-cis* em relação à carbonila por sofrer uma menor repulsão eletrostática.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

¹Weinhold, F., Landis, C. *Valency and Bonding – A Natural Bond Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, 16-18

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

³Tomasi, J.; *Theor Chem Acc.* **2004**, 112, 184-203