

Análise Conformacional de alguns α -etiltioacetatos de fenila *p*-substituídos

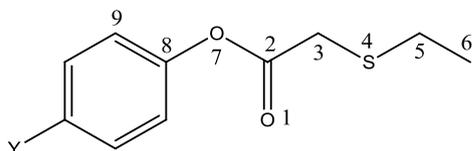
Daniel Nopper Silva Rodrigues¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*

¹Instituto 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

O presente trabalho complementa o recente estudo conformacional do α -etiltioacetato de fenila¹, ao introduzir os grupos: doador (OMe) e sacador (NO₂) (**Esquema 1**) na posição *para* do anel aromático. O estudo conformacional destes compostos foi efetuado através da análise da banda de estiramento da carbonila (ν_{CO}) em solventes de constante dielétrica crescente, apoiado por cálculos teóricos*.



Y = NO₂ (I), H (II), OMe (III)

Ângulos 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)-O(7)-C(8)
ϕ	C(2)-O(7)-C(8)-C(9)

Esquema 1. Numeração dos ângulos diedros dos α -etiltioacetatos de fenila *p*-substituídos

Resultados e Discussão

As bandas de ν_{CO} , foram obtidas pela espectroscopia no Infravermelho em solventes de constante dielétrica crescente, na transição fundamental (*n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), e no 1^o harmônico (2 ν_{CO}) em CCl₄, dos compostos em estudo e foram ajustadas iterativamente para os compostos I (exceto em *n*-C₆H₁₄) e III. Observou-se que, analogamente ao composto II, o composto III possui 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. Nos demais solventes (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), o composto I apresenta um duplete, sendo o componente de maior intensidade, o de menor frequência. Já para o composto III, em CCl₄, há um duplete cujo componente de menor intensidade é o de maior frequência. O aumento da constante dielétrica dos solventes (CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), provoca um pequeno aumento na 35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

intensidade do componente de maior frequência de III, chegando a igualar as intensidades dos componentes do duplete em CH₃CN.

Os cálculos B3LYP/6-31G** indicaram, para os compostos I e III, a existência de três conformações *gauche* estáveis (g_1 , g_2 e g_3), sendo o confômero g_1 o mais abundante (~47% para I e ~52% para III) e de menor frequência de ν_{CO} (1826 cm⁻¹ para I e 1832 cm⁻¹ para III). O confômero g_2 possui abundância (~38% para I e ~39% para III) e frequência de ν_{CO} (1829 cm⁻¹ para I e 1835 cm⁻¹ para III) intermediárias. Já o confômero g_3 é o menos abundante (~15% para I e ~9% para III) e de maior frequência de ν_{CO} (1836 cm⁻¹ para I e 1840 cm⁻¹ para III).

A diferença de estabilidade entre os confômeros (g_1 , g_2 e g_3) de I e III, se deve a disposição dos ângulos β e γ , referentes à parte alifática da molécula da mesma forma que ocorre em II.

Para, os confômeros de II e III, os ângulos δ se são próximos de 177^o, já composto I possui um ângulo δ próximo de 2^o para os três confômeros. Em decorrência deste menor ângulo, o átomo de hidrogênio (9) positivamente carregado e o átomo de oxigênio (1) negativamente carregado encontram-se a uma distância de ~2,4 Å. (menor que a soma dos raios de van Der Waals (2,72 Å)). Essa interação altera o equilíbrio conformacional de I em fase condensada, justificando o fato deste composto não apresentar o mesmo comportamento de II e III.

Conclusões

Da mesma forma que ocorre em II, as diferenças de estabilidade entre os confômeros, g_1 , g_2 e g_3 , de I e III, decorrem da geometria da parte alifática da molécula. Adicionalmente, II e III apresentam o mesmo comportamento em fase condensada enquanto I difere, em decorrência do menor ângulo diedro δ .

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES

¹ Rodrigues, D. N. S., Olivato, P. R.. Síntese e Estudo Conformacional do α -etiltioacetato de fenila. 2011. 34^a RASBQ – QE-28.

* Todos os cálculos no presente trabalho foram efetuados através do software Gaussian 03 Revisão E.