

Síntese e Estudo Conformacional da α -metoxi- α -fenilseleno-acetofenona

Henrique Joel Traesel¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Daniel Nopper Silva Rodrigues¹ (PG), Jéssica Valença¹ (PG), Julio Zukerman-Schpector² (PQ)

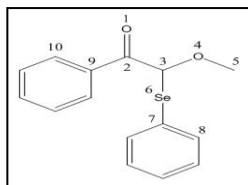
¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: hjtldq@usp.br ou prolivat@iq.usp.br

²Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho.

Introdução

O presente trabalho relata o estudo conformacional da α -metoxi- α -fenilseleno-acetofenona **A** (Esquema 1), por meio de espectroscopia no infravermelho através da análise da banda de estiramento da carbonila (ν_{CO}) em solventes de constante dielétrica crescente, apoiado por cálculos teóricos.



Diedros	
α	O(1)=C(2)-C(3)-O(4)
α'	O(1)=C(2)-C(3)-Se(6)
φ	O(4)-C(3)-Se(6)-C(7)
φ'	Se(6)-C(3)-O(4)-C(5)

Esquema 1. Ângulos diedros do composto **A**.

Resultados e Discussão

O composto **A** foi sintetizado através da reação de 2-metoxi-acetofenona com brometo de fenilselênio¹ na presença de LDA em THF. O produto foi purificado e caracterizado através de RMN de ¹H e ¹³C, ponto de fusão, análise elementar e difração de raios-X.

Foram obtidos os espectros no Infravermelho de **A** nos solventes de polaridade crescente: *n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN. As deconvoluções das bandas de ν_{CO} (em todos os solventes) e $2\nu_{CO}$ (para CCl₄) indicam a presença de um tripleto. Em *n*-C₆H₁₄, o componente de maior frequência possui intensidade próxima ao do componente de menor frequência, enquanto o componente de frequência intermediária possui intensidade maior.

Os cálculos B3LYP/6-31+G** de **A** indicaram em relação ao diedro α a existência de dois conformêros *anti-clinais* [*gauche* (g_1 e g_2)] e um conformêro *sin-periplanar* [*quasi-cis* ($q-c$)]. Em relação ao diedro α' os mencionados conformêros assumem a geometria *anti-clinal* (*gauche*). Destes, o conformêro g_1 , de frequência intermediária, é o mais abundante; o conformêro g_2 de menor frequência apresenta uma população intermediária e o conformêro $q-c$ de maior frequência é o de menor população, em fase gasosa. Estes resultados mimetizam as populações relativas e frequências obtidas em *n*-C₆H₁₄, o que permite atribuir o

componente de maior frequência do espectro ao conformêro $q-c$, o componente de frequência intermediária ao conformêro g_1 , e o componente de menor frequência ao conformêro g_2 .

Os cálculos de NBO (*Natural Bond Orbital*) indicam uma forte interação orbitalar LP_{O4}→ σ^* _{C3-Se6} decorrente da geometria favorável do ângulo φ (~110°) nos conformêros g_1 e $q-c$, sendo ausente em g_2 . O ângulo φ' mantém, apenas em g_2 , as ligações entre C₃-Se₆ e O₄-C₅ *anti-periplanares*, permitindo as interações σ_{C3-Se6} → σ^* _{O4-C5} e σ_{O4-C5} → σ^* _{C3-Se6}, além da interação LP_{O4}→ σ^* _{C3-C2}, o que confere a g_2 uma menor estabilidade relativa, além de uma frequência de estiramento ν_{CO} menor, em relação aos outros dois conformêros.

O conformêro $q-c$ é desestabilizado pelo Efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos C^{δ+}=O^{δ-} e C^{δ+}-O^{δ-}. Este efeito prejudica a conjugação direta π_{Ph} → π^* _{C=O}, sendo responsável pela menor população deste conformêro $q-c$ em relação à de g_1 e g_2 , bem como pelo aumento da frequência de ν_{CO} de $q-c$ em relação às de g_1 e g_2 .

Os dados espectroscópicos estão de acordo com os cálculos de solvatação (PCM) e ambos indicam um aumento da população de $q-c$ em relação a g_1 e g_2 , com o aumento da constante dielétrica do solvente. No estado sólido, o difratograma de raios-X, indica a existência da conformação $q-c$.

Conclusões

A concordância entre os resultados obtidos pelos cálculos em fase gasosa e condensada, com a espectroscopia no infravermelho em solução torna possível a atribuição de **A** aos conformêros: g_2 (estabilidade intermediária), g_1 (mais estável) e $q-c$ (menos estável) aos componentes de ν_{CO} de menor frequência, frequência intermediária e de maior frequência, respectivamente.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP.

¹ Zoretic, P. A.; Soja, P. *J. Org. Chem.* **1976**, *22*, 3587.