

Estudo conformacional de 1-(5-metilfuranil)-2-selenilmetil etanona e 1-(5-metilfuranil)-2-selenilfenil etanona

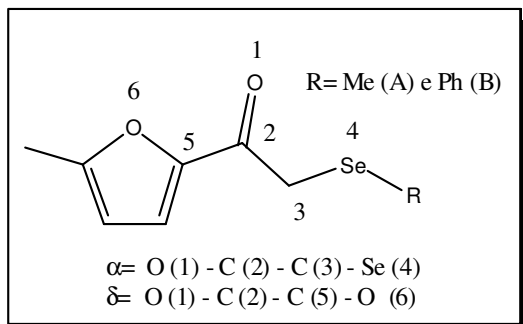
Jéssica Valença¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Daniel Nopper Silva Rodrigues¹ (PG)

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

Palavras Chave: análise conformacional, infravermelho, cálculos teóricos.

Introdução

O presente trabalho relata o estudo conformacional de 1-(5-metilfuranil)-2-selenilmetil etanona **A** e 1-(5-metilfuranil)-2-selenilfenil etanona **B** (Esquema 1), por meio da espectroscopia no infravermelho em solventes de diferentes polaridades, apoiado por cálculos teóricos.



Esquema 1. Compostos **A** e **B**

Resultados e Discussão

Os compostos de interesse foram obtidos por meio da selenilação do 2-acetil-5-metilfurano empregando-se LDA e dimetildiseleneto para o composto **A** e brometo de fenilselenila para o composto **B**¹.

Após a purificação e caracterização dos compostos, foram efetuadas medidas no infravermelho em solventes de polaridade crescente (n-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN) na transição fundamental e no 1º harmônico (2ν_{CO}) em CCl₄.

Por meio do ajuste de curvas, encontrou-se nos compostos **A** e **B** um dubleto em, n-C₆H₁₄ e CCl₄, e apenas uma banda em CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN, de modo que o aumento da polaridade do solvente aumenta a intensidade do componente de menor frequência.

Os cálculos B3LYP/aug-cc-pVDZ indicaram a existência de dois conformêros *gauche* (em relação ao ângulo α) para o composto **A**, variando apenas o ângulo δ (*anti* ou *sin*): *gauche-anti* (*g-a*) (ν_{CO} 1697 cm⁻¹) com população de 92,2%, e *gauche-sin* (*g-s*) (ν_{CO} 1703 cm⁻¹) com população de 7,8%

Já para composto **B**, os cálculos indicaram a existência de três conformações *anti* (em relação ao ângulo δ) estáveis, variando apenas o ângulo α (*gauche* ou *cis*): *gauche-anti* (*g-a*) (ν_{CO} 1705 cm⁻¹)

36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

com população de 68,9%, *gauche-anti'* (*g-a'*) (ν_{CO} 1706 cm⁻¹) com população de 19,4%, e *cis-anti* (*c-a*) (ν_{CO} 1712 cm⁻¹) com população de 11,7%.

Cálculos NBO (*Natural Bond Orbital*) indicaram que os 2 conformêros de **A** são estabilizados pelas interações orbitales σ_{C-Se}/π*_{C=O} e π*_{C=O}/σ*_{C-Se} praticamente na mesma extensão. A menor estabilidade do conformêro *g-s* decorre da repulsão coulômbica entre os oxigênios carbonílico e furanoílico, ambos negativamente carregados, que se encontram a uma distância de 2,75 Å (0,29 Å < ΣrvdW). No composto **B** os conformêros *g-a* e *g-a'* são estabilizados pelas interações orbitales σ_{Se-C}/π*_{C=O} e π*_{C=O}/σ*_{C-Se} praticamente na mesma extensão. Já a menor estabilidade do conformêro *c-a* em relação aos conformêros *g-a* e *g-a'*, decorre da ausência das interações σ_{Se-C}/π*_{C=O} e π*_{C=O}/σ*_{C-Se}.

As populações relativas e frequências de ν_{CO} obtidas pelos cálculos teóricos mimetizam as intensidades relativas e frequências dos componentes das bandas de ν_{CO} analiticamente resolvidas em n-hexano permitindo, assim, para o composto **A**, a atribuição do conformêro *g-a* ao componente de baixa frequência, e do conformêro *g-s* ao de alta frequência. No caso do composto **B** atribuiu-se os conformêros *g-a* e *g-a'* ao componente da banda de ν_{CO} em n-hexano de menor frequência, e o conformêro *c-a* ao de maior frequência.

Todos os cálculos teóricos foram efetuados no programa Gaussian 09.

Conclusões

A concordância entre os resultados obtidos pelos cálculos em fase gasosa e pela espectroscopia no infravermelho, em n-hexano, torna possível a atribuição no composto **A** dos conformêros *g-a* ao componente de baixa frequência e *g-s* ao componente de alta frequência. E no composto **B**, os conformêros *g-a* e *g-a'* ao componente de baixa frequência, e *c-a* ao componente de alta frequência.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES.

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