

Estudo Conformacional de Derivados da Acetofenona.

Leandro Scorsin (PG)*, Barbara Celânia Fiorin (PQ), lpscorsin@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – Mestrado.
Av. Gal Carlos Cavalcanti, 4748, Campus Universitário de Uvaranas, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação – CIPP. CEP: 84030-900 - Ponta Grossa - Paraná – Brasil.

Palavras Chave: Análise conformacional, Cálculo teórico, Acetofenona, Haloacetofenona.

Introdução

Acetofenonas são compostos da classe das cetonas, com os substituintes fenila e metila (Figura 1). Os prótons do grupo acetila destas substâncias apresentam elevado pK_a , portanto a substituição de um desses por um halogênio interfere nas distâncias de ligação e também altera as medidas dos ângulos, modificando as preferências conformacionais¹.

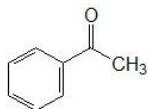


Figura 1. Acetofenona.

Um recente trabalho demonstra experimental e teoricamente, o estudo da α -fluoroacetofenona e dois derivados *para* substituídos, pelos grupos nitro e metoxila. Entre todas as conformações, as mais estáveis foram as estruturas em *cis* e *gauche*. A forma *gauche* é majoritária em fase isolada. Quando submetidos à simulação em solvatação, o equilíbrio é invertido, pois a conformação *cis* apresenta um maior momento de dipolo².

O objetivo do presente trabalho é avaliar teoricamente o equilíbrio conformacional das estruturas das α -haloacetofenonas substituídas com Cloro, Bromo e Iodo em fase isolada e meio aquoso.

Resultados e Discussão

O pacote de programas empregado foi o *Gaussian 03*³. Inicialmente efetuou-se cálculos de scan para obter a superfície de energia potencial (SEP), com nível de teoria *HF/6-311G*. Isolou-se de cada SEP duas estruturas, *cis* e *gauche*, seguindo com o cálculo de otimização em fase isolada e em meio aquoso, com nível de teoria *B3LYP/cc-pVDZ*.

As estruturas *cis*, como se observa na Figura 2, apresentam repulsão entre o oxigênio da carbonila e o respectivo halogênio, quando comparadas às estruturas *gauche*. Outra observação é o aumento da desativação no anel aromático à medida que se aumenta o volume do átomo de halogênio, isto é evidente pela coloração no interior do anel segundo os mapas de potencial eletrostáticos (MPE) – vermelho para cloroacetofenona (CAF), amarelo para bromoacetofenona (BAF) e verde para iodoacetofenona (IAF).

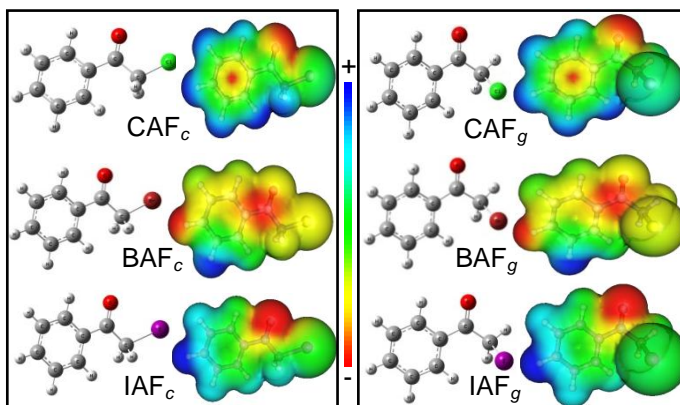


Figura 2. Estruturas *cis/gauche* das acetofenonas.

Abaixo, a Tabela 1 demonstra a predominância das populações em *gauche*, proporcional ao aumento do volume do halogênio, em fase isolada. As conformações *cis* apresentam maior polaridade, portanto quando submetidas ao meio aquoso, ocorreu um aumento da população desses confôrmeros, com relação a fase isolada. A CAF apresentou inversão na população. A BAF_c e a IAF_c apresentaram um aumento na população.

Tabela 1. Populações em fase isolada (FI), meio aquoso (MA) e momento de dipolo (μ).

Conformações	%FI	μ (D)	%MA
CAF _c	17,11	4,42	67,80
CAF _g	82,89	2,86	32,20
BAF _c	9,71	4,29	40,45
BAF _g	90,29	2,91	59,55
IAF _c	2,76	4,86	11,69
IAF _g	97,24	3,66	88,31

Conclusões

Com cálculos teóricos foi possível concluir que as α -haloacetofenonas em fase isolada preferem o confôrmero *gauche*, e em meio aquoso predomina as conformações *cis* da acetofenona clorada, e a *gauche* dos compostos bromado e iodado.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. Química orgânica. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p. 128.

² Fiorin, B.C. et al. J. Phys. Chem., 2009. v. 113, p. 2906-2913.

³ Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Revision C., Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.