Química

Ligações de calcogênio-halogênio em tiofenos halogenados

Bruna Rosa Ferreira - Bruna Rosa Ferreira - 7° módulo em Química Bacharel, UFLA, bolsista PIBIC/CNPq

Matheus Puggina de Freitas - Matheus Puggina de Freitas - Professor do Departamento de Química, UFLA - orientador - Orientador(a)

Resumo

Tiofenos e selenofenos têm mostrado notáveis ligações de calcogênio com grupos carbonila e tiocarbonila de amidas.1 Diferentemente das ligações de hidrogênio, essas interações são independentes do solvente e são ditadas por interações de orbitais. Estendendo essas interações para halogênios como aceptores de ligações de calcogênio, pode-se compreender os fatores determinantes da estabilidade conformacional de vários sistemas semelhantes, tais como o agroquímico DDT. Portanto, o 2-[(Z) 2-bromo-1-feniletenil]tiofeno foi estudado quântico-quimicamente para avaliar as interações acima mencionadas sobre sua barreira rotacional e as causas para as preferências conformacionais. Os cálculos computacionais foram realizados utilizando o programa Gaussian 09W, por meio de um scan das duas ligações C−C rotacionáveis em passos de 30o, utilizando o método DFT B3LYP/def2-TZVP para a fase gás. As contribuições de Lewis (efeitos estéricos, por exemplo) e de não-Lewis (deslocalização eletrônica) foram computadas por meio da análise de orbitais naturais de ligação (NBO). Como resultado, foram encontrados 8 mínimos de energia na superfície de energia potencial, sendo que apenas 2 estruturas são não- degeneradas. O mínimo global corresponde à estrutura em que o átomo de bromo se orienta em direção ao enxofre do anel tiofeno, sendo cerca de 0,25 kcal/mol mais estável do que a segunda geometria. Segundo os cálculos de NBO, a estabilidade conformacional é resultado da importante contribuição de não-Lewis para a primeira conformação, ou seja, ela é mais estabilizada do que a segunda conformação em decorrência desses efeitos por 1,6 kcal mol-1, sobretudo devido à interação nBr → (sigma)*CS de 2,31 kcal mol-1. Portanto, conclui-se que a ligação calcogênio-halogênio opera no 2-[(Z)-2-bromo-1-feniletenil]tiofeno e, mais do que isso, determina o seu equilíbrio conformacional.

Palavras-Chave: química computacional, confôrmeros, interações intramoleculares.
Instituição de Fomento: CNPq

Link do pitch: https://youtu.be/mbJEnPbjBWU