

Estudo Teórico e Experimental do Deslocamento Químico do NH Amídico de Alfacetoamidas e Mandelamidas

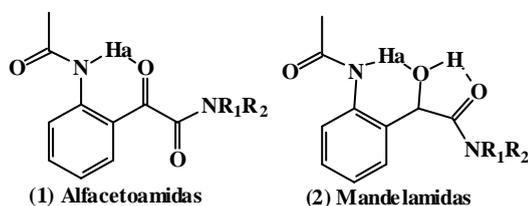
Biank T. Gonçalves (PG), Pierre M. Esteves (PQ), Ângelo C. Pinto (PQ), Carlos R. Kaiser (PQ), Joaquim F. M. da Silva (PQ)

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ.

Palavras Chave: DFT, Alfacetoamidas, Mandelamidas

Introdução

Um profundo entendimento das características funcionais do grupamento amida levaria a compreensão de vários processos químicos e físicos que constituem a vida em nível biológico. Sua planaridade, alta barreira rotacional sobre a ligação C-N e a capacidade de realizar ligações hidrogênio, são características que possibilitam conformações peculiares a proteínas, enzimas e peptídeos. No entanto, deslocamentos químicos de N-H de amidas têm sido alvo em estudos de avaliação conformacional de moléculas envolvidas com ligações hidrogênio¹. No presente trabalho, realizamos um estudo teórico (DFT – GIAO/B3LYP-6-311++G**/B3LYP/6-31G*) e experimental (em CDCl₃ e DMSO-d₆) do deslocamento químico do N-H_a amídico de 1 (Alfacetoamidas) e 2 (Mandelamidas) (Figura 1).



- 1A, 2A = R₁=R₂= H
 1B, 2B = R₁=H, R₂ = *t*-Bu
 1C, 2C = R₁=R₂= Etil
 1D, 2D = R₁=R₂= Butil
 1E, 2E = R₁=R₂= -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-
 1F, 2F = R₁=R₂= -CH₂CH₂OCH₂CH₂-

Figura 1. (1) Alfacetoamidas e (2) Mandelamidas

Resultados e Discussão

Um criterioso estudo da avaliação conformacional de 1 e 2 foi publicado anteriormente². Os conformeros obtidos envolvem as espécies 1 e 2 em possíveis ligações hidrogênio intramoleculares. No caso de 1, uma ligação hidrogênio de seis membros envolvendo N-H_a aparece como principal conformero, enquanto que para 2, duas ligações hidrogênio (seis e cinco membros) são favorecidas. Os deslocamentos químicos (δ =ppm) do N-H_a de 1 e 2, no espectro de RMN ¹H em CDCl₃ e DMSO-d₆ e os correspondentes deslocamentos químicos teóricos são expressos na Tabela 1.

Tabela 1. Deslocamento Químico (δ =ppm) de N-H_a nos espectros de RMN ¹H para 1 e 2 em CDCl₃ e DMSO-d₆ e os Correspondentes Deslocamentos Químicos Teóricos Utilizando Cálculos DFT (GIAO/B3LYP/6-311++G**/B3LYP/6-31G*).

1	δ -H _a (ppm) CDCl ₃	δ -H _a (ppm) DMSO	δ -H _a (ppm) (B3LYP/6-31G**)	2	δ -H _a (ppm) CDCl ₃	δ -H _a (ppm) DMSO	δ -H _a (ppm) (B3LYP/6-31G**)
1A	10.9	10.6	11.7	2A	*	9.9	8.8
1B	10.8	10.7	11.7	2B	9.6	9.8	8.9
1C	11.3	10.8	11.7	2C	8.1	9.5	8.7
1D	11.3	10.8	11.6	2D	8.2	9.5	8.4
1E	11.3	10.8	11.7	2E	8.1	9.5	8.0
1F	11.3	10.9	11.6	2F	8.1	9.5	7.3

* Insolúvel em CDCl₃

As alfacetoamidas terciárias 1c-f apresentaram uma maior desblindagem para H_a (11.3 ppm em CDCl₃ e 10.8-10.9 ppm em DMSO-d₆) comparado a alfacetoamida primária 1a e secundária 1b (outras alfacetoamidas secundárias foram estudadas e apresentaram resultados similares à 1b). Todavia uma boa correlação de δ (ppm) para H_a foi observado entre os experimentos de RMN ¹H realizados em CDCl₃ e o cálculo teórico (variação de 0.3-0.4 ppm), para as alfacetoamidas terciárias. As respectivas mandelamidas não apresentaram boa correlação com os cálculos teóricos (Tabela 1).

Conclusões

Os cálculos de δ (ppm) para N-H_a, em nível GIAO/B3LYP/6-311++G**/B3LYP/6-31G* apresentaram boa correlação com o experimental em CDCl₃. Em especial para as alfacetoamidas terciárias, podendo ser ferramenta útil em estudos de avaliação conformacional em sistemas similares.

Agradecimentos

CNPq, FUJB/UFRJ, FAPERJ, RMN/IQFRJ

¹ Sosnicki, J.G.; Hansen, P.E. *J. Mol. Struct.* **2004**, 700, 91-103.

² Gonçalves, B.T.; Pinto, A.C.; Kaiser, C.R.; Esteves, P.M.; Silva, J.F.M.; 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2004**