

Estudos teóricos visando a análise conformacional e espectral de novos derivados 1,2,3-triazólicos.

Ronaldo Carneiro da Silva Junior (PG)^{1*}, Sandro Guimarães Viveiros Rosa (PG)¹, André Carneiro da Silva (IC)¹, José Walkimar de Mesquita Carneiro (PQ)² e Sergio Pinheiro (PQ)¹.

*rcsjunior@hotmail.com

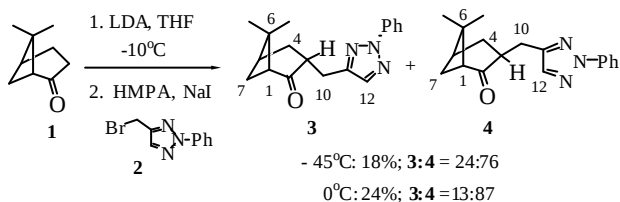
¹ Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFF,

² Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFF

Palavras Chave: conformação, RMN, triazol

Introdução

A alquilação cinética da (+)-nopinona (**1**) com o brometo triazólico **2** levou à formação de uma mistura das cetonas *endo* (**3**) e *exo* (**4**) em estereosseletividades dependentes da temperatura reacional (**Esquema 1**).¹ Este resultado é contrastante com a literatura,² que descreve a alquilação cinética de **1** com diversos halogenetos de alquila para a formação de adutos *endo* em altas seletividades.



De forma a compreender a formação majoritária do aduto **4** na alquilação cinética de **1** com o brometo triazólico **2**, neste trabalho descrevemos estudos teóricos para as avaliações das energias relativas dos adutos *endo* (**3**) e *exo* (**4**), de modo a estabelecer as estabilidades relativas destes produtos. Além disto, também foram feitos cálculos de deslocamento químico visando auxiliar na interpretação dos espectros de ¹H-RMN e ¹³C-RMN das misturas de produtos *endo*/*exo*.

Resultados e Discussão

Inicialmente foi feita uma análise conformacional de ambos os adutos pelo método semi-empírico AM1, utilizando o programa TITAN. Em seguida, as três conformações de menor energia foram reotimizadas no programa Gaussian 98³ utilizando o método B3LYP/6-31G(d). Na **Figura 1** estão as conformações de menor energia em cada caso.

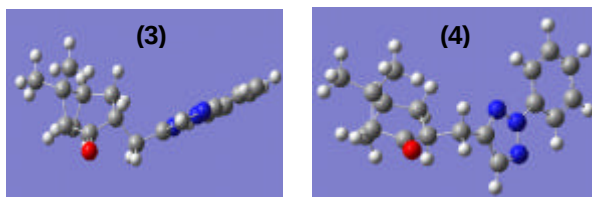
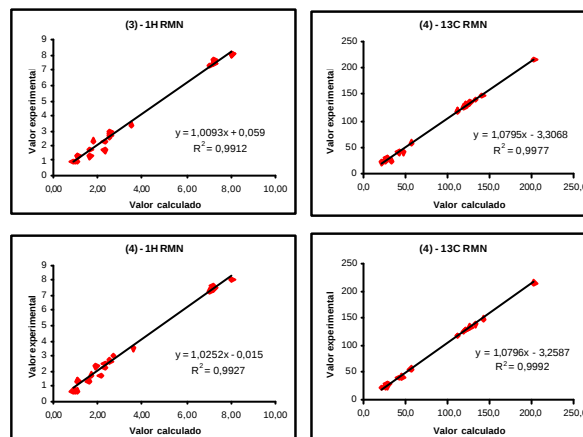


Figura 1: Confôrmeros mais estáveis de **3** e **4**.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

As energias relativas dos adutos **3** e **4**, no nível B3LYP/6-31G(d), indicam que o aduto *exo* é o mais estável por 1,0 Kcal/mol, o que, a 273K, resulta em um percentual de 86% para este aduto, em pleno acordo com o experimento.

Usando as geometrias B3LYP/6-31G(d), realizou-se cálculos dos tensores magnéticos usando o método GIAO com base 6-311+G(d) (**Gráficos 1-4**).



Gráficos 14: Valores teóricos x experimentais dos dados de ¹H-RMN e ¹³C-RMN dos adutos **3** e **4**.

Os **Gráficos 1-4** indicam que os deslocamentos químicos calculados neste nível mostram ótima correlação com os valores experimentais.

Conclusões

Os cálculos indicam que o aduto *exo* é mais estável do que o isômero *endo* por cerca de 1 Kcal/mol. Deslocamentos químicos teóricos estão em pleno acordo com os valores experimentais.

Agradecimentos

CNPq e CAPES.

¹Silva Junior, R. C.; Ferreira, V. F.; e Pinheiro, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 3719.

² Campos, K. R.; Lee, S.; Journet, M.; Kowal, J. J.; Cai, D.; Larsen, R. D. e Reider, P. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6957.

³ Frisch M.J. et al. Gaussian Inc. Pittsburg, PA, 1998.