

# Estudo conformacional de derivados $N^3$ -acilados da (5*R*)-4-metil-5-fenil-1,3,4-oxadiazinan-2-ona

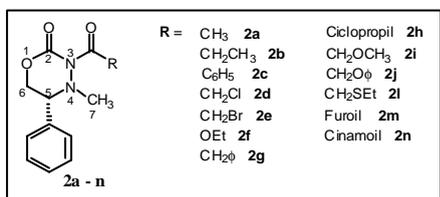
Thiago Carita Correra<sup>1</sup> (IC), Alessandro Rodrigues<sup>1</sup> (PQ)\*, Paulo Roberto Olivato<sup>1</sup> (PQ)\*, Julio Zukerman-Schpector<sup>2</sup> (PQ), Cláudio Francisco Tormena<sup>3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, \*e-mail: alessand@iq.usp.br ou proliat@iq.usp.br. <sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil. <sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

Palavras Chave: 1,3,4-oxadiazinan-2-ona; conformação; raios X.

## Introdução

Neste trabalho, é apresentado um estudo conformacional de alguns derivados<sup>1</sup>  $N^3$ -acilados da (5*R*)-4-metil-5-fenil-1,3,4-oxadiazinan-2-ona **1** (Esquema 1), utilizando os dados obtidos através da difração de raios X, RMN de <sup>13</sup>C à temperatura variada juntamente com cálculos teóricos.



Esquema 1. 1,3,4-oxadiazinan-2-onas estudadas.

## Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos por difração de raios X das oxadiazinan-2-onas **2d**, **2e**, **2f**, **2h** e **2j** é possível dividir o comportamento apresentado no estado sólido em dois grupos (a Figura 1 ilustra estes dois comportamentos). Para os compostos **2d**, **2e** e **2j**, as conformações adotadas são muito semelhantes, principalmente em quatro fragmentos destes heterociclos: a) conformação de meia-cadeira torcida; b) orientação *trans* 1,2-diaxial entre os substituintes metila e fenila ligados ao  $N^4$  e  $C^5$ , respectivamente; c) carbonilas orientadas no mesmo sentido e próximas da planaridade; d) conformação adotada entre a carbonila exocíclica e o substituinte em  $\alpha$  (Cl, Br e O) é *cis* (*sin-periplanar*). Nos casos de **2f** e **2h**, também se observam semelhanças entre estes dois compostos: a) conformação de bote-torcido; b) substituintes metila ligado ao  $N^4$  em pseudo-axial; c) fenila ligada ao carbono  $C^5$  em pseudo-equatorial; d) a carbonila do grupo acila encontra-se na geometria *anti-periplanar* em relação à carbonila do heterociclo.

A única semelhança apresentada entre os dois conjuntos é a orientação pseudo-axial do grupo metílico ligado ao  $N^4$  (-CH- $N^4$ -CH<sub>3</sub>) que persiste independentemente da geometria adotada pelos demais fragmentos dos heterociclos.

Os dados de RMN de <sup>13</sup>C para os heterociclos **2a-n** à temperatura de +25 °C apontam dois comportamentos distintos em solução de CDCl<sub>3</sub>.

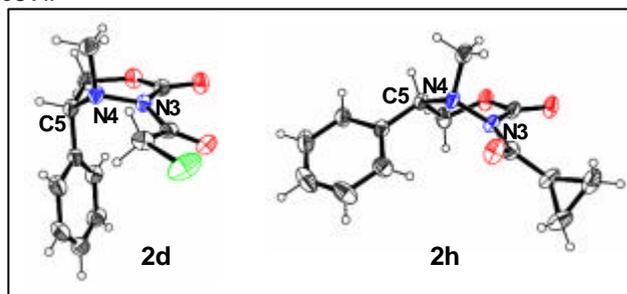


Figura 1. Estrutura de monocristal (visão ORTEP).

Para os heterociclos **2a**, **2b**, **2d-l** e **2n** os sinais referentes ao grupo metílico ligado ao  $N^4$  (-CH- $N^4$ -CH<sub>3</sub>) e ao grupo metínico ligado ao  $N^4$  (-CH- $N^4$ -CH<sub>3</sub>) são significativamente alargados. Por outro lado, no caso dos compostos **2c** e **2m** não se observa o mesmo comportamento, onde todos os sinais são estreitos. O alargamento de sinais relativos a átomos de carbono ligados a nitrogênio, no espectro de RMN de <sup>13</sup>C sugere uma lenta inversão piramidal do átomo de nitrogênio. As informações obtidas através de RMN de <sup>13</sup>C à temperatura variada (-50 °C até +50 °C) de alguns heterociclos da série **2a-n** sugerem a possibilidade de um complexo equilíbrio conformacional, ou seja, além da inversão piramidal do  $N^4$  um processo de inversão conformacional do anel heterocíclico. Na série estudada, estes resultados de RMN de <sup>13</sup>C sugerem que mesmo em solução, o substituinte metila ligado ao  $N^4$  é mais estável na conformação pseudo-axial do que pseudo-equatorial, da mesma forma que no estado sólido. Os resultados preliminares dos cálculos semi-empíricos AM1 e *ab initio*, apresentam concordância com os resultados observados tanto no estado sólido (difração de raios X) quanto em solução (RMN de <sup>13</sup>C).

## Conclusões

Apesar deste trabalho estar em curso, já é possível verificar algumas características estruturais que governam as preferências conformacionais do modelo em estudo.

## Agradecimentos

CNPq & FAPESP

<sup>1</sup> Rodrigues, A.; Olivato, P. R.; Correra, T. C. *Resumos 28ª Reunião Anual SBQ 2005*, QO-094.