

Estudo Conformacional de 1,3-oxazolidin-2-onas N-acilsubstituídas.

Thiago Carita Correra (IC)*, Alessandro Rodrigues (PQ), Paulo Roberto Olivato (PQ)*.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil; * tcorrera@iq.usp.br ou prolivat@iq.usp.br

Palavras Chave: (4R)-4-fenil-1,3-oxazolidin-2-onas, conformação, cálculos teóricos, infravermelho

Introdução

As oxazolidin-2-onas (**2**), derivados sulfurados dos auxiliares quirais de Evans¹ (**1**), tem sido utilizadas com enorme sucesso em sínteses quirais.

Apesar da grande utilidade desta classe de compostos para a síntese orgânica, existem poucos trabalhos tratando de sua análise conformacional.

Neste trabalho são estudados 3 derivados inéditos N-acilsubstituídos (**3a-c**) das (4R)-4-fenil-1,3-oxazolidin-2-onas (**3**) por meio de cálculos teóricos e espectroscopia no infravermelho em solução de tetracloreto de carbono, clorofórmio, diclorometano e acetonitrila.

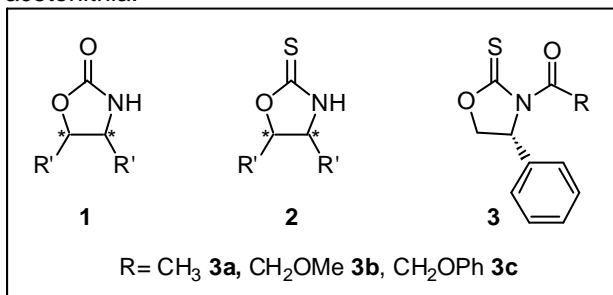


Figura 1. Estruturas das 1,3-oxazolidin-2-onas (**1**), seus análogos sulfurados (**2**) e os compostos estudados (**3**).

Resultados e Discussão

Os resultados dos cálculos teóricos para o composto **3a** em fase gasosa mostram que a diferença de energia entre as duas conformações possíveis do fragmento carbonílico exocíclico (*anti* e *sin*) é de 8,09 e 6,95 kcal.mol⁻¹ para a cálculos do tipo HF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p), respectivamente. Tal resultado indica que apenas a conformação *anti* seja observada em solução, o que foi confirmado pela presença de apenas uma banda simétrica de estiramento da carbonila no espectro de infravermelho em solventes de polaridade distintas.

Como a diferença de energia é elevada, o mesmo comportamento deve ser mantido para os compostos **3b** e **3c**, sendo que possíveis conformações seriam resultantes apenas da isomeria *cis/gauche* entre a carbonila e os substituintes em *alfa*.

Cálculos semelhantes para os compostos **3b** e **3c** revelaram que as conformações *anti* realmente possuem maior estabilidade, sugerindo que a isomeria conformacional *anti/cis* é pouco afetada pelo substituinte em *alfa* e que tal diferença de estabilidade se deve possivelmente a um Efeito de

O espectro no infravermelho do composto **3b** indicou que há apenas uma banda em tetracloreto de carbono e um duplete nos demais solventes. Em diclorometano, a banda de maior frequência apresenta intensidade relativa maior do que nos outros solventes, sugerindo a existência de interação específica entre o solvente e o conformero atribuído a esta banda. Para o composto **3c**, observa-se o comportamento oposto. Em acetonitrila e diclorometano apenas uma banda é observada. Já em clorofórmio, surge uma banda em frequência menor, que tem sua intensidade aumentada em tetracloreto de carbono.

Com o auxílio de cálculos teóricos, a banda de maior frequência foi atribuída aos conformeros *anti/cis* (**A**) e a de menor frequência aos conformeros *anti/gauche* (**B**). Sendo assim, observa-se que para o composto **3b** o conformero mais estável em todos os solventes é o *anti/gauche*, exceto em diclorometano, pelo motivo exposto acima. No caso do composto **3c**, o conformero mais estável é o *anti/cis*, independentemente do solvente.

Tabela 1. População (Pop. em %) das conformações *anti/cis* (**A**) e *anti/gauche* (**B**) e suas frequências (ν_{∞} em cm⁻¹) obtidas através de deconvolução e ajuste de curvas da banda de estiramento da carbonila.

Composto		3a	3b		3c	
Conformação		Anti	A	B	A	B
CCl ₄	Pop.	100	-	100	89	11
	ν_{∞}	1711	-	1722	1729	1711
CHCl ₃	Pop.	100	36	64	91	9
	ν_{∞}	1707	1724	1716	1724	1708
CH ₂ Cl ₂	Pop.	100	53	47	100	-
	ν_{∞}	1708	1723	1716	1723	-
CH ₃ CN	Pop.	100	38	62	100	-
	ν_{∞}	1709	1724	1718	1723	-

Conclusões

Por meio do uso conjunto da espectroscopia no infravermelho e de cálculos teóricos é possível determinar as prováveis conformações predominantes em solução, assim como os efeitos que as estabilizam.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e LCCA-USP.

¹ D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 835.

Campo Repulsivo entre os dipolos C^{δ+}=O^{δ-} e C^{δ+}=S^{δ-}.