

# Estudo Conformatacional de 1,3-oxazolidin-2-tionas 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

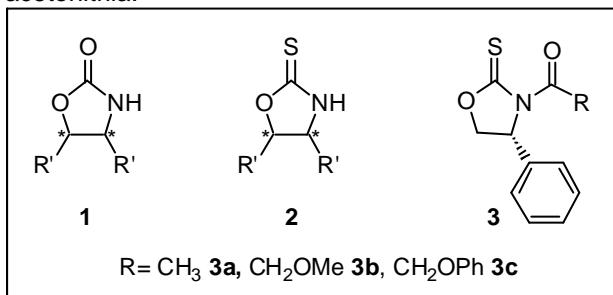
Palavras Chave: (4R)-4-fenil-1,3-oxazolidin-2-tionas, conformação, cálculos teóricos, infravermelho

## Introdução

As oxazolidin-2-tionas (**2**), derivados sulfurados dos auxiliares quirais de Evans<sup>1</sup> (**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 conformatacional.

Neste trabalho são estudados 3 derivados inéditos N-acilsubstituídos (**3a-c**) das (4R)-4-fenil-1,3-oxazolidin-2-tionas (**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 *cis*) é de 8,09 e 6,95 kcal.mol<sup>-1</sup> 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 conformatacional *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 dubbleto nos demais solventes. Em diclorometano, a banda de maior freqüência apresenta intensidade relativa maior do que nos outros solventes, sugerindo a existência de interação específica entre o solvente e o confôrmero 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 freqüência menor, que tem sua intensidade aumentada em tetracloreto de carbono.

Com o auxílio de cálculos teóricos, a banda de maior freqüência foi atribuída aos confôrmeros *anti/cis* (**A**) e a de menor freqüência aos confôrmeros *anti/gauche* (**B**). Sendo assim, observa-se que para o composto **3b** o confôrmero mais estável em todos os solventes é o *anti/gauche*, exceto em diclorometano, pelo motivo exposto acima. No caso do composto **3c**, o confôrmero 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 freqüências ( $\nu_{co}$  em cm<sup>-1</sup>) obtidas através de deconvolução e ajuste de curvas da banda de estiramento da carbonila.

Composto	<b>3a</b>		<b>3b</b>		<b>3c</b>	
	Conformação	Anti	A	B	A	B
CCl <sub>4</sub>	Pop.	100	-	100	89	11
	$\nu_{co}$	1711	-	1722	1729	1711
CHCl <sub>3</sub>	Pop.	100	36	64	91	9
	$\nu_{co}$	1707	1724	1716	1724	1708
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pop.	100	53	47	100	-
	$\nu_{co}$	1708	1723	1716	1723	-
CH <sub>3</sub> CN	Pop.	100	38	62	100	-
	$\nu_{co}$	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.

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

Campo Repulsivo entre os dipolos C<sup>d+</sup>=O<sup>d-</sup> e C<sup>d+</sup>=S<sup>d-</sup>.