Síntese e Estudo Conformacional da 3-feniltio-1-metil-2-piperidinona

Carlos Rogério Cerqueira Júnior[1] (IC)*, Paulo Roberto Olivato[1] (PQ)*, Elisângela Vinhato[1] (PG)

*[1]Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: crcerq@iq.usp.br ou prolivat@iq.usp.br*

Palavras Chave: *análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, delta-valerolactamas*

Introdução

A análise conformacional da 3-feniltio-1-metil-2-piperidinona (**Figura 1**), por meio da espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos, tem como objetivo determinar quais são as conformações mais estáveis do referido composto em solventes de diferentes polaridades.

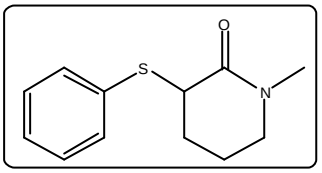

Figura 1. 3-feniltio-1-metil-2-piperidinona.

Tal metodologia serve de ponto de partida para um estudo mais abrangente, o qual leva em consideração diferentes estados de oxidação do átomo de enxofre e a influência de substituintes doadores e atraentes de elétrons no equilíbrio conformacional.

Resultados e Discussão

Partindo-se da δ-valerolactama, foi realizada uma *N*-alquilação, para se obter a 1-metil-2-piperidinona. Em seguida, foi efetuada a sulfenilação desse composto, empregando-se LDA e difenildissulfeto[1]. O produto foi purificado e foram adquiridos espectros de infravermelho em solventes de polaridade crescente (*n*-C_6H_{14}, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3CN).

A deconvolução das bandas de estiramento da carbonila (νCO), na transição fundamental e, em CCl4, na região do primeiro harmônico (2νCO) revelou que há duas bandas em *n*-C_6H_{14}, CCl_4 e CH_2Cl_2, três bandas em $CHCl_3$ e apenas uma banda em CH_3CN.

Observou-se que em solventes de baixa constante dielétrica (*n*-C_6H_{14} e CCl_4) o componente de maior freqüência é majoritário. O aumento da polaridade do solvente provoca um aumento da proporção do componente de menor freqüência (νCO) em relação ao de maior freqüência, até que em CH_3CN o componente de menor freqüência torna-se preponderante.

Dados como energias relativas, momentos de dipolo e distâncias interatômicas foram obtidos por cálculos *ab initio* (HF/6-31G**) e DFT (B3LYP/6-31G**). As energias dos confôrmeros foram calculadas em meios de diferentes constantes dielétricas, empregando-se o modelo de solvatação PCM (*polarizable continuum model*).

Os cálculos teóricos indicaram que a conformação adotada pelo anel lactâmico é de meia-cadeira, com a região amídica próxima da planaridade, de acordo com estudos anteriores[2]. Observou-se que o átomo de enxofre fica numa posição *quasi-syn-clinal* (*q-sc*) em relação à carbonila e que a diferenciação entre os confôrmeros se dá principalmente pela posição do anel aromático em relação ao fragmento lactâmico.

Em *n*-C_6H_{14}, os confôrmeros mais estáveis são *q-sc1 e q-sc2* (**Figura 2**), estabilizados pela atração eletrostátisca $O_{CO}^{\delta-}\cdots H_{(o\text{-}Ph)}^{\delta+}$. Os cálculos teóricos comprovaram a influência do solvente no equilíbrio conformacional, indicando que a população relativa do confôrmero *q-sc3* **(Figura 2)**, de maior momento dipolar, cresce de acordo com o aumento da polaridade do solvente.

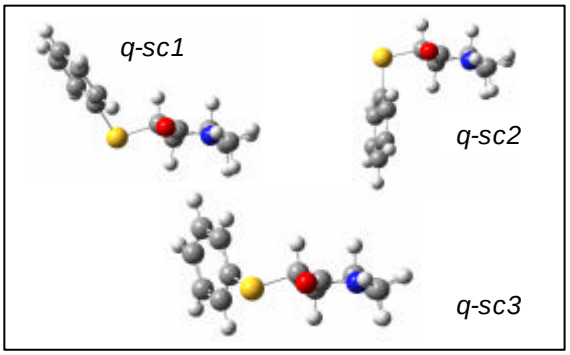

Figura 2. Conformações mais estáveis.

Conclusões

Comprovou-se por cálculos teóricos e espectroscopia no infravermelho, o isomerismo conformacional da 3-feniltio-1-metil-2-piperidinona, influenciado pelo solvente. A atração eletrostática $O_{CO}^{\delta-}\cdots H_{(o\text{-}Ph)}^{\delta+}$ revelou-se um importante fator na estabilização dos confôrmeros.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

[1] Zoretic, P. A.; Soja, P. J. *Org. Chem*. **1976**, 41, 3587.

[2] Kuze, N.; Funahashi, H.; Ogawa, M.; Tajiri, H., Ohta, Y; Tsuyoshi, U.; Sakaizumi, T.; Ohashi, O. *J. Mol. Spectrosc.* **1999**, 198, 381.