

Estudo conformacional e das interações eletrônicas de algumas N-metóxi-N-metilacetamidas α -heterossustituídas.

Roberto da S. Gomes (PG)^{1*}, Paulo R. Olivato (PQ)^{1*}, Nelson L. C. Domingues (PG)¹, Maurizio Dal Colle (PQ)².

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, e-mail: prolivat@iq.usp.br ou rgomes@iq.usp.br.

² Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

Palavras Chave: espectrometria de infravermelho, interações eletrônicas.

Introdução

O presente estudo é uma extensão do estudo das N-metóxi-N-metil- α -fenilsulfonilpropanamidas-para-substituídas¹ e trata do estudo conformacional e das interações eletrônicas de algumas N-metóxi-N-metilacetamidas- α -heterossustituídas (**1-3**) através das espectrometrias de infravermelho e cálculos *ab initio* HF/6-31G**.

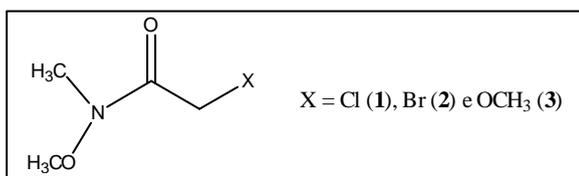


Figura 1. Compostos estudados.

Resultados e Discussão

Na análise das bandas de estiramento da carbonila (ν_{CO}) no IV, deconvoluídas computacionalmente, em solventes de polaridade crescente (n -C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN), para o composto **1** notou-se, em n -C₆H₁₄, a existência de um dubleto. Em CCl₄, na região da transição fundamental, notou-se um tripleto cujas intensidades relativas eram de 28,5% para o componente de maior frequência, 18,5% para o de menor frequência e 53% para o componente intermediário. Já a análise do espectro na região do primeiro harmônico, em CCl₄, indicou a existência de um tripleto, com intensidades relativas diferentes da transição fundamental. A análise dos espectros nos outros solventes indicou que as proporções mantinham-se praticamente constantes. Os cálculos *ab initio* para **1** indicaram a presença de três conformêros, dois *gauche* (g_1 e g_2) com ca. de 3,7D e população relativa de 50% (g_1) e 11,5% (g_2) e um (*cis*) de 5,3D e população relativa 38,5%. A análise conjunta dos dados acima revelou uma provável existência de Ressonância de Fermi. A análise do espectro de IV para **2** indicou, em n -C₆H₁₄, a presença de um dubleto. Já, em CCl₄, observou-se a presença de um tripleto. Estes dados concordam com os dados de IV, no mesmo solvente, para o primeiro harmônico o que exclui a possibilidade de Ressonância de Fermi. Os dados de cálculo para o 30^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

composto **2** revelaram a presença de três conformêros: dois *gauche* (g_1 e g_2) com polaridade ca. 3,7D e populações relativas de 89% para g_1 e 8% para g_2 e um *cis* com polaridade de 5,1D e população relativa de 3%. A análise conjunta dos dados possibilitou atribuir os componentes de maior e menor frequência do tripleto aos conformêros g_1 e g_2 , respectivamente, e o intermediário ao conformêro *cis*. No composto **3** a análise dos espectros de IV, em todos os solventes, revelou a existência de um dubleto. Em CCl₄, tanto na região de transição fundamental quanto na do primeiro harmônico contatou-se um dubleto com componentes praticamente de mesma intensidade relativa, indicando um equilíbrio conformacional *cis/gauche*. Os dados de cálculo para o composto **3** revelaram a existência de quatro conformêros: dois *cis* (*cis*₁ e *cis*₂) com polaridade ca. 4,0D, com frequências de ν_{CO} degeneradas, com 64,5% de população relativa e dois *gauche* (g_1 e g_2) com polaridade ca. 2,8D, frequências também degeneradas, com 35,5% de população relativa. A análise conjunta dos dados possibilitou atribuir ao componente de maior frequência aos conformêros *cis* e de menor frequência aos conformêros *gauche*.

Conclusões

Para o composto **1** constatou-se ao lado de um equilíbrio conformacional a existência de uma provável Ressonância de Fermi na região de ν_{CO} . Para o composto **2** há um equilíbrio conformacional *cis/gauche* com predominância dos conformêros *gauche* em solventes de baixa polaridade e de *cis* em solventes de maior polaridade. Para o composto **3** há a predominância do conformêro *cis* em relação ao *gauche*. Os quatro conformêros agrupados dois a dois (*cis*₁/*cis*₂ e g_1/g_2) apresentam frequências degeneradas.

Agradecimentos

CNPq e Fapesp

¹ N.L.C. Domingues, P.R. Olivato, F.L. Silva, M.G. Mondino, J. Zuherman-Schepctor, M. Dal Colle, 29^ª RASBQ, QO-079, 2006.