

Síntese e Estudo Conformacional de piperidinonas feniltio e fenilsulfonil substituídas

Carlos Rogério Cerqueira Júnior¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Elisângela Vinható¹ (PQ)

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

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, lactama

Introdução

A análise conformacional da 3-feniltio-1-metil-2-piperidinona (**a**) tal como de sua respectiva sulfona, 3-fenilsulfonil-1-metil-2-piperidinona (**b**) (**Figura 1**), por meio da espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos, tem como objetivo determinar quais são as conformações mais estáveis destes compostos em meios de diferentes polaridades.

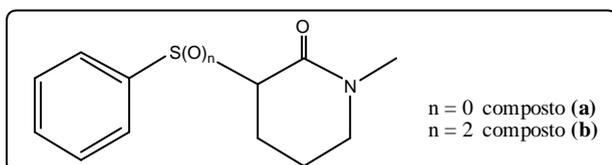


Figura 1. Compostos estudados.

Este trabalho considera como o estado de oxidação do átomo de enxofre e a conseqüente alteração de sua eletronegatividade afetam as diferentes interações que determinam o equilíbrio conformacional.

Resultados e Discussão

Partindo-se da 2-piperidinona, foi realizada uma *N*-alquilação, para se obter a 1-metil-2-piperidinona (composto de referência). Em seguida, foi efetuada a sulfenilação desse composto, empregando-se LDA e difenildissulfeto. Posteriormente, este composto foi oxidado com H₂O₂ em metanol utilizando-se SeO₂ como catalisador. Após a purificação e caracterização dos produtos, foram obtidos espectros de infravermelho em solventes de polaridade crescente (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN).

A deconvolução das bandas de estiramento da carbonila (ν CO) na transição fundamental e, em CCl₄, na região do primeiro harmônico (2 ν CO) revelou que para o composto de referência há somente uma banda em todos os solventes.

Observou-se no composto (**a**) duas bandas em CCl₄, CHCl₃ e CH₂Cl₂ e apenas uma banda em CH₃CN, de modo que o aumento da polaridade do solvente aumenta a intensidade do componente de menor frequência. No composto (**b**) há duas bandas em CHCl₃ e uma banda nos demais solventes. Ambos os compostos mostraram um aumento no valor de ν CO em relação ao composto de referência, que é concordante com o efeito indutivo

atraente de elétrons exercido pelo grupo *feniltio* e mais intensamente pelo grupo *fenilsulfonila*.

Cálculos *ab initio* (HF/6-31G**) e DFT (B3LYP/6-31G**) forneceram as geometrias otimizadas, energias relativas e momento dipolar dos diferentes conformeros para molécula isolada. As energias dos conformeros foram calculadas em meios de diferentes constantes dielétricas, empregando-se o modelo de solvatação PCM (*polarizable continuum model*)¹. As interações de natureza orbitalar foram quantificadas por NBO.

Os cálculos teóricos indicaram que a conformação mais estável dos compostos (**a**) e (**b**) em meio de baixa constante dielétrica é aquela na qual o ângulo diedro entre o enxofre e a carbonila é maior [ca. 80° para (**a**) e 71° para (**b**)]. O aumento da polaridade do meio favorece a conformação de maior momento de dipolo, na qual o referido ângulo diminui para 30° em (**a**) e 45° em (**b**).

O fato dos dados de infravermelho do composto (**b**) indicarem apenas uma banda de ν CO em CCl₄, CH₂Cl₂ e CH₃CN se deve ao fato das frequências de ν CO serem degeneradas, o que está de acordo com os cálculos de frequência, que mostraram valores bastante próximos para as duas conformações tanto por HF como por B3LYP. O mesmo fenômeno ocorre para duas geometrias otimizadas do composto (**a**) que diferem essencialmente pela rotação do grupo *fenila*.

A análise por NBO mostrou que no conformero menos polar de (**a**), a interação $nO_{(CO)} \rightarrow s^*H_{(o-Ph)}$ é um importante fator de estabilização enquanto na conformação mais polar ocorre a interação entre $nO_{(CO)} \rightarrow s^*C-S$. Nas conformações de (**b**) essas interações não são detectadas, sendo que no conformero mais apolar é constatada a ocorrência da interação $nO_{(SO_2)} \rightarrow p^*CO$.

Conclusões

Verificou-se o isomerismo conformacional nas lactamas 3-feniltio e 3-fenilsulfonil substituídas, havendo interações orbitales distintas nas diferentes conformações de cada composto.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

