

## Análise conformacional de *N*-metóxi-*N*-metilamidas $\alpha$ -heterossubstituídas.

Roberto da S. Gomes (PG)<sup>1\*</sup>, Paulo R. Olivato (PQ)<sup>1\*</sup>, Maurizio Dal Colle (PQ)<sup>2</sup>, Alessandro Rodrigues (PQ)<sup>1</sup>, Nelson L. C. Domingues (PQ)<sup>3</sup>, Adriana Karla C. A. Reis (PQ)<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, e-mail: [prolivat@iq.usp.br](mailto:prolivat@iq.usp.br) ou [rgomes@iq.usp.br](mailto:rgomes@iq.usp.br)

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

<sup>3</sup>Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil.

Palavras Chave: espectrometria no infravermelho, interações eletrônicas, amidas  $\alpha$ -heterossubstituídas.

### Introdução

O estudo conformacional e das interações eletrônicas das *N*-metóxi-*N*-metil- $\alpha$ -feniltiopropnamidas-*para*-substituídas<sup>1</sup> mostrou que as mesmas preferem a conformação *gauche*, tanto no estado gasoso como em solução. O presente trabalho trata do estudo conformacional de algumas *N*-metóxi-*N*-metilacetamidas- $\alpha$ -heterossubstituídas (**1-2**) e da *N*-metóxi-*N*-metil-etiltio-isobutiramida (**3**) através da espectroscopia no infravermelho e cálculos teóricos a nível B3LYP/6-311++g(3df,3pd).

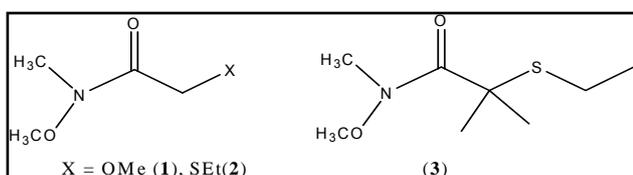


Figura 1. Compostos estudados.

### Resultados e Discussão

A análise das bandas de estiramento da carbonila ( $\nu_{CO}$ ) no IV, deconvoluídas computacionalmente, em solventes de polaridade crescente ( $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN), revelou a existência de um duplete para o composto **1** em todos os solventes. Em CCl<sub>4</sub>, tanto na região de transição fundamental quanto na do primeiro harmônico, constatou-se um duplete cujos componentes apresentam praticamente a mesma intensidade relativa, indicando um equilíbrio conformacional *cis/gauche*. Os dados de cálculo para o composto **1** mostraram a existência de quatro confôrmeros: dois *cis* (*cis*<sub>1</sub> e *cis*<sub>2</sub>) com polaridade *ca.* 4,0D e 64% de população relativa e dois *gauche* (*g*<sub>1</sub> e *g*<sub>2</sub>) com polaridade *ca.* 2,8D e 36% de população relativa. Para o composto **2** observou-se, em CCl<sub>4</sub>, na região da transição fundamental um duplete cujas intensidades relativas eram de 64% para o componente de maior frequência e 36% para o componente de menor frequência. Já a análise do espectro na região do primeiro harmônico em CCl<sub>4</sub>, indicou a existência de

um duplete com intensidades relativas invertidas em relação às da transição fundamental. A análise dos espectros nos outros solventes mostrou uma inversão nas proporções relativa das bandas que mantiveram-se praticamente constantes com o aumento da polaridade do solvente. Os cálculos teóricos para **2** indicaram a presença de dois confôrmeros *gauche* (*g*<sub>1</sub> e *g*<sub>2</sub>) com polaridade *ca.* 2,3D e população relativa de 71,8% (*g*<sub>1</sub>) e 28,2% (*g*<sub>2</sub>). Esse comportamento anômalo pode ser justificado pela provável existência de ressonância de Fermi. A análise das bandas de ( $\nu_{CO}$ ) para **3** mostrou, em CCl<sub>4</sub>, a existência de uma única banda, tanto na transição fundamental quanto na região do primeiro harmônico. Em solventes polares observou-se duas bandas de estiramento da carbonila ( $\nu_{CO}$ ) cujas populações não variaram com o aumento da polaridade do solvente, sendo a banda de menor frequência a de maior intensidade (*ca.* 70%) e a de maior frequência a de menor intensidade (*ca.* 30%). Os cálculos teóricos para **3** estão em concordância com os dados experimentais e mostraram a presença de dois confôrmeros *gauche* (*g*<sub>1</sub> e *g*<sub>2</sub>) com polaridade *ca.* de 2,2D e populações relativas de 76,5% (*g*<sub>1</sub>) e 23,5% (*g*<sub>2</sub>).

### Conclusões

No composto **1** há a predominância do confôrmero *cis* em relação ao *gauche*. Para o composto **2** constatou-se, ao lado de um equilíbrio conformacional, a existência de uma provável Ressonância de Fermi na região de  $\nu_{CO}$ . Para o composto **3** há um equilíbrio conformacional *gauche/gauche* com predominância do confôrmero (*g*<sub>2</sub>) em todos os solventes. A ausência do grupo (CH<sub>2</sub>) do composto **3** corrobora com a análise da possível ressonância de Fermi observada no composto **2**.

### Agradecimentos

CNPq e Fapesp

<sup>1</sup> P.R. Olivato, N.L.C. Domingues, M.G. Mondino, C.F. Tormena, R.Rittner, M. Dal Colle, J. Mol. Struct. (no prelo).