

Síntese e Estudo Conformacional de algumas N-metil- δ -valerolactamas- α -fenilsulfonil 4'-substituídas

Jean Miguel M. Santos¹ (IC)*, Carlos Rogério Cerqueira Júnior¹ (PG), Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: jeanmms@usp.br

Palavras Chave: análise conformacional, infravermelho, calculos teóricos.

Introdução

A análise conformacional das 3-fenilsulfonil-N-metil-2-piperidona 4'(Y)-substituídas (Y= Cl; H; Me; OMe) (**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.

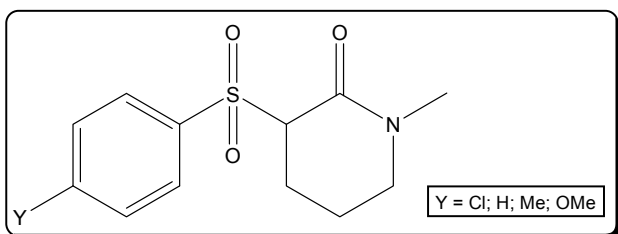


Figura 1: fórmula estrutural dos compostos estudados

O estudo em questão foi realizado com o intuito de verificar como a variação do substituinte em *para* e o grau de oxidação do átomo de enxofre afeta o equilíbrio conformacional.

Resultados e Discussão

Partindo-se da 2-piperidinona, foi realizada uma N-alkilação, para se obter a N-metil-2-piperidinona (composto de referência). Em seguida, foi efetuada a sulfenilação desse composto, empregando-se LDA e 4'-Y-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) dos quais se analisou a banda de estiramento da carbonila na região de 1650 - 1750 cm⁻¹.

A análise dos resultados de infravermelho indica que o perfil das bandas de ν_{CO} em CCl₄ na transição fundamental e 1^o harmônico são bastante semelhantes, indicando a existência de equilíbrio conformacional nos compostos estudados.

Observou-se que nos composto estudados há dois componentes da banda de ν_{CO} em CHCl₃ e um único componente nos demais solventes.

Cálculos DFT (B3LYP/6-31G**) forneceram as geometrias otimizadas, energias relativas e momento dipolar dos diferentes confôrmeros para molécula isolada. As energias dos confôrmeros

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 NBO².

Os cálculos teóricos indicaram que a conformação mais estável do composto 3-fenilsulfonil-1-metil-2-piperidinona em meio de baixa constante dielétrica é a conformação *axial*. Tal conformação é bem menos polar e apresenta ν_{CO} ligeiramente menor que a conformação *quasi-equatorial*. De fato, no solvente apolar CCl₄ constata-se uma única banda de ν_{CO} que corresponde ao confôrmero mais estável *axial*, que no estado gasoso é ca. de 4,0 D menos polar do que o confôrmero menos estável *quasi-equatorial*. Já, no solvente polar CHCl₃ o componente da banda de ν_{CO} de mais alta frequência do duplete corresponde ao confôrmero mais polar *quasi-equatorial*. Este efeito decorre da intensa interação dipolo-dipolo entre os grupos C ^{δ +}=O ^{δ -} e S ^{δ +}=O ^{δ -} [SO₂] e o solvente. Nos solventes de maior constante dielétrica, CH₂Cl₂ e CH₃CN, constata-se somente a presença de uma única banda de ν_{CO} , que corresponde à conformação mais polar *quasi-cis*, devido à forte interação soluto-solvente, que estabiliza ainda em maior extensão esta conformação.

Conclusões

Verificou-se o isomerismo conformacional nas lactamas 3-fenilsulfonil-N-metil-2-piperidona 4'(Y)-substituídas. E para tal série observou-se que a conformação mais estável é a conformação *axial* no estado gasoso e em solvente de baixa constante dielétrica (CCl₄). Já, nos solventes de constante dielétrica crescente (CHCl₃, CH₂Cl₂, CH₃CN) constata-se um aumento progressivo da estabilização da conformação mais polar *quasi-equatorial* em relação à *axial*.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

¹ Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027-2094.

² Weinhold, F., Landis, C. *Valency and Bonding – A Natural Bond Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, 16-18