

Preferências Conformacionais de algumas 3,3-bis(feniltio)-1-metil-2-piperidonas 4'-substituídas

Bruna Contieri¹ (IC)*, Carlos Rogério Cerqueira Jr.² (PG), Paulo Roberto Olivato² (PQ)

¹Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil, *e-mail: brunac.unifesp@gmail.com

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, infravermelho, raio X, piperidona

Introdução

A análise conformacional das 3,3-bis(feniltio)-1-metil-2-piperidonas 4'-substituídas (**Fig. 1**) tem por objetivo compreender como a variação na densidade eletrônica no átomo de enxofre na posição α influencia a estabilidade relativa das conformações mais estáveis em solução.

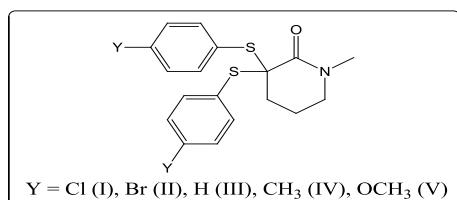


Figura 1. Compostos estudados.

Resultados e Discussão

Os compostos estudados foram preparados inicialmente pela N-alkilação da 2-piperidona e oxidação de tióis para a formação dos dissulfetos. A reação da 1-metil-2-piperidona com o dissulfeto para-substituído, na presença de LDA, forma o produto. Após a purificação, a caracterização foi feita por RMN de ¹H (200 e 500 MHz) e ¹³C (75 MHz), análise elementar e espectrometria de massas. A síntese dos compostos da série foi realizada conforme a rota sintética apresentada na **Figura 2**.

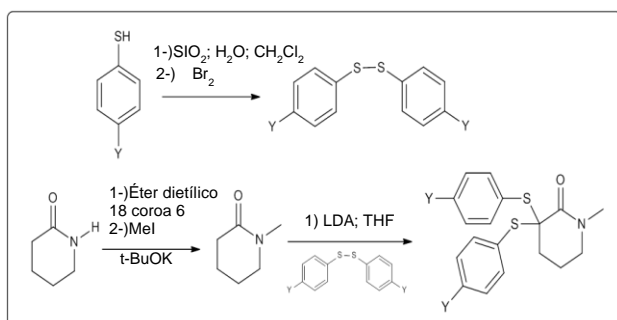


Figura 2. Rota sintética empregada.

Por meio da otimização estrutural do composto III foi possível constatar que apenas três conformações apresentavam populações significativas no estado gasoso. Por meio do cálculo de solvatação (PCM) verificou-se que um dos confômeros era

significativamente mais estável em todos os solventes do que os demais. Por ser a conformação com o maior momento de dipolo sua estabilidade relativa aumentava com o aumento da polaridade do solvente. O resultado foi concordante com a obtenção de apenas uma banda no espectro de infravermelho em todos os solventes.

A difração de raio-X dos compostos I-V indicou que as geometrias no estado sólido são muito similares e concordante com a geometria do confômero mais polar obtida por cálculo teórico (**Fig. 3**).

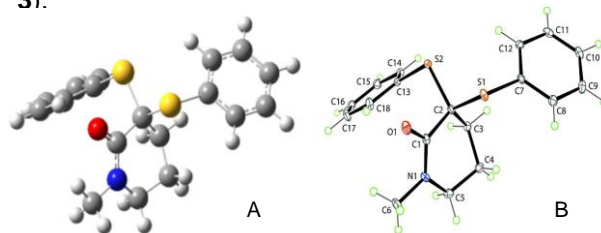


Figura 3. Representação da conformação otimizada de (III) no estado gasoso (A) e no estado sólido (B) obtida por difração de raio-X.

A estabilidade dessa conformação decorre dos átomos de enxofre estarem na geometria *sin-clinal* em relação à carbonila, aos grupos fenílicos afastados e às interações coulombicas atrativas entre oxigênio carbonílico e o hidrogênio *orto* da fenila².

Conclusões

Constatou-se que o 4'-substituinte não afeta de forma significativa a geometria dos compostos da série e que a conformação mais estável adotada por eles são muito similares, apresentando os grupos *feniltio* afastado um em relação ao outro e na geometria *sin-clinal* em relação à carbonila.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LCCA-USP

¹ Caracelli, I.; Olivato, P. R.; Cerqueira Jr., C. R.; Santos, J. M. M.; Ng, S. W.; Tiekink, E. R. T. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2012**, V68, o1793.

² Olivato, P.R.; Cerqueira Jr, C.R.; Contieri, B.; Santos, J. M. M., Zukerman-Schpector, J., *J.Sulfur Chem.*(aceito para publicação).