



UNICAMP

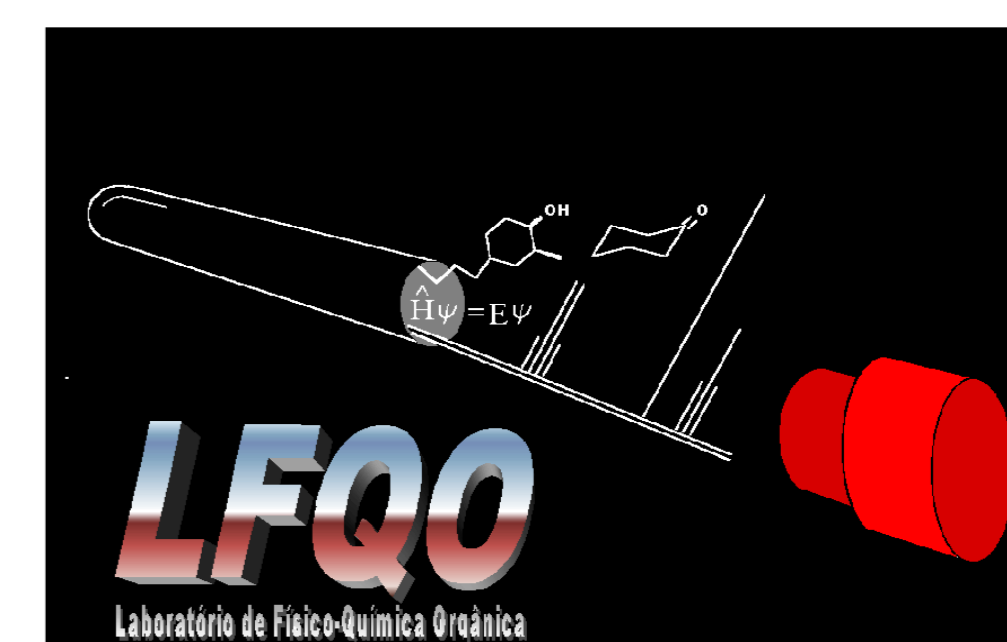


“Interações estereoeletrônicas e seus efeitos na preferência conformacional em *N*-óxido de azacicloexanos.”

Maurício Malto de Oliveira (IC), Roberto Rittner Neto (PQ).

Instituto de Química – UNICAMP, CP 6154 - CEP:13084-971; Campinas - SP - Brasil

E-mail: oliveira.malto@gmail.com

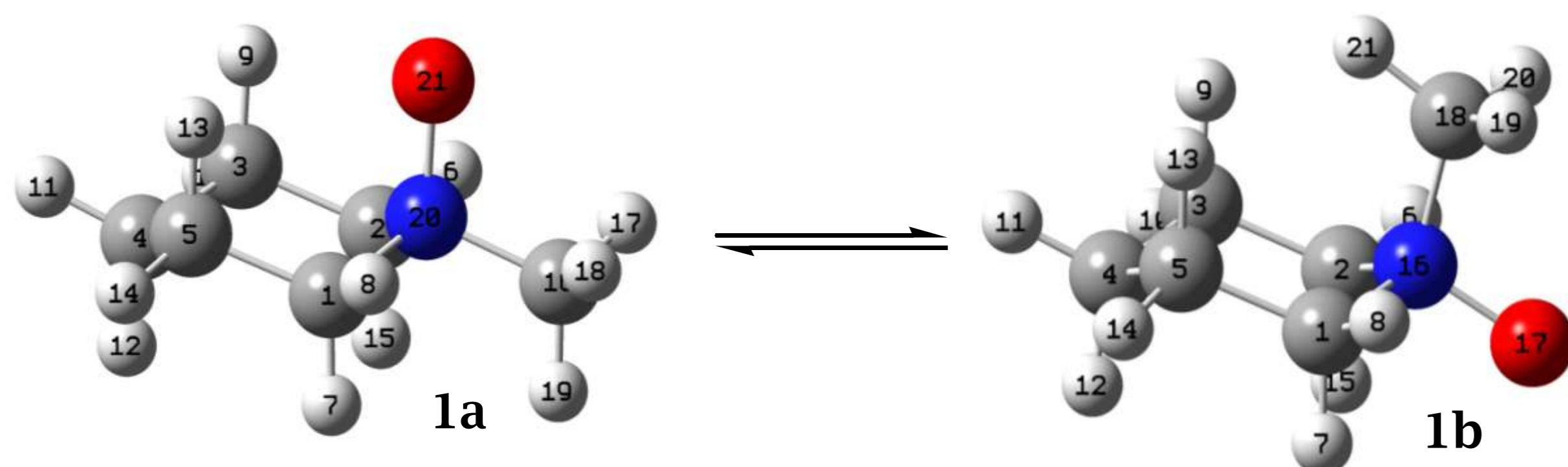


Introdução

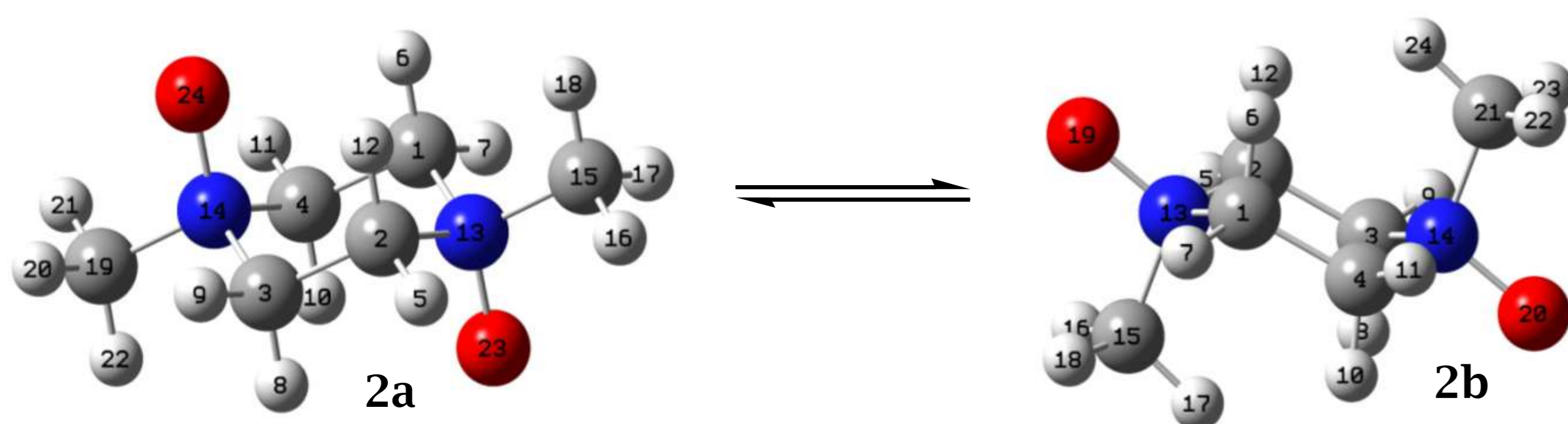
A preferência conformacional em cicloexanos e heterocicloexanos monosubstituídos já foram estudadas¹ em termos de repulsões estéreas 1,3 diaxial, porém outros estudos sugerem que a energia conformacional é também sensível a interações hiperconjugativas.² O objetivo deste projeto foi estudar os fatores que influenciam a estabilidade conformacional de azacicloexanos onde o átomo de nitrogênio foi oxidado para formar um *N*-óxido.

Resultados e Discussão

Neste trabalho estudou-se as interações responsáveis pela preferência conformacional de *N*-óxido de *N*-metilpiperidina e 1,4-*N,N*-dióxido de *N,N*-metilpiperazina através de cálculos teóricos e análises NBO (natural bond analysis) e NSA (natural steric analysis), além de realizar sua síntese e análise conformacional.



Esquema 1. Confôrmers de *N*-óxido de *N*-metilpiperidina



Esquema 2. Confôrmers de *N,N*-dióxido de *N,N*-dimetilpiperidina

O cálculo de NSA foi realizado para observar o efeito das interações 1,3-*diaxial* na preferência conformacional, e as energias obtidas para os dois compostos estão reunidas na Tabela 2.

Tabela 1. Interações estéreas e suas energias (kcal mol⁻¹) calculadas com análise NSA em nível B3LYP/cc-pVTZ

1a		1b	
Interações	Energia	Interações	Energia
$\sigma_{C3-Hax} \rightarrow LP_O$	1,27	$\sigma_{C3-Hax} \rightarrow \sigma_{C6-H}$	1,66
$\sigma_{C4-Hax} \rightarrow LP_O$	1,27	$\sigma_{C4-Hax} \rightarrow \sigma_{C6-H}$	1,66
2a		2b	
Interações	Energias	Interações	Energias
$\sigma_{C3-Hax} \rightarrow LP_{O1}$	1,60	$\sigma_{C3-Hax} \rightarrow \sigma_{C5-H}$	1,73
$\sigma_{C4-Hax} \rightarrow LP_{O1}$	1,60	$\sigma_{C4-Hax} \rightarrow \sigma_{C5-H}$	1,73

Para a análise conformacional, a constante de acoplamento $^1J_{CH}$ para os compostos foram determinadas experimentalmente e juntamente com os dados teóricos permitiu descrever o comportamento conformacional destes compostos.

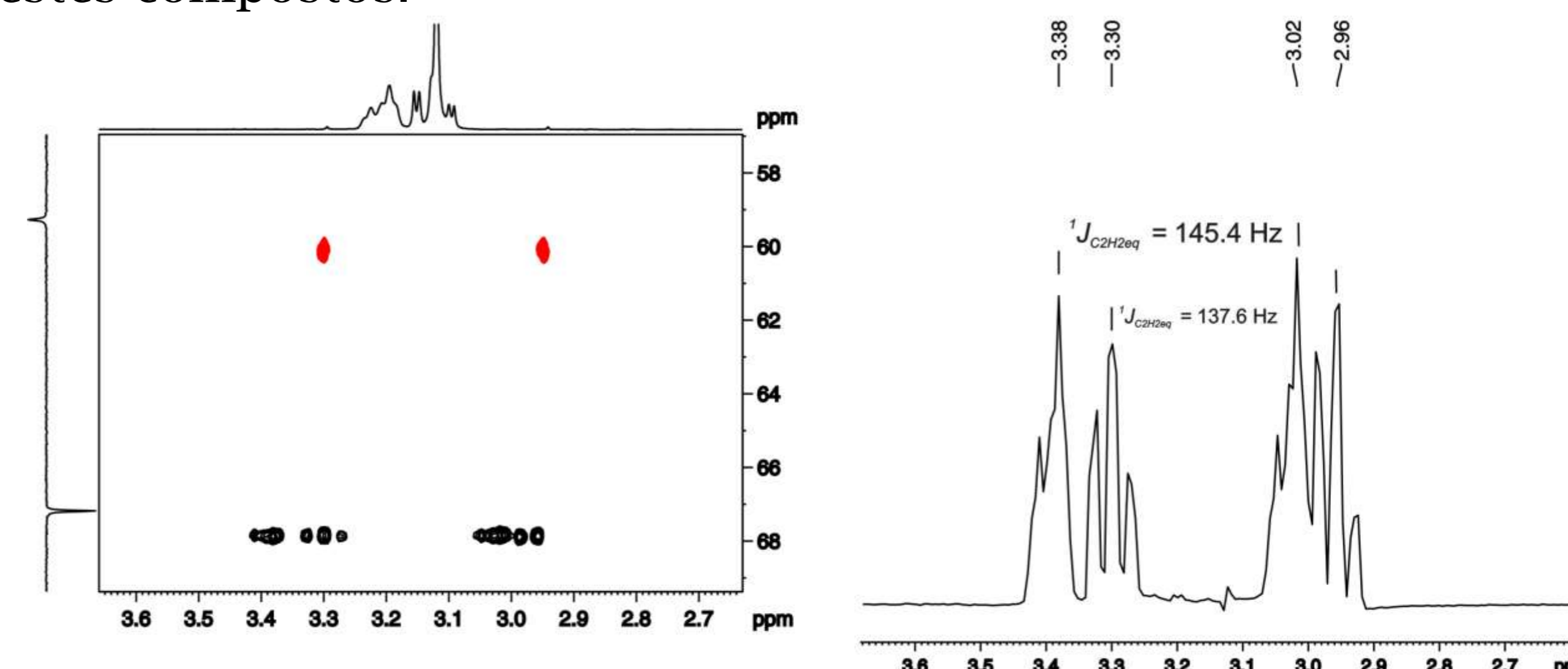


Figura 1. Mapa de contorno de g-HSQC para o composto 1

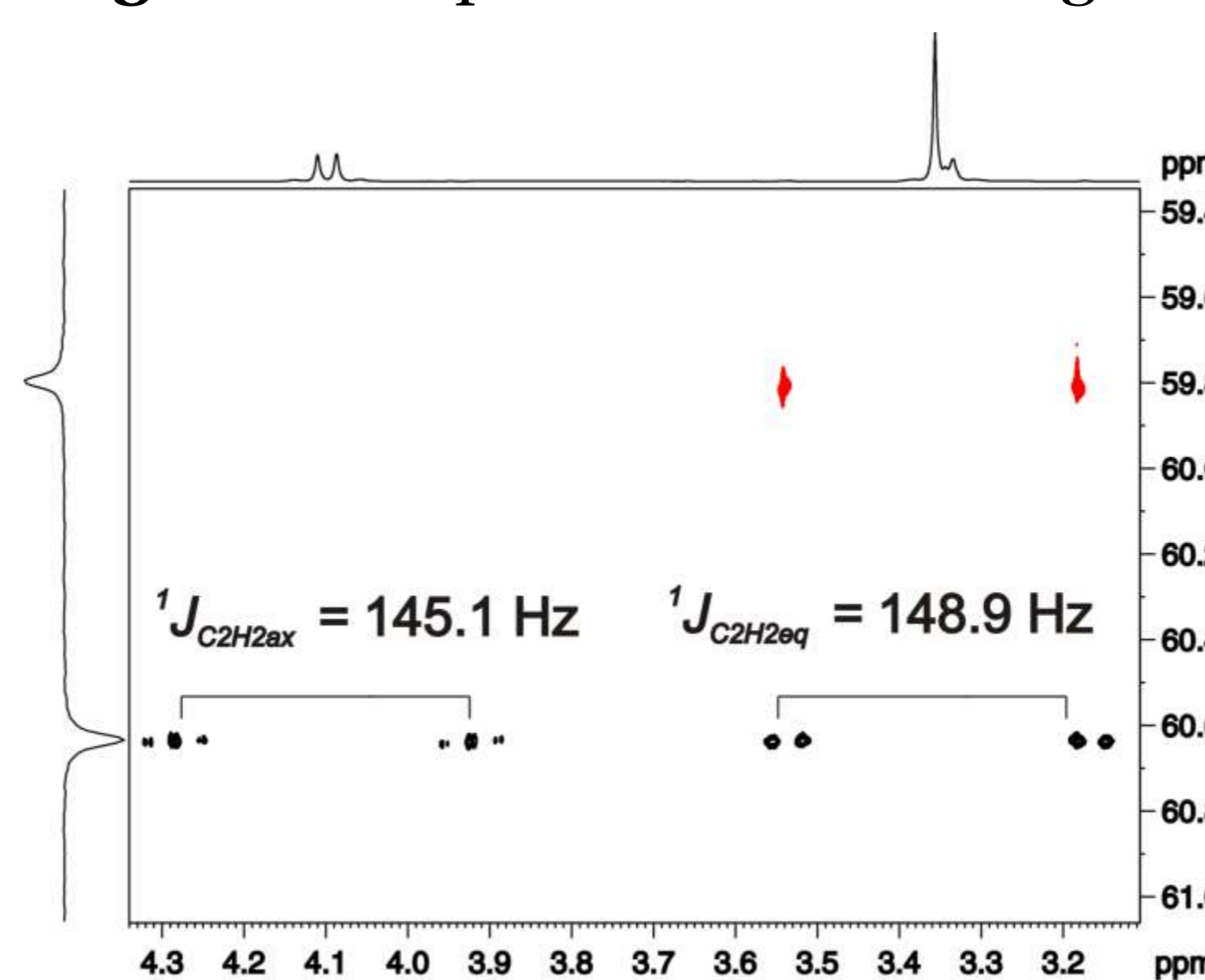


Figura 2. Mapa de contorno de g-HSQC para o composto 2

Tabela 2. Energia (a.u.), diferença de energia (kcal.mol⁻¹), constante de acoplamento (Hz) de cada confôrmers dos compostos 1 e 2.

Orientação	Composto 1		Composto 2	
	1a	1b	2a	2b
E_0	-366,3114	-366,3155	-496,835394	-496,820178
ΔE	0,0	2,5	0,0	2,5
%	98,5	1,5	100	9,5
$^1J_{C2Hax}^a$	133,3	148,5	145,8	150,5
$^1J_{C2Heq}^a$	150,1	149,5	148,6	149,1

Conclusão

Foram determinadas as preferências conformacionais a partir das constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ dos compostos 1 e 2, sendo as conformações com o grupo metila na equatorial mais estáveis (1a e 2a). A preferência conformacional para o composto 1 é ditada por interações hiperconjugativa e repulsões 1,3-*diaxial* e para o composto 2 somente pelas repulsões 1,3-*diaxial*.

Referências

- Wiberg, K. B.; Hammer, J. D.; Castejon, H.; Bailey, W. F.; De Leon, E.; Jarret, R. M.; J. Org. Chem. 1999, 64, 2085.
- Ribeiro, D. S.; Rittner, R.; J. Org. Chem. 2003, 68, 6780.
- Santos, F. P.; Tormena, C. F.; J. Mol. Struct. Theochem 2006, 763, 145

