

340

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE ENECARBAMATOS ENDOCÍCLICOS POR MODELAGEM MOLECULAR. *Fabiana Rogério de Medeiros, Italo José da Cruz Rigotti, Luiz Antonio Mazzini Fontoura (orient.)* (Química, ULBRA).

Uma propriedade importante dos carbamatos é a barreira rotacional da ligação entre nitrogênio e carbonila, a qual pode ser explicada através da ressonância entre estes dois grupos. Neste trabalho, estudamos por meio de modelagem molecular o mecanismo de conversão entre as geometrias de equilíbrio Z e E de N-alcoxicarboniltetrahidropiridinas, resultado da rotação da ligação N-C(O), e determinamos os valores das barreiras energéticas envolvidas neste processo. Foram estudados carbamatos com os seguintes grupos: MeO, i-PrO e t-BuO. As otimizações de geometria para cada composto foram realizadas através do método semi-empírico AM1 (PcSpartan Plus, versão 1.5) para ângulos de diedro (O-C-N-Csp² restritos de 0 a 360° com incrementos de 10°. Nas geometrias de equilíbrio, o nitrogênio é planar e a conformação Z é a mais estável. À medida que a ligação N-CO sofre rotação, o nitrogênio perde a ressonância com a carbonila e torna-se piramidal. Neste caso, o grupo alcoxicarbonil pode assumir duas orientações diferentes, pseudo-axial ((-a) e pseudo-equatorial ((-e). As barreiras rotacionais calculadas variam entre 7 e 9 kcal.mol⁻¹. Observamos que as conformações apresentando o substituinte do N na posição pseudo-axial são mais estáveis e que quanto menor o grupo alcóxi, menor é a barreira. Em cada caso, há dois estados de transição possíveis, nos quais o par de elétrons do nitrogênio assume orientação syn ou anti-periplanar à carbonila. O primeiro deles é o de menor energia. (FAPERGS/IC).