UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

“ Estudo conformacional e das interações eletrônicas dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos ”.

Mario Lee Tsung Hui

Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato

Orientador

São Paulo

2002

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005385

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Lee Tsung Hui, Mario
L481e Estudo conformacional e das interações eletrônicas dos
 α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos /
Mario Lee Tsung Hui. -- São Paulo, 2002.

72p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Olivato, Paulo Roberto

1. Interação eletrônica : Compostos carbonílicos :
Química orgânica 2. Síntese : Química orgânica 3.
Enxofre : Compostos : Química orgânica 4. Espectroscopia
infravermelha : Química orgânica I. T. II. Olivato, Paulo
Roberto, orientador.

547.036 CDD

“Estudo Conformacional e das Interações Eletrônicas dos α -(Etilsulfonil)-Tioacetatos de Fenila-*para*-Substituídos”

MARIO LEE TSUNG HUI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. PAULO ROBERTO OLIVATO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. VICENTE DE PAULO EMERENCIANO
IQ – USP

Prof. Dr. ROBERTO RITTNER NETO
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
13 DE JUNHO 2002.

*Aos meus pais maravilhosos, Shuw Lian e
Hai Tsung, pela educação, compreensão,
generosidade, incentivo, e pelo apoio em
todas as horas.*

*À minha esposa Cristina, por todo amor,
carinho, dedicação e paciência.*

*Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato,
pela sua orientação, amizade, incentivo,
estima e apoio em todos os momentos
do trabalho e a amizade ao longo destes
anos de convívio.*

Agradeço:

- Ao Prof. Dr. Giuseppe Distefano do Dipartimento di Chimica della Università di Ferrara, Itália, pelos cálculos *ab initio* efetuados e interpretados.

- Ao Prof. Dr. Júlio Zukerman do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pelas estruturas obtidas por Difração de Raio X.

- Aos amigos Alessandro, Marcelo, Ricardo e Rubens pela ajuda e apoio na realização deste trabalho.

- Aos amigos do laboratório, Profa. Mirta, Profa. Sandra, Adriana, Biaggio, Douglas, Elisângela, Emilene, Emilí, João, Kalil, Marcelo Bizzarro, Marco Antônio, Regina, Solange, enfim à todos que sempre me ajudaram e foram solícitos nos mais diferentes momentos pelo incentivo, amizade, auxílio nas minhas dificuldades e pelos momentos de alegria que passamos juntos.

- À minha sogra Lo, meu cunhado Chien e meu irmão Bruno pela amizade, carinho e paciência.

- Aos queridos Laerte, Nilza, Sandra e Suzana por toda ajuda e colaboração.

- Aos técnicos da Central Analítica pelos serviços prestados.

- À secretaria de Pós-Graduação, pelo apoio nos processos envolvidos no curso de Mestrado, e ao Instituto de Química da USP pelo apoio para que este projeto pudesse ser desenvolvido.

- Aos docentes, funcionários e estagiários do IQ-USP que ao longo de toda minha jornada de estudante, contribuíram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho.

- À financiadora de pesquisa CNPq por ter fornecido o suporte financeiro. Aos assessores dos processos pelas avaliações, críticas e sugestões apontadas.

- Finalmente, gostaria de me desculpar, se esqueci de alguém em particular, e agradecer à todos sem distinção pela conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

	PÁGINA
INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 1.....	03
1.1 - Isomeria Conformacional e Interações Eletrônicas de β -carbonil-sulfóxidos e –sulfonas.....	03
CAPÍTULO 2.....	26
2.1 – Análise Conformacional e Interações Eletrônicas dos compostos carbonílicos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila- <i>para</i> -substituídos.....	26
2.1.1 - Infravermelho.....	26
2.1.2 – Difração de Raio-X.....	43
CAPÍTULO 3.....	46
3.1- Procedimentos Gerais Empregados nas Medidas Espectroscópicas.....	46
3.1.1- Medidas no infravermelho.....	46

3.1.1a - Região correspondente a transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila.....	47
3.1.1b – Região correspondente ao 1º. harmônico da vibração de estiramento da carbonila.....	48
3.1.2 – Ponto de fusão e Análises Elementares.....	48
3.1.3 – Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	48
3.2 – Reagentes e solventes utilizados (purificação).....	49
3.3 – Métodos Gerais da Preparação dos α -(etilsulfonyl)-tioacetatos de fenila- <i>para</i> -substituídos.....	50
3.3.1 - Síntese do ácido α -etiltioacético.....	50
3.3.2 - Oxidação do ácido α -etiltioacético para obtenção do ácido α -etilsulfonylacético.....	51
3.3.3 - Preparação do cloreto de α -etilsulfonyl acetila.....	53
3.3.4 - Preparação dos α -(etilsulfonyl) tioacetatos de fenila- <i>para</i> -substituídos (Procedimento Geral).....	54

3.4 - Síntese das Sulfonas – Resultados.....	55
3.4.1 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de <i>para</i> -nitrofenila (1).....	55
3.4.2 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de <i>para</i> -clorofenila (2).....	56
3.4.3 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de <i>para</i> -bromofenila (3).....	57
3.4.4 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de fenila (4).....	57
3.4.5 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de <i>para</i> -metilfenila (5).....	58
3.4.6 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de <i>para</i> -metóxfenila (6).....	59
3.5 – Métodos Gerais da preparação dos tioacetatos de fenila- <i>para</i> -substituídos.....	60
3.5.1 - Preparação dos tioacetatos de fenila- <i>para</i> -substituídos (Procedimento geral).....	60
3.6 - Preparação dos tioacetatos de fenila <i>para</i> -substituídos.....	60

3.6.1- Preparação do tioacetato de <i>para</i> -nitrofenila (10).....	61
3.6.2 - Preparação do tioacetato de <i>para</i> -clorofenila (11).....	61
3.6.3 - Preparação do tioacetato de <i>para</i> -bromofenila (12).....	62
3.6.4 - Preparação do tioacetato de fenila (13).....	62
3.6.5 - Preparação do tioacetato de <i>para</i> -metilfenila (14).....	63
3.6.6 - Preparação do tioacetato de <i>para</i> -metóxifenila (15).....	63
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	65
SUMÁRIO.....	67
SUMMARY.....	70

INTRODUÇÃO

O estudo recente dos α -(etiltio)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos^[1] através da espectroscopia no infravermelho e da Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C , indicou a existência de um conformero *cis*(c) e dois *gauche*(g_1 e g_2), sendo o conformero *gauche*₂ preponderante em toda a série estudada, e a sua estabilidade atribuída à interação hiperconjugativa entre os orbitais $\sigma_{(\text{C-S})}/\pi^*_{(\text{C-O})}$.

Cálculos *ab initio* e o difratograma de Raio-X^[2] indicaram no conformero *gauche* do α -etilsulfoniltioacetato de etila a ocorrência simultânea de interações de transferência de carga entre átomos de cargas opostas, isto é, entre o oxigênio da carbonila e o enxofre do grupo sulfonila ($\text{C=O} \rightarrow \text{SO}_2$), e entre um dos oxigênios do grupo sulfonila e o carbono do grupo carbonila ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{C=O}$), sendo esta última interação a mais importante no caso dos tioésteres, quando comparada com a mesma interação que ocorre nos α -etilsulfonil derivados de outras classes de compostos carbonílicos.

Com a finalidade de esclarecer os diferentes tipos de interações eletrônicas que ocorrem nas formas di-oxigenadas de tioésteres e, como uma decorrência natural deste trabalho, pretende-se estudar os α -etilsulfonil-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (Estrutura I) contendo em *para*-substituintes atraentes, doadores de elétrons e hidrogênio.

A escolha do composto modelo (Estrutura I) objetiva verificar como a variação da densidade eletrônica no enxofre do grupo carboxitiofenila influencia as diferentes interações entre o grupo SO₂Et e C(O)SAr, e por conseguinte a estabilidade relativa dos conformeros *cis* e *gauche* dos compostos estudados.

A presente Dissertação está subdividida em três capítulos:

- primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre isomeria conformacional e das interações eletrônicas em compostos carbonílicos heterossustituídos de trabalhos relevantes à dissertação em questão;
- No segundo capítulo são analisados e discutidos os resultados experimentais obtidos;
- O terceiro capítulo contém uma descrição da parte experimental do trabalho e a preparação dos compostos estudados.

CAPÍTULO 1

Revisão Bibliográfica

1.1 - ISOMERIA CONFORMACIONAL E INTERAÇÕES ELETRÔNICAS DE β -CARBONIL-SULFÓXIDOS E -SULFONAS

Os resumos dos trabalhos apresentados no presente capítulo tratam da isomeria conformacional e das interações eletrônicas que ocorrem em alguns β -carbonil-sulfóxidos e -sulfonas e compostos carbonílicos α -heterossustituídos.

Em 1991, Olivato e Mondino^[3], com o objetivo de esclarecer a natureza das interações entre enxofre e a carbonila no estado fundamental dos conformeros *gauche*, anteriormente observadas em estudos de ω -(etiltio)-acetofenonas^[4] e suas formas mono- e di-oxigenadas^[5], efetuaram o estudo das α -(etiltio)-acetonas e suas formas mono- e di-oxigenadas (Estrutura II), através das espectroscopias IV. UV e RMN ¹³C.

$$n = 0, 1 \text{ e } 2$$

R: Me, Et, ⁱPr, ⁱBu e ^tBu

(Estrutura II)

Os dados de IV, obtidos para a frequência de estiramento da carbonila em conjunto com os cálculos de Mecânica Molecular, indicaram a ocorrência de quatro, seis e quatro conformêros para os ceto-sulfetos, ceto-sulfóxidos e ceto-sulfonas, respectivamente. O conformêro mais estável em todos os casos foi o *gauche* com uma população calculada de aproximadamente 70%.

Os autores determinaram o $\Delta\nu_g$, deslocamento de frequência da carbonila, do conformêro mais estável *gauche* das butanonas β -tiossubstituídas, em relação à cetona de referência e obtiveram valores todos positivos e progressivamente crescentes a medida que aumentou o grau de oxidação do enxofre. No entanto, para as propanonas α -tiossubstituídas, os deslocamentos de frequência do conformêro mais estável *gauche*, variavam de valores negativos para aproximadamente zero, indo-se de ceto-sulfeto para ceto-sulfona. Este comportamento já tinha sido observado nas acetonas α -heterossubstituídas^[6] e foi atribuído, pelos autores, à ocorrência de uma interação hiperconjugativa entre os orbitais π^*_{CO} e σ_{C-X} que age em oposição ao efeito indutivo do substituinte em α , originando um abaixamento da frequência da carbonila em comparação ao composto de referência.

Assim como já tinha sido observado para as acetonas α -heterossubstituídas^[6], os valores dos deslocamentos de frequência $\Delta\nu_g$, induzidos pelo efeito hiperconjugativo $\Delta\nu_H$ das acetonas α -tiossubstituídas eram bastante negativos e seguiam a ordem $SOEt > SEt > SO_2Et$. Comparando-se com os dados de $\Delta\nu_H$ obtidos para a iodo-acetona, foi constatado que os valores médios $\Delta\nu_H$ para os substituintes sulfurados eram muito próximos. Por outro lado, os valores médios do efeito de Não-Aditividade ($\Delta\delta$), isto é, a diferença

entre os deslocamentos químicos experimental e calculado, do carbono α -metilênico das propanonas sulfuradas, eram praticamente a metade do valor da iodo-acetona. A partir destas considerações, os autores concluíram que o parâmetro hiperconjugativo (Δv_H) dependia da contribuição simultânea das interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_n}$, enquanto que o efeito de Não-Aditividade, de acordo com Nesmeyanov, está relacionado com o aumento da ordem de ligação entre o carbono α e o carbono carbonílico. Deste modo, se a interação de transferência de carga ocorrer através do espaço, o efeito de Não-Aditividade será sensível a esta interação.

Os autores ilustraram esta proposição com o auxílio da Teoria da Perturbação de Orbitais Moleculares. Como é sabido, δE é uma medida da interação entre os orbitais e é dado pela equação:

$$\delta E = \frac{(H_{\sigma\pi})^2}{\Delta E}$$

onde $H_{\sigma\pi}$ é uma medida do grau de interação entre os orbitais σ e π (que é o elemento matricial de interação) e ΔE corresponde à diferença de energia entre eles. Assumindo que $H_{\sigma\pi}$ é constante e igual a um para ambas as interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_n}$ os autores calcularam os valores de δE para toda a série das propanonas α -substituídas, conhecendo os valores de energia dos orbitais não perturbados.

O resultado desta análise (Figura 1) mostrou que a interação hiperconjugativa $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$, bastante importante para os sulfetos, torna-se menos importante para os sulfóxidos, e menos ainda para a sulfona.

Na interação de transferência de carga $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_n}$ o comportamento observado foi bastante diferente, pois esta interação

foi favorecida nos sulfóxidos, sendo porém, de menor importância para os sulfetos e sulfonas.

Figura 1: Diagrama quantitativo de energia mostrando através da Teoria de Perturbação de Orbitais Moleculares, as contribuições das interações $\pi_{CO}^*/\sigma_{C-SOn}$ e $\pi_{CO}/\sigma_{C-SOn}^*$ nas propanonas α -tiossubstituídas, admitindo que $\delta E = 1/\Delta E$.

O resultado da soma de ambas interações segue a mesma ordem que a observada para o parâmetro hiperconjugativo Δv_H e, conseqüentemente, estes resultados corroboram plenamente a proposição de que o parâmetro Δv_H depende da contribuição simultânea das interações $\pi_{CO}^*/\sigma_{C-SOn}$ e $\pi_{CO}/\sigma_{C-SOn}^*$.

Em 1991, Distefano e colaboradores^[7] estudaram as interações eletrônicas entre a carbonila e o grupo alquilsulfonil em compostos carbonílicos α -alquilsulfonil-substituídos (Estrutura III), através da espectroscopia fotoeletrônica e difração de Raio-X, auxiliados pelos cálculos de Mecânica Molecular e semiempírico MINDO/3.

(III)

Os autores, analisaram a estrutura de 2-(etilsulfonyl)-cetonas por difração de Raio-X (Figura 2), mais especificamente a α -(etilsulfonyl)-*para*-metóxi-acetofenona e por cálculo semi-empírico MINDO/3 os compostos $\text{HC(O)CH}_2\text{SO}_2\text{H}$ e $\text{RC(O)CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$ (sendo $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, C_6H_6 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$).

Os dois métodos estavam de acordo com os cálculos prévios de Mecânica Molecular. Assim sendo, todos os cálculos indicavam que nestes compostos a ligação $\text{C}_{(8)}\text{-S}$ era *gauche* em relação ao grupo carbonila $\text{C}_{(7)}\text{-O}_{(1)}$ e que a ligação $\text{C}_{(7)}\text{-O}_{(1)}$ e $\text{S-C}_{(9)}$ eram praticamente eclipsadas, que o átomo de S estava positivamente carregado e que a distância entre o $\text{C}_{(7)}$ e os átomos de $\text{O}_{(1)}$ e $\text{O}_{(2)}$ negativamente carregados, era menor que a soma dos raios de van der Waals, respectivamente.

Figura 2 - Visão ORTEP da estrutura molecular do composto α -(etilsulfonyl)-*para*-metóxi-acetofenona $\text{CH}_3\text{O}-\phi-\text{C(O)}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Segundo os autores, esta conformação decorre da ocorrência de duas interações entre os grupos CO e SO₂. Estas interações foram denominadas de hiperconjugativa e de transferência de carga.

A mistura de orbitais foi demonstrada pelos valores de energia dos orbitais e foi reforçada por mudança nos valores da Energia de ionização relativos aos orbitais principais dos grupos que interagiram. Em resumo, os autores observaram que os grupos RC(O) e SO₂Et estabilizam os orbitais moleculares e que a interação hiperconjugativa e a de Transferência de Carga, atuam em direção oposta mas neutralizam os efeitos indutivos.

Em 1995, Distefano e colaboradores^[2] com a finalidade de entender melhor este comportamento inesperado do grupo sulfonila, estudaram as β-ceto-sulfonas X-C(O)-CH₂SO₂R' sendo X= R₂N, RS, RO e R (com R= alquila ou arila) e R'=alquila ou arila, por intermédio da espectroscopia fotoeletrônica apoiado por cálculos *ab initio* e difração de Raio-X.

Neste trabalho concluiu-se que o efeito global do grupo sulfonila é atraente de elétrons, sendo no entanto bem menor do que seria esperado. Este comportamento resulta da ocorrência de duas interações entre pares de átomos não ligados contendo cargas opostas e cujas distâncias são menores do que a soma dos raios de van der Waals, isto é, entre o oxigênio do grupo sulfonila e o carbono carbonílico e entre o oxigênio carbonílico e o enxofre do grupo sulfonila. A primeira interação contrabalança o efeito -I_σ do grupo -SO₂R e a última compensa em parte a estabilização dos Orbitais Moleculares do grupo -SO₂R.

A presença do grupo SO₂R aumenta a interação de transferência de carga $\pi^*_{(\text{CO})} \leftarrow \pi_{(\text{X})}$ e neutraliza os efeitos causados pelo substituintes X.

Em 1995^[8], Nanartonis efetuou a análise comparativa do tioacetato de etila α -etiltiossubstituídos e de suas formas mono- e di-oxigenadas através das espectroscopias I.V. e RMN de ¹³C

Na Tabela I, são apresentadas as freqüência de estiramento e as relações de absorção das bandas da carbonila analiticamente resolvidas dos tioacetatos de etila α -etiltiossubstituídos (14) e suas formas mono-(14a) e di-(14b) oxigenadas, bem como as freqüências da carbonila do composto de referência (13).

Analogamente ao derivado (14), o efeito do solvente no dubleto da carbonila do composto (14a) e a única banda observada em (14b) não é uma evidência da existência do equilíbrio conformacional. No entanto, a ocorrência de uma ou duas bandas da carbonila na região do primeiro harmônico em freqüência cerca de duas vezes a freqüência da fundamental, sugere fortemente a existência do equilíbrio conformacional *cis/gauche* para os compostos (14a) e (14b).

Portanto, a banda de maior freqüência para (14a) corresponde ao confôrmero *cis* e a banda de menor freqüência ao confôrmero *gauche*.

A única banda de ν_{co} constatada para o etilsulfonil tioacetato de etila (14b) pode ser atribuída ao confôrmero *gauche*, tendo em vista que cálculos *ab initio* 3-21 G* e o difratograma de Raio-X do metilsulfonil tioacetato de etila^[2] indicou a existência de um único confôrmero estável que é o *gauche*.

Deve-se salientar que no etilsulfinil-derivado (14a), analogamente predominante em CCl₄ e em CH₃CN, tornando-se o

CCl_4 e em CH_3CN , tornando-se o único conformero em CHCl_3 . Este comportamento do etilsulfinil-derivado indica, no caso do etiltio-derivado, que o conformero *gauche* é anormalmente mais polar do que o conformero *cis*.

A Tabela II apresenta os deslocamentos de frequência da carbonila dos conformeros *cis*($\Delta\nu_c$) e *gauche*($\Delta\nu_g$) dos tioacetatos de etila α -tiossubstituídos em relação ao tioacetato de etila (13), tomado como composto de referência.

Tabela I – Frequências e relação das intensidades das bandas do estiramento da carbonila no I.V. para os compostos etiltio-, etilsulfonil-tioacetato de etila, $XCH_2C(O)SEt$

		CCl ₄				CH ₃ CN		CHCl ₃	
		Fundamental		1º. Harmônico					
Comp.	X	ν^a	α_c/α_g^b	ν^a	α_c/α_g^b	ν	α_c/α_g	ν	α_c/α_g
(13)	H	1695	-	3373	-	1692	-	1687	-
(14)	SEt	1693	0,27	3370	0,26	1691	0,18	1674 ^d	-
		1679		3334		1678			
(14a)	SOEt	1689	0,12	-	-	1689	0,14	1675 ^d	-
		1679		3335	-	1679			
(14b)	SO ₂ Et	1678 ^d	-	3328	-	1681		1678 ^d	-

^a Em cm^{-1} ; ^b Relação entre as absorbâncias do componente de maior frequência e o componente de menor frequência da banda analiticamente resolvida, c e g subscritos indicam os rotâmeros *cis* e *gauche*, respectivamente; ^c Primeiro harmônico de ν_{CO} , ^d Banda simétrica correspondendo ao rotâmero *gauche*.

Indo-se do etiltio-derivado (14) para o etilsulfonil-derivado (14a), constata-se em CCl₄ e CH₃CN um discreto aumento em valor absoluto do deslocamento de frequência negativo do rotâmero *cis* ($\Delta\nu_c$).

Tabela II – Deslocamentos de frequência da carbonila^{a,b} para os rotâmeros *cis*($\Delta\nu_c$) e *gauche*($\Delta\nu_g$) para os compostos etiltio- (14), etilsulfinil- (14a) e etilsulfonil- (14b) tioacetatos de etila, $XCH_2C(O)SEt$.

Composto	X	CCl ₄		CH ₃ CN		CHCl ₃	
		$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
(14)	SEt	-2	-16	-1	-14	-	-13
(14a)	SOEt	-6	-16	-3	-13	-	-12
(14b)	SO ₂ Et	-	-17	-	-11	-	-9

^a Em cm⁻¹, ^b ($\Delta\nu_c$) e ($\Delta\nu_g$), referem-se à diferença $\nu_{\text{tioacetato substituído}} - \nu_{\text{composto de referência}}$ para os rotâmeros *cis* e *gauche*, respectivamente.

Esta tendência pode ser justificada pelo fato de ocorrer uma transferência de carga do tipo $n_{O(CO)} \rightarrow \sigma^*_{C-S(3d)}$ em maior extensão no conformero *cis* do etilsulfinil-derivado (13a) do que no conformero *cis* do etiltio-derivado (14) (Figura 3). Este comportamento origina um maior abaixamento da constante de força (k_{co}) e, portanto, da frequência da carbonila em (14a) do que em (14). Isto pode ser facilmente justificado levado em conta que a afinidade eletrônica do orbital σ^*_{c-so} (2,30 eV para o dimetilsulfóxido)^[9] é maior do que a do orbital σ^*_{c-s} (3,25 eV para o dimetilsulfeto)^[9].

A ocorrência de um abaixamento de frequência da carbonila do conformero *gauche* ($\Delta\nu_g$) praticamente constante de cerca de -16 cm⁻¹ para o etiltio-, etilsulfinil- e etilsulfonil-tioacetatos de etila (Tabela II) está em total desacordo com o que seria esperado pelo efeito -I dos substituintes, que são respectivamente de:

σ_I (SEt)=0,26, σ_I (SOEt)=0,50 e σ_I (SO₂Et)=0,60. De fato, nas acetonas α -tiossubstituídas correspondentes (Tabela III) constatou-se uma diminuição progressiva do valor absoluto de $\Delta\nu_g$ indo-se de -9 cm⁻¹ para etiltio-derivado a praticamente zero cm⁻¹ para o etilsulfonil-derivado.

Figura 3 – Conformação *cis* dos tioacetatos de etila α -tiossubstituídos (n=0 e 1) mostrando a interação orbitalar $n_{O(CO)} \rightarrow \sigma^*_{C-S(3d)}$.

Tabela III – Deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero *gauche* ($\Delta\nu_g$)^{a,b} das acetonas α -tiossubstituídas XCH₂C(O)CH₃.

X	$\Delta\nu_g$
SEt	-9
SOEt	-5
SO ₂ Et	+1

^aEm cm⁻¹, ^bem CCl₄.

Adicionalmente, comparando-se as tabelas II e III, verificou-se que o abaixamento de frequência da carbonila nos tioésteres α -tiossubstituídos é bem maior do que nas correspondentes acetonas α -tiossubstituídas. Este comportamento anômalo de $\Delta\nu_{co}$ do

rotâmero *gauche* dos tioacetatos de etila α -tiossubstituídos pode ser racionalizado como segue.

Enquanto nos confôrmeros *gauche* das acetona α -tiossubstituídas ocorre a participação simultânea das interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$, no caso dos tioésteres deverá estar ocorrendo em maior extensão a participação da interação $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$.

De fato, a afinidade eletrônica do orbital π^*_{CO} do tioacetato de etila (0,95 eV)^[9] é maior do que do orbital π^*_{CO} da acetona (1,26 eV)^[9] originando uma interação $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$ mais forte nos tioésteres α -tiossubstituídos do que nas acetonas α -tiossubstituídas correspondentes.

Esta interação mais forte nos rotâmeros *gauche* dos tioésteres α -tiossubstituídos em relação aos rotâmeros *gauche* das acetonas tiossubstituídas deve originar nos tioésteres uma maior diminuição da constante de força de carbonila e, portanto, da frequência ($\Delta\nu_{CO}$) dos mesmos em comparação às acetonas correspondentes.

No entanto, os valores praticamente constantes e negativos de $\Delta\nu_{CO}$ do etilsulfinil- e etilsulfonil-tioacetato de etila sugerem que a despeito do forte efeito -I dos grupos SOEt e SO₂Et deverá estar ocorrendo no confôrmero *gauche* dos tioésteres (14a) e (14b) a interação $\pi^*_{CO}/n_{O(SO,SO_2)}$ (Figura 4), além da interação $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$.

onde: $n = 0, 1$ e 2 .

Figura 4 – Estrutura (IV) mostrando a ocorrência da interação $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$ nos tioacetatos de etila α -tiossubstituídos; Estrutura (V) mostra a ocorrência da interação $\pi^*_{CO}/n_{O(SO \text{ ou } SO_2)}$ nos tioacetatos de etila α -sulfinil- e α -sulfonil-substituídos.

De fato, um trabalho recente de tioacetatos de metila α -metilsulfonilssubstituído através de cálculos *ab initio* 3-21 G* e difração de Raio-X^[2], indicou que no rotâmero *gauche* do referido composto a distância interatômica entre um oxigênio do grupo sulfonila e o carbono carbonílico [O=C...O=S-O] é cerca de 20% mais curta do que a soma dos raio de van der Waals dos átomos de oxigênio e carbono. Este dado aliado ao fato de que o oxigênio do grupo sulfonila (que aponta para o carbono carbonílico) do tioéster apresenta uma menor carga negativa do que a do átomo de oxigênio do grupo sulfonila da etilsulfonil-acetona e o fato do carbono carbonílico do tioéster apresentar uma menor carga positiva do que o carbono carbonílico da acetona é uma forte evidência da ocorrência da interação $\pi^*_{CO} \leftarrow n_{O(SO_2)}$ mais forte no tioéster do que na acetona correspondente.

Apesar de não ter sido efetuado o mesmo tipo de análise para o caso do etilsulfinil-tioacetato de etila, pode-se inferir para este composto o mesmo tipo de comportamento do etilsulfonil-derivado, uma vez que o grupo sulfinila é mais polarizado do que o grupo sulfonila.

Portanto, pode-se concluir que a interação $n_{O(SO,SO_2)} \rightarrow \pi^*_{CO}$ diminui significativamente a constante de força da carbonila do tioéster sobrepujando-se ao efeito -I dos grupos SOEt e SO₂Et levando por conseguinte a um valor negativo de $\Delta\nu_{CO}$ (cerca de -16cm^{-1}).

Tabela IV – Deslocamento químicos^a de RMN de ¹³C para os carbonos carbonílicos e α -metilênicos [do grupo $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$] dos tioacetatos de etila α -tiossubstituídos em CDCl₃ e o efeito α do substituinte.

Composto	X	δ_{CO}	α_X	δ_{CH_2}	$\Delta\delta_{CH_2}$
(13)	H	195,5	0	30,3	-
(14)	SEt	196,5	18,6	41,7 48,9 ^b	-7,2
(14a)	SOEt	190,1	39,1	62,6 69,5	-6,9
(14b)	SO ₂ Et	188,2	40,4	62,7 70,8	-8,2

^a Em ppm relativo ao TMS; ^b Os dados da 2^a.linha foram calculados^[10].

A Tabela IV apresenta os dados dos deslocamentos químicos do carbono carbonílico e do carbono α -metilênico dos compostos etiltio- (14), etilsulfinil- (14a) e etilsulfonil- (14b) tioacetatos de etila.

Como era de se esperar, os deslocamentos químicos do carbono carbonílico dos tioacetatos α -tiossubstituídos são progressivamente mais blindados com o aumento do efeito indutivo do substituinte em α .

Os deslocamentos químicos experimentais do carbono α -metilênico dos tioésteres α -tiossubstituídos apresentam-se em campo mais alto do que os valores calculados dos deslocamentos químicos do carbono α -metilênico obtidos através dos efeitos α dos substituintes. Este efeito de Não-Aditividade é praticamente constante na série, isto é, cerca de 7,0 ppm.

Como já foi mencionado anteriormente, o Efeito de Não-Aditividade do carbono α -metilênico está relacionado com o aumento da ordem de ligação π entre o carbono α -metilênico e o carbono carbonílico devido à hiperconjugação $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_n}$. Portanto, deve-se imaginar que esta interação deve ser significativa no SEt derivado, mas ter pouca contribuição nos derivados SOEt e SO₂Et onde a carga formal positiva já existente no enxofre seria aumentada originando uma menor contribuição da estrutura IV (Figura 4).

No entanto a interação $n_{\text{O}(\text{SO}_n)} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ que aproxima o oxigênio do grupo sulfinila ou sulfonila do carbono carbonílico, deve originar uma certa compressão estérica (tipo efeito γ) no carbono carbonílico que por sua vez deve polarizar a ligação $\sigma_{\text{C}(\text{O})-\text{C}}$. Este efeito origina uma blindagem do carbono α -metilênico, justificando por conseguinte o Efeito de Não-Aditividade observado ($\Delta\delta \sim 7,0$ ppm).

Em 1997, Olivato e colaboradores^[10] realizaram o estudo através da espectroscopia no Infravermelho das α -(*p*-fenilsulfonyl)-acetofenonas $X-\phi-C(O)CH_2S(O)_2-\phi-Y$ (Estrutura VI, Figura 5), sendo X e Y= NO₂, H e OMe, suportado por dados de Mecânica Molecular da α -metilsulfonylacetofenona (composto modelo), indicando a existência da isomeria conformacional *cis/gauche*. O rotâmero *gauche* é o menos polar e o mais estável (conc.=90%) e o mais polar, o *cis*, é o menos estável ao longo da série.

Figura 5 – Fórmula estrutural das α -(*p*-fenilsulfonyl)-acetofenonas-*para*-substituídas (estrutura VI), sendo X ou Y= NO₂, H e OMe.

Estudo teórico e de Raio-X de algumas β -ceto-sulfonas, os quais incluem a α -arilsulfonylacetofenona-*para*-substituída **15**, **18** e **21**, em fase gasosa e no estado sólido, indicou que além das interações acima descritas existe uma estabilização adicional dos rotâmeros *gauche*, devido à interação eletrostática que ocorre nas β -cetosulfonas realizou o estudo no Infravermelho de algumas α -(*p*-fenilsulfonyl)-acetofenonas-*para*-substituídas (VI) alterando na posição *para* dos

grupos fenacil e fenilsulfonil substituintes atraentes de elétrons (NO₂), hidrogênio e doadores de elétrons (OMe). Estes compostos modelos foram escolhidos levando-se em conta que as interações orbitales e Coulômbica, os quais poderiam atuar nos rotâmeros *cis* e *gauche* dos compostos, deveria ser diretamente afetada pelas variações na conjugação envolvendo substituintes em *para* nos grupo fenacil e fenilsulfonil, e conseqüentemente deve influenciar a estabilização dos referidos rotâmeros.

Isomerismo Rotacional *Cis-gauche*

Os compostos **15**, **16**, **19-22** mostram dubletos em todos os solventes. O composto **18** exibe um tripleto em todos os solventes, enquanto que o composto **17** mostra um tripleto somente em tetracloreto de carbono, passando a um dubleto em solventes mais polares como clorofórmio e acetonitrila.

A razão de absorbância entre o componente de alta e baixa frequência para **15**, **16**, **19-22**, e entre o componente de alta e a soma de dois componentes de frequência mais baixa no composto **18** aumenta progressivamente de CCl₄ a clorofórmio e acetonitrila e para o composto **17** esta razão envolve somente os componentes de alta e baixa frequência. Este efeito do solvente e a ocorrência de duas ou três bandas na região do primeiro harmônico com frequência cerca de duas vezes a da fundamental e com quase mesmas razões de intensidades sugere fortemente que nos compostos **15-22** ocorre isomerismo rotacional^{[13],[14]} *cis* (VII)-*gauche* (VIII).

Os cálculos *ab initio* ao nível 3-21G* para as α -arilsulfonilacetofenonas-*para*-substituídas **18**, **21** e **15** tem indicado que estes compostos existem, em fase gasosa, predominantemente na conformação *gauche*, e a análise de Raio-X, que este é o único confômero presente no estado sólido. Além disso, os compostos **18**, **21** e **15** possuem uma geometria *gauche* muito parecida com aquela obtida por Cálculo de Mecânica Molecular (MM) para as α -metilsulfonilacetofenonas. De fato, a análise dos dados obtidos mostra que os ângulos diédricos θ e ϕ do rotâmero *gauche* mais estável g_2 da α -metilsulfonilacetofenonas assemelha aos ângulos diédricos obtidos por cálculo *ab initio* ao nível 3-21G* para o rotâmero *gauche* das α -arilsulfonilacetofenonas-*para*-substituídas **18**, **21** e **15** cujos valores são 94° e -60° , respectivamente. Conseqüentemente, tornou-se de interesse comparar as populações dos rotâmeros *cis/gauche* dos compostos **15-22** com aqueles obtidos por MM para a α -metilsulfonilacetofenona. Esta comparação levou às seguintes conclusões.

Primeiramente, a concentração do rotâmero *gauche* (cerca de 90%) para os compostos **15-22** estimado das intensidades da banda da carbonila (em CCl_4) é muito similar àquelas obtidas por MM para o

composto modelo α -metilsulfonilacetofenona (cerca igual a 92%). Em segundo, os dados de MMC mostram que além do rotâmero mais estável (g_2), existe um outro menos estável (g_1) (concentração=4,8%) seguido de um outro rotâmero ainda menos estável *cis* (concentração=3,0%), e ambos os rotâmeros g_1 e *cis* são mais polar que o g_2 .

Portanto, da polaridade obtida por MM, é possível fazer atribuições mais precisa para os componentes das bandas dos compostos **15-22**, baseado no efeito do solvente. O componente de frequência mais alta do dubleto ou tripleto deve corresponder ao rotâmero *cis*, o componente do meio do tripleto ao rotâmero *gauche* mais polar g_1 , e o de menor frequência ao rotâmero g_2 .

De fato os dados para o composto **18** mostram que indo-se de solvente não polar (CCl_4) para polar (CHCl_3 e CH_3CN), há um aumento no componente de frequência mais alta com uma simultânea diminuição das intensidades do componente do meio e de frequência mais baixa. Para o composto **17**, o componente do meio desaparece indo-se de tetracloreto de carbono para acetonitrila, o qual corresponde ao rotâmero g_1 e ocorre uma diminuição no componente de frequência mais baixa, correspondente a g_2 e um aumento ao rotâmero mais polar *cis*. Para os compostos **15, 16, 19-22** indo-se de tetracloreto de carbono para acetonitrila o componente de frequência mais alta do dubleto, o qual corresponde ao rotâmero mais polar *cis*, aumenta sua intensidade em detrimento do rotâmero menos polar g_2 , como esperado.

Para as acetofenonas das séries **15, 17, 20; 16, 18, 21 e 19, 22** variando X de NO_2 a H e OMe com Y fixado, existe uma pequena mas consistente diminuição da razão *cis/gauche* para $\text{X}=\text{NO}_2$ e OMe em relação a $\text{X}=\text{H}$. Esta tendência indica que dentro destas séries o

rotâmero *gauche* é ligeiramente mais estável quando $X=\text{NO}_2$ e OMe em comparação com $X=\text{H}$.

Este comportamento está de acordo com estudos anteriores em β -ceto-sulfonas alifáticas o qual indicou que ambas as interações orbitales $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_2}$ e $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_2}$, atuando em direções opostas, contribuem para a estabilização dos rotâmeros *gauche* como ilustrado na Figura 6.

A interação $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_2}$ prevalece sobre a $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_2}$ quando no grupo fenacila temos substituintes atraentes de elétrons e o inverso é observado para substituintes doadores de elétrons levando a uma predominância da interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_2}$ sobre a $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_2}$.

Figura 6 – Diagrama qualitativo mostrando a interação $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_2}$ (a) e $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_2}$ (b) para o rotâmero *gauche* das α -(arilsulfonil)-acetofenonas-*para*-substituídas, variando X para o mesmo substituinte Y.

Com isso concluiu-se que ambas as interações estabilizam os rotâmeros *gauche* praticamente na mesma extensão, tanto com substituintes atraentes de elétrons quanto com substituintes doadores de elétrons, com X no grupo fenacila para um mesmo Y no grupo fenilsulfonil. Contudo, a ligeira diminuição da estabilidade do

rotâmero *gauche* quando X=H sugere que neste caso a somatória das interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_2}$ é ligeiramente menor que a observada nos extremos da séries, isto é, X=NO₂ e OMe.

A análise dos dados mostrou também que nas séries das acetofenonas **20-22** (X=OMe e Y variando de OMe a NO₂) existe uma progressiva diminuição da razão *cis/gauche*, nos três solventes, devido à progressiva estabilização do rotâmero *gauche* indo-se de substituintes atraentes de elétrons (NO₂) para doadores de elétrons (OMe). Além disso, a variação da população do rotâmero *gauche* nesta direção é mais pronunciada em solventes polares como clorofórmio (79 a 93%) e acetonitrila (65 a 81%), que em solventes não polares como o tetracloreto de carbono (88 a 95%).

É esperado que ambos os orbitais não perturbados σ^*_{C-S} e σ_{C-S} são estabilizados ou desestabilizados, quando o substituintes Y em *para* no grupo fenilsulfonil do composto metilfenilsulfona-*p*-substituída é um substituinte atraente de elétrons ou doador de elétrons, respectivamente, para o mesmo orbital não perturbado π_{CO} e π^*_{CO} das acetofenonas-*p*-substituídas. Com isso, as interações orbitales $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_2}$ devem seguir tendência oposta como mostrado na Figura 6.

Figura 7 – Diagrama qualitativo mostrando a interação $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_2}$ (a) e $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$ (b) para o rotâmero *gauche* das α -(arilsulfonil)-acetofenonas-*para*-substituídas, variando Y para o mesmo substituinte X.

Portanto, quando Y=OMe, a interação $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$ possui seu valor máximo, enquanto a interação $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_2}$ possui um valor mínimo.

Por outro lado, quando Y=NO₂ um comportamento inverso é observado. Portanto a somatória da interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_2}$ deve estabilizar os rotâmeros *gauche* em uma extensão similar quando o substituinte na posição *para* no grupo fenilsulfonil (Y) varia de NO₂ para H e OMe, para um X fixo (OMe). No caso da série **20-22** a estabilização pode ser atribuída à predominância da interação eletrostática $O_{(SO_2)} \rightarrow C_{(CO)}$ e interação de CT $O_{(CO)} \rightarrow S_{(SO_2)}$, o qual ocorre nos rotâmeros *gauche* das β -ceto-sulfonas. De fato, no caso das α -(arilsulfonil)-acetofenonas-*para*-substituídas **21**, **18** e **15** um dos átomos de oxigênio do grupo SO₂ aponta para o átomo de carbono do grupo carbonila, sendo que esta distância de átomos não ligados é menor que a soma dos raios de van der Waals, e com isso, uma significativa interação eletrostática acoplada com a ocorrência de uma pequena transferência de carga entre o oxigênio e o átomo de carbono.

Portanto, parece razoável admitir para todas as séries das α -arilsulfonilacetofenonas **15-22** que para substituintes doadores de elétrons ($Y=OMe$) há um aumento na densidade eletrônica do átomo de oxigênio do grupo sulfonila se aproximando do átomo de carbono carregado com carga positiva, o qual facilita a interação $O_{(SO_2)} \rightarrow C_{(CO)}$, estabilizando o rotâmero *gauche*. Por outro lado, para substituintes atraentes de elétrons ($Y = NO_2$) há uma diminuição na densidade eletrônica do átomo de oxigênio do grupo sulfonila, o qual leva a uma menor estabilização do rotâmero *gauche*. Similar tendência também é observada, mas em menor extensão, para outras duas séries, **19-17** ($X = H$) e **16, 15** ($X = NO_2$).

CAPÍTULO 2

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

2.1 - ANÁLISE CONFORMACIONAL E INTERAÇÕES ELETRÔNICAS DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS α -(ETILSULFONIL)-TIOACETATOS DE FENILA-*PARA*-SUBSTITUÍDOS

2.1.1 - Infravermelho e cálculos

Nas Tabela V e VI são apresentadas os valores das frequências de estiramento e as relações de absorbâncias das bandas da carbonila analiticamente resolvidas dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (1)-(6).

Os espectros foram registrados em tetracloreto de carbono (na transição fundamental e do primeiro harmônico), em clorofórmio e em acetonitrila (os espectros não foram registrados em *n*-hexano porque os tioacetato-sulfonas (1)-(6) são insolúveis neste solvente). Genericamente, os tioésteres-sulfonas apresentaram em todos os solventes duas bandas de carbonila sobrepostas. O efeito do solvente nas intensidades relativas dos componentes da banda da carbonila analiticamente resolvida não é uma evidência do equilíbrio conformacional^[11]. No entanto, a existência de um dubleto na região do primeiro harmônico em frequência de cerca de duas vezes a da fundamental a menos de uma anarmonicidade de 20 cm⁻¹, sugere a ocorrência do isomerismo rotacional *cis/gauche*^[12].

Diferentemente do que ocorre com a maioria dos compostos carbonílicos α -heterossubstituídos^[13], pode-se constatar nas Tabelas V e VI que com o aumento da polaridade do solvente ocorre quase uma invariabilidade da relação da intensidade relativa do componente de alta frequência do duplete de ν_{CO} em relação ao componente de menor frequência, em todos os compostos estudados (1)-(6). Este comportamento pode ser justificado pela menor basicidade dos tioésteres em relação a outras classes de compostos carbonílicos^[14].

Os dados da tabela V indicam também um aumento progressivo da intensidade relativa do componente de alta frequência em relação ao de baixa frequência para compostos de (1)-(6) em todos os solventes, indo-se na posição *para* no grupo feniltio de substituintes doadores a atraentes de elétrons.

Tabela V - Frequências e relações de intensidades das bandas de estiramento da carbonila no espectro do IV para os α -(etilsulfonyl)-tioacetatos de fenila *para*-substituídos em CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN.

Comp.	X	Tetracloreto de Carbono			Clorofórmio			Acetonitrila		
		ν^a	α^b	α_1/α_2^c	ν^a	α^b	α_1/α_2^c	ν^a	α^b	α_1/α_2^c
(1)	NO ₂	d	-	-	1709,7	0,1495	0,77	1714,8	0,0278	0,50
		d	-	-	1694,6	0,1951		1702,1	0,0554	
(2)	Cl	1710,0	0,049	0,48	1706,9	0,0971	0,41	1713,7	0,0348	0,36
		1692,7	0,102		1689,8	0,2375		1698,6	0,0963	
(3)	Br	1710,2	0,219	0,53	1707,6	0,2251	0,40	1706,8	0,3248	0,48
		1692,4	0,414		1690,2	0,5559		1696,1	0,6767	
(4)	H	1715,2	0,016	0,12	1708,4	0,0691	0,16	1708,0	0,0494	0,28
		1693,0	0,136		1689,4	0,4225		1696,7	0,1764	
(5)	Me	1710,4	0,022	0,18	1707,2	0,0404	0,17	1708,0	0,1992	0,24
		1690,3	0,123		1687,5	0,2441		1694,7	0,8300	
(6)	OMe	1709,8	0,004	0,20	1707,8	0,0501	0,16	1710,3	0,0647	0,23
		1689,7	0,020		1687,1	0,3029		1694,8	0,2851	

^a frequências das bandas deconvoluídas computacionalmente, em cm⁻¹; ^b intensidade da banda em absorvância; ^c relação de absorvância entre o componente de maior frequência em relação ao componente de menor frequência do duplete analiticamente resolvido; ^d o composto é muito pouco solúvel em tetracloreto de carbono.

Tabela VI - Frequências e relações de intensidades das bandas de estiramento da carbonila no espectro do IV para os α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos em CCl₄ (primeiro harmônico e fundamental).

Comp.	X	Fundamental			Primeiro Harmônico			
		ν^a	α^b	α_1/α_2^c	ν	α	α_1/α_2^c	$\Delta\nu^d$
(1)	NO ₂	e	-	-	e	-	-	-
		e	-	-	e	-	-	-
(2)	Cl	1710,0	0,049	0,48	3404,4	0,0045	0,20	15,6
		1692,7	0,102		3370,2	0,0225		15,2
(3)	Br	1710,2	0,219	0,53	3405,0	0,0043	0,20	15,4
		1692,4	0,414		3370,8	0,0215		14,0
(4)	H	1715,2	0,016	0,12	3404,4	0,0016	0,05	26,0
		1693,0	0,136		3366,7	0,0319		19,3
(5)	Me	1710,4	0,022	0,18	3395,4	0,0040	0,09	25,4
		1690,3	0,123		3361,5	0,0465		19,1
(6)	OMe	1709,8	0,004	0,20	e	-	-	-
		1689,7	0,020		e	-	-	-

^a frequências das bandas deconvoluídas computacionalmente, em cm⁻¹;

^b intensidade da banda em absorbância; ^c relação de absorbância entre o componente de maior frequência em relação ao componente de menor frequência do dubleto analiticamente resolvido; ^d anarmonicidade, obtida pela fórmula ($\Delta\nu=2 \nu_{\text{fundamental}} - \nu_{\text{harmônico}}$), ^e o composto é muito pouco solúvel em tetracloreto de carbono.

Figura 8 – Espectro no IV para o α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-cloro fenila (2) apresentando as bandas de estiramento da carbonila analiticamente resolvidas na região fundamental em: a) tetracloreto de carbono, b) tetracloreto de carbono na região do primeiro harmônico, c) clorofórmio e d) acetonitrila.

A Figura 8 ilustra o efeito do solvente nas bandas de estiramento da carbonila (ν_{CO}) deconvoluídas computacionalmente do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-clorofenila (2).

Com a finalidade de efetuar-se a atribuição das bandas no infravermelho aos confômeros correspondentes e de obter as geometrias corretas dos mesmos, foram efetuados os cálculos *ab initio* dos α -(metilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos.

Assim, na Tabela VII são apresentados as energias relativas, os momentos de dipolares elétrico, os ângulos diédricos para as conformações de menor energia (mais estáveis) e a população relativa dos rotâmeros para os α -(metilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (7)-(9) no nível 6-31G** e os dados de geometria de Raio-X para os α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (4) e (5).

A Tabela VII mostra que a conformação de menor energia, e portanto a mais abundante ($c \cong 70\%$), corresponde ao confômero *gauche*₂(*s-cis*) (Estrutura IX e IX') e a de maior energia ($c \cong 30\%$) corresponde ao confômero *gauche*₁(*s-trans*) (Estrutura X e X').

A comparação dos dados de Infravermelho (Tabelas V e VI) dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos (1)-(6) com os cálculos *ab initio* 6-31G** indica que o componente de menor frequência de maior intensidade da banda de carbonila corresponde ao confômero mais estável *gauche*₂(*s-cis*)^(*) (estrutura IX) e o de maior frequência de menor intensidade da banda da carbonila corresponde ao confômero *gauche*₁(*s-trans*)^(*) menos estável (estrutura X).

^(*) *s-cis* e *s-trans* indicam geometrias onde o grupo fenila encontra-se do mesmo lado ou em lado oposto da carbonila.

Tabela VII - Energias relativas, momentos dipolares e ângulos diédricos selecionados^a [α = O(1)-C(2)-C(3)-S(4); β = C(2)-C(3)-S(4)-C(5); γ = C(2)-C(3)-S(4)-O(6); δ = O(1)-C(2)-S(8)-C(9); ϕ = C(2)-S(8)-C(9)-C(10)] otimizados para as conformações de energias mínimas de MeSO₂CH₂C(O)S ϕ -X (7)-(9) no nível HF 6-31G** e os dados da geometria de Raio X dos EtSO₂CH₂C(O)SPh-X (4) e (5).

X	Comp.	Conf. ^b	E ^c	p ^d	μ^e	Ângulos Diedro					
						α	β	γ	γ'	δ	ϕ
NO ₂	(7)	6-31G**	0.0	94.3	4.12	-61.0	70.6	-45.2	-174.6	1.1	74.4
H	(4)	Raio X	7.03	5.7	5.02	-71.6	69.2	-46.2	-175.5	175.7	-78.7
Me	(5)	Raio X				70.7	-70.0	47.5	174.4	12.1	56.5
H	(8)	6-31G**	0.0	81.3	5.00	-57.9	68.6	-47.4	-176.8	0.4	82.6
OMe	(9)	6-31G**	3.65	18.7	2.91	-70.0	68.4	-47.2	-176.6	176.6	-80.9
			0.0	67.8	6.47	-57.8	68.3	-47.7	-176.1	0.5	83.9
			1.87	32.2	2.25	-71.0	68.2	-47.3	-176.6	176.6	-82.6

^aEm graus, em relação a referida conformação (Estrutura XI); ^bg₂ and g₁ referem-se aos rotômeros *gauche* (a geometria *s-cis* e o *s-trans* são definidos pelo ângulo δ de cerca 0° e 180°, respectivamente); ^cEm kJ.mol⁻¹; ^dFração molar de cada rotômero em porcentagem; ^eEm Debye.

(IX)

(X)

(IX')

(X')

Figura 9: - As estruturas IX e IX' representam o rotâmero *gauche*₂(*s-cis*) e as estruturas X e X' representam o rotâmero *gauche*₁(*s-trans*).

Tabela VIII - Distâncias interatômicas^a entre átomos selecionados a energia mínima de conformação de MeSO₂CH₂C(O)SPh-X (7)-(9) no nível HF 6-31G** e os dados correspondentes de Raio-X dos EtSO₂CH₂C(O)SPh-X (4) e (5).

X	Comp.	Conf. ^b	O(1)...S(4)	Δ ^c	O(1)...H(SO ₂ Me)	ΔI	C(2)...O(6)	ΔI	C(9)...O(1)	ΔI	C(9)...H(CH ₂)	ΔI
NO ₂	(7)	6-31G**	3.193	-0.13	2.504	-0.22	2.996	-0.22	2.909	-0.31	-	-
		<i>g₂(s-cis)</i>										
		<i>g₁(s-trans)</i>	3.250	-0.07	2.541	-0.18	2.994	-0.23	-	-	2.557	-0.31
H	(4)	Raio-X	3.310	~0	2.693 ^d	-0.03	3.045	-0.18	2.976	-0.24	-	-
Me	(5)	Raio-X	3.250	-0.07	2.610 ^d	-0.11	3.026	-0.19	2.948	-0.27	-	-
H	(8)	6-31G**	3.180	-0.14	2.475	-0.25	3.026	-0.19	2.929	-0.29	-	-
		<i>g₂(s-cis)</i>										
		<i>g₁(s-trans)</i>	3.238	-0.08	2.517	-0.20	3.014	-0.21	-	-	2.556	-0.34
OMe	(9)	6-31G**	3.181	-0.14	2.472	-0.25	3.040	-0.18	2.935	-0.29	-	-
		<i>g₂(s-cis)</i>										
		<i>g₁(s-trans)</i>	3.246	-0.08	2.522	-0.20	3.017	-0.20	-	-	2.554	-0.35
Soma dos raios de van der Waals			3.32		2.72		3.22		3.22		2.90	

^a Em Å, em relação a conformação de referência (Estrutura XII); ^b referem-se aos rotâmeros *gauche* *g₂* e *g₁* (a geometria *s-cis* e *s-trans* são definidos pelo ângulo δ de cerca de 0° and 180°, respectivamente; ^c diferença entre a distância interatômica dos átomos selecionados não ligados e a soma dos raios de van der Waals. ^d referem-se a distância interatômica entre O(1) e do átomo de hidrogênio da metileno próximo da parte da -SO₂CH₃.

A tabela VIII apresenta a distância interatômica entre átomos selecionados e a diferença entre estas distâncias e a soma dos raios de van der Waals (Δl) para compostos (7)-(9), no estado gasoso, e (4)-(5) no estado sólido. Esta tabela mostra que:

a) As interações Coulômbicas e de transferência de carga (TC) $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ estabilizam ambas conformações *gauche*₁(*s-trans*) e *gauche*₂(*s-cis*) quase na mesma extensão dos confômeros *gauche* das β -carbonil-sulfonas estudados previamente^[2], isto é, o contato Δl (C2.....O6) para ambos rotâmeros de compostos (7)-(9) é ca. -0,20 Å.

b) A interação $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ que é fraca nas β -carbonil-sulfonas previamente estudadas^[2], torna-se forte nos tioacetatos-sulfonas e estabiliza os confômeros *gauche*₂(*s-cis*) em maior extensão do que os confômeros *gauche*₁(*s-trans*). De fato, no composto 9 o valor de Δl (O1.....S4) é de ca. -0,14 Å para o rotâmero *gauche*₂(*s-cis*) e de somente ca. -0,07 Å para o rotâmero *gauche*₁(*s-trans*);

c) Ambos os confômeros *gauche*₂(*s-cis*) e *gauche*₁(*s-trans*) dos compostos estudados são estabilizados por uma interação por ligação de hidrogênio $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$ que é discretamente mais forte para rotâmero *gauche*₂(*s-cis*) em relação ao rotâmeros *gauche*₁(*s-trans*) (ex: para o composto 9 o valor de Δl [O1.....H_(SO2Me)] é -0,25 Å para o rotâmero *gauche*₂(*s-cis*) e -0,20 Å para o rotâmero *gauche*₁(*s-trans*).

A análise dos coeficientes dos Orbitais Moleculares relevantes apoiam a ocorrência das interações acima mencionadas e a estrutura (XIII) ilustra a ocorrência simultânea das mesmas.

Com a finalidade de determinar o deslocamento de frequência da carbonila para confôrmero *gauche*₂ (*s-cis*) e *gauche*₁ (*s-trans*) dos α -(etilsulfonyl)-tioacetatos (1)-(6) em relação aos correspondentes rotâmeros *s-cis* e *s-trans* dos tioacetatos de fenila-*para*-substituídas (10)-(15) de referência, efetuamos o estudo da região de ν_{CO} destes compostos em solventes de polaridade crescente.

A Tabela IX mostra que o efeito do solvente nas intensidades relativas do dubleto da carbonila (em *n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN) para os tioacetatos de fenila-*para*-substituídas não é uma evidência da existência do isomerismo rotacional, mas a ocorrência de um dubleto na primeira região da overtone (em CCl₄) para compostos (10)-(15) em frequência cerca de duas vezes a da fundamental é forte indício da existência de dois confôrmeros^[11,12].

Na Tabela X são apresentados as energias relativas, os momentos dipolares, os ângulos diedro para as conformações de menor energia (mais estáveis) e a população relativa dos rotâmeros para os tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (10), (13) e (15) no nível 6-31G**.

Constata-se nesta Tabela que o confôrmero *s-cis* ($c \cong 90\%$) é significativamente mais estável do que o *s-trans* ($c \cong 10\%$). Adicionalmente constata-se que a conformação *s-cis* é fortemente estabilizada pela interação $n_{O(CO)} \rightarrow \pi_{\phi}^*$ entre o par de elétrons solitário e o orbital antiligante π_{ϕ}^* de mais baixa energia (LUMO).

Tabela IX - Frequências e relações de intensidades das bandas de estiramento da carbonila no espectro de IV para os tioacetatos de fenila-*para*-substituídos CH₃C(O)Sφ-X.

X	Comp.	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄				CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN	
		ν^a	α_1/α_2^b	ν	α_1/α_2	ν^c	α_1/α_2	ν	α_1/α_2	ν	α_1/α_2	ν	α_1/α_2
NO ₂	(10)	1736	0,61	1735	0,30	3450	-	1735	0,24	1737	0,10		
		1724		1720		^d		1715		1717			
Cl	(11)	1728	0,54	1727	0,14	3449	0,05	1737	0,06	1732	0,10		
		1720		1715		3411		1706		1712			
Br	(12)	1733	0,48	1728	0,19	3443	0,10	1735	0,12	1734	0,11		
		1720		1714		3411		1705		1711			
H	(13)	1729	0,67	1729	0,22	3445	0,07	1730	0,07	1731	0,15		
		1717		1713		3406		1702		1708			
Me	(14)	1725	0,82	1726	0,17	3430	0,04	1731	0,05	1730	0,06		
		1716		1710		3402		1700		1708			
OMe	(15)	^d	-	1725	0,09	^d	-	1708	0,46	^d	-		
		1707		1711		3401		1697		1707			

^a Em cm⁻¹; ^b Relação de absorbância dos componentes de alta e baixa frequência do duplete analiticamente resolvida; subscritos 1 e 2 indicam conformações *s-trans* and *s-cis*, respectivamente, definidos pela posição do grupo φ-S- em relação ao grupo C=O; ^c primeiro harmônico; ^d banda não detectada após a deconvolução.

Tabela X – Energia relativas, momentos dipolares e ângulos diédricos selecionados^a ($\delta = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-S}(1)\text{-C}(3)$); $\phi = \text{C}(2)\text{-S-C}(3)\text{-C}(4)$) otimizados para a energia mínima de conformação de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}\phi\text{-X}$ no nível *ab-initio* 6-31G**.

X	Composto	Conformação ^b	E ^c	P ^d	μ ^e	Ângulos diédricos			C(3)...O(1) ^f	H/CH ₃ ...C(3) ^g
						δ	φ			
NO ₂	(10)	(<i>s-cis</i>)	0.0	98.3	5.17	-5.2	65.3	2.931	-	
		(<i>s-trans</i>)	10.7	1.7	1.12	180.0	92.0	-	2.940 (x2)	
H	(13)	(<i>s-cis</i>)	0.0	89.3	0.92	-2.2	84.9	2.923	-	
		(<i>s-trans</i>)	5.54	10.7	5.54	180.0	91.9	-	2.933 (x2)	
OMe	(15)	(<i>s-cis</i>)	0.0	87.9	5.87	-1.5	90.6	2.929	-	
		(<i>s-trans</i>)	5.30	12.1	1.56	179.9	91.1	-	2.933 (x2)	

^a Em graus, em relação à conformação de referência (estrutura B); ^b Conformêros (*s-cis*) e (*s-trans*) referem-se aos ângulos de torção δ ; ^c Em kJ.mol⁻¹; ^d Fração molar de cada rotâmero em porcentagem; ^e Em Debye; ^{f,g} Em Å.

Esta interação fica evidenciada pelo fato da distância interatômica entre o carbono ipso do anel e o par de elétrons do oxigênio carbonílico C(3)...O(1) ser ca. 0,3 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals (Estrutura XIV). Por outro lado a conformação menos estável *s-trans* é estabilizada pela interação fraca entre os dois hidrogênios do grupo metila carregado positivamente e o carbono ipso do anel fenílico com carga negativa i.e. $H^{\delta+}/CH_3 \cdots C^{\delta-}(3)$, cuja distância interatômica é ca. de é aproximadamente a mesma da soma dos raios de van der Waals (Estrutura XV). Assim sendo, a interação C(3)...O(1) origina uma diminuição da ordem de ligação da carbonila e portanto da frequência do conformero *s-cis* em relação ao conformero *s-trans*.

A comparação dos dados de Infravermelho, em CCl_4 , para tioacetatos de fenila (10), (13) e (15) (Tabela IX) com aqueles obtidos pelo cálculo *ab initio* 6-31G** (Tabela X) indicou que a banda da carbonila mais intensa de baixa frequência correspondem ao rotâmero *s-cis* mais estável (estrutura XIV) e a banda da carbonila menos intensa de alta frequência corresponde ao rotâmero *s-trans* menos estável (estrutura XV).

A Tabela XI apresenta os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu$) dos rotâmeros *gauche*₂(*s-cis*) e *gauche*₁(*s-trans*) dos compostos (1)-(6), em tetracloreto de carbono. Constata-se nesta Tabela que os valores de $\Delta\nu$ são negativos para ambos os conformeros, sendo o valor absoluto de $\Delta\nu$ do conformero *gauche*₂(*s-cis*) ca. 1,5 vezes maior do que o valor do conformero *gauche*₁(*s-trans*).

A Tabela V mostra que há um aumento progressivo da população relativa *gauche*₂(*s-cis*)/*gauche*₁(*s-trans*) para compostos (1)-(6) indo-se de substituintes atraente de elétrons a doadores elétrons na posição *para*. Este comportamento está de acordo com os maiores deslocamento de frequência da carbonila ($\Delta\nu$) para os rotâmeros *gauche*₂(*s-cis*) em relação aos rotâmeros *gauche*₁(*s-trans*) (em CCl₄) e apoia fortemente a ocorrência nos tioacetatos-sulfonas estudados das interações eletrônicas acima mencionadas (vide pág. 35) que estabilizam o conformero *gauche*₂(*s-cis*) em maior extensão do que o conformero *gauche*₁(*s-trans*). Portanto, contrariamente ao que foi constatado anteriormente nas β -carbonil-sulfonas^[2] este comportamento pode ser atribuído principalmente à predominância da somatória das interações: $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$ sobre as interações Coulômbicas e de transferência de carga $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$. De fato os substituintes em *para*- doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica no átomo de oxigênio carbonílico, e portanto, facilitam as interações $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$. Por outro lado substituintes em *para*- atraentes de elétrons diminuem a densidade eletrônica no átomo de oxigênio carbonílico, e portanto agem no sentido de dificultar as referidas interações eletrônicas.

Tabela XI: Deslocamento^a de frequência da carbonila ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) para rotâmeros *gauche(s-cis)*(g₂) e o *gauche(s-trans)*(g₁) dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos em CCl₄.

Composto	X	Conformação ^b	$\Delta\nu_{\text{CO}}$
			CCl ₄
(1)-(10)	NO ₂	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-
(2)-(11)	Cl	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-17.0
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-22.2
(3)-(12)	Br	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-17.8
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-21.6
(4)-(13)	H	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-13.8
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-20.0
(5)-(14)	Me	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-15.6
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-19.7
(6)-(15)	OMe	<i>g</i> ₁ (<i>s-trans</i>)	-15.2
		<i>g</i> ₂ (<i>s-cis</i>)	-21.3

^aem cm⁻¹;

^batribuição do confôrmero, $\Delta\nu_{g_1}$ e $\Delta\nu_{g_2}$ refere a diferença: $\nu[\text{EtSO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{S}\phi\text{-X}] - \nu[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{S}\phi\text{-X}]$ para rotâmeros *gauche(s-trans)*(g₁) e o *gauche(s-cis)*(g₂), respectivamente.

2.1.2 - Difração de Raio-X

A análise por difração de raio-X de monocristal dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-(4) e de *-para*-metilfenila-(5) indica que os ângulos diédricos α , β , γ e γ' para os referidos compostos (Tabela VII) são próximos dos ângulos diédricos da conformação *gauche*₂(*s-cis*) mais estável presente no estado gasoso e em solução, porém ligeiramente distorcida no estado sólido. A Figura 10 apresenta a visão ZORTEP do α -(etilsulfonil)-tioacetato de fenila (4) e ilustra este comportamento. Adicionalmente, a conformação *gauche*₂(*s-cis*) ligeiramente distorcida é estabilizada na rede cristalina devido ao ganho de energia obtido tanto através de acoplamento dos momentos de dipolos como também através das ligações de hidrogênio intermoleculares: $H^{\delta+}_{(Orto)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ e $H^{\delta+}_{(\underline{CH_2}CH_3)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ cujas distâncias interatômicas são significativamente menores do que a soma dos raios de van der Waals de ca. 0,20 Å. A Figura 11 mostra o empacotamento na cela unitária do α -(etilsulfonil)-tioacetato de fenila (4), evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares mencionadas.

Figura 10 – Visão ORTEP da estrutura de monocristal obtido por Difração de Raio-X do α -(etilsulfonyl)-tioacetato de fenila (4).

$$d[\text{H}_{(\text{orto})} \cdots \text{O}_{(\text{CO})}] = 2.52 \text{ \AA}$$

$$d[\text{H}_{(\text{CH}_2\text{CH}_3)} \cdots \text{O}_{(\text{SO}_2)}] = 2.50 \text{ \AA}$$

$$\Sigma \text{vdW} = 2.72 \text{ \AA}$$

Figura 11 – Estrutura monocristal obtida por difração de Raio-X do α -(etilsulfonyl)-tioacetato de fenila (4), mostrando as interações que contribuem para o empacotamento do cristal (linhas pontilhadas indicam interações de ligações de hidrogênio).

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Procedimentos Gerais Empregados nas Medidas Espectroscópicas

3.1.1- Medidas no infravermelho

As medidas no infravermelho foram registradas em um espectrofotômetro “FT-IR da Nicolet, modelo Magna IR 550”.

Para os experimentos realizados no espectrofotômetro FT-IR foi utilizado uma cela de cloreto de sódio de 0,5 mm de espessura, registrou-se primeiramente o solvente, e em seguida a solução contendo a amostra.

Os espectros quantitativos dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (1)-(6) e dos tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (10)-(15) foram obtidos em solventes espectroscópicos da Aldrich, Uvasol e Merck de polaridade crescente, a saber: tetracloreto de carbono (CCl_4), clorofórmio (CHCl_3) e acetonitrila (CH_3CN).

Neste trabalho, os intervalos de frequência das regiões de interesse nos espectros de infravermelho dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos foram:

- a) região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila ($1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$);
- b) região correspondente ao 1º. harmônico da vibração da banda da carbonila ($3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$).

3.1.1a - Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila

As bandas correspondentes à vibração de estiramento da carbonila na transição fundamental dos compostos em estudo foram analisadas no intervalo de frequência de 1750 à 1600 cm^{-1} em solução de concentração de cerca de $2,5-2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.mL}$, nos três tipos de solventes citados acima, utilizando-se uma cela de NaCl com 0,519 mm de espessura.

Todos os espectros foram registrado à temperatura ambiente.

As condições gerais nas quais as bandas foram registradas, sendo as mesmas para os três solventes, são:

- número de scans (varreduras) por amostra: 256
- número de Background (brancos) por amostra: 256
- resolução: $1,0 \text{ cm}^{-1}$
- ganho: 4,0
- velocidade do espelho: $0,6329 \text{ cm.s}^{-1}$
- abertura: 23,02

As análises das bandas da carbonila sobrepostas presentes em cada composto, em todos os solventes, foram caracterizados por intermédio tanto do algoritmo matemático da auto-deconvolução de Fourier (FSD), através do aplicativo OMNIC 1.1, bem como do registro e cálculo da Segunda derivada da banda da carbonila, tanto na sua determinação do número de componentes, como na sua localização e intensidade.

O método utilizado permite a deconvolução da curva experimental, realizando uma otimização dos parâmetros de maneira a obter o melhor ajuste do espectro experimental e calculado.

3.1.1b – Região correspondente ao 1º. harmônico da vibração de estiramento da carbonila

As bandas correspondentes ao primeiro harmônico da vibração de estiramento da carbonila dos α -(etilsulfonyl)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos foram analisadas em solução do tetracloreto de carbono de concentração de cerca de $2,0-2,5 \times 10^{-2}$ mol.mL, no intervalo de frequência do 3500 a 3200 cm^{-1} , utilizando-se uma cela de quartzo de 1,00 cm de espessura.

3.1.2 – Ponto de fusão e Análises Elementares

Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho de microfusão do tipo “Kofler”, dotado de um microscópio.

As análises elementares foram efetuadas em um Analisador Elemental “Perkin-Elmer modelo 2400 CHN”, no Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.1.3 – Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetro “Brucker modelo AC-200” e “DPX-300”.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H foram determinados em soluções de concentração em torno de $5,0 \times 10^{-1}$ mol.mL em CDCl_3 e TMS como referência interna, usando-se radiofrequência de 200 MHz num campo magnético de 4,69 Tesla.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C foram determinados em soluções em torno de 5,0 mol.mL, em CDCl_3 e TMS como referência interna, usando-se radiofrequência de 50 MHz num campo magnético de 4,69 Tesla.

Os valores de deslocamentos químicos foram atribuídos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As áreas dos picos dos espectros de RMN de ^1H foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidade descritas do seguinte modo: **s**: singleto; **t**: tripleto; **q**: quarteto; **m**: multipeto.

3.2 – Reagentes e solventes utilizados (purificação)

Todos os reagentes utilizados nas sínteses, foram purificados pela técnica usual^[15].

Os solventes foram todos tratados adequadamente e destilados antes de sua utilização.

As medidas espectroscópicas foram realizadas utilizando-se os seguintes solventes de pureza espectroscópica: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN das marcas Aldrich e Merck.

3.3 – Métodos Gerais da Preparação dos α -(etilsulfonyl)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos

3.3.1 - Síntese do ácido α -etiltioacético^[16]

Utilizou-se 11,6 g (0,29 moles) de hidróxido de sódio diluído a 18% e 13,7 g (0,145 moles) de ácido cloroacético para a obtenção do sal de sódio.

Em outro balão, utilizou-se 9,92 g (0,16 moles) de etanotiol e foram tratados com 22,83 g (0,57 moles) de hidróxido de sódio diluídos a 18% para a formação do etilmercapteto de sódio.

A solução de α -cloroacetato de sódio formada foi colocada num balão tritubulado sob agitação mecânica e, a um funil de adição acoplado a este balão foi introduzido o etilmercapteto de sódio.

Durante a adição, o balão foi mantido em banho de gelo até o término da adição. Em seguida, retirou-se o banho de gelo e a mistura foi aquecida lentamente até atingir uma temperatura de 90 °C, na qual a mistura permaneceu por mais quatro horas.

Após o resfriamento da mistura reacional à temperatura do ambiente, o excesso de base foi neutralizado com HCl concentrado, em seguida, foi efetuada a extração com três porções de éter.

A fase orgânica (fase etérea) foi seca com sulfato de magnésio e posteriormente, efetuou-se a rotoevaporação do éter, obtendo-se 14,21 g (0,118 moles) de ácido α -etiltioacético. Rendimento=82%.

Dados experimentais:

Ponto de ebulição: 104 °C à 7mmHg (Literatura^[17]: 106 °C/7mmHg).

Equação da reação:

3.3.2 - Oxidação do ácido α -etiltioacético para obtenção do ácido α -etilsulfonilacético^[18]

Partiu-se de 17,0 g (0,14 mol) de α -etiltioacético e efetuou-se a oxidação do mesmo com ácido peracético (238 mL de ácido acético em 59 mL de H_2O_2 (30V) aquecendo a mistura reacional, sob refluxo, a 70 °C, por duas horas.

Após esse período, retirou-se o aquecimento e o sistema permaneceu sob agitação por mais quatro horas até que todo o ácido α -etiltioacético tivesse sido totalmente consumido, e que foi constatado por cromatografia em placa de sílica em camada delgada, com o diclorometano como eluente.

Evaporou-se o solvente e adicionou-se cinco alíquotas de 15 mL de benzeno no rotoevaporador sob vácuo, com aquecimento nunca superior a 30 °C durante horas, para eliminação total de ácido acético (azeótropo ácido acético: benzeno/2:98 à P=1 atm).

Foi colocado o composto ainda líquido em um dessecador sob vácuo por trinta minutos. O produto final apresentou-se sob a forma de sólido branco, obtendo-se aproximadamente 17,95 g (0,118 moles). Rendimento: 84%.

Dados experimentais:

Ponto de fusão: 56-59 °C (Literatura: 58-60 °C)^[18].

Equação da reação:

3.3.3 - Preparação do cloreto de α -etilsulfonil acetila^[16]

Em um balão de fundo redondo, provido de agitação magnética e equipado com um condensador de refluxo protegido contra umidade por um tubo de cloreto de cálcio, adicionaram-se 15,84 g (104,10 mmoles) de ácido α -etilsulfonilacético e 26,5 mL (0,36 moles) de cloreto de tionila recém-destilado.

Após a adição, a mistura reacional foi aquecida a 90 °C por quarenta e cinco minutos por intermédio de um banho de óleo de silicone, até cessar totalmente o desprendimento de cloreto de hidrogênio.

Após esse tempo, inicialmente foram eliminados o excesso de cloreto de tionila por destilação com benzeno anidro, através da formação de um azeótropo com ponto de ebulição a 78-80 °C à pressão ambiente.

Após a eliminação do excesso de cloreto de tionila, efetuou-se uma destilação fracionada, recolhendo-se a fração que corresponde ao cloreto de acila que pesava aproximadamente 6,12 g (rendimento bruto) de um líquido amarelo e escuro.

Dados experimentais:

Ponto de ebulição: 114-121 °C/0,7 mmHg (Literatura:120-122 °C/0,7 mmHg)^[16].

Temperatura do banho: 135 °C.

Equação da reação:

3.3.4 - Preparação dos α -(etilsulfonyl)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (Procedimento geral)^[19]

Usou-se um balão de fundo redondo munido de condensador de refluxo e agitador magnético em sistema protegido contra a umidade. Colocou-se no balão o cloreto de α -etilsulfonyl acetila (1,0 mol) e o tiofenol-*para*-substituído correspondente. Aqueceu-se a mistura reacional sob refluxo por quatro horas a 90-100 °C, até o desprendimento total de cloreto de hidrogênio. Ao final da reação, jogou-se a mistura reacional em água gelada e efetuou-se a extração com três porções do éter. A seguir lavou-se o extrato sucessivamente com água, bicarbonato de sódio e água. Secou-se o extrato orgânico com sulfato de magnésio.

Efetuuou-se a rotoevaporação do éter, obteve-se o produto na forma de sólido de coloração branco. Fez-se então, uma recristalização em etanol, fornecendo os α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos na forma de cristais.

Equação da reação:

3.4 - Síntese das Sulfonas – Resultados

Foram preparadas no total seis tioacetatos-sulfonas (1)-(6). Estes compostos apresentaram-se na forma de cristais brancos com a exceção do *para*-nitro derivado que apresentou-se na forma de um sólido amarelo.

Os compostos sintetizados abaixo descritos (1)-(6), são todos inéditos.

3.4.1 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-nitrofenila (1)

Partiu-se de 1,37 g (8,80 mmol) do *para*-nitro tiofenol e 1,50 g (8,80 mmol) foram obtidos 1,43 g (4,90 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.: 289,32 g/mol

Rendimento= 56%.

Intervalo de ponto de fusão: 84-87 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=41,51% H=3,83%

Obtida: C=42,07% H=3,72%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 8,33-8,26 ppm (m, 2H); 7,69-7,63 ppm (m, 2H); 4,24 ppm (s, 2H); 3,25 ppm (q, 2H, $J=7,3$ Hz); 1,44 ppm (t, 3H, $J=7,3$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 126,41 ppm; 124,33 ppm; 134,85 ppm; 133,93 ppm; 185,38 ppm; 62,60 ppm; 48,70 ppm; 6,61 ppm.

3.4.2 – Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-clorofenila (2)

Partiu-se de 1,27 g (8,80 mmol) do *para*-cloro tiofenol e 1,50 g (8,80 mmol) foram obtidos 1,57 g (5,60 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.: 278,77 g/mol

Rendimento= 64%.

Intervalo de ponto de fusão: 91-93 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=43,09% H=3,98%

Obtida: C=43,10% H=3,65%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 7,45-7,41 ppm (m, 2H); 7,39-7,35 ppm (m, 2H); 4,19 ppm (s, 2H); 3,24 ppm (q, 2H, $J=7,4$ Hz); 1,42 ppm (t, 3H, $J=7,4$ Hz)

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 136,63 ppm; 129,63 ppm; 135,39 ppm; 124,34 ppm; 186,51 ppm; 62,13 ppm; 48,46 ppm; 6,35 ppm.

3.4.3 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-bromofenila (3)

Partiu-se de 1,52 g (8,90 mmol) do *para*-bromo tiofenol e 1,68 g (8,90 mmol) foram obtidos 1,32 g (4,08 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.: 323,22 g/mol

Rendimento= 54%.

Intervalo de ponto de fusão: 89-91 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=37,16% H=3,43%

Obtida: C=37,02% H=3,41%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 7,60-7,57 ppm (m, 2H); 7,33-7,30 ppm (m, 2H); 4,18 ppm (s, 2H); 3,24 ppm (q, 2H, $J=7,5$ Hz); 1,43 ppm (t, 3H, $J=7,5$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 125,06 ppm; 135,74 ppm; 132,81 ppm; 124,82 ppm; 186,55 ppm; 62,23 ppm; 48,53 ppm; 6,58 ppm.

3.4.4 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de fenila (4)

Partiu-se de 2,82 g (25,60 mmol) do tiofenol e 4,37 g (25,60 mmol) foram obtidos 2,67 g (10,90 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.: 244,32 g/mol

Rendimento= 43%.

Intervalo de ponto de fusão: 101-103 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=49,16% H=4,95%

Obtida: C=48,84% H=4,91%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 7,46 ppm (s, 5H); 4,18 ppm (s, 2H); 3,24 ppm (q, 2H, $J=7,4$ Hz); 1,42 ppm (t, 3H, $J=7,4$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 130,30 ppm; 129,53 ppm; 134,32 ppm; 126,09 ppm; 186,97 ppm; 62,09 ppm; 48,38 ppm; 6,35 ppm.

3.4.5 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-metilfenila (5)

Partiu-se de 1,12 g (9,00 mmol) do *para*-metil tiofenol e 1,56 g (9,10 mmol) foram obtidos 1,37 g (5,30 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.:258,35 g/mol

Rendimento= 59%.

Intervalo de ponto de fusão: 101-102 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=51,14% H=5,46%

Obtida: C=50,92% H=5,37%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 2,39 ppm (s, 3H); 7,27-7,23 ppm (m, 2H); 7,36-7,31 ppm (m, 2H); 4,17 ppm (s, 2H); 3,24 ppm (q, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,41 ppm (t, 3H, $J=7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 21,90 ppm; 141,44 ppm; 134,84 ppm, 130,93 ppm; 122,94 ppm; 188,59 ppm; 62,55 ppm; 48,95 ppm, 7,14 ppm.

3.4.6 - Síntese do α -(etilsulfonil)-tioacetato de *para*-metóxfenila (6)

Partiu-se de 1,35 g (9,60 mmol) do *para*-metóxi tiofenol e 1,65 g (9,70 mmol) foram obtidos 1,25 g (4,60 mmol) da sulfona correspondente.

M.M.:274,35 g/mol

Rendimento= 48%.

Intervalo de ponto de fusão: 124-125 °C.

Análise Elementar:

Calculado: C=48,16% H=5,14%

Obtida: C=48,21% H=5,12%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 3,83 ppm (s, 3H); 7,38-7,33 ppm (m, 2H); 6,99-6,94 ppm (m, 2H); 4,16 ppm (s, 2H); 3,24 ppm (q, 2H, $J=7,4$ Hz); 1,41 ppm (t, 3H; $J=7,4$ Hz).

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS): 55,44 ppm; 161,39 ppm; 115,25 ppm; 136,06 ppm; 116,54 ppm; 188,40 ppm; 61,89 ppm; 48,45 ppm; 6,62 ppm.

3.5 – Métodos Gerais da preparação dos tioacetatos de fenila-*para*-substituídos

3.5.1 - Preparação dos tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (Procedimento geral)^[19]

O procedimento adotado foi o mesmo empregado no item 3.3.4 das preparações das sulfonas, apenas diferindo na purificação do composto final, que foi feita através de destilação a vácuo, por tratarem-se de produtos na forma líquida. Apenas o *para*-nitro derivado apresentou-se na forma sólida.

3.6 - Preparação dos tioacetatos de fenila *para*-substituídos

Foram preparados um total de seis tioacetatos de fenila (compostos de referência), tendo o cloreto de acila (comercial) como precursor da série.

3.6.1 - Preparação do tioacetato de *para*-nitrofenila (10)

Partindo-se de 2,0 g (13 mmol) do *para*-nitro tiofenol, foram obtidos 0,76 g (5,0 mmol) do tioacetato de etila correspondente.

M.M.: 197,21 g/mol

Rendimento: 39%.

Análise elementar para o produto cristalizado:

Calculado: C=48,72% H=3,58%

Obtida: C=48,49 H=3,62%

Intervalo de Fusão: 74-81 °C (Literatura:82 °C)^[20]

3.6.2 - Preparação do tioacetato de *para*-clorofenila (11)

Partindo-se de 2,3 g (16 mmol) do *para*-cloro tiofenol, foram obtidos 1,54 g (8,3 mmol) do tioacetato de etila correspondente.

M.M.: 186,66 g/mol

Rendimento: 52%.

Análise elementar para o produto destilado:

Calculado: C=51,48% H=3,78%

Obtida: C=51,52% H=3,85%

Temperatura de Ebulição: 125 °C a 0,9 mmHg (Literatura: 108 °C/3 mmHg)^[22].

3.6.3 - Preparação do tioacetato de *para*-bromofenila (12)

Partindo-se de 3,2 g (17 mmol) do *para*-bromo tiofenol, foram obtidos 2,5 g (10,8 mmol) do tioacetato de etila correspondente.

M.M.: 231,11 g/mol

Rendimento: 64%.

Análise elementar para o produto destilado:

Calculado: C=41,58% H=3,05%

Obtida: C=41,57% H=3,09%

Temperatura de Ebulição: 180 °C a 1,3 mmHg (Literatura: 96 °C/1 mmHg)^[22].

3.6.4 - Preparação do tioacetato de fenila (13)

Partindo-se de 7,5 g (68 mmol) de tiofenol, foram obtidos 7,2 g (47 mmol) do tioacetato de fenila.

M.M.: 152,21 g/mol

Rendimento: 69%.

Análise elementar para o produto destilado:

Calculado: C=63,13% H=5,30%

Obtida: C=63,38% H=5,41%

Temperatura de Ebulição: 87 °C a 0,35 mmHg (Literatura: 117-178 °C/21 mmHg)^[21].

3.6.5 - Preparação do tioacetato de *para*-metilfenila (14)

Partindo-se de 5,0 g (40,3 mmol) do *para*-tiocresol, foram obtidos 0,7 g (25 mmol) do tioacetato de etila correspondente.

M.M.: 166,24 g/mol

Rendimento: 62%.

Análise elementar para o produto destilado:

Calculado: C=65,03% H=6,06%

Obtida: C=65,17% H=5,96%

Temperatura de Ebulição: 92 °C a 0,5 mmHg (Literatura: 76 °C/0,5 mmHg)^[22].

3.6.6 - Preparação do tioacetato de *para*-metóxfenila (15)

Partindo-se de 1,7 g (12 mmol) do *para*-metóxi fenila, foram obtidos 0,7 g (3,8 mmol) do tioacetato de etila correspondente.

M.M.: 182,24 g/mol

Rendimento: 32%.

Análise elementar para o produto destilado:

Calculado: C=59,32% H=5,53%

Obtida: C=59,34 H=5,62%

Temperatura de Ebulição: 112 °C a 0,3 mmHg (Literatura: 168-169 °C/16 mmHg)^[21].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- P. R. Olivato, R. Narnatonis (Resultados não publicados).
- 2- M. Dal Colle, V. Bertolasi, M. de Palo, G. Distefano, D. Jones, A. Modelli e P. R. Olivato, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15011 (1995).
- 3- P. R. Olivato e M. G. Mondino, *Phosforus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.*, **59**, 219 (1991).
- 4-P.R. Olivato, B. Wladislaw e S. A. Guerrero, *Phosphorus and Sulfur*, **33**, 135 (1987).
- 5- E. Bonfada, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1989).
- 6- S. A. Guerrero, J. R. T. Barros, B. Wladislaw, R. Rittner e P. R. Olivato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1053 (1983).
- 7- G. Distefano, M. Dal Colle, V. Bertolasi, P. R. Olivato, E. Bonfada e M. G. Mondino, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1195 (1991).
- 8- R. Nanartonis, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1995).
- 9- D. Jones, A. Modelli, P. R. Olivato, M. Dal. Colle, M. Palo e G. Distefano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1611 (1994).
- 10- P. R. Olivato, S. A. Guerrero e R. Rittner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.*, **130**, 155 (1997).
- 11- L. J. Bellamy, *Advances Infrared Group Frequencies*, Champman and Hall, London (1978).
- 12- A. Gaset, L. Lafaille, A. Verdier e A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4108 (1968).

- 13- P. R. Olivato and R. Rittner, *Rev. Heteroatom. Chem*, **15**, 115-159 (1996).
- 14- B. Wladislaw, R. Rittner and H. Viertler, *J. Chem. Soc. B*, 1859-1861(1971).
- 15- A. I. Vogel, “ *Text-Book of Pratical Organic Chemistry* ”, 4th. Edition, 428 (1987).
- 16- A. Mooradian, C. J. Cavalito, A. J. Bergman, E. J. Lawson and C. M. Suter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3372 (1949).
- 17- F. W. Wenzel Jr. and E. E. Reid, *J. Org. Chem.*, **27** 282 (1962).
- 18- K. Ogura, e G. Tswchihashi, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **45**, 2203 (1972).
- 19- R. Adams, *Org. Synth.*, **8**, 66 (1928).
- 20- M. Dessolin, M. Laloi-Diard and M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 2573 (1970).
- 21- G. Cilento and W. F. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4469 (1954).
- 22- A. M. Kuliev et. al, *J. Org. Chem. USSR*, **14**: (11), Part 2, 2237 (1978).

SUMÁRIO

A presente Dissertação relata o estudo conformacional e das interações eletrônicas dos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos $X-\phi-S-C(O)-CH_2-SO_2-Et$, sendo X substituintes atraentes, hidrogênio e doadores de elétrons, isto é, X= NO₂ (1), Cl (2), Br (3), H (4), Me (5) e OMe (6) através da espectroscopia no Infravermelho, apoiada por cálculos *ab initio* e difração de Raio-X.

Os dados obtidos indicaram a existência dos confômeros *gauche*₁(*s-trans*) e um *gauche*₂(*s-cis*), sendo este último bem mais estável do que o primeiro. Assim sendo, pode-se concluir que o componente de menor frequência de maior intensidade da banda de carbonila corresponde ao confômero mais estável *s-cis* e o de maior frequência de menor intensidade da banda da carbonila corresponde ao confômero *s-trans* menos estável.

Diferentemente do que ocorre na maioria dos compostos carbonílicos α -heterossustituídos, pode-se constatar que o aumento da polaridade do solvente origina uma população relativa *gauche*₂(*s-cis*)/*gauche*₁ (*s-trans*) praticamente constante em todas a série dos tioésteres estudados (1)-(6). Este comportamento está de acordo com a menor basicidade dos tioésteres em relação às outras classes de compostos carbonílicos.

Os dados dos cálculos *ab initio* indicam que: a) As interações orbitalar e eletrostática $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ estabilizam as conformações *gauche*₂ (*s-cis*) e *gauche*₁ (*s-trans*) praticamente na mesma extensão; b) A interação $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ estabiliza a conformação *gauche*₂ (*s-cis*) em maior extensão do que a *gauche*₁ (*s-trans*); c) A interação por ponte de hidrogênio $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$ é mais forte no rotâmero

*gauche*₂(*s-cis*) do que no rotâmero *gauche*₁(*s-trans*).

Os dados no Infravermelho indicam um aumento progressivo da população relativa *gauche*₂(*s-cis*)/*gauche*₁(*s-trans*) para os compostos de (1)-(6) em todos os solventes indo-se na posição *para* do grupo fenilsulfonila de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Adicionalmente, constata-se no Infravermelho a ocorrência em CCl₄ de deslocamentos de frequência ($\Delta\nu$) mais negativos para o rotâmero *gauche*₂(*s-cis*) do que o rotâmero *gauche*₁(*s-trans*) dos compostos de (1)-(6), em relação aos tioacetatos de fenila correspondentes.

Os dados no I.V. apoiam fortemente nos α -(etilsulfonil)-tioacetatos de fenila-*para*-substituídos (1)-(6) a ocorrência das interações orbitales e eletrostáticas acima mencionados que estabilizam a conformação *gauche*₂(*s-cis*) em maior extensão do que a *gauche*₁(*s-trans*). Contrariamente ao nosso estudo anteriores de β -ceto-sulfonas, este comportamento pode ser atribuído à predominância das interações $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$ sobre $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$. De fato substituintes doadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio carbonílico, e desta forma facilitam as interações $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e a $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(SO_2Me)}$. Contrariamente, os substituintes em *para* atraente de elétrons diminuem a densidade eletrônica no átomo de oxigênio da carbonila e deste modo fazem com que a referida interação torna-se mais difícil de ocorrer.

A análise por difração de Raio-X mono cristal dos α -etilsulfoniltioacetatos de fenila-(4) e de -*para*-metilfenila-(5) indicou que estes compostos no estado sólido encontram-se na conformação *gauche*₂(*s-cis*), porém, ligeiramente distorcida em relação à mesma conformação presente no estado gasoso e em solução. A cela

unitária do cristal é estabilizada pelo ganho de energia obtido tanto pelo acoplamento dos momentos de dipolos como também pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares $H^{\delta+}_{(orto)} \dots O^{\delta-}_{(CO)}$ e $H^{\delta+}_{(\underline{CH_2}CH_3)} \dots O^{\delta-}_{(CO)}$.

SUMMARY

This thesis reports the conformational and electronic interaction studies of some *p*-substituted S-phenyl α -(ethylsulfonyl)-thioacetates Ph-SC(O)CH₂SO₂Et, being X electron-attracting, hydrogen and electron-donating *para*-substituents [X= NO₂ (1), Cl (2), Br (3), H (4), Me (5) and OMe (6)], through IR spectroscopy supported by *ab initio* calculations and X-ray diffraction.

The obtained data indicated the occurrence of two stable conformations i.e. the *gauche*₂(*s-cis*) and the *gauche*₁(*s-trans*), being the former the most stable one. Therefore it may be concluded that the lower frequency more intense carbonyl doublet component is the most stable *gauche*₂(*s-cis*) conformer while the higher frequency less intense doublet component is the least stable *gauche*₁(*s-trans*) conformer.

Differently from the majority of the α -heterosubstituted carbonyl compounds, the increasing polarity of the solvent effect originates an almost constant *gauche*₂(*s-cis*)/*gauche*₁(*s-trans*) population ratio for the whole series (1)-(6). This behaviour seems to be in line with the smaller basicity of the thioesters in comparison with the other classes of carbonyl compounds.

The *ab initio* data indicate that: a) the O ^{δ^-} _(SO₂).....C ^{δ^+} _(CO) orbital and Coulombic interactions stabilise both the *gauche*₂(*s-cis*) and *gauche*₁(*s-trans*) conformations almost to the same extent; b) the O ^{δ^-} _(CO).....S ^{δ^+} _(SO₂) interaction stabilises *gauche*₂(*s-cis*) conformer into a greater extent than the *gauche*₁(*s-trans*) conformer; c) the hydrogen bond interaction H ^{δ^+} _(SO₂Me).....O ^{δ^-} _(CO) is slightly stronger for the *gauche*₂(*s-cis*) conformer than that for the *gauche*₁(*s-trans*) conformer.

The IR data indicate that there is a progressive increase of the *gauche*₂(*s-cis*)/*gauche*₁(*s-trans*) population ratio for the whole series (1)-(6), on going at the *para* position of the phenylsulfonyl group, from electron attracting to electron donating substituents. Moreover there is, in carbon tetrachloride, a larger negative carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu$) for the *gauche*₂(*s-cis*) conformer of the title compounds (1)-(6) with respect to the *gauche*₁(*s-trans*) conformer relative to the corresponding parent *S*-phenyl thioacetates (7)-(12).

Therefore the IR data strongly support for the *p*-substituted *S*-phenyl α -(ethylsulfonyl)-thioacetate series the occurrence of the orbital and electrostatic interactions which stabilise the *gauche*₂(*s-cis*) conformer into a larger extent than the *gauche*₁(*s-trans*) conformer. Differently from the previously studied β -carbonyl-sulfones, this behaviour can be mainly ascribed to the predominance of the summing up of the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ and $H^{\delta+}_{(SO_2Me)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ interactions over the $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ interaction. In fact, the electron donating *para* substituents increases the electron density on the carbonyl oxygen atom, and thus facilitates both the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ and $H^{\delta+}_{(SO_2Me)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ interactions. On the other hand the electron attracting *para* substituents decreases the electron density on the carbonyl oxygen atom and thus make the referred interactions more difficult to occur.

X-ray single crystal diffraction analyses for the *S*-phenyl-(4) and *S-p*-methylphenyl-(5), α -(ethylsulfonyl)-thioacetates indicated that these compounds exist in the solid state in a geometry which is reasonably close to the more stable gas and solution *gauche*₂(*s-cis*) conformation. Furthermore in order to obtain the larger energy gain from the crystal packing, the slightly distorted *gauche*₂(*s-cis*) geometry

of compounds (4) and (5) is stabilised in the solid through dipole moment coupling along with the intermolecular $H^{\delta+}_{(o-\phi)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ and $H^{\delta+}_{(\underline{CH_2}CH_3)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ hydrogen bond interactions.