BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20104

Recebido em 06/08/01
Fila
n.º 1256092
01/08/01

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANÁLISE CONFORMACIONAL E ESTUDO DAS
INTERAÇÕES ELETRÔNICAS EM ALGUMAS
 α -HETERO-ACETOFENONAS-ORTO-SUBSTITUÍDAS
E O ESTUDO DAS OXIDAÇÕES DE ALGUMAS
 α -ETILTIO-ACETOFENONAS-ORTO-SUBSTITUÍDAS

Marcelo Hideaki Yreijo
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato
Orientador

SÃO PAULO

29/08/2001

“Análise Conformacional e Estudo das Interações Eletrônicas em Algumas α -heteroacetofenonas-orto-substituídas e o Estudo das Oxidações de Algumas α -etiltioacetofenonas-orto-substituídas”

MARCELO HIDEAKI YREIJO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

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

Profa. Dra. LILIANA MARZORATI
IQ – USP

Prof. Dr. JONAS GRUBER
IQ – USP

Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO ROSÁRIO RODRIGUES
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. PAULO JOSÉ SAMENHO MORAN
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
29 DE AGOSTO 2001.

Aos meus pais, Pedro e Maria, por tudo.

*Ao Prof. Paulo Olivato pela
orientação, incentivo, apoio
em momentos difíceis e
amizade ao longo destes anos.*

Agradeço:

- À Prof^a. Sandra Alvarez Guerrero Zerbini pelos ensinamentos transmitidos desde a iniciação científica.
- Aos Profs. Giuseppe Distefano e Maurizio Dal Colle pelos Cálculos *ab-initio* realizados.
- Ao Prof. Júlio Zukerman-Schpector pelas estruturas obtidas por difração de Raio-X.
- Ao Prof. Yoshiyuki Hase pelos ensinamentos em Cálculos de Mecânica Molecular.
- Aos Profs. Yoshio Kawano, Marcia Temperini e Oswaldo Sala pelos ensinamentos e incentivo transmitidos.
- Aos demais professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo que contribuíram para a minha formação.
- Aos amigos e colegas de laboratório Alessandro, Emilene, Mario Lee, Adriana, Mirta, Regina Neves, Ricardonis, Fernando Dutra, Andreia, Reinaldo Bazito, Robinson Mioshi, Marcão, Duxo, Solange, Biaggio, Júlio Lopes, Cristiano, Leonardo, Douglas, Rubens e Emili pela ajuda, incentivo e amizade ao longo destes anos.
- Aos estagiários Regina Maudonnet, Ari, Rosângela, Solange e Emilene pela ajuda e apoio, fundamentais na realização deste trabalho.
- Aos funcionários do Bloco 5, da Central Analítica e da Secretaria de Pós-Graduação pelos auxílios prestados.
- Ao Gerente Fábio do Banco do Brasil e aos demais colegas da Ag. Av Faria Lima, pelo apoio e incentivo.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

	Página
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
2.1 Plano de Pesquisa Original.	25
2.2 Análise conformacional das acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO} .	27
2.3 Análise conformacional das α -bromo-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO} .	41
2.4 Análise da vibração de estiramento $\nu_{\text{C-Br}}$ das α -bromo-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas.	57
2.5 Análise do deslocamento de frequência das bandas de estiramento ν_{CO} das α -bromo-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas em relação às acetofenonas <u>orto</u> -substituídas.	60
2.6 Análise no UV da banda $n \rightarrow \pi^*$ das α -bromo-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas e das acetofenonas <u>orto</u> -substituídas.	63
2.7 Análise conformacional das α -etilsulfinil-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO}	66

2.8 Conformações estáveis no estado sólido e em solução de algumas α -etilsulfonyl-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas.	94
2.9 Estudo das oxidações de algumas α -etiltio-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas.	103
2.10 Análise computacional de deconvolução das bandas de ν_{CO} e $\nu_{\text{C-Br}}$.	115
2.11 Cálculos de Mecânica Molecular	117

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTOS UTILIZADOS	119
3.1.1. Medidas no infravermelho	119
3.1.2. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	119
3.1.3. Medidas no ultravioleta	120
3.1.4. Pontos de fusão e Análises Elementares	121
3.1.5. Análises Cromatográficas	121
3.2. MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	121
3.2.1. Medidas no Infravermelho	121
3.2.1.1. Espectros Qualitativos	121
3.2.1.2. Espectros Quantitativos	122
3.2.1.2a. Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila	122
3.2.1.2b. Região correspondente ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila	124
3.2.1.2c. Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da ligação C-Br	124

3.3. COMPOSTOS UTILIZADOS	
3.3.1. Solventes	124
3.3.2. Reagentes	125
3.4. SÍNTESES DAS α -HETERO-ACETOFENONAS- <u>ORTO-SUBSTITUÍDAS</u>	125
3.4.1. Métodos gerais de preparação	125
3.4.1.1. Método geral empregado nas preparações das α -bromo-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas. <u>Método A.</u>	125
3.4.1.2. Método geral empregado nas preparações das α -etiltio-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas. <u>Método B.</u>	126
3.4.1.3. Métodos gerais empregados nas preparações das α -etilsulfinil-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas. <u>Método C</u> e <u>Método D.</u>	127
3.4.1.4. Métodos gerais empregados nas preparações das α -etilsulfonyl-acetofenonas- <u>orto</u> -substituídas e dos α -etilsulfonyl-acetatos de fenila <u>orto</u> -substituídos. <u>Método E</u> e <u>Método F.</u>	128
3.4.2. Compostos sintetizados	129
3.4.2.1. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> -fluoracetofenona	129
3.4.2.2. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> -cloroacetofenona	130
3.4.2.3. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> -bromoacetofenona	131
3.4.2.4. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> - metilacetofenona	131
3.4.2.5. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> -metoxiacetofenona	132
3.4.2.6. Preparação da α -bromo- <u>orto</u> -nitroacetofenona	133
3.4.2.7. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -fluoracetofenona	134
3.4.2.8. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -cloroacetofenona	135
3.4.2.9. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -bromoacetofenona	135
3.4.2.10. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -metilacetofenona	136

3.4.2.11. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -metoxiacetofenona	137
3.4.2.12. Preparação da α -etiltio- <u>orto</u> -nitroacetofenona	138
3.4.2.13. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -fluoracetofenona	139
3.4.2.14. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -cloroacetofenona	140
3.4.2.15. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -bromoacetofenona	141
3.4.2.16. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -metilacetofenona	142
3.4.2.17. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -metoxiacetofenona	142
3.4.2.18. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -nitroacetofenona	143
3.4.2.19. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -fluoracetofenona	144
3.4.2.20. Preparação da α -etilsulfinil- <u>orto</u> -nitroacetofenona	145
3.4.2.21. Preparação da α -etilsulfinil acetato de <u>orto</u> -fluor- acetofenona	146
3.4.2.22. Preparação da α -etilsulfinil acetato de <u>orto</u> -metóxi- acetofenona	146
3.5 Difração de Raio-X	148

BIBLIOGRAFIA	151
--------------	-----

SUMÁRIO	155
---------	-----

SUMMARY	162
---------	-----

CURRICULUM VITAE	167
------------------	-----

INTRODUÇÃO

O trabalho apresentado nesta tese é uma continuidade dos estudos recentes do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato sobre isomeria conformacional e interações eletrônicas presentes em compostos carbonílicos α -heterossustituídos.

Através das espectroscopias no IV, UV, RMN, cálculos *ab-initio* e de mecânica molecular e análise de estruturas obtidas a partir de difratogramas de Raio-X, uma extensa série de compostos carbonílicos α -heterossustituídos foi estudada pelo grupo de pesquisa.

A presente tese tem como objetivos principais:

1. Estudar a isomeria conformacional e as interações eletrônicas existentes em algumas α -heteroacetofenonas-orto-substituídas $\text{o-Y-PhC(O)CH}_2\text{-X}$, onde Y = F, Cl, Br, Me, OMe e NO₂; X = H, Br ou SO_(n)Et, onde n = 1 ou n = 2.
2. Investigar como os substituintes na posição orto influenciam as interações estéreo-eletrônicas nos compostos em estudo.

Esta tese dividiu-se em três capítulos:

1. Revisão Bibliográfica;
2. Resultados e Discussões;
3. Parte Experimental.

1. O primeiro capítulo apresenta genericamente uma revisão bibliográfica, visando o estudo conformacional e das interações estéreo-eletrônicas em acetofenonas heterossustituídas, por intermédio de métodos espectroscópicos e cálculos em diferentes níveis de sofisticação.

Inicialmente é apresentada uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos mais significativos das acetofenonas orto-substituídas; em seguida é apresentada uma revisão dos trabalhos referentes às acetofenonas α -heterossubstituídas, e a última parte consta de um apanhado bibliográfico dos trabalhos mais significativos das acetofenonas α -tiossubstituídas e suas formas mono- e di-oxigenadas.

2. No segundo capítulo são analisados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente.

3. O terceiro e último capítulo relata a parte experimental realizada neste trabalho.

CAPÍTULO 1

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1957, Jones et al.¹, através da espectroscopia no infravermelho estudaram as bandas de estiramento da carbonila de algumas acetofenonas orto-, meta- e para-substituídas (**Estrutura 1**) em solução de tetracloreto de carbono.

1

De acordo com os autores, as frequências de absorção das bandas de ν_{CO} dependem principalmente da constante de força da ligação C=O. Essa constante, por sua vez, é determinada pela distribuição de elétrons na ligação química e em suas vizinhanças. Assim, a posição das bandas de ν_{CO} no espectro infravermelho é discutida em termos dos seguintes fatores:

- a) Efeitos mesoméricos que agem em sistemas conjugados.
- b) Efeitos indutivos devido as cargas nucleares que agem através das ligações químicas.
- c) Efeitos de campo elétrico que agem sobre a ligação C=O através do espaço.
- d) Efeitos estéricos, principalmente as repulsões de van der Waals através de interações de átomos não ligados.
- e) Ligações de hidrogênio.

f) Interações soluto-solvente.

g) Efeitos de massa devido a substituintes na posição α .

No caso das acetofenonas para-substituídas, os valores de ν_{CO} correlacionaram-se linearmente com as constantes σ_p de Hammett, demonstrando que os efeitos indutivo e mesomérico dos substituintes na posição para influenciam a distribuição de elétrons na ligação C=O, e por conseguinte, determinando a posição das bandas de ν_{CO} no espectro infravermelho.

No caso das acetofenonas meta-substituídas, os valores de ν_{CO} correlacionaram-se linearmente com as constantes σ_m de Hammett, demonstrando que o efeito indutivo dos substituintes na posição meta é o fator determinante nos deslocamentos de frequência das bandas de ν_{CO} nesta série de compostos.

Já no caso das acetofenonas orto-substituídas, tanto o efeito indutivo quanto o efeito mesomérico dos substituintes na posição orto podem ser relevantes. Nesta série de compostos, passa a ser importante também o efeito de campo (interações dipolo-dipolo) entre o substituinte e o grupo acetila. Devido à maior proximidade do substituinte na posição orto ao grupo acetila, efeitos estéricos também foram considerados. Assim, os autores sugeriram que esses efeitos seriam preponderantes na estabilização preferencial de uma das duas possíveis conformações desta série de compostos, *s-cis* (**Estrutura 2**) ou *s-trans* (**Estrutura 3**).

Para o caso da orto-metilacetofenona, os autores atribuíram a conformação *s-cis* como a mais estável, visto que haveria forte repulsão estérica entre os dois grupos metila na conformação *s-trans*.

Os autores observaram que os espectros em tetracloreto de carbono do orto-cloro, orto-bromo e orto-nitro derivados apresentavam um dublete na região de absorção da carbonila. Assim, os autores sugeriram que cada componente estaria relacionado a um determinado confômero. Quando o substituinte na posição orto é um halogênio, a conformação *s-cis* foi atribuída ao componente de maior frequência devido ao efeito de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-X. Por outro lado, no caso do orto-bromo derivado, o tamanho relativamente grande do substituinte desestabilizaria a conformação *s-trans* devido ao efeito estérico de repulsão de van der Waals entre o bromo e o metila do grupo acetila.

Em 1971, Cheng et al.² determinaram experimentalmente, em tetracloreto de carbono, o valor do momento dipolar da orto-cloroacetofenona. Os autores compararam o valor experimental do momento dipolar do referido composto com o valor calculado teoricamente e concluíram que a orto-cloroacetofenona encontra-se, em solução de tetracloreto de carbono, predominantemente na conformação *s-trans*. Através dos resultados obtidos, os autores estimaram ainda o ângulo de torção da carbonila em relação ao anel aromático, $\theta = 45^\circ$.

Em 1973, Bock et al.³ determinaram experimentalmente, em benzeno e em tetracloreto de carbono, o valor do momento dipolar da orto-fluoracetofenona. Através de cálculos semi-empíricos INDO, os autores calcularam as energias relativas e os momentos dipolares das conformações *s-cis* e *s-trans* do referido composto. Os autores compararam os dados experimentais com os valores calculados e concluíram que em solvente de baixa polaridade, a orto-fluoracetofenona encontra-se em equilíbrio

conformacional (*s-cis/s-trans*), com predominância da conformação *s-trans* na proporção 9:1.

Em 1983, Lumbruso et al.⁴, determinaram o valor experimental do momento dipolar da orto-metilacetofenona, em solução de benzeno. A comparação entre os valores experimental e calculado do momento dipolar levaram os autores a concluírem que a orto-metilacetofenona, em solvente de baixa polaridade, existe sob a forma de um equilíbrio conformacional *s-cis/s-trans*, com a predominância da conformação *s-cis*. Os autores estimaram ainda o ângulo de torsão entre a carbonila e o anel aromático, $\theta = 30^\circ$.

Em 1984, Schaefer et al.⁵ investigaram o espectro de RMN de ^1H e ^{13}C da orto-metoxiacetofenona. Os autores determinaram em tetracloreto de carbono como solvente, a constante de acoplamento entre os prótons do grupo $-\text{OCH}_3$ e o próton(H-3) na posição orto ao grupo metoxila, $^5\text{J}(\text{H}, \text{CH}_3)_o$ (**Estrutura 4**). Um outro acoplamento observado pelos autores ocorre entre o carbono do grupo acetila e o próton (H-5) na posição para ao grupo metoxila, $^6\text{J}(*\text{C}, \text{CH}_3)_o$.

Da análise destas constantes de acoplamento, os autores concluíram que a orto-metoxiacetofenona, em solução de tetracloreto de carbono, encontra-se preferencialmente na conformação *s-trans*, sendo que o grupo metoxila está praticamente planar em relação ao anel aromático. Entretanto,

os autores sugeriram que o ângulo de torção entre o grupo carbonílico e o anel aromático poderia se situar entre 15° a 20°.

Em 1985, Contreras et al.⁶ investigaram o espectro de RMN de ^1H e ^{13}C , em CDCl_3 , da orto-fluoracetofenona. Os autores determinaram a constante de acoplamento entre os prótons do grupo acetila e o flúor na posição orto, $^5J_{\text{HF}}$. Os autores determinaram ainda a constante de acoplamento entre o carbono carbonílico e o flúor, $^3J_{\text{CF}}$, e também a constante de acoplamento entre o carbono metílico do grupo acetila e o átomo de flúor, $^4J_{\text{CF}}$. Através de cálculos semi-empíricos INDO, os autores obtiveram os valores calculados de J . Os autores observaram uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados de J e concluíram que na conformação *s-trans* da orto-fluoracetofenona, os acoplamentos em questão ocorrem predominantemente "através do espaço". Resultados dos cálculos semi-empíricos mostraram ainda um contato bastante curto entre o átomo de flúor e um dos hidrogênios α -metilênicos ($d_{\text{F..H}}$).

Em 1988, Olivato, Guerrero e Santos⁷, estudaram as interações hiperconjugativas dos orbitais $\pi_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-I}}$ de algumas α -iodo-acetofenonas-para-substituídas (**Estrutura 5**) nas conformações *gauche* dos referidos compostos.

O estudo das interações hiperconjugativas que ocorrem nesta série de compostos é uma decorrência de observações realizadas em trabalhos anteriores^{8,9}, onde foi constatado que a baixa energia do orbital $\sigma_{\text{C-I}}$ da iodoacetona facilita a interação hiperconjugativa com o orbital π_{CO} , tanto

no estado fundamental quanto no estado excitado da conformação *gauche*.

Investigando os espectros no infravermelho dos compostos estudados, na região de absorção da carbonila, os autores observaram que as bandas de ν_{CO} apresentaram-se na forma de um dubleto. Tais bandas, medidas em solventes de polaridade crescente, não apresentaram mudanças significativas nas intensidades relativas entre os dois componentes do dubleto. Entretanto, a ocorrência de duas bandas sobrepostas da carbonila na região do 1º harmônico, com valores de frequência aproximadamente o dobro dos valores observados na região fundamental de absorção, sugeriram fortemente a ocorrência de um equilíbrio conformacional *cis/gauche* (Estrutura 6/Estrutura 7).

Assim, o componente de maior frequência das bandas sobrepostas de ν_{CO} foi atribuído ao confômero *cis*, devido ao efeito de campo repulsivo entre os dipolos formados pelas ligações C=O e C-I, que se encontram alinhados nesta conformação. Esse efeito de campo repulsivo, sabidamente desestabilizante, explica também a predominância da população de conformação *gauche* em relação à deconformação *cis*.

Os autores também calcularam os valores de deslocamento de frequência dos confômeros *cis* ($\Delta\nu_c$) e *gauche* ($\Delta\nu_g$) em relação aos valores de ν_{CO} das acetofenonas-para-substituídas de referência. Os valores

de $\Delta\nu_c$ encontrados foram todos positivos, variando de 12 a 17 cm^{-1} . Esse aumento de frequência também é devido ao aumento de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-I.

Já para os valores de $\Delta\nu_g$, os autores observaram valores negativos, evidenciando um decréscimo dos valores ν_{CO} em relação às acetofenonas de referência. Os autores observaram ainda que o abaixamento de frequência é mais pronunciado com substituintes aceptores de elétrons, enquanto que substituintes doadores de elétrons causavam um menor abaixamento de frequência. Assim, os autores concluíram que além das **Estruturas de ressonância 8 e 9**, a conformação *gauche* também apresenta a contribuição da estrutura hiperconjugativa representada pela **Estrutura 10**, que ganha importância à medida que diminui a conjugação entre o substituinte na posição para e o grupo carbonílico.

Finalmente, os autores também estudaram no espectro de ultravioleta as bandas correspondentes à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila. Os autores observaram um deslocamento batocrômico das acetofenonas α -iodo-substituídas em relação as acetofenonas de referência. A batocromia observada foi atribuída a interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-I}}$.

Em 1989, Olivato, Guerrero e Santos¹⁰, em continuidade ao trabalho anterior, estudaram as interações hiperconjugativas dos orbitais $\pi_{\text{CO}}/\sigma_{\text{CBr}}$ de algumas α -bromo-acetofenonas-para-substituídas (**Estrutura 11**) nas conformações *gauche* dos referidos compostos.

11

Investigando os espectros vibracionais desta série de compostos, os autores verificaram que o pronunciado efeito de solvente nas bandas de estiramento ν_{CO} e $\nu_{\text{C-Br}}$, em conjunto com a comparação entre as bandas de ν_{CO} do estado fundamental e 1º harmônico, indicaram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *cis/gauche* (**Estruturas 12 e 13**).

12

13

A atribuição das bandas sobrepostas para as suas respectivas conformações segue a mesma linha de raciocínio usada na série de compostos anterior. Assim, o componente de maior frequência das bandas sobrepostas de ν_{CO} foi atribuído ao confômero *cis*, devido ao efeito de campo repulsivo entre os dipolos formados pelas ligações C=O e C-Br . A menor população da conformação *cis* em relação à conformação *gauche* também é devida a este efeito de campo repulsivo.

Os autores também calcularam os valores de deslocamento de

freqüência dos conformeros *cis* ($\Delta\nu_c$) e *gauche* ($\Delta\nu_g$) em relação aos valores de ν_{CO} das acetofenonas-para-substituídas de referência. Os valores de $\Delta\nu_c$ encontrados foram todos positivos e praticamente constantes (ca. 20cm^{-1}). Esse aumento de freqüência também é devido ao aumento de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-Br.

Já para os valores de $\Delta\nu_g$, bastante próximos de zero, os autores observaram uma ligeira variação, de valores positivos a valores negativos, indo de substituintes doadores de elétrons a substituintes aceptores de elétrons. Comparando-se estes resultados com os obtidos da série das α -iodoacetofenonas, os autores observaram que os valores de $\Delta\nu_g$ são menores para a série das α -bromoacetofenonas, e concluíram que a contribuição da estrutura hiperconjugativa é menor nesta série devido ao maior efeito indutivo do átomo de bromo.

Em 1990, Olivato e colaboradores¹¹, com o objetivo de elucidar a natureza da interação hiperconjugativa, anteriormente observada em acetonas^{8,9} α -heterossubstituídas, efetuaram estudos de acetofenonas α -heterossubstituídas (**Estrutura 14**) através das espectroscopias no IV, UV e RMN ^{13}C .

14

No IV, os autores constataram, com base na influência do efeito de solvente sobre a banda de ν_{CO} , conjuntamente com a análise da região do 1º harmônico, a existência de isomeria conformacional *cis/gauche* (**Estruturas 15 e 16**) para as acetofenonas α -heterossubstituídas. Constatou-se ainda que a relação dos coeficientes de absortividade molares aparentes (ϵ_c/ϵ_g) para os compostos da série apresentava o mesmo

comportamento observado para as acetonas α -heterossustituídas.

Os autores compararam os valores de $\log (\epsilon_c/\epsilon_g)$ das acetofenonas com os correspondentes valores de polarizabilidade da ligação C-X dos substituintes e constataram uma boa correlação entre ambos, com exceção da α -etiltioacetofenona.

Concluíram também, analogamente às acetonas α -heterossustituídas, que a progressiva estabilização do conformero *gauche*, indo-se de α -flúor para α -iodoacetofenona, era acompanhada pelo aumento da polarizabilidade da ligação C-X. Assim sendo, os autores sugeriram que o aumento da polarizabilidade da ligação C-X, à luz da teoria da ligação de valência, poderia estar relacionada com o aumento da contribuição da estrutura hiperconjugativa (rever **Estrutura 10**).

Segundo os autores, este comportamento seria reforçado pela Teoria Simples de Perturbação de Orbitais Moleculares, isto é, quanto menor for o caráter ligante do orbital σ_{C-X} mais próximos serão os níveis de energia dos orbitais não perturbados σ_{C-X} e π^*_{CO} e, portanto, as interações serão progressivamente mais pronunciadas, originando uma crescente estabilização do orbital σ_{C-X} (**Figura 1**).

Figura 1

Assim, a interação hiperconjugativa (**Estrutura 10**) seria responsável pela crescente estabilização do confômero *gauche*, indo-se de α -flúor para α -iodo-acetofenona, embora exerça uma influência menor para o caso da α -etiltioacetofenona. A maior estabilização da α -etiltioacetofenona seria devido à alta polarizabilidade da ligação C-S ou pela baixa energia de ionização do orbital σ_{C-X} .

No UV, os autores observaram um deslocamento batocrômico e uma hipercromia da banda referente à transição $n \rightarrow \pi^*_{CO}$ no confômero *gauche* dos referidos compostos, devido ao menor ângulo diédrico formado entre as ligações C=O e C-X.

Adicionalmente, os autores observaram nestes compostos um efeito de blindagem no valor experimental do deslocamento químico do carbono α -metilênico em relação ao calculado ($\Delta\delta$). Esse fato foi atribuído, de acordo com Nesmeyanov¹², a um aumento do caráter de dupla ligação entre o carbono α -metilênico e a carbonila, devido exatamente à ocorrência da interação hiperconjugativa π^*_{CO}/σ_{C-X} no estado fundamental.

Em 1991, Olivato e Mondino¹³, com o objetivo de esclarecer a natureza das interações entre enxofre e a carbonila no estado fundamental dos confômeros *gauche*, anteriormente observadas em estudos de α -etiltioacetofenonas¹⁴ e suas formas mono- e di-oxigenadas¹⁵, efetuaram o estudo das α -etiltioacetonas e suas formas mono- e di-oxigenadas (**Estrutura 17**), através das espectroscopias IV, UV e RMN de ^{13}C .

17

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 confôrmers para os ceto-sulfetos, ceto-sulfóxidos e ceto-sulfonas, respectivamente. O confômero 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 confômero 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 confômero 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 -heterossubstituídas⁸ e foi atribuído, pelos autores, à ocorrência de uma interação hiperconjugativa entre os orbitais π^*_{CO} e $\sigma_{\text{C-X}}$ que age em oposição ao efeito indutivo do substituinte na posição α , originando um abaixamento da frequência da carbonila em comparação ao composto de referência.

Assim como já tinha sido observado para as acetonas α -heterossubstituídas⁸, 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 $\text{SOEt} > \text{SEt} > \text{SO}_2\text{Et}$. Comparando-se com os dados de $\Delta\nu_{\text{H}}$ obtidos para a iodo-acetona, foi constatado que os valores médios $\Delta\nu_{\text{H}}$ 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 ($\Delta\nu_{\text{H}}$) dependia da contribuição simultânea das interações $\pi^*_{\text{CO}} / \sigma_{\text{C-SO}_n}$ e $\pi_{\text{CO}} / \sigma^*_{\text{C-SO}_n}$, enquanto que o efeito de não-aditividade, de acordo com Nesmeyanov¹², está relacionado com o aumento da ordem de ligação entre o carbono α e 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 Moleculares¹⁶. 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 $\pi^*_{\text{CO}} / \sigma_{\text{C-SO}_n}$ e $\pi_{\text{CO}} / \sigma^*_{\text{C-SO}_n}$ 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 2**) mostrou que a interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}} / \sigma_{\text{C-SO}_n}$, bastante importante para os sulfetos, toma-

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 2: Diagrama quantitativo de energia mostrando através da Teoria de Perturbação de Orbitais Moleculares, as contribuições das interações $\pi_{CO}^* / \sigma_{C-SO_n}$ e $\pi_{CO} / \sigma_{C-SO_n}^*$ 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 $\Delta\nu_H$ e, conseqüentemente, estes resultados corroboram plenamente a proposição de que o parâmetro $\Delta\nu_H$ depende da contribuição simultânea das interações $\pi_{CO}^* / \sigma_{C-SO_n}$ e $\pi_{CO} / \sigma_{C-SO_n}^*$.

Em 1991, Distefano e colaboradores¹⁷ estudaram as interações eletrônicas entre a carbonila e o grupo alquilsulfonil em compostos de fórmula geral (**Estrutura 18**), através da espectroscopia fotoeletrônica e

difração de Raio-X, auxiliados pelos cálculos de Mecânica Molecular e semiempírico MINDO/3.

18

Os autores, analisaram a estrutura de 2-(etilsulfonyl)-cetonas por difração de Raio-X (**Figura 3**) mais especificamente o derivado α -etilsulfonyl-para-metoxiacetofenona) 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 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, C_6H_5 e $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

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 as ligações $\text{C}_{(7)}-\text{O}_{(1)}$ e $\text{S}-\text{C}_{(9)}$ eram praticamente eclipsadas, que o átomo de enxôfre 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.

Figura 3: Visão ORTEP da estrutura molecular do composto α -etilsulfonyl-para-metóxiacetofenona). $\text{CH}_3\text{O}-\phi-\text{C(O)}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Segundo os autores, esta conformação permitiu a 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 1996, Distefano et al.^{18,19} estudaram as α -metilsulfinil-(1)- e α -fenilsulfinil-(2) acetofenonas $\phi\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{R}$ (R= Me e ϕ) por intermédio das espectroscopias: no infravermelho e fotoeletrônica, cálculos *ab-initio* 6-31G** e difração de raio-X.

A região de ν_{CO} no infravermelho dos ceto-sulfóxidos (1) e (2) mostraram a ocorrência de um duplete cujas intensidades relativas eram praticamente constantes em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio, sendo o componente de mais alta frequência o mais intenso. Em solventes mais polares (acetonitrila e dimetilsulfóxido) observou-se uma reversão das intensidades relativas nos dubletos (**Figura 4**). Este efeito anômalo do solvente não é uma evidência da existência da isomeria conformacional, no entanto a ocorrência na região do primeiro harmônico da carbonila de um duplete com frequência de ν_{CO} ca. duas vezes aquelas da região fundamental e de intensidades relativas próximas é uma forte evidência da isomeria rotacional *cis/gauche*.

O fato da população relativa *cis/gauche* obtida pelo cálculo *ab-initio* ter praticamente o mesmo valor da população *cis/gauche* obtida através da

Figura 4: Representação esquemática das intensidades de ν_{CO} da α -metilsulfinil-acetofenona mostrando uma variação anormal das razões de população *cis/gauche* com o aumento da polaridade do solvente.

banda da carbonila no infravermelho, em n-hexano, permitiu atribuir o componente de alta frequência do duplete ao confômero *cis* (o mais abundante) e o de menor frequência ao confômero *gauche* (o menos abundante).

A diminuição da população do rotâmero *cis* em solventes de alta polaridade conjuntamente com os valores negativos dos deslocamentos de frequência dos confômeros *cis* ($\Delta\nu_c$) dos ceto-sulfóxidos (1) e (2) sugerem a existência de um complexo intramolecular (**Estrutura 19**) entre os dipolos C=O e S=O. Este complexo se dissocia em solventes polares favorecendo o rotâmero *gauche*.

19

A alta estabilidade do rotâmero *cis* em relação ao *gauche* para os β -cetossulfóxidos (1) e (2) estão em desacordo com os estudos anteriores dos correspondentes β -cetossulfetos e β -cetossulfonas (1, 2) onde as conformações preferenciais eram as *gauche*.

Os dados no infravermelho de (1) e (2) estão de acordo tanto com o cálculo *ab-initio* o qual indica a predominância do rotâmero *cis* sobre o *gauche*, como com o difratograma de raio-X de (1) que mostrou ser o rotâmero *cis* o único presente no estado sólido.

Os dados da espectroscopia fotoeletrônica indicam a existência de uma transferência de carga no estado fundamental entre os orbitais $n_{O(CO)}$ e π^*_{SO} .

Esta interação é apoiada pelo fato da distância interatômica entre o oxigênio carbonílico e o enxofre do grupo sulfinila ser menor que a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos.

Em 1998, Olivato e colaboradores²⁰ estudaram o equilíbrio conformacional *cis/gauche* de algumas α -sulfinilacetofenonas (**Estrutura 20**) através da espectroscopia no infravermelho, cálculos *ab-initio* e geometrias obtidas a partir de difratogramas de Raio-X.

20

As bandas de ν_{CO} no IV dos referidos compostos, medidas em solventes de polaridade crescente, mostraram de uma maneira geral que a banda de absorção da carbonila apresenta-se na forma de um dubleto. Assim, o componente de maior frequência da banda sobreposta, foi atribuído à conformação mais polar *cis* e ao componente de menor frequência, foi atribuído à conformação *gauche* (**Estrutura 22**).

Entretanto, os autores observaram que o efeito do solvente sobre as intensidades relativas dos componentes sobrepostos da banda de ν_{CO} apresentava um comportamento anômalo. Em solvente de baixa polaridade, o componente atribuído à conformação mais polar *cis* (para R = Me, Et, i-Pr e Ph) era o mais intenso. Observaram ainda que, aumentando-se a polaridade do solvente, a intensidade do componente de maior frequência decrescia. Os autores observaram ainda valores de deslocamento de frequência ($\Delta\nu_c$) negativos para os componentes atribuídos aos confôrmeros *cis*.

Cálculos *ab-initio* mostraram que no estado gasoso, a população relativa das conformações *cis/gauche* dos referidos compostos é bastante próxima daquela encontrada em solução de baixa polaridade.

De posse destes resultados, os autores sugeriram que a conformação *cis* dos referidos compostos é estabilizada por uma forte interação eletrostática entre os dipolos C=O e S=O (rever **Estrutura 19**).

Os cálculos *ab-initio* mostraram que nesta conformação, a distância interatômica entre o oxigênio carbonílico e o enxôfre é menor do que a soma dos raios de van der Waals. Este encurtamento de distância sugere fortemente a existência da interação de transferência de carga $O^{\delta-}_{CO} \cdots S^{\delta+}_{SO}$. Experimentalmente, este encurtamento de distância é observado nas estruturas obtidas a partir dos difratogramas de Raio-X para alguns compostos da série estudada.

Segundo os autores, o inesperado decréscimo da população da conformação *cis*, em solventes de maior polaridade, pode ser explicado devido à melhor solvatação dos oxigênios dos dipolos $C=O$ e $S=O$ proporcionada pela conformação *gauche* (**Estrutura 24**).

Para o caso da t-butil-sulfinilacetofenona, o espectro de IV mostra que o componente de menor frequência é o mais intenso em solventes de baixa polaridade. Esse resultado mostra-se concordante com o resultado dos cálculos *ab-initio*, onde a conformação mais estável é a *gauche*. Assim, a interação de transferência de carga $O^{\delta-}_{CO} \cdots S^{\delta+}_{SO}$ é prejudicada pelo impedimento estérico causado pelo grupo t-butila, que por conseguinte desestabiliza a conformação *cis*.

Recentemente, Olivato e colaboradores²¹, em continuação ao trabalho anterior, estudaram o equilíbrio conformacional *cis/gauche* de algumas α -etilsulfinilacetofenonas-para-substituídas (**Estrutura 25**) através da

espectroscopia no infravermelho e cálculos *ab-initio* HF/6-31G**.

25

Em fase gasosa os confôrmeros dos compostos **1** e **3** seguem a ordem de energia: *cis*₂<*gauche*₃<*gauche*₂<*gauche*₄, e no caso do composto **7** os confôrmeros seguem a ordem de energia: *gauche*₃<*gauche*₂<*cis*₂<*gauche*₄. No entanto, em solução foram detectados somente os confôrmeros *cis*₂ e *gauche*₃ que correspondem respectivamente aos componentes de maior e menor frequência da banda de carbonila deconvoluída computacionalmente. É digno de nota que as frequências calculadas de ν_{CO} por intermédio de cálculo *ab-initio* HF/6-31G** confirmaram esta atribuição.

Em solventes de baixa constante dielétrica (CCl₄ e CHCl₃) a população do rotâmero *cis*₂ prevalece sobre a do *gauche*₃, com a exceção dos compostos **6** e **7**, em CHCl₃, onde o rotâmero *gauche*₃ torna-se o mais estável. Em ambos solventes a população relativa *cis*₂/*gauche*₃ aumenta progressivamente indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Este comportamento decorre da contribuição progressiva das interações $O_{(CO)}^{\delta-} \cdots S_{(SO)}^{\delta+}$ e $H_{(Et)}^{\delta+} \cdots O_{(CO)}^{\delta-}$ que estabilizam o rotâmero *cis*₂ (**Estrutura 26**), e a contribuição progressivamente decrescente das interações $O_{(SO)}^{\delta-} \cdots C_{(CO)}^{\delta+}$, orto- $H_{(Ph)}^{\delta+} \cdots O_{(SO)}^{\delta-}$ e $H_{(Et)}^{\delta+} \cdots O_{(CO)}^{\delta-}$ que estabilizam o confôrmero *gauche*₃ (**Estrutura 27**). Analogamente ao que foi constatado anteriormente nas acetofenonas α -alquilsulfínil substituídas²⁰, no solvente mais polar acetonitrila o confôrmero *gauche*₃ torna-se o mais estável em

toda série das acetofenonas α -etilsulfinil-para-substituídas estudada, decorrente da intensa solvatação dos dipolos C=O e S=O.

Em clorofórmio, indo-se de substituintes atraentes a doadores de elétrons, constata-se uma correlação linear entre o aumento progressivo da população relativa *cis*₂/*gauche*₃ com os valores de deslocamento de frequência da carbonila do confôrmoro *cis*₂ ($\Delta\nu_{C=O}$) das acetofenonas α -etilsulfinil-para-substituídas em relação às acetofenonas correspondentes de referência. Este comportamento sugere que a posição do equilíbrio *cis*₂ - *gauche*₃ em CHCl₃ é principalmente determinado pela estabilidade do complexo intramolecular do confôrmoro *cis*₂ e somente em menor extensão, pelas interações que estabilizam o confôrmoro *gauche*₃. Esta conclusão é apoiada pela boa correlação existente entre a população relativa *cis*₂/*gauche*₃ e as constantes σ^+_P dos substituintes. Portanto a hipótese de que a estabilidade do rotâmero *cis*₂ das α -alquilsulfinil acetofenonas²⁰ em relação às α -alquilsulfinil acetonas decorrente da conjugação $\pi_{Ph}-\pi_{CO}$ parece estar confirmada pelos resultados do presente trabalho. Assim sendo, o grupo aceptor de elétrons na posição para decresce a carga negativa no oxigênio carbonílico e reduz, por conseguinte, a conjugação π , e diminui a abundância relativa do confôrmoro *cis*₂ em relação ao confôrmoro *gauche*₃.

26

27

CAPÍTULO 2

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Plano de Pesquisa Original:

Estudos anteriores de algumas α -halo-^{7,10,22} e α -etiltio-¹⁴-acetofenonas-para-substituídas através das espectroscopias: infravermelho, RMN de ^{13}C , ultravioleta e fotoeletrônica (UPS), sugeriram nos estados fundamental e excitado a ocorrência das interações hiperconjugativas $\pi_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-X}}$ e $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-X}}$ nos *conformers gauche* dos referidos compostos. Já no caso das α -etiltioacetofenonas-para-substituídas sugeriu-se a ocorrência da interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*\text{C-S}(3d)$.

Como uma decorrência natural do estudo das α -heteroacetofenonas-para-substituídas acima mencionadas pretende-se no presente trabalho estudar as α -heteroacetofenonas-orto-substituídas (**Estrutura 28**), sendo X = H, Br e SO_nEt (n=1 e 2) e Y = substituintes atraentes, hidrogênio e doadores de elétrons, isto é, NO_2 , F, Cl, Br, H e OMe, utilizando-se como compostos de referência as acetofenonas-orto-substituídas correspondentes.

Um estudo anterior¹ de acetofenonas-orto-substituídas através da espectroscopia no infravermelho indicou que a banda de ν_{CO} encontra-se desdobrada quando os substituintes na posição orto são mais volumosos

(Cl, Br e NO_2). Assim, os autores sugeriram nestes compostos a existência dos confôrmeros *s-cis* (rever **Estrutura 2**) e *s-trans* (rever **Estrutura 3**) pela rotação do grupo acetila em torno da ligação C(O)-C(Ph).

Deve-se salientar que nas α -heteroacetofenonas-para-substituídas^{7,10,14,22} onde o substituinte no anel está afastado do grupo acetila heterosubstituído foi possível analisar como a variação da conjugação do substituinte em posição para do grupo fenacila influenciava as interações eletrônicas entre a carbonila e o α -heteroátomo, e por conseguinte as propriedades espectroscópicas dessas moléculas nas suas conformações *cis* e *gauche*. Já, no presente estudo pretende-se analisar as α -heteroacetofenonas-orto-substituídas (**Estrutura 28**) como as interações estéreo-eletrônicas entre o substituinte na posição orto e o grupo acetila-heterosubstituído influenciam as geometrias e as estabilidades relativas do confôrmeros *cis* e *gauche* dos referidos compostos.

Em primeira aproximação pode-se estimar, no caso de substituintes mais volumosos na posição orto da série (28), a existência de no mínimo dois pares de confôrmeros, isto é, dois *cis* [*s-cis* (**Estrutura 29**) e *s-trans* (**Estrutura 30**)] e dois *gauche* [*s-cis* (**Estrutura 31**) e *s-trans* (**Estrutura 32**)] :

2.2 Análise conformacional das acetofenonas-orto-substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO} .

Conforme se observa na **Tabela 1**, a série das acetofenonas orto-substituídas registrada no espectro de infravermelho na região de estiramento da carbonila, mostra a ocorrência de duas bandas sobrepostas para os compostos **(2)** e **(3)** e três bandas para o composto **(6)**, em todos os solventes. Para os compostos **(1)**, **(4)** e **(5)** observa-se a existência de apenas uma única banda em solventes apolares. Entretanto, em solventes polares, ocorre o desdobramento da banda em pelo menos dois componentes. O método empregado para a determinação dos componentes das bandas de ν_{CO} no IV encontra-se descrito no fim deste capítulo, análise computacional de deconvolução.

Deve-se salientar que foi considerado que a absorptividade molar para cada conformero é a mesma; portanto, a diferença de intensidade das bandas sobrepostas deve-se exclusivamente a diferença de população de cada conformero.

Tabela 1. Frequências e intensidades^a das bandas de estiramento da carbonila no espectro de IV das acetofenonas orto-substituídas

Comp. Y	n-hexano			tetracloreto de carbono			tetracloreto 1º harmônico			clorofórmio			acetonitrila		
	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	rel. ^b	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	rel.	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	rel.	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	rel.	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	rel.
(1) F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1690	144	30	1696	140	58
	1697	668		1692	580		3365	5.7		1683	344	70	1687	102	42
(2) Cl	1710	116	36	1705	152	45	3392	1.8	49	1700	212	53	1702	272	73
	1699	208	64	1692	184	55	3362	1.9	51	1687	188	47	1690	100	27
(3) Br	1711	172	53	1707	204	59	3397	2.2	61	1701	268	64	1704	308	75
	1702	152	47	1697	144	41	3372	1.4	39	1689	152	36	1695	104	25
(4) Me	1694	476		1689	452		3360	5.3		1685	424	65	1687	364	82
										1678	228	35	1679	80	18
(5) OMe	1687	492		1681	396		3342	3.4		1674	424	83	1690	120	19
										1666	84	17	1678	216	35
													1673	284	46
(6) NO ₂	1723	124	31	1719	120	25	3419	0.71	14	1720	92	15	1714	96	19
	1716	256	63	1712	308	64	3408	3.6	71	1707	452	72	1709	304	60
	1707	25	6	1706	56	11	3396	0.76	15	1700	80	13	1702	104	24

^aExpresso em termos de ϵ , coeficiente de absorção molar aparente. ^b População relativa dos conformeros expresso em porcentagem.

O efeito do solvente^{23a} sobre a intensidade relativa dos conformêros das bandas de ν_{CO} por si só não é uma evidência de isomeria conformacional. Entretanto, a análise da região do 1º harmônico de estiramento da carbonila (em CCl_4) de uma maneira geral mostra as bandas em uma frequência aproximada de duas vezes às da região fundamental, com anarmonicidades da ordem de 15 a 20 cm^{-1} (**Tabela 2**). Este comportamento evidencia a existência do equilíbrio conformacional (*s-cis* e *s-trans*)²⁴.

Tabela 2. Frequências^a de ν_{CO} do estado fundamental e do 1º harmônico das acetofenonas-orto-substituídas e suas respectivas anarmonicidades.

Y	Comp.	ν/cm^{-1}	rel. ^b	ν/cm^{-1}	rel. ^b	$2\chi_e\nu_e^c$
F	(1)	1692	100	3365	100	19
Cl	(2)	1705	45	3392	49	18
		1692	55	3362	51	22
Br	(3)	1707	53	3397	61	17
		1697	47	3372	39	22
Me	(4)	1689	100	3360	100	18
OMe	(5)	1681	100	3342	100	20
NO ₂	(6)	1719	25	3419	14	19
		1712	64	3408	71	16
		1706	11	3396	15	16

^aEm CCl_4 ; ^bPopulação relativa dos conformêros expresso em porcentagem; ^canarmonicidade = $2\nu_{\text{fundamental}} - \nu_{1^\circ \text{ harmônico}}$.

Uma vez comprovada a existência da isomeria *s-cis* e *s-trans*, atribuiu-se a provável conformação para cada banda resolvida analiticamente. Para esta atribuição recorreu-se principalmente aos resultados da mecânica molecular e a influência da polaridade do solvente na estabilidade de cada conformação (**Tabela 1**). Os cálculos de mecânica molecular efetuados para moléculas da série em estudo confirmaram para cada composto a existência de dois confôrmeros: um *s-cis* e um *s-trans*. Entretanto, nem todos os confôrmeros são planares, como foi inicialmente proposto por Jones et al.¹. Os ângulos diédricos são distorcidos das formas planares, como demonstram os valores de θ da **Tabela 3**. Esse desvio da planaridade provavelmente se deve a efeitos de campo repulsivo^{23b} (interações polares) entre os dipolos C-X (X=F,Cl e Br) e C=O e principalmente ao forte efeito estérico dos substituintes volumosos (X=Me, OMe e NO₂) em posição orto ao grupo acila. A única exceção se deve a orto-fluoracetofenona, cuja explicação é dada mais adiante. O método de cálculo de mecânica molecular empregado é discutido no fim deste capítulo, Cálculos de Mecânica Molecular. A seguir, para cada caso, é justificada a atribuição das bandas de ν_{CO} para cada composto da série.

Tabela 3. Cálculos de mecânica molecular, conformações de energia mínima, momentos de dipolo, ângulos diédricos e população relativa dos rotâmeros das acetofenonas-orto-substituídas.

Y	comp.	conf.	θ^a	μ/D	E/kcal.mol ⁻¹	população ^b
F	(1)	<i>s-trans</i>	180°	2,102	0 ^c	93
		<i>s-cis</i>	0°	4,413	1,51	7
Cl	(2)	<i>s-trans</i>	135°	2,599	0	62
		<i>s-cis</i>	40°	4,299	0,30	38
Br	(3)	<i>s-trans</i>	126°	2,780	0	52
		<i>s-cis</i>	45°	4,185	0,06	48
Me	(4)	<i>s-cis</i>	30°	3,024	0	74
		<i>s-trans</i>	134°	2,658	0,61	26
OMe	(5)	<i>s-trans</i>	149°	2,405	0	71
		<i>s-cis</i>	30°	2,673	0,55	29
NO ₂	(6)	<i>s-cis</i>	30°	5,563	0	91
		<i>s-trans</i>	135°	3,370	1,42	9

^aângulos diédricos definidos na **Estrutura 33**, $\theta = C(1)-C(2)-C(3)-O(4)$; ^bpopulação relativa dos conformeros expressa em porcentagem; ^cenergia zero corresponde ao conformero de energia mínima.

a) orto-fluoracetofenona:

Figura 4

No caso da orto-fluoracetofenona, observa-se apenas uma única banda nos solventes n-hexano e CCl_4 . Tal banda é atribuída ao conformero menos polar *s-trans*. Esta molécula apresenta uma significativa diferença de energia entre os confômeros *s-cis* e *s-trans*, como mostraram os cálculos de mecânica molecular. Esta maior energia do conformero *s-cis* em relação ao conformero *s-trans* pode ser atribuída à forte repulsão eletrostática (Efeito de Campo Repulsivo) entre o flúor e o oxigênio carbonílico (**Estrutura 34**).

34

Nesta conformação, os dipolos dos grupos C=O e C-F estão orientados no mesmo sentido, de forma a intensificar o momento de dipolo resultante da molécula. Espera-se portanto, que o aumento da polaridade do solvente favoreça o aumento de população do conformero *s-cis*, mais polar e menos estável. Isto é o que realmente se verifica, conforme se observa na **Tabela 1**. A relação a população do conformero *s-cis* aumenta nos solventes polares (CHCl₃ e CH₃CN). Nestes solventes, atribuiu-se o isômero *s-cis* ao componente de maior frequência. Essa atribuição é justificada pelo efeito de campo repulsivo entre os grupos C=O e C-F. O grupo carbonila pode ser representado pelas seguintes estruturas de ressonância:

A aproximação do átomo de flúor com o oxigênio faz com que a primeira estrutura contribua mais para o híbrido de ressonância. Como resultado, aumenta-se a ordem de ligação da carbonila e conseqüentemente aumenta-se a constante de força de estiramento. Isso faz com que o valor da frequência de estiramento seja maior. Por sua vez, atribuiu-se o conformero *s-trans* ao componente de menor frequência. Nesta conformação os dipolos dos grupos C=O e C-F estão orientados de forma a diminuir o dipolo resultante da molécula e a repulsão entre eles. Assim sendo, nesta conformação, o Efeito de Campo Repulsivo é desprezível.

Deve-se ressaltar que a orto-fluoracetofenona foi o único composto que possui as duas conformações planares, segundo os cálculos de mecânica molecular. O raio de van der Waals²⁵ do flúor é menor que os demais substituintes, e bastante próximo ao átomo de hidrogênio. Assim, a geometria desse composto é semelhante a da acetofenona, que é sabidamente planar.

b) orto-cloroacetofenona:

Figura 5

No caso da orto-cloroacetofenona observa-se duas bandas nos solventes n-hexano e CCl_4 . A banda de maior frequência é atribuída ao conformero mais polar *s-cis*, e a de menor frequência ao conformero menos polar *s-trans*. A justificativa é a mesma dada para o caso da orto-fluoroacetofenona. O aumento da polaridade do solvente deve favorecer o aumento de população do conformero *s-cis*, mais polar e menos estável. Isto é o que realmente se verifica, conforme se constata na **Tabela 1**. A atribuição do conformero *s-cis* ao componente de maior frequência também é justificada em termos do Efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{Cl}$. Entretanto, neste caso o Efeito de Campo Repulsivo não é tão drástico quanto no caso anterior. O cloro possui um volume maior que o flúor, desviando da planaridade o grupo carbonílico (ver os valores de θ da **Tabela 3**). Assim, os dipolos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{Cl}$ não são paralelos, como no caso anterior, diminuindo portanto o Efeito de Campo Repulsivo entre eles. Além disso, o cloro possui uma eletronegatividade menor que o flúor. Isso faz com que a ligação $\text{C}-\text{Cl}$ possua um momento de dipolo menor, o que

também diminui o Efeito de Campo Repulsivo. Todas essas considerações refletem-se na população relativa encontrada em n-hexano, onde existe 36% do confômero *s-cis*.

c) orto-bromoacetofenona:

Figura 6

No caso da orto-bromoacetofenona observa-se duas bandas em n-hexano e CCl_4 . Atribuiu-se a banda de maior frequência ao confômero mais polar *s-cis*, e a de menor frequência ao confômero menos polar *s-trans*. A justificativa é a mesma dada para os casos anteriores. O aumento da polaridade do solvente deve favorecer o aumento de população do confômero *s-cis*, mais polar e menos estável. Isto é o que realmente se verifica, conforme constata-se na **Tabela 1**. A atribuição do confômero *s-cis* ao componente de maior frequência também é justificada em termos do efeito de campo repulsivo entre os dipolos das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{Br}$. Neste caso o efeito de campo repulsivo é ainda menor, pelos mesmos motivos já explicados no caso da orto-cloroacetofenona. O que diferencia o bromo dos

demais substituintes analisados até aqui é o seu grande volume. Isso faz com que a conformação *s-trans* não seja tão estável como nos casos anteriores, devido ao impedimento estérico entre o bromo e o grupo metila em posição α à carbonila. Tanto os dados experimentais quanto os resultados da mecânica molecular mostram uma relação bastante próxima de 1:1 entre os dois conformêros.

d) orto-metilacetofenona:

No caso da orto-metilacetofenona, a existência de uma única banda nos solventes n-hexano e CCl_4 deve-se a predominância do conformêro *s-cis*. A razão que faz esse isômero ser energeticamente favorável em relação ao conformêro *s-trans* é a possibilidade de um discreto Efeito de Campo Cooperativo^{23b} entre o grupo metila e o oxigênio (**Estrutura 35**).

35

O conformero *s-trans* não apresenta esse efeito de campo. Além disso, há uma forte repulsão estérica entre os dois grupos volumosos metila, o que faz esse isômero ser energeticamente desfavorável, como demonstraram os cálculos de mecânica molecular (**Estrutura 35**).

O conformero *s-trans* somente se evidencia no espectro de IV em solventes mais polares, apesar de possuir um momento de dipolo menor que o conformero *s-cis*. Outro fato importante, é que este conformero está associado ao componente de menor frequência. Essas observações podem ser racionalizadas em torno das interações soluto-solvente que ocorrem em relação a este composto. O clorofórmio, um solvente prótico, tende a formar pontes de hidrogênio com o oxigênio carbonílico mais facilmente com o conformero *s-trans*, já que neste conformero o grupo carbonila se encontra menos impedido e também não possui nenhuma interação intramolecular, como é o caso do conformero *s-cis* (**Estrutura 36**).

36

Essa associação por pontes de hidrogênio faz com que a frequência de estiramento da carbonila diminua, já que a ordem de ligação é diminuída. Usando acetonitrila como solvente, a associação com o soluto já não é tão forte, e portanto se esperaria uma maior relação *s-cis/s-trans*. Isso é o que de fato se observa, como pode-se constatar na **Tabela 1**.

e) orto-metoxiacetofenona:

Figura 8

No caso da orto-metilacetofenona, a única banda presente nos solventes n-hexano e CCl_4 é atribuída ao conformero *s-trans*. A razão que faz esse isômero ser energeticamente favorável em relação ao conformero *s-cis* é a possibilidade de um efeito de campo cooperativo entre o oxigênio do grupo metóxi e o grupo metila em posição α à carbonila (**Estrutura 37**).

37

O confôrmere *s-cis* , com maior momento dipolar , aparece em solventes mais polares, como se observa na **Tabela 1**. O componente de menor frequência é atribuído ao confôrmere *s-cis*, onde a ordem de ligação C-O da carbonila é menor do que no confôrmere *s-trans* . No confôrmere *s-trans*, devido ao efeito de campo cooperativo, os pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio do grupo metóxi ficam menos disponíveis para a conjugação com o anel. Essa conjugação diminui a ordem de ligação C-O da carbonila. Assim, a ligação C-O do confôrmere *s-trans* possui maior ordem de ligação, e portanto maior frequência, do que o confôrmere *s-cis*, onde não ocorre nenhum Efeito de Campo Cooperativo e a conjugação é maior (**Estrutura 38**).

f) **orto**-nitroacetofenona:

Figura 9

No caso da orto-nitroacetofenona observam-se duas bandas nos solventes n-hexano e CCl_4 . Atribuiu-se a banda de maior frequência ao conformero menos polar *s-trans*, e a de menor frequência ao conformero mais polar *s-trans*. A maior população do conformero *s-cis* é devido a um forte Efeito de Campo Cooperativo entre o oxigênio carbonílico e o nitrogênio do grupo nitro nesta conformação. Esse efeito de campo é muito maior do que aqueles observados até agora. Isso se deve ao fato do grupo nitro ser um híbrido de ressonância. Neste grupo, o nitrogênio possui uma carga formal positiva e os dois átomos de oxigênio possuem cada um uma carga residual negativa, conforme se observa na **Estrutura 39**.

39

A conformação em *s-cis* é a mais estável segundo os cálculos de mecânica molecular, embora possua um momento de dipolo bastante elevado (**Tabela 3**). É justamente o forte Efeito de Campo Cooperativo que faz esse conformero ser excepcionalmente estável. Além disso, há uma forte repulsão estérica no conformero *s-trans*, onde há a proximidade entre os grupos volumosos nitro e metila. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram ainda que o grupo nitro não se encontra coplanar com a carbonila, sendo distorcido de 30° no conformero *s-trans* e 40° no caso do conformero *s-cis*.

O efeito de campo cooperativo faz com que a ordem de ligação C-O diminua. Assim, o conformero *s-cis* refere-se ao componente de menor frequência. O outro conformero, cuja carbonila encontra-se distorcida do plano do anel, possui a maior frequência. O efeito de solvente faz com que a população do conformero de maior momento de dipolo (menor frequência) aumente, diminuindo a população do conformero de menor momento de dipolo (maior frequência), conforme se observa na **Tabela 1**.

2.3 Análise conformacional das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO} .

Observando-se a **Tabela 4**, a série das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas registrada no espectro de infravermelho na região de estiramento da carbonila, mostra a ocorrência de duas bandas sobrepostas para o compostos (7) e três bandas para os compostos restantes. Para os compostos (8), (9), (10) e (11) ocorre o desaparecimento de um componente em pelo menos um dos solventes polares.

Da mesma forma da série anterior, deve-se salientar que foi considerado que a absorvidade molar para cada conformero é a mesma,

portanto, a diferença de intensidade das bandas sobrepostas deve-se exclusivamente a diferença de população de cada conformero.

O efeito do solvente sobre a intensidade relativa dos conformeros das bandas de ν_{CO} por si só não é uma evidência de isomeria conformacional. Entretanto, a análise da região do 1º harmônico de estiramento da carbonila (em CCl_4) de uma maneira geral mostra as bandas em uma frequência aproximadas de duas vezes às da região fundamental, com anarmonicidades da ordem de 15 a 20 cm^{-1} (**Tabela 5**). Este comportamento evidencia a existência de um equilíbrio conformacional entre os possíveis conformeros: *gauche(s-cis)*, *gauche(s-trans)*, *cis(s-trans)* e *cis(s-trans)*.

A análise do estiramento da ligação C-Br no infravermelho também demonstrou ser outro forte indicativo da ocorrência de isomeria conformacional, como será visto mais adiante.

Tabela 5. Frequências e intensidades^a das bandas de estiramento da carbonila no espectro de IV das α -bromoacetofenonas orto-substituídas

n-hexano		tetracloreto de carbono		tetracloreto 1° harmônico		clorofórmio		acetonitrila						
Comp. Y	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação ^b	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$				
(7) F	-	-	-	-	-	-	-	-	1713	48	13			
	1711	100	19	1707	100	23	3395	1.5	1700	132	42	1702	148	38
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1694	32	9
	1692	432	81	1688	328	77	3358	2.8	1684	180	58	1686	152	40
(8) Cl	1730	16	12	1727	34	15	3439	0.47	1725	32	19	1726	88	33
	1710	92	70	1707	148	64	3397	1.6	1701	136	81	1703	176	67
	1696	24	18	1694	50	21	3369	0.60	22	-	-	-	-	-
(9) Br	1730	36	12	1728	56	16	3442	0.54	1724	100	26	1724	108	36
	1710	196	68	1707	224	64	3397	2.6	1701	240	61	1703	188	64
	1696	56	20	1694	72	20	3368	0.77	1689	52	13	-	-	-
(10) Me	1711	80	16	1709	80	19	3393	0.70	1701	132	37	1705	128	45
	1698	108	21	1695	104	24	3366	1.2	-	-	-	-	-	-
	1690	324	63	1686	248	57	3350	2.1	1683	228	63	1687	156	55
(11) OMe	1702	148	32	1697	128	34	3371	1.3	1690	256	44	1689	176	65
	1689	64	14	1685	64	17	3346	0.56	1678	180	31	-	-	-
	1681	252	54	1677	180	49	3331	1.6	1666	144	25	1672	96	35
(12) NO ₂	1735	20	7	1733	48	10	3448	0.57	1730	72	20	1730	104	39
	1718	232	82	1715	360	75	3412	3.9	1711	220	62	1712	124	47
	1706	32	11	1705	72	15	3397	1.2	1703	64	18	1701	36	14

^aExpresso em termos de ϵ , coeficiente de absorção molar aparente. ^bPopulação relativa dos conformeros expresso em porcentagem.

Tabela 6. Frequências^a de ν_{CO} do estado fundamental e do 1º harmônico das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas e suas respectivas anarmonicidades.

Y	Comp.	ν/cm^{-1}	rel. ^b	ν/cm^{-1}	rel. ^b	$2\chi_e\nu_e^c$
F	(1)	1707	23	3395	34	19
		1668	77	3358	66	22
Cl	(2)	1727	15	3439	18	15
		1707	64	3397	60	17
		1694	21	3369	22	19
Br	(3)	1728	16	3442	14	14
		1707	64	3397	67	17
		1694	20	3368	19	20
Me	(4)	1709	19	3393	18	25
		1695	24	3366	30	24
		1686	57	3350	52	22
OMe	(5)	1697	34	3371	38	23
		1685	17	3346	16	24
		1677	49	3331	46	23
NO ₂	(6)	1733	10	3448	10	18
		1715	75	3412	69	18
		1705	15	3397	21	13

^aem CCl₄; ^b População relativa dos conformeros expresso em porcentagem;

^canarmonicidade = $2\nu_{\text{fundamental}} - \nu_{1^\circ \text{ harmônico}}$.

Tabela 7. Cálculos de mecânica molecular, conformações de mínima energia, momentos de dipolo, ângulos diédricos e população relativa dos rotâmeros das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas.

Y	comp.	conf.	θ^a	ϕ	μ/D	E/kcal.mol ⁻¹	p ^c
F	(7)	<i>gauche(s-trans)</i>	-149°	+126°	1,482	0 ^b	86
		<i>cis(s-trans)</i>	-162°	+18°	3,769	1,09	14
Cl	(8)	<i>gauche(s-trans)</i>	-123°	+143°	1,228	0	49
		<i>gauche(s-cis)</i>	+50°	+137°	3,543	0,25	31
		<i>q-gauche(s-trans)</i>	+104°	-126°	1,788	0,55	20
Br	(9)	<i>gauche(s-trans)</i>	-114°	+148°	1,301	0	40
		<i>gauche(s-cis)</i>	+67°	+139°	3,426	0	40
		<i>q-gauche(s-trans)</i>	+101°	-132°	1,692	0,37	20
Me	(10)	<i>gauche(s-cis)</i>	+44°	+132°	2,225	0	63
		<i>gauche(s-trans)</i>	-123°	+141°	1,477	0,58	24
		<i>q-gauche(s-cis)</i>	+31°	-84°	3,244	0,95	13
OMe	(11)	<i>gauche(s-trans)</i>	+135°	-138°	1,939	0	59
		<i>gauche(s-cis)</i>	+44°	+133°	2,342	0,60	22
		<i>q-gauche(s-trans)</i>	+144°	+71°	2,870	0,67	18
NO ₂	(12)	<i>gauche(s-cis)</i>	-49°	-138°	4,902	0	69
		<i>gauche(s-trans)</i>	-118°	+161°	2,621	0,84	17
		<i>q-gauche(s-cis)</i>	+39	-81	4,888	0,93	14

^aângulos diédricos definidos na **Estrutura 40**; θ = C(1)-C(2)-C(3)-O(4); ϕ = O(4)-C(3)-C(5)-X; o sinal negativo refere-se a uma rotação em sentido anti-horário; ^benergia zero corresponde a conformero de energia mínima; ^cpopulação relativa em porcentagem.

40

Mais uma vez comprovada a existência de isomeria conformacional, atribuiu-se a provável conformação para cada banda resolvida analiticamente. Para esta atribuição recorreu-se novamente aos resultados da mecânica molecular (**Tabela 7**) e a influência da polaridade do solvente na estabilidade de cada conformação (**Tabela 4**). Os cálculos de mecânica molecular efetuados para as moléculas da série (em estudo apresentam para cada composto a existência de diversas conformações, que serão estudadas caso a caso). A seguir, é justificada a atribuição das bandas de ν_{CO} para cada composto da série.

a) α -bromo-orto-fluoracetofenona:

Figura 10

No caso da α -bromo-orto-fluoracetofenona observam-se duas bandas em todos os solventes, exceto em acetonitrila. Observe-se também que o efeito do solvente faz aumentar a população do componente de maior frequência. Conclui-se, portanto, que o conformero referente ao componente de maior frequência possui um maior momento de dipolo. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *gauche(s-trans)* e *cis(s-trans)*, onde o último conformero apresentou ter o maior momento de dipolo (3,769 D). Portanto, a banda de maior frequência é atribuída ao conformero *cis(s-trans)*. Além disso, houve uma boa concordância entre a população relativa obtida experimentalmente com aquela calculada a partir da mecânica molecular. A razão pela qual o conformero *cis(s-trans)* possui uma maior frequência de estiramento ν_{CO} é atribuída à forte repulsão eletrostática (Efeito de Campo Repulsivo) entre o bromo e o oxigênio carbonílico, o que faz aumentar a ordem de ligação C=O e conseqüentemente sua frequência (**Estrutura 41**).

41

b) α -bromo-orto-cloroacetofenona:

Figura 11

gauche(s-cis)

$\theta = +50^\circ$

$\phi = +137^\circ$

$\mu = 3,543\text{D}$

$\nu = 1730\text{ cm}^{-1}(\text{hexano})$

pop. rel.= 12%(IV)

pop. rel.= 31%(MM)

q-gauche(s-trans)

$\theta = +104^\circ$

$\phi = -126^\circ$

$\mu = 1,788\text{D}$

$\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$

pop. rel.= 70%

pop. rel.= 20%

gauche(s-trans)

$\theta = -123^\circ$

$\phi = +143^\circ$

$\mu = 1,228\text{D}$

$\nu = 1696\text{ cm}^{-1}$

pop. rel.= 18%

pop. rel.= 49%

No caso da α -bromo-orto-cloroacetofenona observam-se três bandas em n-hexano e CCl_4 , e apenas duas em clorofórmio e acetonitrila. Obseva-se também que o efeito do solvente faz aumentar a população do componente de maior frequência e diminuir a população do componente de menor frequência. Conclui-se, portanto, que o confômero referente ao componente de maior frequência possui um maior momento de dipolo, enquanto o de mais baixa frequência o menor momento de dipolo. A população do componente intermediário permanece aproximadamente constante. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *gauche(s-cis)*, *q-gauche(s-trans)* e *gauche(s-trans)* onde o primeiro confômero apresentou ter o maior momento de dipolo (3,543 D). Portanto, a banda de maior frequência é atribuída ao confômero *gauche(s-cis)*. O componente de menor frequência é atribuído

ao conformero *gauche(s-trans)*, por possuir o menor momento de dipolo (1,228 D). Não ocorreu uma boa concordância entre a população relativa obtida experimentalmente com aquela calculada a partir da mecânica molecular. Entretanto, pode-se afirmar com certeza que o conformero *gauche(s-cis)* possui o componente de maior frequência de estiramento ν_{CO} . Isto é devido ao Efeito de Campo Repulsivo entre o cloro e o oxigênio carbonílico, o que faz aumentar a ordem de ligação C=O e conseqüentemente sua frequência (**Estrutura 42**).

42

c) α -bromo-orto-bromoacetofenona:

Figura 12

A α -bromo-orto-bromoacetofenona apresentou um comportamento muito semelhante com o caso anterior. Observaram-se três bandas em n-hexano, CCl_4 e clorofórmio e apenas duas em acetonitrila. Obsevou-se também que o efeito do solvente faz aumentar a população do componente de maior frequência e diminuir a população do componente de menor frequência, chegando a desaparecer em acetonitrila. Conclui-se, portanto, que o confôrmero referente ao componente de maior frequência possui um maior momento de dipolo, enquanto o de mais baixa frequência o menor momento de dipolo. A população do componente intermediário permanece aproximadamente constante. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram novamente a ocorrência de um equilíbrio conformacional *gauche(s-cis)*, *q-gauche(s-trans)* e *gauche(s-trans)*, onde o primeiro confôrmero apresentou ter o maior momento de dipolo (3,426 D). Portanto,

a banda de maior frequência é atribuída ao conformero *gauche(s-cis)*. O componente de menor frequência é atribuído ao conformero *gauche(s-trans)*, por possuir o menor momento de dipolo (1,301 D). Novamente não ocorreu uma boa concordância entre a população relativa obtida experimentalmente com aquela calculada a partir da mecânica molecular. Como no caso anterior, pode-se afirmar com certeza que o conformero *gauche(s-cis)* possui o componente de maior frequência de estiramento ν_{CO} . Isto é devido ao Efeito de Campo Repulsivo entre o bromo em posição orto e o oxigênio carbonílico, como já explicado anteriormente.

d) α -bromo-orto-metilacetofenona:

Figura 13

No caso da α -bromo-orto-metilacetofenona observam-se três bandas em n-hexano e CCl_4 ; e apenas duas em clorofórmio e acetonitrila. Observa-se também que o efeito do solvente faz aumentar a população do componente de maior frequência e diminuir a população do componente de frequência intermediário, desaparecendo em solventes polares. A população do componente de menor frequência permanece aproximadamente constante. Conclui-se, portanto, que o conformero referente ao componente de maior frequência possui um maior momento de dipolo, enquanto o de frequência intermediária o menor momento de dipolo. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *q-gauche(s-cis)*, *gauche(s-trans)* e *gauche(s-cis)* onde o primeiro conformero apresentou ter o maior momento de dipolo (3,214 D). Portanto, a banda de maior frequência é atribuída ao conformero *q-gauche(s-cis)*. O componente de frequência intermediária é atribuído ao conformero *gauche(s-trans)*, por possuir o menor momento de dipolo (1,477 D). O componente de menor frequência refere-se, portanto ao conformero *gauche(s-cis)*. Neste caso ocorreu uma boa concordância entre a população relativa obtida experimentalmente com aquela calculada a partir da mecânica molecular. O conformero *gauche(s-cis)* possui o componente de menor frequência de estiramento ν_{CO} devido ao discreto Efeito de Campo Cooperativo entre o grupo metil em posição orto e o oxigênio carbonílico, o que faz diminuir a ordem de ligação $\text{C}=\text{O}$ e conseqüentemente sua frequência. Tal efeito de campo é o mesmo observado no composto de referência, a orto-metilacetofenona (**Estrutura 43**).

43

Apesar do conformero *q-gauche(s-cis)* também possuir esse Efeito de Campo Cooperativo, deve-se salientar que o ângulo ϕ é menor que 90° (-84°), e portanto existe também a ocorrência de um Efeito de Campo Repulsivo entre o bromo e o oxigênio carbonílico. Assim, a frequência é maior para este conformero (**Estrutura 44**).

44

e) α -bromo-orto-metóxiacetofenona

Figura 14

q-gauche(s-trans)

$$\theta = +144^\circ$$

$$\phi = +71^\circ$$

$$\mu = 2,870\text{D}$$

$$\nu = 1702\text{ cm}^{-1}(\text{hexano})$$

$$\text{pop. rel.} = 32\%(\text{IV})$$

$$\text{pop. rel.} = 18\%(\text{MM})$$

gauche(s-cis)

$$\theta = +44^\circ$$

$$\phi = +133^\circ$$

$$\mu = 2,342\text{D}$$

$$\nu = 1689\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{pop. rel.} = 14\%$$

$$\text{pop. rel.} = 22\%$$

gauche(s-trans)

$$\theta = +135^\circ$$

$$\phi = -138^\circ$$

$$\mu = 1,939\text{D}$$

$$\nu = 1681\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{pop. rel.} = 54\%$$

$$\text{pop. rel.} = 59\%$$

No caso da α -bromo-orto-metóxiacetofenona observam-se três bandas em todos os solventes, exceto em acetonitrila, que apresenta apenas duas bandas. Observe-se também que o efeito do solvente faz aumentar a população do componente de maior frequência bem como a população do componente de frequência intermediário, embora este último desapareça em acetonitrila. A população do componente de menor frequência diminui com o efeito do solvente. Conclui-se, portanto, que o conformero referente ao componente de maior frequência possui um maior momento de dipolo, o de frequência intermediária um momento de dipolo um pouco menor, e finalmente o de menor frequência o menor momento de dipolo. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *q-gauche(s-trans)*, *gauche(s-cis)* e *gauche(s-trans)*. O primeiro conformero apresentou ter o maior momento de dipolo (2,870 D), em seguida, o conformero *gauche(s-cis)* (2,342 D), e por último, o

gauche(s-trans) (1,939 D). A mecânica molecular concorda razoavelmente bem com os dados experimentais, havendo uma discrepância na população relativa entre as duas primeiras conformações. Novamente, o aumento de frequência de estiramento da carbonila é explicado em termos do Efeito de Campo Repulsivo. No confômero *q-gauche(s-trans)* ocorre tal efeito entre os dipolos da carbonila e a ligação carbono-bromo (**Estrutura 45**), no confômero *gauche(s-cis)* entre os dipolos do grupo metóxi e carbonila (**Estrutura 46**), e no confômero *gauche(s-trans)* nenhum Efeito de Campo Repulsivo, mas sim cooperativo, entre o grupo metóxi e o grupo metila em posição α à carbonila (**Estrutura 47**).

e) α -bromo-orto-nitroacetofenona

Figura 15

<i>q-gauche(s-cis)</i>	<i>gauche(s-cis)</i>	<i>gauche(s-trans)</i>
$\theta = +39^\circ$	$\theta = -49^\circ$	$\theta = -118^\circ$
$\phi = -81^\circ$	$\phi = -138^\circ$	$\phi = +161^\circ$
$\mu = 4,888\text{D}$	$\mu = 4,902\text{D}$	$\mu = 2,621\text{D}$
$\nu = 1734,6\text{ cm}^{-1}(\text{hexano})$	$\nu = 1718,4\text{ cm}^{-1}$	$\nu = 1705,7\text{ cm}^{-1}$
pop. rel.= 7%(IV)	pop. rel.= 82%	pop. rel.= 11%
pop. rel.= 14%(MM)	pop. rel.= 69%	pop. rel.= 17%

No caso da α -bromo-orto-nitroacetofenona observam-se sempre três bandas em todos os solventes. Obseva-se também que o efeito do solvente possui maior influência no componente de maior frequência. Os outros dois componentes se mostram pouco sensíveis. O efeito do solvente neste caso se mostrou pouco conclusivo na atribuição dos confôrmeros. Os cálculos de mecânica molecular demonstraram a ocorrência de um equilíbrio conformacional *q-gauche(s-cis)*, *gauche(s-cis)* e *gauche(s-trans)*. Os dois primeiros confôrmeros apresentaram momentos de dipolo basatante semelhantes (4,888 D e 4,902 D). O último, o confôrmero *gauche(s-trans)*, apresentou um momento menor (2,621 D). A mecânica molecular concorda razoavelmente bem com os dados experimentais, em termos de população relativa. Atribui-se o confôrmero *q-gauche(s-cis)* ao componente de maior frequência. Embora exista um forte Efeito de Campo Cooperativo entre os dipolos do grupo nitro e carbonílico, ocorre também um Efeito de Campo

Repulsivo entre o bromo ($\phi < 90^\circ$) e o oxigênio carbonílico (**Estrutura 48**). O componente de frequência intermediária refere-se ao conformero *gauche(s-cis)*. Neste caso, ocorre o mesmo Efeito de Campo Cooperativo do conformero anterior, entretanto sem aquele Efeito de Campo Repulsivo (**Estrutura 49**). O componente de menor frequência, o conformero *gauche(s-trans)*, possui um forte Efeito de Campo Cooperativo entre o oxigênio do grupo nitro e o carbono carbonílico (**Estrutura 50**). Tal efeito diminui drasticamente a frequência de estiramento da carbonila.

2.4 Análise da vibração de estiramento $\nu_{\text{C-Br}}$ da α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas .

A existência da isomeria conformacional *cis-gauche* também se evidencia nas bandas de absorção de estiramento da ligação C-Br, conforme se observa na **Tabela 8**.

Comparando-se a **Tabela 5** com a **Tabela 8**, observa-se forte concordância entre o número de componentes das bandas de ν_{CO} e $\nu_{\text{C-Br}}$ e intensidades relativas. Sem dúvida, a análise da região de estiramento $\nu_{\text{C-Br}}$ corrobora a existência da isomeria conformacional proposta.

Entretanto, deve-se atentar a algumas diferenças entre os dois modos vibracionais. O componente menos intenso da banda de ν_{CO} possui uma

intensidade extremamente baixa na correspondente banda de $\nu_{\text{C-Br}}$. Nos casos dos compostos (10) e (11) tal componente sequer é observado, devido à sua baixa intensidade. O efeito de solvente é similar nos dois modos, embora muito mais drástico nas bandas de $\nu_{\text{C-Br}}$, conforme pode-se constatar comparando-se as populações relativas das **Tabelas 5 e 8** nos diferentes solventes.

A aproximação realizada, na qual as absorptividades molares dos confôrmeros, em relação ao estiramento de ν_{CO} , são exatamente iguais, pode não ser verdadeira no caso do estiramento $\nu_{\text{C-Br}}$. A diferença de polarizabilidade entre as ligações C=O e C-Br também pode ter influído na diferença de sensibilidade em relação ao efeito de solvente.

Tabela 8. Frequências e intensidades^a das bandas de estiramento de carbono-bromo no espectro de IV das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas

Comp. Y	n-hexano			tetracloroeto de carbono			clorofórmio			acetonitrila		
	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação ^b	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação	ν/cm^{-1}	$\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	relação
(7) F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	630	22	14
	614	105	41	613	110	45	613	185	71	613	119	76
	610	150	59	609	133	55	609	77	29	609	15	10
(8) Cl	620	1	17	620	26	22	621	30	35	622	104	59
	608	49	77	608	82	71	609	55	65	610	67	38
	596	4	6	592	8	7	-	-	-	595	5	3
(9) Br	620	22	17	621	32	19	621	77	40	622	108	55
	608	105	80	608	130	77	609	117	60	610	71	36
	590	5	3	594	6	14	-	-	-	594	18	9
(10) Me	633	45	25	632	45	30	632	91	48	631	93	60
	620	132	75	620	105	70	620	97	52	617	61	40
(11) OMe	620	89	43	620	71	39	620	200	75	620	126	78
	614	119	57	613	111	61	613	68	25	613	36	22
(12) NO ₂	623	8	10	621	10	7	621	39	28	621	56	50
	608	63	82	608	120	85	608	99	72	608	47	42
	592	6	8	592	12	8	-	-	-	599	10	8

^aExpresso em termos de ϵ , coeficiente de absorção molar aparente. ^b População relativa dos conformeros expresso em porcentagem.

2.5 Análise do deslocamento de frequência das bandas de estiramento ν_{CO} das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas em relação às acetofenonas orto-substituídas.

A Tabela 9 mostra os deslocamentos de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$), em n-hexano, das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas (7)-(12), em relação com os correspondentes compostos de referência, as acetofenonas orto-substituídas (1)-(6).

A substituição do bromo na posição α intensifica os efeitos de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-Y (Y=F, Cl, Br e NO₂), devido à adição de mais um dipolo, C-Br. A consequência é a ocorrência de deslocamentos $\Delta\nu$ positivos.

Portanto, observa-se que os deslocamentos positivos referem-se às conformações onde ocorrem os efeitos de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-Y (Y=Cl, Br e NO₂) nas conformações *s-cis* e também entre os dipolos C=O e C-Br (α -bromo) nas conformações *cis* (Y=F) e *q-gauche* (demais compostos, $\phi < 90^\circ$). Tais efeitos de campo foram examinados em detalhe neste Capítulo.

Nas demais conformações, onde ocorreram deslocamentos $\Delta\nu$ negativos, existe a possibilidade bastante plausível, já observada nas α -bromo-acetofenonas-para-substituídas¹⁰, da existência de uma hiperconjugação entre os orbitais π^*_{CO}/σ_{C-Br} que estabiliza os confôrmeros *gauche*. Essa interação eletrônica faz com que ocorra um decréscimo na ordem de ligação da carbonila, e conseqüentemente um abaixamento da frequência de estiramento ν_{CO} (Estrutura 51).

51

A única exceção é para o composto (**12**) Y=NO₂. O grande abaixamento de frequência (-17 cm⁻¹) foi justificado pelo forte Efeito de Campo Cooperativo, como visto anteriormente.

Tabela 9. Deslocamento de frequências^b de ν_{CO} das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas .

Y	Comp.	conf.	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
F	(7)	<i>cis(s-trans)</i>	+13
		<i>gauche(s-trans)</i>	-6
Cl	(8)	<i>gauche(s-cis)</i>	+20
		<i>q-gauche(s-trans)</i>	+11
		<i>gauche(s-trans)</i>	-3
Br	(9)	<i>gauche(s-cis)</i>	+19
		<i>q-gauche(s-trans)</i>	+8
		<i>gauche(s-trans)</i>	-6
Me	(10)	<i>q-gauche(s-cis)</i>	+17
		<i>gauche(s-trans)</i> ^c	—
		<i>gauche(s-cis)</i>	-4
OMe	(11)	<i>q-gauche(s-trans)</i>	+15
		<i>gauche(s-cis)</i> ^c	—
		<i>gauche(s-trans)</i>	-6
NO ₂	(12)	<i>q-gauche(s-cis)</i>	+19
		<i>gauche(s-cis)</i>	+2
		<i>gauche(s-trans)</i>	-17

^aem n-hexano; ^b $\Delta\nu$ refere-se a diferença: $\nu_{(\text{acetofenona-substituídas})} - \nu_{(\text{acetofenonas-referência})}$; ^cbanda não observada no composto de referência.

2.6 Análise no UV da banda $n \rightarrow \pi^*$ das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas e das acetofenonas orto-substituídas.

Com relação aos espectros de ultravioleta observou-se, de uma maneira geral, uma batocromia da banda $n \rightarrow \pi^*$ das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas em relação às acetofenonas orto-substituídas de referência (Tabelas 10 e 11). Tal batocromia pode ser atribuída a uma interação entre os orbitais antiligantes $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-Br}^* (Figura 16). Tal fenômeno torna bastante plausível a ocorrência de estruturas hiperconjugativas, já que a diferença de energia entre os orbitais π_{CO}^*/σ_{C-Br} torna-se menor, devido a estabilização do orbital antiligante π_{CO}^* .

Figura 16. Diagrama energético qualitativo dos orbitais $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-Br}^* para as α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas antes (a) e depois (b) das interações entre os orbitais.

Tabela 10. Comprimentos de onda e intensidades^a das bandas de absorção no espectro de ultravioleta das acetofenonas orto-substituídas

Comp. Y	n-hexano		acetonitrila		metanol	
	λ/nm	ϵ/dm^3	λ/nm	ϵ/dm^3	λ/nm	ϵ/dm^3
		$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$		$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$		$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
(1) F	317	66	316	85	320	56
	281	2080	281	2100	282	1660
	233	12875	232	21314	236	11817
(2) Cl	313	188	316	133	321	86
	282	1314	282	1210	284	753
	235	11381	237	8836	238	5556
(3) Br	315	98	312	109	315	296
	285	752	284	731	283	1510
	232	54458	233	4828	236	11238
(4) Me	316	63	317	77	311	89
	284	2580	284	1102	285	689
	239	41678	240	9792	242	4579
(5) OMe	318	360	325	870	332	1374
	298	3522	302	3539	305	7600
	242	8510	244	8679	246	16438
(6) NO ₂	313	1086	311	1120	316	2323
	251	21684	260	6310	258	15815

^aExpresso em termos de ϵ , coeficiente de absorção molar aparente.

Tabela 11. Comprimentos de onda e intensidades^a das bandas de absorção no espectro de ultravioleta das α -bromoacetofenonas-orto-substituídas

		n-hexano		acetonitrila		metanol	
		ϵ/dm^3		ϵ/dm^3		ϵ/dm^3	
Comp.	Y	λ/nm	$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ/nm	$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ/nm	$\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
(7)	F	326	157	312	293	325	145
		283	1871	284	2590	285	1716
		240	10801	242	14900	243	9219
(8)	Cl	318	206	318	147	319	185
		284	881	283	759	283	911
		242	5063	243	4641	244	5222
(9)	Br	322	342	322	95	327	112
		284	1483	284	552	286	611
		243	7008	244	2461	245	2819
(10)	Me	332	181	330	126	333	188
		288	1739	284	1311	285	1870
		250	10082	248	6990	250	7200
(11)	OMe	336	241	331	1038	336	200
		304	2419	310	2225	312	2896
		248	4967	250	4292	252	5522
(12)	NO ₂	323	695	337	489	337	418
		257	10064	263	8663	261	8003

^aExpresso em termos de ϵ , coeficiente de absorção molar aparente.

2.7 Análise conformacional das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas a partir das bandas analiticamente resolvidas de ν_{CO} .

Observando-se a **Tabela 12**, a série das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas (**Estrutura 52**) registrada no espectro de infravermelho na região de estiramento da carbonila, mostra a ocorrência de duas bandas sobrepostas para todos os compostos da série, (13)-(18). Como assumido nas séries anteriores, deve-se salientar que foi considerado que a absorvidade molar para cada componente é a mesma, portanto, a diferença de intensidade das bandas sobrepostas deve-se exclusivamente a diferença de população de cada confômero.

52

Tabela 12. Frequências e intensidades^a das bandas de estiramento da carbonila no espectro de IV das α -etilsulfonilacetofenonas orto-substituídas

Comp. Y	n-hexano			tetraclororeto de carbono			tetraclororeto 1° harmônico			clorofórmio			acetonitrila		
	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g^b	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g^b	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g^b	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g^b	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g^b
(13) F	1695.2	0.0109	(0.35)	1692.4	0.0783	(0.31)	3364.2	0.0184	(0.40)	1683.2	0.1875	(1.3)	1687.1	0.2282	(1.65)
	1680.8	0.0308		1677.9	0.0254		3336.5	0.0456		1673.4	0.1434		1679.2	0.1377	
(14) Cl	1696.8	0.0399	(3.2)	1695.0	0.1414	(2.1)	3370.0	0.0279	(2.6)	1692.7	0.118	(1.06)	1701.8	0.1533	(0.64)
	1681.5	0.0124		1680.2	0.0664		3333.0	0.0108		1680.7	0.111		1690.6	0.2387	
(15) Br				1697.8	0.222	(2.2)	3373.4	0.021	(2.8)	1696.5	0.342	(0.90)	1703.1	0.372	(0.80)
				1682.7	0.100		3352.0	0.0076		1686.8	0.382		1693.5	0.464	
(16) Me	1692.7	0.0450	(0.22)	1692.6	0.0292	(0.15)	3366.1	0.00306	(0.10)	1684.2	0.107	(0.41)	1693.4	0.0119	(0.25)
	1678.3	0.202		1675.8	0.201		3333.9	0.0302		1673.5	0.261		1681.2	0.0481	
(17) OMe	1683.2	0.011	(0.19)	1678.8	0.114	(0.30)	3329.0	0.007	(0.25)	1677.3	0.132	(0.38)	1684.2	0.084	(0.20)
	1669.6	0.059		1665.2	0.377		3311.5	0.028		1661.8	0.348		1669.4	0.411	
(18) NO ₂				1713.9	0.0403	(0.21)				1719.0	0.1040	(0.54)	1708.8	0.200	(1.7)
				1706.1	0.1898					1706.9	0.1893		1700.0	0.117	

^aExpresso em termos absorbância. ^bRelação entre intensidades do conformero *cis* e *gauche*.

O efeito do solvente sobre a intensidade relativa dos conformêros das bandas de ν_{CO} por si só não é uma evidência de isomeria conformacional. Entretanto, a análise da região do 1º harmônico de estiramento da carbonila (em CCl_4) de uma maneira geral mostra as bandas em uma frequência aproximadas de duas vezes às da região fundamental, com anarmonicidades ao redor de 20 cm^{-1} (Tabela 13). Este comportamento evidencia a existência do equilíbrio conformacional.

O cálculo *ab-initio* HF/6-31G** (Tabelas 14, 15 e 16) indicou na série estudada a existência de dois conformêros estáveis, *cis* e *gauche*, cuja estabilidade relativa varia em função do substituinte na posição orto. Assim, a conformação *cis* (*s-trans*) é a mais estável para os derivados com $\text{Y} = \text{F}$ e OMe e a conformação *gauche*₃(*s-cis*) é a mais estável para $\text{Y} = \text{Cl}$. No caso do orto-nitro derivado a conformação *gauche*₃ é a mais estável estando o grupo nitrofenila praticamente perpendicular à carbonila. Já, no caso de $\text{Y} = \text{Me}$ as conformações *cis*(*s-cis*) e *gauche*₃(*s-cis*) apresentam praticamente as mesmas energias no estado gasoso.

A partir da comparação entre as populações relativas das conformações *cis/gauche* obtidas pelo cálculo *ab-initio* e as intensidades relativas dos componentes do dubleto computacionalmente resolvido de ν_{CO} no IV dos compostos estudados (13-18) pode-se concluir que:

a) os derivados com $\text{Y} = \text{F}$ (13), Me (16) (vide discussão abaixo) e OMe (17), o componente mais intenso do dubleto e de menor frequência corresponde ao conformêro *cis*; e que o componente menos intenso e de menor frequência de ν_{CO} do derivado com $\text{Y} = \text{Cl}$ (14) corresponde ao conformêro *cis*.

b) no derivado com $\text{Y} = \text{NO}_2$ (18), o componente mais intenso e de menor frequência do dubleto corresponde ao conformêro *gauche*. A Figura 17 ilustra claramente este comportamento.

Assim sendo, a banda de ν_{CO} de menor frequência dos compostos com $Y = \text{F}$ (13), Cl (14), Me (16) e OMe (17) foi atribuída ao conformero *cis* com a exceção do composto $Y = \text{NO}_2$ (18) onde a banda de ν_{CO} de menor frequência foi atribuída ao conformero *gauche*. Essa atribuição mostrou-se correta pelo fato que o cálculo *ab-initio* das frequências de ν_{CO} indicou que a frequência do conformero *cis* é sempre menor em relação à frequência de ν_{CO} do conformero *gauche* para os derivados (13) - (17), ocorrendo um comportamento inverso somente no caso do nitro derivado (18) (vide Tabela 15).

Tabela 13. Frequências^a de ν_{CO} do estado fundamental e do 1º harmônico das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas e suas respectivas anarmonicidades.

Y	Comp.	ν/cm^{-1}	rel. ^b	ν/cm^{-1}	rel. ^b	$2\chi_e\nu_e^c$
F	(13)	1692.4	24	3364.2	29	20,6
		1677.9	76	3336.5	71	19,3
Cl	(14)	1695.0	68	3370.0	72	20,0
		1680.2	32	3333.0	28	27,4
Br	(15)	1697.8	69	3373.4	73	22,2
		1682.7	31	3352.0	27	13,4
Me	(16)	1692.6	13	3366.1	9	19,1
		1675.8	87	3333.9	91	17,7
OMe	(17)	1678.8	23	3329.0	20	28,6
		1665.2	77	3311.5	80	18,9
NO ₂	(18)	1713.9	25	^d -	-	-
		1706.1	64	-	-	-

^aem CCl₄; ^b População relativa dos conformeros expressa em porcentagem; ^canarmonicidade = $2\nu_{\text{fundamental}} - \nu_{1^\circ \text{ harmônico}}$; ^dregião não registrada devido a baixa solubilidade.

(a) Infravermelho (CCl_4)

(b) *ab-initio*

Figura 17 : Diagramas qualitativos das intensidades relativas e das frequências dos conformeros *cis* e *gauche* das α -etilsulfonilacetofenonas-orto-substituídas obtidas a partir das bandas de ν_{CO} em CCl_4 , deconvoluídas computacionalmente (a) e das concentrações relativas e frequências de ν_{CO} obtidas a partir do cálculo *ab-initio*HF/6-31G** (b).

Tabela 14 - População relativa, momentos dipolares e ângulos diédricos selecionados para os conformeros *cis* (c) e *gauche* (g) das α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas Y-PhC(O)CH₂SOEt (13) e (15)-(18), obtidos por intermédio de cálculos *ab-initio* HF/6-31G**.

ângulos diédricos ^e						
Comp.	Y	Conf. ^{a,b}	E/kJmol ^{-1c}	P(%) ^d	μ/D	α β γ θ
13	F	c ₂ (<i>s-trans</i>)	0.0	82.6	6.20	10.08 -74.67 176.07 173.41
		g ₃ (<i>s-trans</i>)	4.51	17.4	2.32	90.62 -76.05 34.12 -175.78
15	Cl	g ₃ (<i>s-cis</i>)	0.0	61.3	2.46	74.5 -64.3 47.2 54.3
		c ₂ (<i>s-trans</i>)	1.15	38.7	5.11	30.7 -81.3 169.2 145.3
16	Me	c ₂ (<i>s-cis</i>)	0.0	50.4	5.08	12.61 -75.26 175.51 -11.34
		g ₃ (<i>s-cis</i>)	0.07	49.6	2.56	81.12 -56.78 55.03 30.94
17	OMe	c ₂ (<i>s-trans</i>)	0.0	90.9	6.44	13.65 -75.69 175.12 168.17
		g ₃ (<i>s-trans</i>)	5.75	9.1	2.22	86.64 -73.91 36.52 -168.98
18	NO ₂	g ₃ ^f	0.0	92.4	2.11	73.0 -73.5 37.5 95.3
		g ₂	6.65	6.3	4.25	63.1 170.5 60.9 93.6
		c ₂	10.56	1.3	6.74	-4.4 -71.1 179.1 105.1

^aAtribuição da conformação de acordo com a **Estrutura** de referência (52) (pág. 66); ^b*s-cis* e *s-trans* referem-se, respectivamente, ao substituinte em orto do mesmo lado (10< θ <50) da carbonila, e *s-trans* ao substituinte em orto posicionado no lado (140< θ <170) quase oposto à carbonila; ^cEnergia relativa; ^dFração molar de cada conformero em porcentagem; ^e 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); θ = O(1)-C(2)-C(1')-C(2)'; conformação cujo ângulo diédrico θ é próximo de 90°, portanto não cabe a especificação da conformação *s-cis* ou *s-trans*.

Tabela 15 - Distâncias interatômicas selecionadas (Å), frequências de estiramento da carbonila (ν , cm^{-1}) obtidas através do cálculo *ab initio* HF/6-31G para os compostos (13), (15) a (18) da série das *o*-Y-Ph-C(O)CH₂S(O)Et e a soma dos raios de van der Waals.**

Comp.	Y	Conf. ^a	O _{Co} ...S/Å ^b	O _{So} ...Cco/Å ^c	H _(orto) ...O _{Co} /Å ^d	H _(orto) ...O _{So} /Å ^{ef}	ν_{CO}	ν_{CO}^g
13	F	c ₂ (s-trans)	2,924	3,966	2,387	6,506	1965	1670
		g ₃ (s-trans)	3,404	2,930	2,376	4,728	1964	1669
15	Cl	g ₃ (s-cis)	3,352	3,102	3,599	2,286	2007	1706
		c ₂ (s-trans)	2,965	3,957	2,475	6,022	1973	1677
16	Me	c ₂ (s-cis)	2,918	3,973	3,870	4,678	1965	1670
		g ₃ (s-cis)	3,418	3,219	3,777	2,344	1969	1674
17	OMe	c ₂ (s-trans)	2,910	3,964	2,349	6,417	1949	1657
		g ₃ (s-trans)	3,377	2,992	2,345	4,948	1958	1664
		g ₄ (s-trans)			2,410	6,473		
18	NO ₂	g ₃	3,290	2,946	3,118	2,415	2015	1713
		g ₂	3,111	3,051				
		c ₂	2,994	3,972	2,977	5,718	2022	1719

^aAtribuição da conformação; ^bSoma dos raios de van der Waals = 3.32 Å; ^cSoma dos raios de van der Waals = 3.22 Å. ^{d,ef}Soma dos raios de van der Waals = 2.72 Å. ^grefere-se ao contato entre o oxigênio carbonílico e o átomo mais próximo de hidrogênio metilênico do grupo etila;

^hfator de normalização = 0.85 (vide Discussão).

Tabela 16 - Cargas (e) de átomos selecionados das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas Y-PhC(O)CH₂SOEt (13) e (15)-(18) obtidas através de cálculos *ab-initio* HF/6-31 G .**

Comp.	Y	Conf. ^a	qO _{co}	qC _{co}	qS	qO _{so}	qH _{ho}
13	F	c ₂ (<i>s-trans</i>)	-0,541	0,548	1,010	-0,805	0,208
		g ₃ (<i>s-trans</i>)	-0,547	0,583	0,982	-0,804	0,203
15	Cl	g ₃ (<i>s-cis</i>)	-0,491	0,537	0,979	-0,807	0,241
		c ₂ (<i>s-trans</i>)	-0,520	0,523	0,999	-0,800	0,200
16	Me	c ₂ (<i>s-cis</i>)	-0,550	0,533	1,016	-0,807	0,167
		g ₃ (<i>s-cis</i>)	-0,38	0,542	0,975	-0,799	0,215
17	OMe	c ₂ (<i>s-trans</i>)	-0,554	0,554	1,005	-0,812	0,203
		g ₃ (<i>s-trans</i>)	-0,556	0,583	0,975	-0,813	0,198
		g ₄ (<i>s-trans</i>)	-0,543	0,526	0,999	0,807	0,198
18	NO ₂	g ₃	-0,492	0,570	0,980	-0,816	0,236
		g ₂	-0,478	0,539	1,011	-0,813	
		c ₂	-0,493	0,542	1,005	-0,802	0,191

A seguir, é justificada a estabilidade relativa de cada conformêmero (*cis* e *gauche*) à luz das interações estereo-eletrônicas que ocorrem em cada composto da série.

a) α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona:

Figura 18

As bandas deconvoluídas de ν_{CO} da α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona mostram a ocorrência de dois componentes em todos os solventes. Resultados dos cálculos *ab-initio* mostraram que no estado gasoso, a conformação de menor energia é a conformação *cis(s-trans)*, representada na **Estrutura 53** :

53

A conformação *cis*, de menor energia relativa, é estabilizada pela forte interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$. Essa interação é verificada através de resultados dos cálculos *ab-initio*, onde a distância interatômica $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$, nesta conformação, é de 2,92 Å. Isto significa um encurtamento de 0,40 Å em relação à soma dos raios de van der Waals, cujo valor para os átomos em questão é de 3,32 Å. A forte interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ pode ainda ser constatada pelo valor da carga negativa do oxigênio carbonílico, $q_{O_{(CO)}} = -0,541$ e. Este valor indica que a carbonila representada na **Estrutura 53** está suficientemente polarizada para que seja possível a ocorrência da interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$.

De uma forma genérica, a interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ ocorre em todas as conformações *cis* da classe de compostos estudada, incluindo acetofenonas para-substituídas²¹ e acetofenonas α -alquilsubstituídas²⁰.

Entretanto, no caso da α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona o átomo de flúor na posição orto está na conformação *s-trans* em relação à carbonila, sendo a distância interatômica $F \cdots C_{(CO)}$ menor do que a soma dos raios de van der Waals de cerca de 0,24 Å. Esta disposição espacial intensifica a carga negativa do oxigênio carbonílico decorrente do forte efeito de Campo Cooperativo (F)^{23b} existente entre o átomo de flúor negativamente carregado

e o carbono carbonílico positivamente carregado, como indicado na **Estrutura 53**.

O outro confômero obtido a partir dos cálculos *ab-initio* é aquele que possui a conformação *gauche*(*s-trans*), representado na **Estrutura 54**:

A interação $O_{(SO)} \cdots C_{(CO)}$, representada na **Estrutura 54**, é favorecida pela conformação *gauche*, é responsável pela estabilização desta conformação. Essa interação pode ser verificada a partir da distância interatômica $O_{(SO)} \cdots C_{(CO)}$, obtida a partir dos cálculos *ab-initio*. Seu valor é igual a 2,93 Å, o que representa um encurtamento de 0,29 Å em relação à soma dos raios de van der Waals, que é igual a 3,22 Å.

Além da ocorrência da interação $O_{(SO)} \cdots C_{(CO)}$ existente na conformação *gauche*, existe também uma ligação de hidrogênio entre o átomo de flúor e um dos hidrogênios do carbono α -metilênico. Esta ligação de hidrogênio, representada na **Estrutura 54**, é bastante forte. Conforme resultados dos cálculos *ab-initio*, a distância interatômica entre o flúor e um dos hidrogênios do carbono α -metilênico é igual a 2,22 Å, o que representa um significativo encurtamento de 0,48 Å em relação à soma dos raios de van der Waals. Essa interação leva a uma maior densidade de carga negativa no carbono α -metilênico ($q_{C_{CH_2}} = -0,559$ e) em relação à conformação *cis* ($q_{C_{CH_2}} = -0,543$ e). Essa maior densidade de carga no carbono deve polarizar a ligação S=O aumentando a carga no oxigênio da conformação *gauche* em relação à conformação *cis*. Essa maior densidade de carga

explicaria o maior encurtamento da distância interatômica $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ da conformação *gauche*.

Esta ligação de hidrogênio também ocorre na conformação *cis*, mas o flúor interage com os dois hidrogênios α -metilênicos simultaneamente, de acordo com os cálculos *ab-initio*. No entanto, estas duas ligações de hidrogênio entre o flúor e os dois hidrogênios do grupo α -metilênico, são menores que a força em relação à ligação de hidrogênio existente entre o flúor e um átomo de hidrogênio do grupo α -metilênico na conformação *cis*₂(*s-trans*). De fato, no caso do confômero *cis*₂(*s-trans*) a distância interatômica entre o flúor para cada um dos hidrogênios do carbono α -metilênico é cerca de 2,5 Å, o que representa um encurtamento de 0,17 Å em relação à soma dos raios de van der Waals, e que portanto é bem menor do que o encurtamento de 0,48 Å constatado no confômero *gauche*₃(*s-trans*).

À luz das interações observadas nas duas conformações, conclui-se que o componente de menor frequência da carbonila é o *cis*₂(*s-trans*) e o de maior frequência é o *gauche*₃(*s-trans*). De fato, o conjunto de interações eletrônicas que ocorrem na conformação *cis*₂(*s-trans*) causa uma diminuição da ordem de ligação C=O, em maior extensão daquela que ocorre na conformação *gauche*₃(*s-trans*), diminuindo portanto a constante de força desta ligação, e por conseguinte, originando um menor valor de frequência de ν_{CO} da conformação *cis* em relação ao valor observado na conformação *gauche*.

b) α -etilsulfinil-orto-cloroacetofenona:

Figura 19

*gauche*₃(*s-cis*)

$$\theta = +54^\circ$$

$$\alpha = +75^\circ$$

$$\mu = 2,46\text{D}$$

$$\nu = 1695,0 \text{ cm}^{-1}(\text{CCl}_4)$$

$$\text{pop. rel.} = 68\%(\text{IV})$$

$$\text{pop. rel.} = 61\%(\text{HF/6-31G}^{**})$$

*cis*₂(*s-trans*)

$$\theta = +145^\circ$$

$$\alpha = +31^\circ$$

$$\mu = 5,11\text{D}$$

$$\nu = 1680,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{pop. rel.} = 32\%$$

$$\text{pop. rel.} = 39\%$$

Os resultado dos cálculos *ab-initio* demonstraram que a conformação *cis* deste composto é a que apresenta a menor carga negativa no oxigênio carbonílico (- 0,520 e) e um menor encurtamento da distância $\text{O}_{(\text{CO})}\dots\text{S}_{(\text{SO})}$ (0,36 Å) em relação à soma dos raios de van der Waals na série estudada, exceptuando-se o nitro derivado. Esta baixa estabilidade da conformação *cis* é atribuída ao efeito indutivo -I do átomo de cloro. De fato, a conformação *cis* do cloro derivado é a menos estável da série estudada, com exceção da conformação *cis* do nitro derivado. O maior efeito indutivo -I do cloro decorre da menor influência do efeito +M do mesmo devido ao ângulo de torsão da carbonila em relação ao anel aromático ($\theta=54^\circ$).

Na conformação *gauche*, ocorre uma estabilização devida a interação $\text{O}_{(\text{SO})}\dots\text{C}_{(\text{CO})}$, onde o encurtamento calculado da distância interatômica em

relação à soma dos raios de van der Waals foi igual a 0,10 Å. Nesta conformação ocorre também uma interação Cl...C_(CO) que é mais forte do que a mesma interação que ocorre na conformação *cis*. De fato, contata-se na conformação *gauche*₃ um encurtamento de 0,33 Å em relação à soma dos raios de van der Waals, enquanto que na conformação *cis*₂ o referido encurtamento é de somente 0,22 Å.

Adicionalmente, como pode-se constatar na **Tabela 15**, observa-se que na conformação *gauche*₃(*s-cis*) ocorre um significativo encurtamento da distância interatômica entre o átomo O_(SO) carregado negativamente (-0,807 e) e o hidrogênio em orto do anel fenílico carregado positivamente (+0,241 e) em relação à soma dos raios de van der Waals de cerca de 0,43 Å.

Assim sendo, a somatória das interações coulombicas e de transferência de carga que ocorrem na conformação *gauche* (**Estrutura 55**) predominam sobre aquelas que ocorrem na conformação *cis*.

Devido à baixa polarização da carbonila no confômero *gauche* (**Estrutura 56**), constatada através da baixa carga negativa no oxigênio carbonílico, e devido ao fato do cloro assumir uma conformação *s-cis* em relação à carbonila, originando um Efeito de Campo Repulsivo entre os

dipolos C-Cl e C=O, ocorre um aumento da constante de força de vibração da carbonila.

56

Assim, o componente de maior frequência e de maior população relativa observado nas bandas de ν_{CO} no infravermelho foi atribuído à conformação *gauche*. Já no conformero *cis*, o cloro está na conformação *s-trans* em relação à carbonila, e o efeito de campo entre os dipolos C-Cl e C=O passa a ser portanto cooperativo, originando uma maior polarização da carbonila e, por conseguinte, uma diminuição da ordem de ligação da carbonila em relação àquela do conformero *gauche*. Portanto, o componente de mais baixa frequência foi atribuído à conformação *cis*.

c) α -etilsulfinil-orto-bromoacetofenona:

Figura 20

Para este substituinte não foram realizados cálculos *ab-initio*. Porém, devido à semelhança entre as propriedades químicas do bromo e do cloro, é muito provável que os dois componentes das bandas deconvoluídas neste derivado possuam conformações análogas às encontradas no cloro derivado estudado anteriormente. Além disso, há uma semelhança muito grande no perfil das bandas apresentadas no IV para os dois derivados. O efeito do solvente também é o mesmo para os dois substituintes.

d) α -etilsulfinil-orto-metilacetofenona:

Figura 21

cis(s-cis)

$\theta = -11^\circ$

$\alpha = +13^\circ$

$\mu = 5,08\text{D}$

$\nu = 1675,8\text{ cm}^{-1} (\text{CCl}_4)$

pop. rel. = 87% (IV)

pop. rel. = 50% (HF/6-31G**) pop. rel. = 50%

gauche(s-cis)

$\theta = +31^\circ$

$\alpha = +81^\circ$

$\mu = 2,56\text{ D}$

$\nu = 1692,6\text{ cm}^{-1}$

pop. rel. = 13%

Com relação à α -etilsulfinil-orto-metilacetofenona, resultados dos cálculos *ab-initio* indicaram que os confôrmeros *cis(s-cis)* e *gauche(s-cis)* possuem praticamente a mesma estabilidade, onde em ambos os casos o *o*-Me possui uma geometria *s-cis* em relação à carbonila. O cálculo efetuado do derivado metílico mostrou que as conformações *gauche* e *cis* apresentam praticamente a mesma energia (populações relativas de 50,4% e 49,6%). A conformação *s-cis* é estabilizada pela interação dos dois hidrogênios do grupo metílico com carga parcial positiva e o oxigênio carbonílico, conforme mostrado na **Estrutura 57**:

57

A interação de ligação de hidrogênio do grupo *o*-Me com o oxigênio carbonílico polariza a ligação C=O, o que favorece a interação de transferência de carga O_(CO)...S_(SO). Esta interação de transferência de carga provoca um expressivo encurtamento da ligação O_(CO)...S_(SO) de 0,402 Å. Assim sendo, a conformação sinérgica que ocorre na conformação *cis* é responsável pelo abaixamento da ordem de ligação da carbonila e portanto de sua frequência em relação a conformação *gauche*.

Esta interação sinérgica aumenta a carga negativa do O_(SO) (-0,807 e) em relação a carga do O_(CO) (-0,799 e) da conformação *gauche* (Tabela 16), onde ocorre uma fraca interação O_(SO)...C_(CO), cuja distância interatômica é de 3,219 Å sendo praticamente igual à soma dos raios de van der Waals (3,22 Å) (Tabela 15).

58

A conformação *gauche* (Estrutura 58) também é estabilizada pela ligação de hidrogênio entre o oxigênio sulfinílico e o hidrogênio na posição

orto à carbonila. A distância entre estes dois átomos é de 2,344 Å e a soma dos raios de van der Waals igual a 2,72 Å.

Deve-se salientar que a ligação de hidrogênio $H_{(Me)}...O_{(CO)}$ é discretamente mais forte na conformação *cis* do que na *gauche*. De fato a distância interatômica é 2,52 Å para conformação *cis* e 2,62 Å para conformação *gauche*.

O confômero *cis* além da interação $O_{CO}...S$ é estabilizado pelas interações $2H_{(Me)}...O_{(CO)}$, onde a carga $q_{O_{(CO)}} = -0,55$ e é maior do que a encontrada na conformação *gauche*, $q_{O_{(CO)}} = -0,538$ e. Essa interação mais efetiva no confômero *cis* é devida ao menor ângulo de torção entre o anel e a carbonila em relação a conformação *gauche*.

Na conformação *gauche* o ângulo θ entre o grupo *o*-Me e a carbonila é cerca de 30° enquanto que o mesmo ângulo possui o valor de -11° no caso da conformação *cis*. Assim, os dois hidrogênios que formam ponte com o oxigênio carbonílico estão mais próximos na conformação *cis* do que na conformação *gauche*. A ligação de hidrogênio entre os dois hidrogênios do grupo Me e o oxigênio carbonílico é mais forte portanto na conformação *cis*.

Da discussão acima evidencia-se que as conformações *cis* e *gauche* são estabilizadas aproximadamente na mesma extensão, fato este confirmado pelas energias relativas praticamente iguais dos referidos confômeros.

É digno de nota que passando do estado gasoso para o solvente apolar e aprótico, CCl_4 , mas polarizável, o que ocorre é uma maior solvatação do oxigênio sulfinílico do confômero *cis* estericamente desimpedido e contendo uma maior carga negativa do que o oxigênio sulfinílico da conformação *gauche* que é estericamente impedido decorrente do contato $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ e que também apresenta uma densidade de carga menor (-0,799 e).

Conseqüentemente, em solução ocorrerá um aumento da população da conformação *cis* em relação ao conformero *gauche* de acordo com o que foi observado no IV.

e) α -etilsulfinil-orto-metóxiacetofenona:

Figura 22

(*)O ângulo diédrico ϕ refere-se : $\text{C}_{(\text{OMe})}-\text{O}-\text{C}(2')-\text{C}(1')$.

Os dois conformeros mais estáveis obtidos a partir do cálculo *ab-initio* foram o *gauche*₄(*s-trans*) e o *cis*₂(*s-trans*). As populações relativas estão em boa concordância com as obtidas a partir dos espectros de IV,

sendo o componente de mais baixa frequência correspondente ao conformero *cis* e o de maior frequência ao conformero *gauche*.

A conformação mais estável, *cis*, é a que apresenta a maior carga negativa para o oxigênio carbonílico dentre os compostos da série estudada, $q_{O_{(CO)}} = -0,554$ e, originando uma forte interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ e um maior encurtamento da distância entre estes dois átomos em relação à soma dos raios de van der Waals, cujo valor é o maior da série estudada (0,41 Å).

Analogamente ao caso do orto-flúor derivado, o átomo de oxigênio do grupo metoxila encontra-se em *s-trans* em relação à carbonila. A interação $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ é portanto intensificada devido a uma maior polarização da carbonila causada pela proximidade do oxigênio metoxílico, carregado negativamente ($q_{O_{Ome}} = -0,683$ e), com o carbono carbonílico positivamente carregado ($q_{C_{CO}} = 0,583$ e) (Efeito de Campo Cooperativo), como indicado na **Estrutura 59**.

A distância interatômica entre o carbono carbonílico e o oxigênio metoxílico é igual a 2,89 Å, o que representa um significativo encurtamento de 0,33 Å em relação à soma dos raios de van der Waals.

Adicionalmente, a conformação *cis* apresenta uma ligação de hidrogênio entre o oxigênio carbonílico e um hidrogênio metilênico do

grupo etilsulfínil, $O_{(CO)}...H_{(SCH_2CH_3)}$, cuja distância obtida a partir dos cálculos é igual a 2,48 Å, o que representa um encurtamento igual a 0,24 Å em relação à soma dos raios de van der Waals, que é igual a 2,72 Å. Uma outra ligação de hidrogênio encontrada nesta conformação é aquela formada entre o oxigênio metoxílico e os dois hidrogênios α -metilênicos, cuja distância é aproximadamente igual a 2,5 Å.

Já na conformação *gauche*₄(*s-s-trans*), **Estrutura 60**, diferentemente dos confôrmeros *gauche* da série estudada, a distância interatômica $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ é maior do que a soma dos raios de van der Waals, o que exclui a possibilidade de uma interação entre estes dois átomos. Entretanto, existe uma forte interação entre o oxigênio metoxílico e o enxofre, cuja distância $O_{(Me)}...S$ calculada é igual a 3,021 Å, o que representa um encurtamento de 0,29 Å em relação à soma dos raios de van der Waals. Deve-se salientar que a interação $O^{\delta-}_{(OMe)}...C^{\delta+}_{CO}$ ocorre praticamente na mesma extensão tanto no confôrmero *gauche*₄ quanto no confôrmero *cis*₂. De fato a distância interatômica entre $O_{(OMe)}...C_{CO}$ para as conformações *gauche*₄ e *cis*₂ é de ca. de 2,89 Å, representando um encurtamento de 0,36 Å em relação à soma dos raios de van der Waals. Existe na conformação *gauche*₄ também uma forte interação entre o átomo de oxigênio do grupo metoxila e um dos hidrogênios α -metilênicos, cuja distância interatômica $O_{(OMe)}...H_{(CH_2)}$ é igual a 2,30 Å, o que representa um encurtamento de 0,42 Å em relação à soma dos raios de van der Waals.

Assim sendo, a conformação *cis* é estabilizada pela somatória de uma interação forte e três interações relativamente mais fracas. No caso da conformação *gauche*, a mesma é estabilizada principalmente por duas interações relativamente mais fracas. Assim, o conjunto de interações presentes na conformação *cis* diminuem a constante de força da carbonila em maior extensão do que as interações da conformação *gauche*, fazendo com que a frequência de ν_{CO} da conformação *cis* seja menor do que a da conformação *gauche*.

f) α -etilsulfinil-orto-nitroacetofenona:

Figura 23

(*)O ângulo diédrico ϕ refere-se : $\text{O}_{(\text{NO}_2)}\text{-N-C}(2')\text{-C}(1')$.

Visto que o grupo carbonila encontra-se praticamente perpendicular em relação ao anel aromático, neste caso não foi necessário considerar a existência das conformações *s-cis* e *s-trans*.

No caso do o-nitro derivado, o fato do grupo orto-nitro-fenacila ser perpendicular à carbonila origina um forte efeito indutivo -I que deve diminuir significativamente a carga negativa do oxigênio carbonílico dificultando portanto a interação eletrônica $\text{O}_{(\text{CO})}\dots\text{S}_{(\text{SO})}$ no confôrmero *cis*

desta molécula em relação à conformação *cis* dos casos das outras α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas.

De fato, a carga negativa do oxigênio carbonílico do o-nitro derivado (conformação *cis*, -0,493 e) é a menor observada de todos os conformêmeros *cis* da série estudada cujos valores se encontram no intervalo -0,52 e a -0,55 e.

Por outro lado, a carga positiva do carbono carbonílico da conformação *gauche* no o-nitro derivado (+0,570 e) é a maior do que todos derivados (0,526 e a 0,542 e) com exceção do flúor derivado (0,583 e).

Esta maior carga positiva do carbono carbonílico facilita a interação $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ na conformação *gauche* dos derivados mencionados. Este comportamento é corroborado pelo maior encurtamento da distância $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ (0,27 Å) em relação aos outros derivados da série estudada com a exceção do derivado orto-fluorado onde este encurtamento é de 0,29 Å.

Adicionalmente, o contato $O_{(NO_2)}...C_{(CO)}$ é também mais curto na conformação *gauche* (2,571 Å) do que na conformação *cis* (2,593 Å) em relação à soma dos raios de van der Waals dos átomos correspondentes.

Deve-se salientar que a ligação de hidrogênio $O_{(CO)}...H_{(CH_2S)}$ é mais curta (2,414 Å) na conformação *gauche* do que na conformação *cis* (2,630 Å) em relação à soma dos raios de van der Waals dos átomos correspondentes.

Portanto, no caso do orto-nitro derivado (**18**) a conformação *cis*₂ é muito pouco estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{CO}...S^{\delta+}_{SO}$ enquanto que a conformação *gauche*₃ é bastante estabilizada pela somatória das interações: $O^{\delta-}_{CO}...S^{\delta+}_{SO}$, $O^{\delta-}_{(NO_2)}...C^{\delta+}_{CO}$ e $O^{\delta-}_{CO}...H^{\delta+}_{(CH_2S)}$.

A estrutura no estado sólido da α -etilsulfinil-orto-nitroacetofenona obtida através de difração de Raio-X (**Figura 24**) apresenta uma conformação *cis*₁ próxima da conformação mais polar *cis*₂ ($\mu = 6,74D$) presente no estado gasoso (cálculo *ab-initio* HF/6-31G**), onde o ângulo α

Figura 24: Estrutura obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfinil-orto-nitroacetofenona

é ca. de -7° . No entanto, os valores dos ângulos β e γ da conformação cis_1 no estado sólido ($\beta = 170^\circ$; $\gamma = -81^\circ$) estão invertidos em relação àqueles do estado gasoso ($\beta = -71^\circ$; $\gamma = 179^\circ$).

É digno de nota que a distância interatômica $O_{CO} \cdots S_{SO}$ no monocristal (2,87 Å) é discretamente menor do que aquela constatada no estado gasoso (2,99 Å) (soma dos raios de van der Waals é de 3,32 Å). Da mesma maneira, a distância interatômica entre $O_{NO_2} \cdots C_{CO}$ é discretamente mais curta no estado sólido (2,55 Å) do que no estado gasoso (2,59 Å) (soma dos raios de van der Waals é de 3,22 Å). Adicionalmente, a conformação cis_2 é estabilizada tanto no estado sólido quanto no estado gasoso por uma significativa ligação de hidrogênio intramolecular entre um dos hidrogênios alfa-metilênicos e o oxigênio do grupo NO_2 ($H_{C8} \cdots O_{1N} = 2,5$ Å) (soma dos raios de van der Waals é de 2,72 Å).

Merece destaque o fato de que a conformação cis_1 no estado sólido apresenta um menor ângulo entre os dipolos SO e CO em relação a conformação cis_2 no estado gasoso. Assim sendo, a conformação cis_1

origina uma forte repulsão eletrostática entre os oxigênios sulfinílico e carbonílico, desestabilizando a conformação *cis*₁ em relação à conformação *cis*₂. No entanto, a conformação *cis*₁ no estado sólido é estabilizada quer seja pelas interações intramoleculares mais intensas do que aquelas na conformações *cis*₂ no estado gasoso como também pelo ganho de energia decorrente tanto do acoplamento dos momentos dipolares decorrente do empacotamento cristalino como também de 6 ligações de hidrogênio intermoleculares. Vide **Esquema 1**.

Ângulos diédricos	Distâncias interatômicas intramoleculares
$C_{(2)}-C_{(1)}-C_{(7)}-O_{(2)} = -77,4^{\circ}(9)$	$O_{(1N)}..C_{(7)} = 2,544(8) \quad \Sigma vdW=3,22$
$C_{(7)}-C_{(1)}-C_{(6)}-N = 3^{\circ}(1)$	$O_{(1)}..C_{(7)} = 3,338(8) \quad \Sigma vdW=3,22$
$C_{(1)}-C_{(6)}-N-O_{(1N)} = 4,0^{\circ}(9)$	$O_{(2)}..S = 2,873(5) \quad \Sigma vdW=3,32$
$C_{(1)}-C_{(6)}-N-O_{(2N)} = -175,4^{\circ}(6)$	$H_{(aC8)}..O_{(1N)} = 2,49 \quad \Sigma vdW=2,72$
$\alpha = O_{(2)}-C_{(7)}-C_{(8)}-S = -9,2^{\circ}(9)$	$H_{(bC8)}..O_{(1N)} = 3,49 \quad \Sigma vdW=2,72$
$\beta = C_{(7)}-C_{(8)}-S-C_{(9)} = 169,2^{\circ}(5)$	Distâncias interatômicas intermoleculares
$\gamma = C_{(7)}-C_{(8)}-S-O_{(1)} = -80,6^{\circ}(5)$	$H_{(aC8)}..O_{(1N)} = 2,74(135^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(bC9)}..O_{(1)} = 2,72(129^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(C2)}..O_{(2)} = 2,48(144^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(bC8)}..O_{(2)} = 2,57(117^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(bC8)}..O_{(2N)} = 2,62(149^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(aC9)}..O_{(1N)} = 2,61(155^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(bC8)}..O_{(1N)} = 2,76(160^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$
	$H_{(C4)}..O_{(1)} = 2,43(159^{\circ}) \quad \Sigma vdW=2,72$

Esquema 1: Ângulos diédricos e distâncias interatômicas obtidas a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfinil-orto-nitroacetofenona

2.8 Conformações estáveis no estado sólido e em solução de algumas α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas.

Conforme explicitado no item 2.9 (vide página 104), não foi possível obter a série completa das α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas puras, mas sim, somente os derivados contendo flúor(19) e nitro(20). Os dados estruturais obtidos a partir da difração de Raio-X dos referidos compostos (**Figuras 25 e 26**) estão apresentados nos **Esquemas 2 e 3**, respectivamente. Na **Tabela 17** são apresentadas as frequências e intensidades das bandas da carbonila no IV das ceto-sulfonas (19) e (20) em solventes de polaridade crescente e no 1º harmônico. O **Esquema 2** mostra que a α -etilsulfonil-orto-fluoracetofenona apresenta-se no estado sólido na conformação *gauche* ($\alpha = -92^\circ$) e o flúor apresenta-se na geometria *s-trans* em relação à carbonila ($\theta = -172^\circ$). Adicionalmente esta conformação é estabilizada por intermédio por uma forte ligação de hidrogênio entre o hidrogênio α -metilênico e o átomo de flúor em orto [$H_{(C8)}..F = 2,18\text{\AA}$; soma dos raios de van der Waals(Σvdw) = $2,67\text{\AA}$]. Diferentemente da maioria das β -ceto-sulfonas estudadas anteriormente²⁶, no estado sólido do derivado fluorado os dois oxigênios do grupo sulfonila encontram-se próximos do carbono carbonílico ($\gamma = 62^\circ$ e $\gamma' = -67^\circ$). Assim sendo, as distâncias interatômicas $O_{(1S)}..C_{(7)} = 3,08\text{\AA}$ e $O_{(2S)}..C_{(7)} = 3,15\text{\AA}$ são significativamente menores do que a soma dos raios de van der Waals ($\Sigma vdw = 3,32\text{\AA}$) conduzindo a uma estabilização adicional do referido composto no estado sólido. Como pode ser notado no **Esquema 2** três ligações de hidrogênio intermoleculares contribuem para a estabilização da rede cristalina.

Tabela 17. Frequências e intensidades^a das bandas de estiramento da carbonila no espectro de IV de algumas α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas

Comp. Y	tetracloreto de carbono			tetracloreto 1º harmônico			clorofórmio			acetonitrila		
	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g ^b	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g	ν/cm^{-1}	α	α_c/α_g
(19) o-F- ϕ -	1691.1	0.207	1.17	3363.3	0.037	1.06	1689.4	0.281	1.81	1692.3	0.270	2.65
	1677.8	0.177		3335.8	0.035		1677.3	0.155		1681.8	0.102	
(20) o-NO ₂ - ϕ -	1715.1	0.0459	0.38	3410.5	0.0083	0.34	1715.4	0.0927	0.46	1723.8	0.0561	0.32
	1709.5	0.122		3399.6	0.0247		1707.7	0.203		1709.8	0.177	
										1695.9	0.0395	

^aExpresso em termos absorbância. ^bRelação entre intensidades do conformero cis e gauche.

selecionadas para os conformeros *gauche* da α -etilsulfonilacetona MeC(O)CH₂SO₂Me (21), obtidos por intermédio de cálculos *ab-initio* HF/6-31G**.

ângulos diédricos ^{d/o}										
Conf. ^a	E/kJmol ^{-1b}	P(%) ^c	μ/D	α	β	γ	γ'	O ₆ ..C ₂ /Å ^e	O ₇ ..C ₂ /Å ^f	O ₁ ..S ₄ /Å ^g
<i>gauche</i> ₁	0,0	99,33	3,03	78,8	-70,3	44,9	174,5	2,973	3,934	3,298
<i>gauche</i> ₂	12,40	0,67	4,21	138,3	-166,0	-51,4	79,48	3,104	3,377	3,784

^aAtribuição da conformação de acordo com a **Estrutura de referência 61**; ^bEnergia relativa; ^cFração molar de cada conformero em percentagem;^d 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); γ' = C(2)-C(3)-S(4)-O(7).

61

Tabela 19 - Cargas (e) de átomos selecionados da α -etilsulfonilacetona $\text{MeC(O)CH}_2\text{SO}_2\text{Me}$ (21), obtidas por intermédio de cálculos *ab-initio* HF/6-31G**.

Conf.	qC _{co}	qO _{co}	qO _{7(SO2)}	qO _{6(SO2)}	qS
<i>gauche</i> ₁	0,513	-0,514	-0,672	-0,690	1,457
<i>gauche</i> ₂	0,529	-0,497	-0,687	-0,678	1,474

62

63

Figura 25: Estrutura obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonil-orto-nitroacetofenona

Ângulos diédricos

$$\theta = \text{O}_{(1\text{C})}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(2)} = 127,5^\circ(3)$$

$$\text{O}_{(1\text{C})}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(6)} = -53,3^\circ(3)$$

$$\text{O}_{(1\text{N})}-\text{N}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(1)} = -19,5^\circ(3)$$

$$\text{O}_{(2\text{N})}-\text{N}-\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(1)} = 161,1^\circ(2)$$

$$\alpha = \text{O}_{(1\text{C})}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S} = 66,1^\circ(3)$$

$$\beta = \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{O}_{(2\text{S})} = -76,3^\circ(2)$$

$$\gamma = \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{O}_{(1\text{S})} = 52,5^\circ(2)$$

$$\gamma' = \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{C}_{(9)} = 168,06^\circ(18)$$

$$\text{O}_{(2\text{S})}-\text{S}-\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(10)} = -50,0^\circ(2)$$

$$\text{O}_{(1\text{S})}-\text{S}-\text{C}_{(9)}-\text{C}_{(10)} = -179,2^\circ(2)$$

Distâncias interatômicas intramoleculares

$$\text{O}_{(1\text{S})} \cdots \text{C}_{(7)} = 2,981(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 3,22$$

$$\text{O}_{(2\text{S})} \cdots \text{C}_{(7)} = 3,246(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 3,22$$

$$\text{O}_{(1\text{C})} \cdots \text{S} = 3,139(2) \quad \Sigma \text{vdW} = 3,32$$

$$\text{O}_{(1\text{N})} \cdots \text{C}_{(8)} = 2,623(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 3,22$$

$$\text{O}_{(1\text{N})} \cdots \text{C}_{(7)} = 2,783(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 3,22$$

$$\text{O}_{(1\text{N})} \cdots \text{H}_{(\text{aC}8)} = 2,61 \quad \Sigma \text{vdW} = 2,72$$

$$\text{O}_{(1\text{N})} \cdots \text{H}_{(\text{bC}8)} = 2,68 \quad \Sigma \text{vdW} = 2,72$$

Distâncias interatômicas intermoleculares

$$\text{O}_{(2\text{N})} \cdots \text{H}_{(\text{aC}8)} = 2,65(151^\circ)(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 2,72$$

$$\text{O}_{(1\text{C})} \cdots \text{H}_{(\text{bC}8)} = 2,56(131^\circ)(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 2,72$$

$$\text{O}_{(2\text{S})} \cdots \text{H}_{(\text{bC}8)} = 2,47(151^\circ)(3) \quad \Sigma \text{vdW} = 2,72$$

Esquema 2: Ângulos diédricos e distâncias interatômicas obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonil-orto-nitroacetofenona.

Figura 26: Estrutura obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonyl-orto-fluoracetofenona

Ângulos diédricos

$$\begin{aligned}\theta &= \text{F}-\text{C}_{(6)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(7)} = 0,4^\circ \\ \theta &= \text{C}_{(2)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{O}_{(1)} = 7,5^\circ \\ \theta &= \text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(6)} = -171,7^\circ \\ \alpha &= \text{O}_{(1)}-\text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S} = -92,1^\circ \\ \beta &= \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{C}_{(9)} = 176,4^\circ \\ \gamma &= \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{O}_{(1\text{S})} = 62,2^\circ \\ \gamma' &= \text{C}_{(7)}-\text{C}_{(8)}-\text{S}-\text{O}_{(2\text{S})} = -66,9^\circ\end{aligned}$$

Distâncias interatômicas intramoleculares

$$\begin{aligned}\text{C}_{(7)}\cdots\text{F} &= 2,973(4) \quad \Sigma\text{vdW}=3,17 \\ \text{O}_{(1\text{S})}\cdots\text{C}_{(7)} &= 3,075 \quad \Sigma\text{vdW}=3,22 \\ \text{O}_{(2\text{S})}\cdots\text{C}_{(7)} &= 3,148 \quad \Sigma\text{vdW}=3,22 \\ \text{O}_{(1)}\cdots\text{S} &= 3,353 \quad \Sigma\text{vdW}=3,32 \\ \text{H}_{(\text{C}8)}\cdots\text{F} &= 2,18(124^\circ)\Sigma\text{vdW}=2,67\end{aligned}$$

Distâncias interatômicas intermoleculares ($\Sigma\text{vdW}=2,72$)

$$\begin{aligned}\text{H}_{(9\text{B})}\cdots\text{O}_{(1\text{S})} &= 2,73 \quad (125^\circ) & \text{H}_{(10\text{A})}\cdots\text{O}_{(1\text{S})} &= 2,78 \quad (136^\circ) \\ \text{H}_{(8\text{B})}\cdots\text{O}_{(1\text{S})} &= 2,55 \quad (153^\circ) & \text{H}_{(3)}\cdots\text{O}_{(2\text{S})} &= 2,70 \quad (132^\circ) \\ \text{H}_{(10\text{B})}\cdots\text{O}_{(1\text{S})} &= 2,57 \quad (134,1^\circ) & \text{H}_{(9\text{A})}\cdots\text{O}_{(2\text{S})} &= 2,47 \quad (146,7^\circ)\end{aligned}$$

Esquema 3: Ângulos diédricos e distâncias interatômicas obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonyl-orto-fluoracetofenona

Os dados da **Tabela 17** da banda de estiramento da carbonila do derivado orto-fluorado indicam em todos os solventes que a mesma é composta de um dubleto cuja intensidade relativa do componente de alta frequência em relação ao de baixa frequência aumenta progressivamente com o aumento da polaridade do solvente. Adicionalmente, constata-se também na região do 1º harmônico em tetracloreto de carbono a existência de um dubleto cujos componentes apresentam frequências de cerca de duas vezes àquelas da transição fundamental e de aproximadamente intensidade relativa próxima da observada na transição fundamental. Este comportamento sugere fortemente a existência de dois confôrmers em solução, correspondendo o componente de frequência mais alta ao confômero de maior polaridade e o de menor frequência ao confômero de menor polaridade .

Apesar de não ter sido efetuado o cálculo *ab-initio* para as α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas (19) e (20), efetuou-se recentemente o cálculo na base HF/6-31G** da α -metilsulfonilacetona (21) utilizado como composto de referência para os compostos estudados. Estes dados estão apresentados na **Tabela 18**, e indicam que a conformação *gauche*₁ (**Estrutura 62**) constatada nas β -ceto-sulfonas previamente estudadas²⁶ é a mais estável no estado gasoso, onde a mesma contém um átomo de oxigênio do grupo sulfonila negativamente carregado [$qO_{(6)} = -0,690e$] bastante próximo do carbono carbonílico positivamente carregado [$qC_{(CO)} = 0,513e$] [$O_{(6)}..C_{(2)} = 2,97\text{\AA}$; soma dos raios de van der Waals (Σvdw) = 3,22 $\text{\AA}$]. Adicionalmente, a distância interatômica entre o oxigênio do grupo carbonílico negativamente carregado [$qO_{(CO)} = -0,514 e$] e o enxofre do grupo sulfonila positivamente carregado [$qS_{(SO_2)} = 1,457 e$] $O1..S4$ (3,29 $\text{\AA}$) é ligeiramente menor do que a soma dos raios de van der Waals (Σvdw) = 3,32 $\text{\AA}$, originando portanto uma interação atrativa que contribui para a estabilidade da conformação *gauche*₁.

O segundo confômero obtido no cálculo é o *gauche*₂ que é ca. de 1,2 D mais polar do que o confômero *gauche*₁, e bem menos estável do que o *gauche*₁, sendo sua população de apenas 0,7%. É digno de nota que no confômero *gauche*₂, como pode-se observar na **Estrutura 63**, enquanto um dos oxigênios do grupo sulfonila apresenta um contato curto em relação ao carbono carbonílico, i.e. a distância O₍₆₎..C₍₂₎ é cerca de 3,10 Å e o segundo oxigênio sulfonílico apresenta um contato significativamente curto com o carbono carbonílico i.e. a distância O₇..C₂ é ca. de 3,43 Å. Adicionalmente o oxigênio sulfonílico O₇ fica relativamente próximo do oxigênio carbonílico e origina por conseguinte um Efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos S=O e C=O e, portanto, desestabilizando a conformação *gauche*₂. Este efeito aumenta automaticamente a frequência da carbonila do confômero *gauche*₂ em relação ao confômero mais estável *gauche*₁. Deve-se salientar que a conformação menos estável *gauche*₂ no estado gasoso corresponde a única conformação estável presente no estado sólido (vide **Figura 25** e **Esquema 2**).

É digno de nota que já no solvente apolar aprótico mas polarizável CCl₄, ocorre uma estabilização do confômero menos estável porém mais polar *gauche*₁ decorrente da interação dipolo-dipolo induzido. Este efeito torna-se cada vez mais pronunciado em solventes mais polares, originando um aumento da proporção do componente de maior frequência no IV (confômero *gauche*₁) em relação ao componente de menor frequência (confômero *gauche*₂).

Os dados de difração de Raio-X do nitro derivado (20) (**Esquema 3**) indicam que este composto apresenta-se no estado sólido na conformação *gauche*₁ ($\alpha = 66^\circ$) e o grupo nitrofenila apresenta-se quase perpendicular à carbonila ($\theta = 127^\circ$). Assim sendo, esta conformação é estabilizada pelo sinergismo das seguintes interações: entre o oxigênio do nitro grupo e o

carbono carbonílico [O_{1N}..C₇ (distância interatômica = 2,72 Å; ΣvdW = 3,22 Å)] e entre o oxigênio carbonílico e o enxôfre do grupo sulfonila [O_{1C}..S (distância interatômica = 3,14 Å; ΣvdW = 3,32 Å)]. Adicionalmente, a conformação *gauche*₁ é estabilizada pela interação entre o oxigênio do grupo sulfonila e o carbono carbonílico [O_{1S}..C₇ (distância interatômica = 2,98 Å; ΣvdW = 3,22 Å)], bem como por duas ligações de hidrogênio entre um oxigênio do nitro grupo e os hidrogênios α-metilênico [O_{1N}..H_a(C₈) (distância interatômica = 2,61 Å; ΣvdW = 2,72 Å)] e [O_{1N}..H_b(C₈) (distância interatômica = 2,68 Å; ΣvdW = 2,72 Å)].

Os dados da **Tabela 18** no IV indicam a existência de um dubleto cuja intensidade relativa do componente de alta frequência (menos intenso) em relação ao de baixa frequência (mais intenso) praticamente não varia com o aumento da polaridade do solvente. A existência na região do 1º harmônico de um dubleto cujas frequências de seus componentes são praticamente iguais àquelas do estado fundamental e de aproximadamente mesma intensidade relativa indicam a existência de dois confôrmeros estáveis em solução. O componente de mais baixa frequência pode ser atribuído ao confôrmero mais estável *gauche*₂ (presente também no estado sólido) enquanto que o componente de mais alta frequência deve de corresponder ao confôrmero menos estável *gauche*₁ presente no composto de referência (21) (vide **Esquema 3**).

2.9 Estudo das oxidações de algumas α -etiltio-acetofenonas-orto-substituídas.

No projeto original deste trabalho, um dos objetivos era obter a série das α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas a fim de medir as bandas de ν_{CO} no infravermelho e estudar a isomeria conformacional e as interações eletrônicas existentes nestes compostos, estudos estes apoiados por métodos computacionais, a exemplo do que foi realizado nas outras séries de compostos deste trabalho.

Entretanto, de forma inesperada, não foi possível preparar toda a série das α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas. Foram purificados e estudados apenas a α -etilsulfonil-orto-fluoracetofenona e a α -etilsulfonil-orto-nitroacetofenona. Pelo método E descrito na Parte Experimental desta tese, as α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas são obtidas a partir da oxidação das α -etiltio-acetofenonas-orto-substituídas, usando-se peróxido de hidrogênio em ácido acético. Porém, com exceção da α -etiltio-orto-nitroacetofenona, a oxidação de todos os ceto-sulfetos usados resulta além do produto esperado, um segundo composto. Esta conclusão foi obtida através da análise dos espectros registrados na região de absorção da carbonila. Na **Figura 27** estão sobrepostos os espectros registrados a partir dos produtos brutos das oxidações dos referidos compostos.

Figura 27 - Bandas de estiramento da carbonila no IV, em CHCl_3 , das α -etilsufonilacetofenonas-orto-substituídas $\text{Y-PhC(O)CH}_2\text{SO}_2\text{Et}$ (b) e dos α -etilsufonilacetatos de fenila-orto-substituídos $\text{Y-PhOC(O)CH}_2\text{SO}_2\text{Et}$ (a) obtidos a partir da reação de α -etiltioacetofenonas-orto-substituídas com ácido peracético.

Analisando-se os espectros da **Figura 27**, esperar-se-ia que houvesse somente as bandas na região de 1700 cm^{-1} , características das ceto-sulfonas. O surgimento das bandas de ν_{CO} de maior frequência, ao redor de 1750 cm^{-1} só pode ser explicado pela formação de um outro produto além da oxidação esperada, dos ceto-sulfetos para ceto-sulfonas. A região de absorção da carbonila ao redor de 1750 cm^{-1} , a baixa solubilidade em compostos de baixa polaridade, e pontos de fusão maiores do que seriam esperados para uma ceto-sulfona, sugeriram a formação de ésteres fenílicos. Tal hipótese foi confirmada por RMN de ^1H , análise elementar e por difração de Raio-X, para os α -etilsufonilacetatos de fenila orto-flúor (**21**) e orto-metóxi(**22**) substituídos (vide Parte Experimental). As **Figuras 28** e **29** mostram as estruturas dos ésteres fenílicos orto-flúor²⁷ e orto-metóxi²⁸ substituídos no estado sólido obtidos a partir de difração de Raio-X.

Figura 28: Estrutura obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonil-acetato de orto-metóxi-fenila.

Figura 29: Estrutura obtida a partir da análise de difração de Raio-X da α -etilsulfonyl-acetato de orto-flúor-fenila.

A formação de ésteres fenílicos pode ser explicada através de um rearranjo oxidativo que compete com a oxidação do ceto-sulfeto para cetosulfona. Este rearranjo é conhecido como Rearranjo Oxidativo de Bayer-Villiger (**Esquema 4**).

Cumpra lembrar que após o rearranjo oxidativo, o grupo etiltio presente na molécula é oxidado para um grupo etilsulfonyl.

Esquema 4

A reação de Bayer-Villiger é bem conhecida e descrita em livros texto^{29,30}. Entretanto, ao analisar novamente a **Figura 27**, observamos que o rearranjo oxidativo não ocorre de forma homogênea para todos os substituintes. No caso do orto-Nitro derivado (Y = NO₂), não ocorre a formação do éster, conforme se observa na região de 1750 cm⁻¹. No entanto, no caso dos outros substituintes observa-se a formação em proporção variável de éster-sulfona/ceto-sulfona, sendo que esta razão torna-se máxima para substituintes com Y = F e OMe.

Para explicar estas observações, realizou-se uma série de experiências, usando-se uma mesma quantidade de ceto-sulfeto em condições reacionais iguais para todos os substituintes, seguindo o Método E (Parte Experimental). Os resultados encontram-se sumarizados na **Tabela 20**.

Tabela 20 - Proporções variáveis^a de éster-sulfona (Y-PhOC(O)CH₂SO₂Et) e ceto-sulfona (Y-PhC(O)CH₂SO₂Et), obtidas a partir da reação de alfa-etiltioacetofenonas-orto-substituídas (Y-PhC(O)CH₂SEt) com ácido peracético; e os valores de da constante σ_R dos substituintes

Y	Éster-sulfona/ceto-sulfona	σ_R ^b
NO ₂	0	+0,15
F	0,5	-0,31
Cl	0,25	-0,18
Br	0,20	-0,16
Me	0,15	-0,13
OMe	0,60	-0,42

^aProporção variável de éster-sulfona/ceto-sulfona obtida a partir da relação entre as absorvâncias das bandas de carbonila no IV em CHCl₃; ^bDados da referência n° 29.

Na **Tabela 20**, a população relativa éster-sulfona/ceto-sulfona foi estimada a partir dos valores de absorvâncias das bandas de ν_{CO} . Cumpre lembrar que esta estimativa é aproximada, visto que os coeficientes de absorção dos ésteres em estudo podem ser diferentes dos correspondentes coeficientes de absorção das ceto-sulfonas.

Na **Tabela 20** também são apresentados os valores das constantes σ_R dos respectivos substituintes. Realizando uma regressão linear entre a relação de população éster/cetosulfona e os valores de σ_R , obteve-se uma boa correlação ($r = 0,949$ e $sd = 0,08$; $n = 6$), mostrada na **Figura 30**.

Figura 30 - Gráfico da relação éster-sulfona/ceto-sulfona em função da constante σ_R dos substituintes.

Uma conclusão importante obtida a partir da análise desta correlação é que grupos doadores de elétrons através de efeito mesomérico facilitam a formação do produto rearranjado, enquanto que grupos atraentes de elétrons dificultam a formação do mesmo. Assim, quanto maior for o poder de doação eletrônica do substituinte em orto, maior será a proporção de éster fenílico formado.

A partir destes fatos, pode-se concluir ainda que o estado de transição do rearranjo oxidativo possui uma carga positiva. Assim sendo, grupos doadores de elétrons ajudam a estabilizar este estado de transição com carga positiva incipiente, enquanto que grupos atraentes de elétrons desestabilizam o referido estado.

Em uma outra série de experiências, os ceto-sulfetos foram colocados para reagir durante um tempo maior, a fim de se verificar se ocorreria um

aumento na proporção de éster. Não foi verificado nenhuma mudança significativa. Adicionalmente, a reação de uma ceto-sulfona com ácido peracético não conduziu à formação do éster-sulfona rearranjado. Assim, o intermediário do rearranjo poderia ser ou ceto-sulfeto de partida ou o ceto-sulfóxido (formado intermediariamente).

Para determinar qual é o intermediário do rearranjo, realizou-se a experiência descrita a seguir. Em condições reacionais iguais, partiu-se da α -etiltio-orto-fluoracetofenona em uma reação de oxidação pelo método E. (Esquema 5)

Esquema 5

Uma outra reação de oxidação, foi efetuada nas mesmas condições descritas anteriormente, mas partindo-se da da α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona (Esquema 6)

Esquema 6

Sobrepondo os espectros de infravermelho dos produtos obtidos nas duas reações, observamos que obteve-se uma mesma proporção de éster-sulfona/ceto-sulfona nas duas reações(Figura 31).

Figura 31 - proporções de éster-sulfona/cetosulfona obtidas a partir da reação de α -etiltio-orto-fluoracetofenona[curva (a) - - -] e partir de α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona[curva (b) —] com ácido peracético, estimadas a partir da relação das absorvâncias de ν_{CO} do éster-sulfona em relação à ceto-sulfona.

É sabido que a reação de ceto-sulfeto com excesso de ácido peracético forma inicialmente o ceto-sulfóxido e em seguida a ceto-sulfona. Assim sendo, faz-se mister esclarecer se o rearranjo oxidativo de Bayer-Villiger para obtenção do éster-sulfona forma-se a partir: a) do ceto-sulfeto; b) do ceto-sulfóxido e c) da ceto-sulfona.

Caso a)

Se for obtido exclusivamente a partir do ceto-sulfeto (**Esquema 7**) obter-se-ia inicialmente o alfa-etiltioacetato de fenila orto-substituído que seria

subseqüentemente oxidado ao éster-sulfóxido e finalmente ao éster-sulfona correspondente. Paralelamente o ceto-sulfeto é oxidado a ceto-sulfóxido e este por sua vez a ceto-sulfona.

Caso b)

Se for obtido a partir da ceto-sulfona, após o rearranjo oxidativo obter-se-ia exclusivamente o ceto-éster correspondente. No entanto conforme já indicado anteriormente esta hipótese fica descartada através do experimento efetuado que demonstrou a não ocorrência de nenhum produto rearranjado quando efetuou-se a reação da α -etilsulfonilacetofenona-orto-substituída com ácido peracético.

Caso c)

Conforme acima descrito constatou-se que a proporção de éster-sulfona/ceto-sulfona obtida a partir da reação de ceto-sulfóxido com ácido peracético é a mesma daquela obtida pela oxidação do ceto-sulfeto com o referido ácido nas mesmas condições experimentais.

Assim sendo, pode-se concluir que o ceto-sulfóxido forma-se rapidamente a partir da reação de ceto-sulfeto com o perácido e que por sua vez o beta-ceto-sulfóxido formado deve reagir aproximadamente com a mesma velocidade de reação tanto com o perácido para formar a ceto-sulfona correspondente como para formar o éster-sulfona (produto do rearranjo oxidativo).

O **Esquema 8** ilustra o mecanismo da reação do ceto-sulfóxido com ácido peracético. O rearranjo no ceto-sulfóxido parece ser facilitado pela ligação de hidrogênio intramolecular, que forma-se entre o oxigênio do grupo sulfinila ($S=O$) e o hidrogênio ligado ao oxigênio carbonílico ($C=O^+H$) (**Estrutura 64**), a qual facilita no estado de transição (**Estrutura 65**) a formação da ligação $C=O$ com a concomitante migração do grupo fenila e simultânea saída do ácido carboxílico.

Baseando-se nos fatos observados e nas conclusões obtidas, e também apoiado no conhecimento das reações oxidativas de Bayer-Villiger, um possível mecanismo do rearranjo da reação estudada seria o seguinte (Esquemas 7 e 8).

Esquema 7

Esquema 8

2.10 Análise computacional de deconvolução das bandas de ν_{CO} e $\nu_{\text{C-Br}}$

O programa Bandfit^{31,32} foi utilizado para determinar os componentes de cada banda de absorção de estiramento da carbonila. Através da entrada dos pontos digitalizados dos espectros e do número de possíveis componentes, o programa fornece a localização das frequências e respectivas intensidades de cada componente da banda deconvoluída. Segue-se, como exemplo, uma deconvolução efetuada pelo programa Bandfit para a banda de absorção da carbonila da α -bromo-orto-bromoacetofenona, em acetonitrila.

Band Fit Optimization Program - Vs. 6.2 (jcdl-IQUSP)

Fit for o-bromo-orto-bromoacetofenona; acn; [] = 0.0313M

Output Parameters

FSM = .176181E-01 DIS = .9159 %T FM = 2.5278 % T WFM = 1693.1 cm-1

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
43.59	.3606	1703.33	8.878	16.849	15.254 .9850
63.47	.1974	1724.31	4.677	9.485	17.023 .5874

Baseline = 98.80 % T .005 Abs

Solved for product, Cauchy or Gauss function

Do you wish to print the results (y/n) ?

o-bromo-orto-bromoacetofenona; acn; [] = 0.0313M

2.11 Cálculos de mecânica molecular:

A fim de determinar as energias e as geometrias dos confôrmeros de cada composto, usou-se o programa MM2UEC³³. O programa é semelhante ao MM2(77)³⁴ desenvolvido por Allinger^{35,36} mas com o campo de força experimental do MM2(91). Os cálculos foram realizados em um microcomputador IBM PC/AT 486DX2.

Para alguns parâmetros não existentes no campo de força do MM2(91), usou-se valores de referências bibliográficas^{37,38,39,40,41}. Alguns parâmetros experimentais adicionais foram determinados pelo Prof. Y. Hase⁴².

Para determinar a população relativa dos confôrmeros a partir dos cálculos de mecânica molecular, usou-se as equações:

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln K \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2)$$

$$\Delta S^{\circ} = R \ln w \quad (3)$$

ΔH° foi obtido como sendo a diferença das energias estéricas relativas aos confôrmeros.

ΔS° foi considerado igual a zero para todos os cálculos, já que os possíveis arranjos para cada confôrmero nos estados finais e iniciais são sempre o mesmo.

Como exemplo, considere o equilíbrio conformacional *s-trans* $\leftrightarrow$ *s-cis* na orto-bromoacetofenona. Cada um dos confôrmeros não possui nenhum plano de simetria, portanto existe um par de enantiômeros para cada um deles. Assim, *w* é igual a 2 para cada um dos confôrmeros, já que dois arranjos são possíveis. Assim,

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_1 - S^{\circ}_2 = R \ln 2 - R \ln 2 = 0$$

O valor de ΔH° foi estimado a partir da diferença das energias estéricas dadas pela mecânica molecular. Assim,

$$\Delta H^{\circ} \cong \Delta E_{\text{estérica}} = 0,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Assim, pela equação (2),

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 0,06 - 0 = 0,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Pela equação (1),

$$K = \exp(-\Delta G^{\circ} / RT)$$

$$K = \exp(-0,06/0,596) = 0,91$$

Portanto,

$$K = [s\text{-}cis] / [s\text{-}trans] = 0,91$$

Em termos de fração molar, $[s\text{-}cis] + [s\text{-}trans] = 1$, portanto:

$$[s\text{-}cis] = 0,48 \quad \text{ou} \quad 48\% \text{ de } s\text{-}cis$$

$$[s\text{-}trans] = 0,52 \quad 52\% \text{ de } s\text{-}trans$$

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTOS UTILIZADOS

3.1.1. Medidas no infravermelho

Os espectros no infravermelho das acetofenonas-orto-substituídas e das α -bromoacetofenonas-orto-substituídas foram registrados em um espectrofotômetro “Perkin-Elmer” modelo “283”, munido com rede de difração e refeitos em um espectrofotômetro “Nicolet Magna 550 FT-IR”.

As medidas dos demais compostos foram realizadas apenas no espectrofotômetro “Nicolet Magna 550 FT-IR”.

3.1.2. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H) foram registrados em um espectrômetro “Bruker” modelo “AC-80”, operando com uma fonte de radiofrequência de 80 MHz e um campo magnético de 18.700 Gauss.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de ^{13}C) foram registrados em um espectrômetro “Bruker” modelo “AC-80”, operando com uma fonte de radiofrequência de 20 MHz e um campo magnético de 18.700 Gauss.

3.1.3. Medidas no ultravioleta

Os espectros no ultravioleta foram registrados em um espectrofotômetro “Hitachi” modelo U-2000 de duplo feixe.

Usou-se também um par de celas de quartzo de 1,0 cm de espessura.

Registrou-se o espectro dos compostos em solventes de polaridade crescente (*n*-hexano, acetonitrila e metanol), usando-se concentrações entre $2,0 \cdot 10^{-3}$ M a $2,0 \cdot 10^{-5}$ M, no intervalo de comprimento de onda de 200 a 450 nm.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Segue-se, como exemplo, o espectro da α -bromo-orto-fluoracetofenona, na região de absorção de estiramento da carbonila, usando como solvente *n*-hexano.

3.1.4. Pontos de Fusão e Análises Elementares

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho “Koffler” e não foram corrigidos.

As análises elementares foram efetuadas em um Analisador Elementar “Perkin-Elmer” modelo “2400 CHN”, na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.1.5. Análises Cromatográficas

As reações químicas realizadas no laboratório foram acompanhadas por análises cromatográficas em camada delgada, utilizando-se sílica-gel “Kieselgel G-60; Merck A.G.”. Para alguns procedimentos de purificação por cromatografia de coluna, utilizou-se sílica-gel “Kieselgel 60, 0.063 – 0,200mm (70-230 mesh ASTM), Merck A.G.”, como fase estacionária.

3.2. MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

3.2.1. Medidas no Infravermelho

3.2.1.1. Espectros Qualitativos

Os espectros no IV dos compostos estudados foram registrados a partir de soluções em tetracloreto de carbono no intervalo de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se celas de cloreto de sódio de 0,5 mm de espessura. Para os experimentos realizados no espectrofotômetro IV dispersivo, foram utilizados duas celas, uma de referência contendo apenas o solvente e outra com a solução do composto em estudo. Para os

experimentos realizados no espectrofotômetro FT-IR foi utilizada apenas uma cela, registrando-se primeiramente o solvente e, em seguida, a solução contendo a amostra.

3.2.1.2. Espectros Quantitativos

Os espectros quantitativos dos compostos estudados foram obtidos em solventes de polaridade crescente, a saber: *n*-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio e acetonitrila. Neste trabalho, os intervalos de frequência de interesse no espectro de infravermelho foram:

- a) Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila ($1750 - 1600 \text{ cm}^{-1}$).
- b) Região correspondente ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila ($3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$).
- c) Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da ligação C-Br das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas ($640 - 580 \text{ cm}^{-1}$).

3.2.1.2a. Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila

As bandas correspondentes à vibração do 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 $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, nos quatro solventes citados acima,

utilizando-se uma cela de NaCl 0,519 mm de espessura. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente.

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

- Número de scans (varreduras) por amostra: 256
- Numero de background (brancos) por amostra: 256
- Resolução: 1,0 cm^{-1}
- Ganho: 4,0
- Velocidade do Espelho : 0,6329 cm.s^{-1}
- Abertura: 23,02

Segue-se abaixo, como exemplo, o espectro da α -bromo-orto-fluoracetofenona, na região de absorção de estiramento da carbonila, usando como solvente *n*-hexano.

3.2.1.2b. Região correspondente ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila

As bandas correspondentes ao 1º harmônico da carbonila dos compostos em estudo foram analisadas em solução do tetracloreto de carbono de concentração cerca de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$, no intervalo de frequência de 3500 a 3200 cm^{-1} , utilizando-se uma cela de quartzo de 1,00 cm de espessura.

As condições gerais nas quais as bandas foram registradas, são as mesmas descritas para as medidas da transição fundamental. Devido à baixa absorção de algumas bandas, alguns espectros foram registrados com um maior número de varreduras, a saber, 512.

3.2.1.2c. Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da ligação C-Br

As bandas correspondentes à vibração do estiramento da ligação C-Br na transição fundamental dos compostos em estudo foram analisadas no intervalo de frequência de 640 à 580 cm^{-1} nas mesmas condições descritas para as medidas das bandas correspondentes a vibração do estiramento da carbonila na transição fundamental.

3.3. COMPOSTOS UTILIZADOS

3.3.1. Solventes

As medidas no IV, UV e RMN dos compostos estudados foram realizadas utilizando-se dos seguintes solventes de grau espectroscópico:

n-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio, acetonitrila, metanol e clorofórmio deuterado (Aldrich, Merck, EM Science, Carlo Erba).

Nas preparações dos compostos estudados foram utilizados os seguintes solventes: ácido acético glacial (Merck), metanol (Merck), éter etílico absoluto (Synth), acetona anidra (Merck) e etanol absoluto (Synth), sendo os três últimos tratados e purificados por métodos descritos na literatura.

3.3.2. Reagentes

Todos os reagentes (acetofenonas-orto-substituídas) empregados nas preparações dos compostos foram adquiridos comercialmente e não passaram por nenhum tratamento prévio, com exceção da orto-flúoracetofenona, que foi destilada à pressão reduzida.

3.4. SÍNTESES DAS α -HETERO-ACETOFENONAS-ORTO-SUBSTITUÍDAS

3.4.1. Métodos gerais de preparação

3.4.1.1. Método geral empregado nas preparações das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas.

Método A⁴³.

Em um balão tritubulado, de fundo redondo, munido com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, contendo uma solução de acetofenona-orto-substituída em éter absoluto ou em uma mistura de éter absoluto e dioxano na

proporção 2:1 em volume, adicionou-se lentamente uma quantidade equimolar de bromo. A reação foi efetuada à temperatura ambiente. Ao término da mesma, diluiu-se com água e separou-se a fase orgânica. A seguir, a fase aquosa foi extraída algumas vezes com éter. O extrato etéreo resultante foi neutralizado com solução de bicarbonato de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, evaporou-se o solvente à pressão reduzida e a α -bromoacetofenona resultante foi purificada por destilação à pressão reduzida ou por recristalização em etanol aquoso.

3.4.1.2. Método geral empregado nas preparações das α -etil-acetofenonas-orto-substituídas.

Método B⁴⁴.

Em um balão tritubulado de fundo redondo, munido com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, preparou-se inicialmente uma solução de etóxido de sódio pela reação de sódio metálico e etanol absoluto. A seguir, resfriou-se externamente esta solução com banho de gelo e água e adicionou-se quantidade equimolar de etil mercaptana, para formar o etilmercapteto de sódio.

Em outro balão tritubulado, de fundo redondo, equipado identicamente ao anterior preparou-se uma solução de α -bromo-acetofenona-orto-substituída em etanol absoluto (em casos de pouca solubilidade, recomenda-se adicionar acetona anidra até a solubilização total do composto). A esta solução adicionou-se, lentamente, sob resfriamento externo (banho de gelo e água), quantidade equimolar de etilmercapteto de sódio.

Ao término da reação, evaporou-se à pressão reduzida e adicionou-se ao resíduo, água gelada, efetuando-se a seguir, sucessivas extrações com éter. Secou-se o extrato etéreo com sulfato de magnésio anidro e, posteriormente, evaporou-se o éter. O óleo resultante foi destilado à pressão reduzida.

3.4.1.3. Métodos gerais empregados nas preparações das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas.

Método C⁴⁵.

Em um balão contendo uma solução em ácido acético glacial de α -etiltio-acetofenona-orto-substituída, adicionou-se quantidade equimolar de peróxido de hidrogênio 30%, sob resfriamento externo. Após o término da reação, que foi estimado através de acompanhamento por cromatografia de camada delgada, adicionou-se diclorometano à mistura reacional e neutralizou-se com solução de bicarbonato de sódio. Extraíu-se três vezes com diclorometano. Saturou-se a fase aquosa com NaCl e extraíu-se novamente com diclorometano, secando-se por fim a fase orgânica com MgSO₄. Evaporou-se o solvente à pressão reduzida e o cetossulfóxido purificado através de cromatografia de coluna ou recristalização fracionada.

Método D⁴⁶.

Em um balão contendo uma solução em metanol de dióxido de selênio sob agitação, foi adicionada lentamente uma solução de peróxido de hidrogênio 30%. Durante a adição do peróxido a temperatura foi mantida em torno de 15°C. A proporção molar dos reagentes foi de 1:1:1 de cetosulfeto, dióxido de selênio e H₂O₂, respectivamente. O final da reação

foi considerado quando não se constatou mais a existência de cetosulfeto, por intermédio de cromatografia de camada delgada. Ao término da mesma adicionou-se clorofórmio à mistura reacional, diluiu-se com água e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi extraída três vezes com clorofórmio, secou-se a fase orgânica com MgSO_4 . Evaporou-se o solvente à pressão reduzida e o cetosulfóxido foi purificado através cromatografia de coluna ou recristalização fracionada.

3.4.1.4. Métodos gerais empregados nas preparações das α -etilsulfonil-acetofenonas-orto-substituídas e das α -etilsulfonil-acetatos de fenila orto-substituídas.

Método E⁴⁵.

Em um balão, contendo uma solução em ácido acético glacial de α -etiltio-acetofenona-orto-substituída, adicionou-se quantidade de quatro vezes em mol de peróxido de hidrogênio 30%. Colocou-se os reagentes sob agitação e após 24 horas de reação, adicionou-se água gelada à mistura reacional e neutralizou-se com solução saturada de bicarbonato de sódio, até a neutralização. Extraíu-se a fase orgânica três vezes com diclorometano. Saturou-se a fase aquosa com NaCl e extraíu-se novamente com diclorometano, secando-se por fim a fase orgânica com MgSO_4 . Evaporou-se o solvente à pressão reduzida e purificou-se o produto através de cromatografia de coluna ou recristalização fracionada.

Método F⁴⁶.

Em um balão contendo uma solução em metanol de dióxido de selênio sob agitação, foi adicionada lentamente uma solução de peróxido de

hidrogênio 30%. Durante a adição do peróxido a temperatura foi mantida em torno de 15°C. A proporção molar dos reagentes foi de 1:1:4 de cetosulfeto, dióxido de selênio e H₂O₂, respectivamente. O final da reação foi considerado quando não se constatou mais a existência de cetosulfeto, por intermédio de cromatografia de camada delgada. Ao término da mesma adicionou-se clorofórmio a mistura reacional, diluiu-se com água e separou-se a fase orgânica. A fase aquosa foi extraída três vezes com clorofórmio, secou-se a fase orgânica com MgSO₄. Evaporou-se o solvente à pressão reduzida e a ceto-sulfona foi purificado através de cromatografia de coluna ou recristalização fracionada.

3.4.2. Compostos sintetizados

3.4.2.1. Preparação da α -bromo-orto-fluoracetofenona

(Método A)

Colocou-se para reagir 9,69g (0,0701 mol) de orto-fluoracetofenona com 4,0 ml (0,0776 mol) de Br₂. Obtiveram-se 6,21g (0,0286 mol) do produto.

M.M.: 217,04 g/mol.

P.E.: 72-5°C a 0,045 mm Hg. (Lit. 100°/0,1mm Hg)⁴⁷

Rendimento: 41 %.

Análise Elementar:

Calculada para C₈H₆BrFO : C = 44,27% H = 2,79%

Obtida : C = 43,63% H = 2,85%

RMN ^1H (CDCl_3): 4,52 ppm (2H, d, $J=2,4$ Hz);
7,30-7,13 ppm (2H, m);
7,62-7,55 ppm (1H, m);
7,95-7,89 ppm (1H, m).

3.4.2.2. Preparação da α -bromo-orto-cloroacetofenona (Método A)

Colocou-se para reagir 10,0g (0,0647mol) de orto-cloroacetofenona com 3,8 ml (0,0738 mol) de Br_2 . Obtiveram-se 2,68g (0,0115 mol) do produto.

M.M.: 233,50 g/mol.

P.E.: 69-70°C a 0,04mm de Hg.(Lit. 88°/0,05mm Hg)⁴⁷

Rendimento: 18 %.

Análise Elementar:

Calculada para $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrClO}$: C = 41,15% H = 2,59%

Obtida : C = 41,35% H = 2,73%

RMN ^1H (CDCl_3): 4,52 ppm (2H, s);
7,48-7,30 ppm (3H, m);
7,58-7,55 ppm (1H, m).

3.4.2.3. Preparação da α -bromo-orto-bromoacetofenona (Método A)

Colocou-se para reagir 10,06g (0,0505 mol) de orto-bromoacetofenona com 2,9 ml (0,0563 mol) de Br₂. Obtiveram-se 6,61g (0,0238 mol) do produto.

M.M.: 277,94 g/mol.

P.E.: 85-6°C a 0,06 mm de Hg. (Lit. 135-6°/0,1mm Hg)⁴⁷

Rendimento: 47 %.

Análise Elementar:

Calculada para C₈H₆Br₂O : C = 34,57% H = 2,18%

Obtida : C = 34,69% H = 2,18%

RMN ¹H (CDCl₃): 4,50 ppm (2H, s);
7,47-7,30 ppm (3H, m)
7,63-7,60 ppm (1H, m).

3.4.2.4. Preparação da α -bromo-orto-metilacetofenona (Método A)

Colocou-se para reagir 5,0g (0,037 mol) de orto-metil-acetofenona com 2,0 ml (0,039 mol) de Br₂. Obtiveram-se 2,25g (0,011 mol) do produto.

M.M.: 213,08 g/mol.

P.E.: 58-61°C a 0,14mm de Hg. (Lit. 132-4°/7mm Hg)⁴⁸

Rendimento: 28 %.

Análise Elementar:

Calculada para C₉H₉BrO : C = 50,73% H = 4,26%

Obtida : C = 50,81% H = 4,32%

RMN ¹H (CDCl₃): 2,50 ppm (3H, s);
4,41 ppm (2H, s);
7,28-7,23 ppm (2H, m);
7,43-7,37 ppm (1H, m);
7,67-7,63 ppm (1H, m).

3.4.2.5. Preparação da α -bromo-orto-metoxiacetofenona (Método A)

Colocou-se para reagir 5,0g (0,033 mol) de orto-metoxi-acetofenona com 1,9 ml (0,037 mol) de Br₂. Obtiveram-se 2,80g (0,012 mol) do produto.

M.M.: 229,07 g/mol.

P.F.: 54-8°C (Recrist. etanol aquoso). (Lit. 69-70°)⁴⁷

Rendimento: 37 %.

Análise Elementar:

Calculada para $C_9H_9BrO_2$	:	C = 47,19%	H = 3,96%
Obtida	:	C = 46,76%	H = 3,87%

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,95 ppm (3H, s);
 4,62 ppm (2H, s);
 7,07-6,98 ppm (2H, m)
 7,56-7,50 ppm (1H, m);
 7,85-7,81 ppm (1H, m).

3.4.2.6. Preparação da α -bromo-orto-nitroacetofenona (Método A)

Colocou-se para reagir 5,0 g (0,030 mol) de orto-nitro-acetofenona com 1,7 ml (0,033 mol) de Br_2 . Obtiveram-se 1,45g (0,006 mol) do produto.

M.M.: 244,04 g/mol.

P.F.: 48-90°C (Recrist. etanol aquoso). (Lit. 55-7°C)⁵⁰

Rendimento: 20 %.

Análise Elementar:

Calculada para $C_8H_6BrNO_3$	:	C = 39,37%	H = 2,48%
Obtida	:	C = 39,15%	H = 2,48%

RMN 1H ($CDCl_3$): 4,32 ppm (2H, s);
 7,72-7,50 ppm (2H, m)

7,83-7,78 ppm (1H, m);

8,23-8,20 ppm (1H, m).

3.4.2.7. Preparação da α -etiltio-orto-fluoracetofenona (Método B)

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,75 g (0,0326 mol) de sódio, 15 ml de etanol absoluto e 2,96 ml (0,0396 mol) de etilmercaptana.

A seguir, adicionou-se a solução do etilmercapteto a 7,06 g (0,033 mol) de α -bromo-orto-bromoacetofenona, em 15 ml de etanol absoluto. Obtiveram-se 3,92g (0,0198 mol) do produto.

M.M.: 198,25 g/mol.

P.E.: 63-50°C a 0,08mm de Hg. (composto inédito)

Rendimento: 60%.

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}OSF$	:	C = 60,59%	H = 5,59%
----------------------------------	---	------------	-----------

Obtida	:	C = 59,39%	H = 5,42%
--------	---	------------	-----------

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,82 ppm (2H, d, J=2,1 Hz);

1,24 ppm (3H, t, J=7,4 Hz);

2,53 ppm (2H, q, J=7,4 Hz);

7,09-7,97ppm (4H, m).

3.4.2.8. Preparação da α -etiltio-orto-cloroacetofenona (Método B)

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,596 g (0,0259 mol) de sódio, 12 ml de etanol absoluto e 2,33 ml (0,0312 mol) de etilmercaptana.

A seguir, adicionou-se a solução do etilmercapteto a 6,06 g (0,0260 mol) de α -bromo-orto-cloroacetofenona, em 12 ml de etanol absoluto. Obtiveram-se 1,90g (0,0089 mol) do produto.

M.M.: 214,60 g/mol.

P.E.: 110-112°C a 0,2mm de Hg. (composto inédito)

Rendimento: 34%.

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}OSCl$: C = 55,96% H = 5,12%

Obtida : C = 55,64% H = 5,09%

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,68 ppm (2H, s);
1,41 ppm (3H, t, J=7,6 Hz);
2,66 ppm (2H, q, J=7,6 Hz);
7,39-7,68 ppm (4H, m).

3.4.2.9. Preparação da α -etiltio-orto-bromoacetofenona (Método B)

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,795 g (0,0346 mol) de sódio, 15 ml de etanol absoluto e 3,1 ml (0,0415 mol) de etilmercaptana.

A seguir , adicionou-se a solução do etilmercapteto a 8,08 g (0,0291 mol) de α -bromo-orto-bromoacetofenona, em 15 ml de etanol absoluto. Obtiveram-se 2,59 g (0,0100 mol) do produto.

M.M.: 259,17 g/mol.

P.E.: 111-3°C a 0,45mm de Hg. (composto inédito)

Rendimento: 34%

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}OSBr$	:	C = 46,32%	H = 4,25%
Obtida	:	C = 46,48%	H = 4,28%

RMN 1H ($CDCl_3$):

- 3,80 ppm (2H, s);
- 1,27 ppm (3H, t, J=7,4 Hz);
- 2,59 ppm (2H, q, J=7,4 Hz);
- 7,26-7,64 ppm (4H, m).

3.4.2.10. Preparação da α -etiltio-orto-metilacetofenona (Método B)

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,8794 g (0,0383 mol) de sódio, 30 mL de etanol absoluto e 2,9 mL (0,0460 mol) de etilmercaptana.

A seguir , adicionou-se a solução do etilmercapteto a 8,15 g (0,0383 mol) de α -bromo-orto-metilacetofenona, em 30 mL de etanol absoluto. Obtiveram-se 4,3g (0,0221 mol) do produto.

M.M.: 194,29 g/mol.

P.E.: 97-100°C a 0,25mm de Hg. (composto inédito)

Rendimento: 58%.

Análise Elementar:

Calculada para $C_{11}H_{14}OS$: C = 68,00% H = 7,26%

Obtida : C = 67,94% H = 7,29%

RMN 1H ($CDCl_3$):
3,76 ppm (2H, s);
1,27 ppm (3H, t, $J=7,4$ Hz);
2,52 ppm (3H, s);
2,60 ppm (2H, q, $J=7,4$ Hz);
7,22-7,68 ppm (4H, m).

3.4.2.11. Preparação da α -etiltio-orto-metoxiacetofenona (Método B)

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,1556 g (0,0068 mol) de sódio, 15 mL de etanol absoluto e 0,61 mL (0,0082 mol) de etilmercaptana.

A seguir, adicionou-se a solução do etilmercapteto a 1,55 g (0,0068 mol) de α -bromo-orto-metoxiacetofenona, em 15 mL de etanol absoluto.

Obteve-se uma pequena quantidade de produto, cuja massa não foi pesada. Toda a amostra foi consumida nas análises.

M.M.: 210,29 g/mol.

P.E.: 102-6°C a 0,07mm de Hg. (composto inédito)

Rendimento: 29%

Análise Elementar:

Calculada para $C_{11}H_{14}O_2S$: C = 62,83% H = 6,71%

Obtida : C = 62,88% H = 6,65%

RMN 1H ($CDCl_3$):
3,87 ppm (3H, s);
3,90 ppm (2H, s);
1,22 ppm (3H, t, J=7,3 Hz);
2,51 ppm (2H, q, J=7,3 Hz);
7,43-7,81 ppm (4H, m).

3.4.2.12. Preparação da α -etiltio-orto-nitroacetofenona (Método B)

O etilmercapeteto de sódio foi obtido a partir de 0,3931g (0,0171 mol) de sódio, 30 mL de etanol absoluto e 1,53 mL (0,3931 mol) de etilmercaptana.

A seguir , adicionou-se a solução do etilmercapteto a 4,18 g (0,0171mol) de α -bromo-orto-nitroacetofenona, em 30 mL de etanol absoluto. Obtiveram-se 2,90g (0,0128mol) do produto.

M.M.: 225,26 g/mol.

Rendimento: 75 %.

P.E.: não destilado, comp. instável. (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}NO_3S$: C = 53,32% H = 4,92%

Obtida : C = 53,45% H = 4,74%

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,64 ppm (2H, s);

1,28 ppm (3H, t, J=7,4 Hz);

2,61 ppm (2H, q, J=7,4 Hz);

7,53-8,23 ppm (4H, m).

3.4.2.13. Preparação da α -etilsulfinil-orto-fluoracetofenona

(Método C)

Colocou-se para reagir 1,48g (0,00747 mol) de α -etiltio-orto-fluoracetofenona com 0,75 mL (0,0075mol) de H_2O_2 30 % em 10 mL de ácido acético glacial. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 1,05g (0,00450 mol) do produto.

M.M.: 214,25 g/mol.

Rendimento: 60%

(composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}FO_2S$: $C = 56,06\%$ $H = 5,17\%$

Obtida : $C = 55,99\%$ $H = 5,23\%$

RMN 1H ($CDCl_3$): 1,40 ppm (3H, t, $J=7,36$ Hz);

2,92 ppm (2H, m);

4,37 ppm (2H, q);

7,19-7,96 ppm (4H, m).

3.4.2.14. Preparação da α -etilsufinil-orto-cloroacetofenona

(Método C)

Colocou-se para reagir 1,12g (0,00522 mol) de α -etiltio-orto-cloroacetofenona com 0,53mL (0,0053 mol) de H_2O_2 30 % em e 10 mL de ácido acético glacial. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 0,93g (0,0040 mol) do produto

M.M.: 230,71 g/mol.

Rendimento: 77%

(composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}ClO_2S$: $C = 52,06\%$ $H = 4,81\%$

Obtida : $C = 51,87\%$ $H = 4,80\%$

RMN ^1H (CDCl_3): 1,40 ppm (3H, t);
2,97 ppm (2H, m);
4,40 ppm (2H, d);
7,36-7,68 ppm (4H, m).

3.4.2.15. Preparação da α -etilsulfinil-orto-bromoacetofenona (Método C)

Colocou-se para reagir 1,83g (0,00706 mol) de α -etiltio-orto-bromoacetofenona com 0,70 mL (0,0706mol) de H_2O_2 30 % em 10 mL de ácido acético glacial. Após purificação por coluna filtrante obteve-se 0,73 g (0,00276 mol) do produto.

M.M.: 275,16 g/mol.

Rendimento: 39%

(composto inédito)

Análise elementar:

Calculada para $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$: C = 43,65% H = 4,03%

Obtida : C = 43,69% H = 4,08%

RMN ^1H (CDCl_3): 1,40 ppm (3H, t, $J=7,5$ Hz)

3,08-2,84 ppm (2H, m)

4,37 ppm (2H, s)

7,46-7,34 ppm (2H, m)

7,66-7,58 ppm (2H, m).

3.4.2.16. Preparação da α -etilsulfinil-orto-metilacetofenona (Método C)

Colocou-se para reagir 1,31g (0,0067 mol) de α -etiltio-orto-metilacetofenona com 0,068mL (0,0067 mol) de H_2O_2 30 % em e 10 mL de ácido acético glacial. Após purificação por coluna filtrante obteve-se 0,68g (0,0032mol) do produto.

M.M.: 210,29 g/mol.

Rendimento: 48%

(composto inédito)

Análise elementar:

Calculada para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C = 62,83% H = 6,71%

Obtida : C = 62,42% H = 6,54%

RMN ^1H (CDCl_3): 1,40 ppm (3H, t, J=7,5 Hz)

2,55 ppm (3H, s)

3,06-2,79 ppm (2H, m)

4,31 ppm (2H, dd, J=14,1 Hz, J=14,4 Hz)

7,35-7,27 ppm (2H, m)

7,48-7,42 ppm (1H, m)

7,81-7,78 ppm (1H, m)

3.4.2.17. Preparação da α -etilsulfinil-orto-metoxiacetofenona (Método C)

Colocou-se para reagir 1,14g (0,0054 mol) de α -etiltio-orto-metoxiacetofenona com 0,54 mL (0,054mol) de H_2O_2 30 % em 10 mL de

ácido acético glacial. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 0,72g (0,0032 mol) do produto.

M.M.: 226,29 g/mol.

Rendimento: 59 %

(composto inédito)

Análise elementar:

Calculada para $C_{11}H_{14}O_3S$: C = 58,38% H = 6,24%

Obtida : C = 58,02% H = 6,27%

RMN 1H ($CDCl_3$): 1,39 ppm (3H, t, J=7,5 Hz)

3,06-2,74 ppm (2H, m)

3,97 ppm (3H, s)

4,48 ppm (2H, dd, J=15 Hz J=15 Hz)

7,07-7,00 ppm (2H, m)

7,58-7,53 ppm (1H, m)

7,82-7,79 ppm (1H, m)

3.4.2.18. Preparação da α -etilsulfinil-orto-nitroacetofenona

(Método C)

Colocou-se para reagir 1,68g (0,0075 mol) de α -etiltio-orto-nitroacetofenona com 0,75 mL (0,0075 mol) de H_2O_2 30 % em e 10 mL de ácido acético glacial. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 0,95 g (0,0039 mol) do produto.

M.M.: 241,26 g/mol.

Rendimento: 52%

P.F.: 85-7°C (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}NO_4S$:	C = 49,78%	H = 4,60%
Obtida :	C = 49,73%	H = 4,49%

RMN 1H ($CDCl_3$): 1,41 ppm (3H, t, $J=7,5$ Hz);
3,01 ppm (2H, m);
4,17 ppm (2H, dd);
7,59-8,19 ppm (4H, m).

**3.4.2.19. Preparação da α -etilsulfonil-orto-fluoracetofenona
(Método F)**

Colocou-se para reagir 1,01g (0,0051 mol) de α -etiltio-orto-fluoracetofenona com 3,00 mL (0,030 mol) de H_2O_2 30 % e 0,56g (0,0075 mol) de SeO_2 em e 20 mL de metanol. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 0,38g (0,0016 mol) do produto.

M.M.: 230,25 g/mol.

Rendimento: 31%

P.F.: 40-45°C (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $C_{10}H_{11}FO_3S$:	C = 52,16%	H = 4,82%
Obtida :	C = 51,93%	H = 4,72%

RMN ^1H (CDCl_3): 1,46 ppm (3H, t, $J=7,2$ Hz);
3,31 ppm (2H, q, $J=7,2$ Hz);
4,65 ppm (2H, s);
7,17-7,95 ppm (4H, m).

3.4.2.20. Preparação da α -etilsulfonil-orto-nitroacetofenona (Método E)

Colocou-se para reagir 0,51g (0,0023 mol) de α -etiltio-orto-nitroacetofenona com 0,88mL (0,0096 mol) de H_2O_2 30 % em 6 mL de ácido acético glacial. Após purificação por recristalização obteve-se 0,16g (0,00062 mol) do produto

M.M.: 257,26 g/mol.

Rendimento: 27%

P.F.: 87-9°C (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}$: C = 46,69% H = 4,31%

Obtida : C = 46,45% H = 4,29%

RMN ^1H (CDCl_3): 1,53 ppm (3H, t, $J=7,5$ Hz);
3,35 ppm (2H, q, $J=7,5$ Hz);
4,44 ppm (2H, s);
7,64-8,21 ppm (4H, m).

3.4.2.21. Preparação da α -etilsulfonil acetato de orto-fluoracetofenona (Método E)

Colocou-se para reagir 3,86 g (0,019 mol) de α -etiltio-orto-fluoracetofenona com 10 mL (0,097 mol) de H_2O_2 30 % em 60 mL de ácido acético glacial. Após purificação por recristalização obteve-se 1,68 g (0,0068 mol) do produto.

M.M.: 246,25 g/mol.

Rendimento: 35%

P.F.: 87-91°C (Recrist. CCl_4) (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FO}_4\text{S}$: C = 48,78% H = 4,50%

Obtida : C = 48,57% H = 4,54%

RMN ^1H (CDCl_3): 1,50 ppm (3H, t, $J=7,4$ Hz);
3,36 ppm (2H, q, $J=7,4$ Hz);
4,23 ppm (2H, s);
7,15-7,29 ppm (4H, m).

3.4.2.22. Preparação da α -etilsulfonil acetato de orto-metoxiacetofenona (Método E)

Colocou-se para reagir 0,45 g (0,0022 mol) de α -etiltio-orto-metoxiacetofenona com 0,9 mL (0,0088 mol) de H_2O_2 30 % em e 10 mL de

ácido acético glacial. Após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 0,42 g (0,0017 mol) do produto.

M.M.: 241,26 g/mol.

Rendimento: 76%

P.F.: 65-70°C (Recrist. CCl₄) (composto inédito)

Análise Elementar:

Calculada para C₁₁H₁₄O₅S : C = 51,15% H = 5,46%

Obtida : C = 50,06% H = 5,27%

RMN ¹H (CDCl₃): 1,45 ppm (3H, t, J=7,5 Hz);
3,37 ppm (2H, q, J=7,4 Hz);
4,22 ppm (2H, s);
6,94-7,10 ppm (4H, m).

3.5 Difração de Raio-X

As intensidades dos feixes difratados foram coletadas no difratômetro Enraf-Nonius CAD-4

Crystal data and structure refinement:

1. α -ethylsulfonyl-orto-nitroacetophenone.

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₁ N O ₅ S
Formula weight	257.26
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ / a
Unit cell dimensions	a = 9.5633(4) Å b = 11.5360(10) Å c = 10.5027(8) Å β = 100.501(5)°
Volume	1139.28(14) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.500 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.294 mm ⁻¹
F(000)	536
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.05 mm
θ range for data collection	2.65 to 25.48°
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 0, 0 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected /unique	2243 / 2108 [R(int) = 0.0260]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2108 / 0 / 155
Goodness-of-fit on F ²	0.995
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0833
R indices (all data)	R1 = 0.0971, wR2 = 0.0975
Largest diff. peak and hole	0.180 and -0.246 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement:

2. α -ethylsulfinyl-orto-nitroacetophenone .

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₁ N O ₄ S
Formula weight	241.26
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, Pca2 ₁
Unit cell dimensions	a = 6.448 Å b = 10.680 Å c = 16.155 Å
Volume	1112.4 Å ³
Z, Calculated density	4, 1.440 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.289 mm ⁻¹
F(000)	504
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
θ range for data collection	1.91 to 25.0°
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 7, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 19
Reflections collected /unique	1068 / 1068
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1068 / 1 / 146
Goodness-of-fit on F ²	0.916
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1428
R indices (all data)	R1 = 0.0825, wR2 = 0.1674
Absolute structure parameter	0.2(3)
Largest diff. peak and hole	0.439 and -0.397 e.Å ⁻³

Crystal data and structure refinement:

3. α -ethylsufonyl-orto-fluoroacetophenone.

Empirical formula	C ₁₀ H ₁₁ F O ₃ S
Formula weight	230.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 7.150 Å b = 8.196 Å c = 9.612 Å α = 86.33 β = 83.99 γ = 68.91
Volume	522.5 Å ³
Z, Calculated density	2, 1.464 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.307 mm ⁻¹
F(000)	240
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.13 to 25.0°
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 11
Reflections collected /unique	1966 / 1845 [R(int) = 0.0195]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1845 / 0 / 137
Goodness-of-fit on F ²	0.909
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0582, wR2 = 0.1749
R indices (all data)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1867
Largest diff. peak and hole	0.802 and -0.771 e.Å ⁻³

BIBLIOGRAFIA

01. R.N.Jones, W.F.Forbes and W.A.Mueller, Can.J.Chem., 35, 504 (1957).
02. C.L.Cheng, R.J.W. Le Fèvre, G.L.D.Ritchie, P.A.Goodman and P.H. Gore, J.Chem.Soc.(B), 1198 (1971).
03. E.Bock, R.Wayshlishen, B.E.Gaboury and E.Tomchuk, Can.J.Chem., 51, 1906 (1973).
04. H.Lumbroso and Ch.Liégeois, Z.Phys.Chem.(Munich), 138(2), 167 (1983).
05. T.Schaefer, J.Peeling and T.A.Wildman, Org.Magn.Reson., 22, 477 (1984).
06. R.H.Contreras, C.G.Giribert, M.A.Natiello, J.Pérez, I.D.Rae and J.A.Weigold, Aust J. Chem., 38, 1779 (1985).
07. P.R.Olivato, S.A.Guerrero and P.S.Santos, Spectrochim.Acta Part A, 44A, 677 (1988).
08. P.R.Olivato, S.A.Guerrero, J.R.T.Barros, B.Wladislaw and R.Rittner, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2, 1053 (1983).
09. P.R.Olivato, S.A.Guerrero, A.Modelli, G.Granozzi, D.Jones and G.Distefano, J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2, 1505 (1984).
10. P.R.Olivato, S.A.Guerrero and P.S.Santos, Spectroc.Lett., 22, 675 (1989).
11. P.R.Olivato, S.A.Guerrero, Y.Hase and R.Rittner, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2, 465 (1990).
12. A.N.Nesmeyanov and V.A.Blinova, Dokl. Chem., 224, 602 (1975).
13. P.R. Olivato e M.G. Mondino, Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem., 59, 219 (1991).
14. P.R.Olivato, B.Wladislaw and S.A.Guerrero, Phosphorus and Sulfur, 33, 135 (1987).

15. E.Bonfada, "Dissertação de Mestrado", Instituto de Química, Universidade de São Paulo, (1989).
16. M. J. S. Dewar, "Hyperconjugation", Ronald Press, New York, 1982.
17. G.Distefano, M.Dal Colle, V.Bertolasi, P.R.Olivato, E.Bonfada and M.G.Mondino, J.Chem.Soc.Perkin Trans 2, 1195 (1991).
18. M.G. Mondino, "Dissertação de Mestrado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, (1989).
19. G. Distefano, M. Dal Colle, M. de Palo, D. Jones, G. Bombieri, A. Del Pra, P.R. Olivato and M.G. Mondino, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1661, (1996).
20. P.R.Olivato., M.G.Mondino, M.H.Yreijo, B.Wladislaw, M.B. Bjorklund, L.Marzorati, G.Distefano, M.D.Colle, G.Bombieri, and A.D.Pra, J.Chem.Soc. Perkin trans. 2, 109 (1998).
21. P.R.Olivato, A.K.C.A.Reis, R.R.Filho, M.D.Colle and G.Distefano, J.Mol.Struct.(Theochem), (2001), *no prelo*.
22. G.Granozzi, R.Bertoncello, G.Distefano, P.R.Olivato and S.A.Guerrero, J.Chem.Soc.Perkin Trans 2, 1459 (1987).
23. L.J.Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Chapman and Hall, London, (a)p.127; (b)p.141(1975).
24. A.Gasset, L.Lafaille, A.Verdier, and A.Lattes, Bull.Soc. Chim.Fr., 4108 (1968).
25. A.Bondi, J.Phys.Chem., 68, 441 (1964).
26. M.Dal Colle, V.Bertolasi, M. de Palo, G.Distefano, D.Jones and P.R.Olivato, J. Phys.Chem., 99, 15011 (1995).
27. J.Zukerman-Schpector, P.R.Olivato and M.H.Yreijo, Crystal structure of 2'-fluorophenyl-2-ethylsulfonyl acetate. C₁₀H₁₁FO₄S, Z.Kristallogr., 214, 365-366 (1999).

28. J.Zukerman-Schpector, P.R.Olivato and M.H.Yreijo Crystal structure of 2'-methoxyphenyl-2-ethylsulfonyl acetate. $C_{11}H_{14}O_5S$, Z.Kristallogr., 216, 297-298 (2001),.
29. J.March, Advanced Organic Chemistry, 3.ed., Wiley-Interscience, 991 (1985)
30. T.H.Lowry and K.S.Richardson, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 3.ed., Harper & Row, 501 (1987).
31. J.C.D.Lopes , P.R.Olivato, Y.Hase e P.A.M.Vazquez, Anais Assoc. Brasil. Quim., 87, 41, (1993)
32. J.C.D.Lopes, "Tese de Doutorado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, (1992).
33. Y.Hase , programa MM2UEC v.3.1, (1994).
34. N.L. Allinger and Y.H. Yuh, QCPE, Program No. 395 (1981).
35. N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127(1977).
36. U.Burkert and N.L. Allinger, "ACS Monograph. nº177: Molecular Mechanics", American Chemical Society, Washington, D.C. (1982).
37. M.C.A.Costa, "Dissertação de Mestrado", Instituto de Química da Universidade de Campinas (1993).
38. H.-D.Beckhaus, Chem. Ber., 116, 86, (1983).
39. N. Allinger and U.Burkert, J.Mol.Struc., 209, 125(1990).
40. S.Tsuzuki, K.Tanabe, Y.Nagawa, H.Nakanishi and E. Osawa, J. Mol. Struct., 178, 277 (1988).
41. K.Tanabe, S.Tsuzuki, T.Uchimaru, Relatório do Instituto de Tecnologia em Química (Japão), 86, No. 4, 141 (1991).
42. S.Morishita e Y. Hase, dados não publicados.
43. M.I.Shevchuk and A.V.Dombrovskii, J.Gen.Chem.USSR, 33, 118 (1963).

44. H.Prelog,V.Hahn,H. Brauchli and H.E.Beyernan, Helv. Chem. Acta, 27, 1209 (1944).
45. K.Ogura and G.Tsuchihashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2203 (1972).
46. J.Drabowicz,P.Luzma and M.Mikobjczyk,Phosporous and Sulfur, 17, 169 (1983).
47. R.E.Lutz, J.Organic.Chem.,12, 617(1947).
48. J.N.Chatterjia, J.Indian.Chem.Soc.,32, 265(1955).
49. J.Gevekoht, Justus.Liebgs Ann.Chem.,221,327(1947).

SUMÁRIO

A presente tese relata um estudo espectroscópico de algumas α -heteroacetofenonas-orto-substituídas $\text{o-X-PhC(O)CH}_2\text{-Y}$, onde $\text{X} = \text{F, Cl, Br, Me, OMe e NO}_2$; $\text{Y} = \text{H, Br ou SO(n)Et}$, onde $n = 1$ ou 2 . Este estudo foi realizado através da espectroscopia no infravermelho pela análise das bandas de ν_{CO} de todos os compostos estudados e pela análise das bandas de ν_{CBr} para $\text{Y} = \text{Br}$. No ultravioleta foi analisada a transição $n_{\text{O}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ para os compostos com $\text{Y} = \text{H e Br}$. Na espectroscopia de RMN de ^{13}C foi analisado os deslocamentos químicos dos carbonos carbonílico e α -metilênico.

As bandas de ν_{CO} dos compostos da série das acetofenonas-orto-substituídas, deconvoluídas computacionalmente a partir dos espectros de IV, usando-se como solvente *n*-hexano, demonstraram a sobreposição de duas bandas para os substituintes Cl, Br e NO_2 , e a existência de apenas uma única banda para os substituintes F, Me e OMe. Esses resultados demonstram boa concordância com os cálculos de mecânica molecular efetuados com colaboração do Prof. Y. Hase (IQ-UNICAMP) e com cálculos *ab initio* efetuados pelo Prof. G. Distefano (Università di Ferrara, Itália).

A análise no IV das bandas de ν_{CO} dos referidos compostos, em solventes de polaridade crescente (*n*-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio e acetonitrila), em conjunto com os resultados dos cálculos de mecânica molecular, permitiram a atribuição das geometrias e as população relativas dos conformeros s-cis e s-trans.

Assim, no estado gasoso e em solventes de baixa polaridade, a conformação s-cis é predominante para os casos onde o substituinte em posição orto é a orto-metilacetofenona. A conformação s-trans é a mais

estável para os casos onde $X = \text{OMe}$, F e NO_2 . Para os casos onde o orto substituinte é o Cl ou o Br , existe uma distribuição populacional aproximadamente igual de ambas conformações.

A análise conformacional dos compostos da série das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas, também foi efetuada. A partir dos espectros de IV, em solventes de polaridade crescente, em conjunto com os resultados de cálculos de mecânica molecular, atribuiu-se a provável conformação para as bandas de ν_{CO} resolvidas analiticamente.

Com exceção do o-flúor derivado, onde a banda de estiramento da carbonila no IV apresentou a ocorrência de 2 componentes, as bandas de ν_{CO} dos demais compostos apresentaram a ocorrência de 3 componentes. Cada componente corresponde a uma determinada conformação: *cis(s-cis)*, *cis(s-trans)*, *gauche(s-cis)* ou *gauche(s-trans)*. A análise das bandas $\nu_{\text{C-Br}}$ mostrou-se concordante com a análise das bandas de estiramento de carbonila. Assim, no estado gasoso e em solventes de baixa polaridade, a conformação *gauche(s-trans)* é a mais estável para os casos em que o orto-substituinte é flúor, cloro, bromo, metóxi e nitro. Para os casos em que orto-substituinte é o metil, a conformação mais estável é o *gauche(s-cis)*.

Também foram analisados os deslocamentos de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$), em *n*-hexano, das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas em relação com os correspondentes compostos de referência com a mesma conformação (*s-cis* ou *s-trans*). Deslocamentos positivos eram esperados devido ao efeito indutivo do bromo substituinte em posição α , bem como o efeito de campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-Br . Por outro lado, nas conformações *gauche*, ocorreram deslocamentos negativos, o que evidencia a ocorrência de uma hiperconjugação entre os orbitais $\pi^*_{\text{C=O}}/\sigma_{\text{C-Br}}$.

Dados do UV demonstram uma batocromia da banda $n \rightarrow \pi^*$ das α -bromo-acetofenonas-orto-substituídas em relação com os correspondentes compostos de referência, o que indica a ocorrência da interação hiperconjugativa entre os orbitais antiligantes $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-Br}$.

A análise conformacional das α -etilsulfinil-acetofenonas-orto-substituídas foi realizada a partir da análise conjunta dos dados obtidos a partir da deconvolução das bandas de ν_{CO} registradas no IV e dos resultados de cálculos *ab-initio* HF/6-31G** efetuados pelo Prof. G. Distefano.

Para todos os compostos da série estudada, observamos no infravermelho que cada banda de ν_{CO} possui 2 componentes.

Para os compostos com X = F, Me e OMe, os resultados dos cálculos indicaram que a conformação mais estável é a cis, devido principalmente a uma forte interação intramolecular entre os dipolos C=O e S=O. Esta interação foi verificada através do encurtamento da distância $O_{(CO)} \dots S_{(SO)}$ em relação a soma dos raios de van der Waals. De fato, para X = F, Me e OMe, os encurtamentos de distâncias calculados foram respectivamente 0,396 , 0,402 e 0,410 Å. Para X = F e OMe, os substituintes em orto estão na conformação s-trans em relação à carbonila. Assim ,esta disposição espacial intensifica a interação $O_{(CO)} \dots S_{(SO)}$ devido a polarização da carbonila causada pela proximidade dos heteroátomos eletronegativos F e O com o carbono carbonílico. Já no caso onde X = Me, o substituinte em orto encontra-se na conformação s-cis em relação à carbonila. Nesta geometria, a polarização da da ligação C=O é intensificada pela ligação de hidrogênio entre o oxigênio carbonílico e os hidrogênios do grupo metílico.

Uma consequência importante das interações acima citadas é o abaixamento do valor da constante de força da vibração de estiramento da carbonila, devido a uma maior polarização da ligação C=O. Esta polarização pode ser quantificada através dos valores de carga do oxigênio

carbonílico obtidos a partir dos cálculos *ab-initio*. Assim, para as bandas deconvoluídas de ν_{CO} no infravermelho, o componente de mais baixa frequência foi atribuído a conformação cis para os derivados com X= F, OMe e Me. O componente de maior frequência foi atribuído à conformação gauche. Esta conformação é estabilizada principalmente pela interação $O_{(SO)}...C_{(O)}$, demonstrada pelos resultados dos cálculos *ab-initio*, onde foi observado um encurtamento da distância $O_{(SO)}...C_{(O)}$ com relação a soma dos raios de van der Waals.

Para X = NO₂, a conformação gauche é significativamente mais estável do que a conformação cis. Isso se deve ao fato do grupo o-NO₂-fenacila estar praticamente perpendicular à carbonila. Esta geometria origina um forte efeito indutivo -I que diminui significativamente a carga negativa no oxigênio carbonílico. Como consequência, a conformação cis é bastante desestabilizada. Por outro lado, o efeito indutivo -I causado pelo grupo NO₂ aumenta a carga positiva do carbono carbonílico favorecendo assim a interação $O_{(SO)}...C_{(CO)}$ e estabilizando a conformação gauche. Portanto, o componente de menor frequência e de maior população relativa observado nas bandas de ν_{CO} no infravermelho do o-nitro derivado foi atribuído à conformação gauche e o componente de maior frequência à conformação cis.

Para X = Cl, o resultado dos cálculos *ab-initio* demonstraram que a conformação cis deste composto é a que apresenta a menor carga negativa no oxigênio carbonílico e um menor encurtamento da distância $O_{(CO)}...S_{(SO)}$ com relação à soma dos raios de van der Waals na série estudada, exceptuando-se o nitro derivado. Analogamente ao nitro derivado, esta baixa estabilidade da conformação cis é atribuída ao efeito -I do cloro.

Na conformação gauche, além da estabilização devida a interação $O_{(SO)}...C_{(CO)}$, ocorre também uma interação Cl...C_(CO) que é mais forte do que as interações que ocorrem na conformação cis.

Devido a baixa polarização da carbonila no confômero *gauche*, constatada através da baixa carga negativa no oxigênio carbonílico, e devido ao fato do cloro adotar uma conformação *s-cis* em relação à carbonila, originando um efeito de campo repulsivo entre os dipolos C-Cl e C=O, ocorre um aumento da constante de força de vibração da carbonila. Assim, o componente de maior frequência e de maior população relativa observado nas bandas de ν_{CO} no infravermelho foi atribuído à conformação *gauche*. Já no confômero *cis*, o cloro está na conformação *s-trans* em relação a carbonila, e o efeito de campo entre os dipolos C-Cl e C=O passa a ser portanto cooperativo originando uma maior polarização da carbonila e por conseguinte uma diminuição da ordem de ligação da carbonila em relação aquela do confômero *gauche*. Portanto, o componente de mais baixa frequência foi atribuído à conformação *cis*.

As atribuições acima efetuadas para os confômeros *cis* e *gauche* são corroboradas pela excelente correlação obtida entre as frequências de ν_{CO} atribuídas ao confômero *cis* e as calculadas por intermédio do cálculo *ab-initio* HF/6-31 G**.

No projeto original deste trabalho, um dos objetivos era obter a série das α -etilsulfonil-acetofenonas-*orto*-substituídas, $Y = SO_2Et$, a fim de medir as bandas de ν_{CO} no infravermelho e estudar as interações eletrônicas existentes nestes compostos, a exemplo do que foi realizado nas outras séries de compostos da presente tese. Entretanto, de forma inesperada, não foi possível preparar toda a série com $Y = SO_2Et$ a partir da oxidação dos ceto-sulfetos correspondentes com peróxido de hidrogênio e ácido acético. Na realidade foram purificados e estudados apenas a α -etilsulfonil-*orto*-flúoracetofenona e a α -etilsulfonil-*orto*-nitroacetofenona. Com exceção da α -etiltio-*orto*-nitroacetofenona, a oxidação de todos os ceto-sulfetos resulta além da ceto-sulfona esperada, um segundo

composto, que são os α -etilsulfonyl-acetatos de fenila orto-substituídos correspondentes. Esta conclusão foi obtida através da análise dos espectros registrados na região de absorção da carbonila, onde além das bandas de ν_{CO} na região de 1700 cm^{-1} , características das ceto-sulfonas, foram observadas outras bandas de ν_{CO} de maior frequência, ao redor de 1750 cm^{-1} .

A formação de ésteres fenílicos pode ser explicada através de um rearranjo oxidativo conhecido como Rearranjo de Bayer-Villiger. Entretanto, observamos que o rearranjo oxidativo não ocorre de forma homogênea para todos os substituintes. No caso no nitro substituinte na posição orto, não ocorre a formação do éster, conforme análise no infravermelho na região de 1750 cm^{-1} . Porém, no caso dos demais substituintes, observamos também as bandas ν_{CO} características de éster.

A relação de população relativa éster/cetosulfona foi correlacionada linearmente com valores das constantes σ_{R} dos respectivos substituintes, de onde concluiu-se que grupos doadores de elétrons, através de efeito mesomérico facilitam a formação do produto rearranjado. Assim, quanto maior for este poder de doação, maior será a proporção de éster fenílico formado.

A partir destes fatos, podemos concluir ainda que o estado de transição do rearranjo oxidativo possui uma carga positiva. Assim, grupos doadores de elétrons estabilizam este estado de transição com carga positiva incipiente enquanto que grupos atraentes de elétrons o desestabilizam.

Com a finalidade de esclarecer em qual grau de oxidação do enxofre ocorre o rearranjo de Bayer-Villiger foram preparadas a α -etilsulfinil-orto-flúor e a α -etilsulfinil-orto-metóxi-acetofenonas e as suas respectivas ceto-sulfonas. Em seguida, fez-se reagir estes compostos com peróxido de

hidrogênio e ácido acético nas mesmas condições utilizadas para a oxidação de ceto-sulfetos a ceto-sulfonas. No caso da oxidação dos ceto-sulfóxidos obteve-se a éster-sulfona rearranjada na mesma proporção daquela obtida quando da oxidação do ceto-sulfeto correspondente. Já no caso da oxidação da ceto-sulfona não ocorreu nenhum rearranjo.

Visto que a reação de oxidação de ceto-sulfeto a ceto-sulfóxido é uma reação relativamente rápida, pode-se inferir que o provável intermediário desta reação seja o ceto-sulfóxido, sem excluir no entanto que o rearranjo oxidativo possa ocorrer também com o ceto-sulfeto.

SUMMARY

This thesis reports the conformational and electronic interaction studies of some α -hetero-ortho-substituted acetophenones $\text{o-Y-PhC(O)CH}_2\text{X}$ [$\text{Y} = \text{F, Cl, Br, Me, OMe e NO}_2$; $\text{X} = \text{H(I), Br(II) and SO}_n\text{Et}$, for $n = 1\text{(III) and } 2\text{(IV)}$]. This study was performed by means of infrared spectroscopy through the analysis of the ν_{CO} region for the whole series (I-IV) and of the $\nu_{\text{C-Br}}$ region for the α -bromo derivatives (II). The analysis of the $n \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ transition and the ultraviolet spectra for series (I) and (II) was also performed.

The ν_{CO} analysis of the ortho-substituted acetophenones (I), in *n*-hexane, along with Molecular Mechanics Calculations have indicated that the *s-cis* conformer is practically the only present for the ortho-methyl derivative, and the predominant one for the ortho-nitro derivative. The *s-trans* conformer is the more stable relative to the *s-cis* one for the ortho-methoxy and the ortho-fluoro derivatives. As for the ortho-chloro and the ortho-bromo derivatives, both the *s-cis* and the *s-trans* conformers are present in almost the same concentration.

The ν_{CO} and the $\nu_{\text{C-Br}}$ analysis along with the Molecular Mechanics Calculations performed on the α -bromo-ortho-substituted acetophenones (II) have indicated the existence of 2 conformers for the ortho-fluoro derivative, and of 3 conformers for the other ortho-substituted acetophenones. Thus, the *gauche(s-trans)* conformer is the most stable for the ortho-fluoro, ortho-chloro, ortho-bromo, ortho-methoxy and the ortho-nitro derivatives, being the *gauche(s-cis)* conformer the most stable for the ortho-methyl derivative.

The negative carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) of the *gauche* rotamer for the ortho-substituted acetophenones (II) with respect to the

corresponding parent ortho-substituted acetophenones (I) having the same (*s-cis*) or (*s-trans*) conformations strongly suggest the occurrence of the hyperconjugation interaction which stabilize the referred conformations.

Moreover the ultraviolet spectra of the α -bromoacetophenones (II) showed a bathochromic shift of the $n \rightarrow \pi^*_{CO}$ transition in relation to their parent acetophenones (I). This behaviour was ascribed to the occurrence of the hyperconjugative interaction between the π^*_{CO} and the σ^*_{C-Br} orbitals which stabilizes the π^*_{CO} orbital in a greater extent than the -I effect of the α -bromine stabilizes the $n_{O(CO)}$ energy level.

The preferred conformations of the α -ethylsulfinyl-ortho-substituted acetophenones (III) were determined by ν_{CO} infrared and HF/6-31G** *ab-initio* computations.

In gas phase two more stable conformers were found which correspond to the *cis*₂ and *gauche*₃ rotamers having the ortho-substituents either at the *s-cis* or *s-trans* geometries with respect to the carbonyl group depending on specific compound considered.

For compounds with Y=F, Me and OMe at the ortho position, the larger stability of the *cis*₂ conformer has been attributed to the strong Coulombic and charge transfer interaction between the $S^{\delta+}=O^{\delta-}$ and $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ dipoles. These interactions are responsible for the short $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ interatomic distances which are closer than the sum of the van der Waals radii by 0.396, 0.402 and 0.410 Å, for the ortho substituents Y=F, Me and OMe, respectively.

For Y=F and OMe derivatives, these ortho substituents assume the *s-trans* geometry with respect to the carbonyl group, whose Cooperative Field Effect between the heteroatom and the carbonyl carbon induces a larger polarization of the carbonyl group which in turn intensifies the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ interaction. On the other hand for Y=Me the ortho

substituent assumes the *s-cis* conformation in relation to the carbonyl group. In this geometry the hydrogen bond between $H^{\delta+}_{(Me)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ intensifies the polarization of the carbonyl group leading to a strong $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ interaction.

The above mentioned interaction decreases the carbonyl force constant which lead to a smaller ν_{CO} frequency values for the *cis* rotamers in relation to the *gauche* ones for the ortho-F , ortho-OMe and ortho-Me derivatives.

As for the ortho-nitro derivative ($Y=NO_2$), where the nitro group is almost perpendicular to the carbonyl group, the *gauche* conformation is significantly more stable than the *cis* one. In this geometry a strong -I effect of the nitro group operates originating a strong decrease of the carbonyl oxygen negative charge and the simultaneous increase of the carbonyl carbon positive charge. This behaviour reduces drastically the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ interaction in the *cis* rotamer and acts favoring the $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ interaction which stabilizes the *gauche* rotamer. Thus, the more intense lower frequency component of the ν_{CO} doublet should correspond to the *gauche* rotamer and the less intense higher frequency component should correspond to the *cis* rotamer.

As for $Y=Cl$ the *ab-initio* computations have indicated that its *cis* conformer bears the smaller carbonyl oxygen negative charge (excepting the case of the ortho-nitro derivative) leading to a larger $O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$ short contact with respect to the sum of the van der Waals radii. Similarly to the nitro derivative, the smaller stabilization of the *cis* conformer was ascribed to the strong -I effect of the chlorine atom. On the other hand in the *gauche* conformation, where the chlorine atom is in the *s-cis* geometry, besides the $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ interaction this conformation is stabilized by the $Cl^{\delta-} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ interaction, which is stronger than the same interaction which

operates in the *cis* conformation. The low polarization of the carbonyl group in the *gauche(s-cis)* conformer due to the Repulsive Field Effect between the ortho-chlorine and the carbonyl oxygen atoms originates a smaller carbonyl oxygen charge, which leads to an increase of the carbonyl force constant and thus in its frequency. Therefore, the higher frequency carbonyl doublet component was ascribed to the more stable *gauche(s-cis)* conformer and the lower one to the less stable *cis(s-anti)* conformer.

The above assignments for the *cis* and *gauche* rotamers of the whole α -ethylsulfonyl-ortho-substituted acetophenones series were supported by the good correlation obtained between the ν_{CO} *cis* experimental and ν_{CO} computed frequencies.

Aiming to obtain the α -ethylsulfonyl-ortho-substituted acetophenones series (IV) from oxidation reaction of the α -ethylthio-ortho-substituted acetophenones with a mixture of hydrogen peroxide and acetic acid, variable amounts of the keto sulfones and the ortho-phenyl substituted α -ethylsulfonyl acetates o -Y-PhOC(O)CH₂SO₂Et (V) (ester sulfones) were unexpectedly obtained. In fact when the ortho-substituent is the Y=NO₂ only the keto sulfone was obtained, but the ratio ester sulfone/keto sulfone varies from 0.0 to 0.60 on going from ortho-nitro to ortho-methoxy substituents.

The formation of ester sulfones can be explained by the Oxidative Bayer-Villiger Rearrangement. The good correlation obtained between the ratio ester sulfone/keto sulfone and the resonance parameter (σ_R constant) suggests strongly that the transition state of the oxidative rearrangement originates an incipient positive charge which is stabilized mesomerically by electron-donor substituents and is destabilized by electron-attractive substituents.

The α -ethylsulfinyl-ortho-methoxy and ortho-fluor acetophenones under the same oxidative conditions of the α -ethylthio-ortho-methoxy and ortho-fluor acetophenones gave the same ratio of the ester sulfones /keto sulfones.

Considering that the oxidative reaction of the keto sulfides to keto sulfoxides is a relative fast reaction, it seems reasonable to suggest that the probable intermediate for the appearance of the ester sulfone may be the keto sulfoxide, but not excluding that the oxidative rearrangement could also occur from the keto sulfide.

IR ν_{CO} analysis of the α -ethylsulfonyl-ortho-fluoro and ortho-nitro acetophenones along with *ab-initio* calculations of the model molecule: methylsulfonylacetone indicated that both keto sulfones exist in solution in two *gauche* conformations (*gauche*₁, less polar; *gauche*₂, more polar).

The preferred conformations in the solid state determined by X-Ray diffraction for the ortho-fluoro derivative is the more polar *gauche*₂ conformation, while in the case of the ortho-nitro derivative is the less polar *gauche*₁ conformation.