UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

“Estudo conformacional e das interações eletrônicas em: α -feniltio-acetatos de etila para substituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas e α -feniltio-tioacetatos de etila e suas formas mono oxigenadas.”

Emilí Bueno
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato
Orientador

SÃO PAULO
26/02/2003

***“Estudo Conformacional e das Interações
Eletrônicas em: α -fenilacetatos de Etila para
Substituídos e suas Formas Mono- e Di-
oxigenadas e α -feniltioacetatos de Etila e sua
Forma Mono Oxigenada”***

EMILÍ BUENO

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 Química – Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

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

Profa. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ – USP

Prof. Dr. VICENTE DE PAULO EMERENCIANO
IQ – USP

Prof. Dr. ROBERTO RITTNER NETO
IQ – UNICAMP

Prof. Dr. PAULO JOSE SAMENHO MORAN
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
26 DE FEVEREIRO 2003.

*Aos meus pais Saul e Maria Celia
pela educação e amor.*

*Ao meu orientador,
Prof. Dr. Paulo Roberto Olivato
pelo apoio, estima, amizade e incentivo,
sem os quais não seria possível a
conclusão deste trabalho*

*Ao Prof. Dr. Maurizio Dal Colle da
Università di Ferrara, Ferrara, Itália, pelos
cálculos ab initio efetuados.*

Agradeço,

Ao CAPES pela bolsa concedida.

À Profa. Dra. Sandra Alvarez Guerrero Zerbini, pela amizade, atenção, estima e colaboração sempre que solicitada.

À Profa. Dra Liliana Marzorati, pela amizade, atenção, estima e colaboração sempre que solicitada.

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pela amizade, atenção e estima.

À Sandra Gomes pelo apoio, e atenção na elaboração deste trabalho.

Ao meu colega Alessandro do grupo de estudo pelo auxílio nos métodos alternativos de síntese e outras colaborações.

Aos meus colegas do grupo de estudo, Elisangela, Adriana, Emilene, Nelson Luís, Mario Lee, Marcelo, pelo auxílio em minhas dificuldades, e pelos momentos alegres que passamos juntos.

A todos os professores, que ao longo de minha jornada de estudante, contribuíram direta ou indiretamente, para a minha formação.

Aos funcionários do Bloco 5, pela colaboração e pela amizade.

Aos técnicos da Central Analítica pela colaboração e atenção.

Aos meus colegas do bloco 5, em especial a Rosa, Mauro Eduardo, pela amizade.

RESUMO

A presente tese relata o estudo conformacional e das interações eletrônicas de algumas α -feniltio-acetatos de etila para-substituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas $\text{EtOC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (p) (I) e de alguns α -feniltio-tioacetatos de etila para-substituídos e sua forma mono-oxigenada $\text{EtSC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (p) (II), [$n=0$ (a), 1 (b) e 2 (c) para (I)] e [$n=0$ (a) e 1 (b) para (II)], sendo X substituintes atraentes, hidrogênio e doadores de elétrons. Este estudo foi realizado através da espectroscopia no infravermelho e cálculos *ab initio* HF/6-31G**.

Nos α -ester-sulfetos (Ia) e α -tioester-sulfetos (IIa) as conformações *gauche* são fortemente estabilizadas pelas interações orbitales $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ (hiperconjugativa) e $\pi^*_{\text{CO}}/n_{\text{S}}$. Nos β -ester-sulfóxidos (Ib) e β -tioester-sulfóxidos (IIb) enquanto as conformações *gauche* são estabilizadas pela interação orbitalar $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}}$, a conformação *cis* é estabilizada pela interação $n_{\text{O(CO)}}\rightarrow\pi^*_{\text{SO}}$. Nas β -ester-sulfonas (Ic) o conformero menos polar e mais estável *gauche* é fortemente estabilizado pelas interações Coulombicas e orbitales $\text{O}^{\delta-}_{\text{(CO)}}\rightarrow\text{S}^{\delta+}_{\text{(SO}_2\text{)}}$ e $\text{O}^{\delta-}_{\text{(SO}_2\text{)}}\rightarrow\text{C}^{\delta+}_{\text{(CO)}}$, enquanto que o conformero *gauche 1* é estabilizado por esta ultima interação e desestabilizado pela interação repulsiva entre os oxigênios negativamente carregados dos grupos C(O)OEt e SO_2Et .

ABSTRACT

This thesis reports the conformational and electronic interaction studies of some ethyl α -phenylthio-acetates and their mono- and di- oxygenated derivatives $\text{EtOC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (I) [for $n=0$ (a), 1(b), and 2 (c)] and some ethyl α -phenylthio-thioacetates and their mono- oxygenated derivatives $\text{EtSC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (II) [for $n=0$ (a) and 1 (b)], bearing at the *para* position electron-attracting, hydrogen and electron-donating substituents. This study was performed by means of infrared spectroscopy and HF/6-31G** *ab initio* calculations.

For the β -ester-sulfides (Ia) and β -thioester-sulfides (IIa) the more stable *gauche* conformers are strongly stabilised by the $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ and $\pi^*_{\text{CO}}/n_{\text{S}}$ orbital interactions. As for the β -ester-sulfoxides (Ib) and β -thioester-sulfoxides (IIb) while the *gauche* conformers are stabilised by the $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ orbital interaction, the *cis* conformer is stabilised by the $n_{\text{O(CO)}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ interaction. For the β -ester-sulfones (Ic) the least polar and most stable *gauche* rotamer is strongly stabilised by the crossed $\text{O}^{\delta-}_{\text{(CO)}} \rightarrow \text{S}^{\delta+}_{\text{(SO}_2\text{)}}$ and $\text{O}^{\delta-}_{\text{(SO}_2\text{)}} \rightarrow \text{C}^{\delta+}_{\text{(CO)}}$ Coulombic and orbital interactions, while the least stable *gauche*₁ rotamer is stabilised by this latter interaction and destabilised by the repulsive interaction between the negatively charged oxygen atoms of the C(O)OEt and SO_2Et groups.

ÍNDICE

	Página
Introdução	01
Capítulo I	04
Revisão Bibliográfica	04
Capítulo II	42
2. Apresentação e Discussão dos Resultados	42
2.1 α -(feniltio)- acetatos de etila- <u>para</u> -substituídos	42
2.2 α -(fenilsulfinil)-acetatos de etila- <u>para</u> -substituídos	50
2.3 α -(fenilsulfonil)-acetatos de etila- <u>para</u> -substituídos	60
2.4 α -(feniltio)-tioacetatos de etila- <u>para</u> -substituídos	69
2.5 α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila- <u>para</u> -substituídos	78
Capítulo III	87
3. Parte Experimental	87
3.1 Medidas no Infravermelho	87
3.1a Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila	87
3.1b. Região correspondente ao 1 ^o harmônico da banda da carbonila	88
3.1c Região correspondente à vibração de estiramento do grupo sulfinila e estiramento simétrico e estiramento assimétrico do grupo sulfonila	88
3.2 Pontos de fusão e análise elementar	89
3.3 Análises Cromatográficas	89

3.5 Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	89
3.6.1 Sínteses	90
3.6.2 Métodos gerais de preparação dos ésteres e tioésteres	
α -(feniltio)- p -substituídos e suas formas mono e di-oxigenadas	93
3.6.2.1. Preparação do α -(p -nitro feniltio)-acetato de etila	96
3.6.2.2. Preparação do α -(p -bromo feniltio)-acetato de etila	98
3.6.2.3. Preparação do α -(p -cloro feniltio)-acetato de etila	99
3.6.2.4. Preparação do α -(feniltio)-acetato de etila	100
3.6.2.5. Preparação do α -(p -metil feniltio)-acetato de etila	101
3.6.2.6. Preparação do α -(p -metoxi feniltio)-acetato de etila	102
3.6.2.6.a Preparação do α -(p -metoxi feniltio)-acetato de etila – Método Alternativo	103
3.6.3.1 Preparação do α -(p -nitro fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	103
3.6.3.2. Preparação do α -(p -bromo fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	104
3.6.3.3. Preparação do α -(p -cloro fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	104
3.6.3.4. Preparação do α -(fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	105
3.6.3.5. Preparação do α -(p -metil fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	106
3.6.3.6. Preparação do α -(p -metoxi fenilsulfinil)-acetato de etila- Procedimento E	106
3.6.4.1. Preparação do α -(p -nitro fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	107
3.6.4.2. Preparação do α -(p -bromo fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	107

3.6.4.3. Preparação do α -(<u>p</u> -cloro fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	108
3.6.4.4. Preparação do α -(fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	108
3.6.4.5. Preparação do α -(<u>p</u> -metil fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	109
3.6.4.6. Preparação do α -(<u>p</u> -metoxi fenilsulfonil)-acetato de etila- Procedimento F	110
3.6.5.1. Preparação do α -(<u>p</u> -nitro feniltio)-tioacetato de etila	110
3.6.5.2. Preparação do α -(<u>p</u> -bromo feniltio)-tioacetato de etila	112
3.6.5.3. Preparação do α -(<u>p</u> -cloro feniltio)-tioacetato de etila	113
3.6.5.4. Preparação do α -(feniltio)-tioacetato de etila	114
3.6.5.5. Preparação do α -(<u>p</u> -metil feniltio)-tioacetato de etila	115
3.6.5.6. Preparação do α -(<u>p</u> -metoxi feniltio)-tioacetato de etila	116
3.6.5.6a. Preparação do α -(<u>p</u> -metoxi feniltio)-tioacetato de etila- Método Alternativo	117
3.6.6.1. Preparação do α -(<u>p</u> -nitro fenilsulfinil)-tioacetato de etila- Procedimento E	118
3.6.6.2. Preparação do α -(<u>p</u> -bromo fenilsulfinil)-tioacetato de etila- Procedimento E	118
3.6.6.3. Preparação do α -(<u>p</u> -cloro fenilsulfinil)-tioacetato de etila- Procedimento F	119
3.6.6.4. Preparação do α -(fenilsulfinil)-tioacetato de etila- Procedimento F	119
3.6.6.5. Preparação do α -(<u>p</u> -metil fenilsulfinil)-tioacetato de etila- Procedimento F	120
Referências Bibliográficas	121

Sumário	123
Summary	128
Curriculum Vitae	132

INTRODUÇÃO

Nossos estudos anteriores de α -feniltioacetonas¹ para-substituídas e de suas formas mono- e di-oxigenadas^{2,3} $\text{MeC(O)CH}_2\text{-SO}_n\phi\text{-X}$ (I) [$n = 0$ (a), $n = 1$ (b) e $n = 2$ (c)], através das espectroscopias no infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C , mostraram os seguintes resultados significativos:

1. A existência da isomeria conformacional cis/gauche, sendo o conformero gauche o mais abundante nas três séries estudadas.
2. Os efeitos Indutivo (-I) e de Campo (F) agem em oposição nos rotâmeros cis nas séries I (a) e I (b); na série I (c) o efeito indutivo segue o efeito normal do substituinte em para.
3. A diminuição progressiva da população relativa cis/gauche, indo-se em para de substituintes atraentes para doadores de elétrons nos β -ceto-sulfetos I (a) e nas β -ceto-sulfonas I (c). Este efeito sugeriu a contribuição crescente da interação hiperconjugativa $\pi^*\text{CO}/\sigma_{\text{C-SO}_n}$ nos conformeros gauche dos referidos compostos neste sentido. Adicionalmente na série das β -ceto-sulfonas I (c) deve ocorrer também a participação crescente da transferência de carga $\text{nO}(\text{SO}_2) \rightarrow \pi^*\text{CO}$ (Estrutura II), indo-se em para de grupos atraentes para doadores de elétrons.

4. O aumento progressivo da relação cis/gauche indo-se em para de grupos aceptores a doadores de elétrons na série dos β -ceto-sulfóxidos I (b). Este comportamento sugeriu que a conformação gauche é estabilizada principalmente pela interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*\text{C-SO}$, e que a contribuição da mesma torna-se progressivamente mais importante indo-se em para de substituintes doadores a aceptores de elétrons.

Estudos de determinação da afinidade eletrônica⁴ do orbital π^*_{CO} em derivados carbonílicos $MeC(O)X$ ($X = Me, SEt, OEt$ e NEt_2), indicaram que o tioéster ($X = SEt$) apresenta a maior afinidade eletrônica da série ($E_A = 0.95$ eV), sendo seu valor maior do que o da acetona ($X = Me$) ($E_A = 1.26$ eV). No entanto o éster ($X = OEt$) e a amida ($X = NEt_2$) apresentam afinidades eletrônicas significativamente menores isto é 2.09 eV e 2.26 eV, respectivamente.

Na presente Tese achou-se de interesse ampliar o estudo das α -feniltioacetonas e suas formas mono- e di-oxigenadas (séries I (a), (b) e (c)), através do estudo dos α -feniltio-acetatos - (III) e α -feniltio-tioacetatos (IV) de etila para-substituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas, contendo em para-substituintes atraentes, doadores de elétrons e hidrogênio, através de várias técnicas espectroscópicas.

Este estudo objetiva analisar como a diminuição da afinidade eletrônica do orbital π^*_{CO} no acetato de etila e o aumento da mesma no tioacetato de etila em relação à da acetona (compostos de referência), influencia as interações eletrônicas $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$, $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_n}$, $O(SO_2) \rightarrow \pi^*_{CO}$, e $NO(CO) \rightarrow \pi^*_{CO}$, e por conseguinte, a estabilidade relativa dos cis/gauche nos tioésteres e ésteres α -tiossubstituídos (séries III e IV) em relação as cetonas α -tiossubstituídas (série I).

A presente Tese consta das seguintes etapas:

1. Síntese dos compostos;
2. Análise no infravermelho das bandas de ν_{CO} , $2\nu_{\text{CO}}$, ν_{SO} e ν_{SO_2} , em solventes de polaridade crescente;
3. Cálculos *ab initio* HF-6-31G** do α -feniltio-acetato de metila e suas formas mono- e di- oxigenadas; e do α -feniltio-tioacetato de metila e sua forma mono- oxigenada.

Esta Tese está dividida em três Capítulos.

O primeiro Capítulo apresenta uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos representativos que tratam da isomeria conformacional e das interações eletrônicas em compostos carbonílicos α -tiossubstituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas, relevantes à Tese em questão.

No segundo Capítulo são analisados e discutidos os resultados experimentais e teóricos obtidos.

No último Capítulo contém uma descrição da parte experimental do trabalho e as preparações dos compostos estudados.

CAPÍTULO I

Revisão bibliográfica

Os resumos dos trabalhos apresentados no presente capítulo tratam da isomeria conformacional e das interações eletrônicas que ocorrem em alguns compostos carbonílicos 2-tiossubstituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas [-C(O)-CH₂-SO_n-].

Em 1989, Olivato e col.¹ efetuaram o estudo das α -feniltioacetonas-p-substituídas (Estrutura I) através das espectroscopias de I.V. e RMN de ¹³C.

X: NO₂ (1), Cl (2), H (3), Me (4), OMe (5), NH₂ (6)

O efeito do solvente no dubleto sobreposto da carbonila no I.V., nas α -feniltioacetonas (1) a (6) (Tabela 1), aliado ao fato de que a diferença de frequência entre os componentes do dubleto de ν_{CO} ser aproximadamente igual à diferença de frequência da carbonila entre os rotâmeros cis (ν_c) e gauche (ν_g) da α -etiltioacetona (7), é uma evidência da existência da isomeria conformacional cis-(I)-gauche (II) (Figura 1) na série das α -feniltioacetonas estudada.

Tabela 1. Frequências e razões de intensidades de bandas de estiramento carbonílico no espectro de infravermelho de α -feniltioacetonas $X-\phi-S-CH_2-C(O)CH_3$ e etiltioacetona $CH_2(SET)C(O)CH_3$ (7).

Comp.	Y	CCl ₄		CHCl ₃	
		$\nu^{a,b}$	α_c/α_g^c	ν	α_c/α_g
(1)	NO ₂	1733	0,27	1732	0,37
		1716		1711	
(2)	Cl	1733	0,24	1730	0,30
		1715		1708	
(3)	H	1734	0,20	1731	0,24
		1714		1707	
(4)	Me	1733	0,19	1730	0,22
		1713		1705	
(5)	OMe	1731	0,18	1728	0,21
		1712		1704	
(6)	NH ₂	1730	0,14	1727	0,14
		1710		1702	
(7)	_d	1730	0,09	1725	0,23
		1709		1701	

^aEm cm⁻¹; ^bFrequências maiores e menores determinadas respectivamente dos pontos de inflexão do máximo de duas bandas de estiramento da carbonila sobrepostas; ^cRazão das absorvâncias dos rotâmeros cis (c) e gauche (g) respectivamente; ^dDados da etiltioacetona.

Tabela 1a. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g) da α -feniltio-acetona ϕ -S-CH₂-C(O)-Me (3) em relação ao composto de referência^b.

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
3	+14,5	-4,5

^a $\Delta\nu = \nu_{CO}(\phi\text{-SCH}_2\text{-C(O)-Me}) - \nu_{CO}(\text{MeC(O)Me})$; ^b ν_{CO} do MeC(O)Me, em CCl₄: 1718 cm⁻¹.

Os dados de I.V., obtidos para a frequência de estiramento da carbonila indicaram um isomerismo rotacional cis/gauche. O ligeiro efeito do solvente na razão α_c/α_g indo-se de solvente apolar para polar, para os compostos acima, assim como a pequena sensibilidade das frequências ν_{CO} do rotâmero (cis) indo-se de substituintes aceptores para doadores de elétrons foram interpretadas como sendo devidas à ação conjunta do efeito de Campo (F) e Indutivo (I), que agem em oposição no rotâmero cis praticamente cancelando-se reciprocamente.

Figura 1. Rotâmeros cis e gauche de α -feniltioacetonas-p-substituídas.

O discreto efeito do solvente constatado na relação α_c/α_g nestes compostos, indo-se de solvente apolar para polar, assim como a pequena sensibilidade das frequências de ν_{CO} dos rotâmeros cis, indo-se em para de substituintes aceptores para doadores de elétrons foram interpretados como decorrente da ação simultânea dos Efeitos de Campo (F) e Indutivo (I) que agem em oposição nos confôrmeros cis, cancelando-se reciprocamente.

De fato, quando na posição para das feniltioacetonas temos substituintes aceptores de elétrons, haverá uma carga formal positiva no átomo de enxofre (Estrutura IV, Figura 2), originando um forte efeito indutivo $-I_\sigma$ que transmitido através das ligações ao grupo carbonílico originará um aumento do caráter de dupla ligação e um decréscimo na polarização normal deste grupo. Por outro lado, a carga positiva no átomo de enxofre induz através do espaço uma forte atração eletrostática entre o átomo de enxofre carregado positivamente e o átomo de oxigênio, tendo agora uma carga formal negativa menor (Efeito de Campo Cooperativo), levando como consequência, a uma diminuição do caráter de dupla ligação da carbonila, praticamente cancelando o efeito indutivo ($-I_\sigma$).

Figura 2. Confôrmeros cis das α -feniltioacetonas-p-substituídas mostrando os efeitos de Campo (F) e Indutivo (I) agindo em oposição em ambas estruturas.

No caso oposto se as α -feniltioacetonas possuírem na posição para um substituinte doador de elétrons, haverá uma carga formal negativa no átomo de S (Estrutura V, Figura 2) originando um forte efeito indutivo $+I_{\sigma}$, levando a uma diminuição do caráter de dupla ligação da carbonila, e conseqüentemente a um aumento da carga formal negativa do átomo de oxigênio carbonílico. A repulsão entre as cargas dos átomos de enxofre e oxigênio carregados negativamente causa um forte Efeito de Campo Repulsivo e como conseqüência um aumento do caráter de dupla ligação, praticamente cancelando o efeito indutivo $+I_{\sigma}$. Então, o quase invariável caráter de dupla ligação da carbonila nos dois casos extremos analisados seriam responsáveis pela pequena mudança nas constantes de força da carbonila e conseqüentemente nas frequências ν_{CO} , bem como uma ligeira variação na polaridade do grupo carbonílico para os rotâmeros cis em toda a série das α -feniltioacetonas-p-substituídas, em ambos os solventes, como ilustra a Tabela 1.

A diminuição progressiva da população relativa cis/gauche, em ambos os solventes, indo-se de substituintes atraentes de elétrons para doadores de elétrons nas α -feniltioacetonas pode ser justificado por um aumento progressivo da estabilização dos confôrmeros gauche neste sentido. Esses resultados sugerem a existência das interações hiperconjugativas (π^*_{CO}/σ_{C-S} e π^*_{CO}/n_S) nos confôrmeros gauche dos compostos carbonílicos 2-tiossubstituídos. De fato, levando-se em conta a teoria de valência, há um aumento progressivo da contribuição da estrutura dipolar (Figura 3) indo-se de substituintes atraentes de elétrons para doadores de elétrons nas α -feniltioacetonas, originando conseqüentemente um aumento progressivo na estabilização nos confôrmeros gauche neste sentido.

Figura 3. Estrutura hiperconjugativa dos rotâmeros gauche das α -feniltioacetonas-p-substituídas.

Os resultados de RMN de ^{13}C mostraram um leve efeito de blindagem para os carbonos carbonílico (1,57 ppm) e metílico (0,22 ppm) das α -feniltioacetonas-*p*-substituídas, indo-se em para de grupos doadores de elétrons (NH_2) para aceptores de elétrons (NO_2), e um forte efeito de blindagem para o carbono metilênico (4,35 ppm) neste sentido.

Os resultados de RMN de ^{13}C das α -feniltioacetonnitrilas e α -feniletilsulfetos mostraram praticamente o mesmo efeito de blindagem.

O grande efeito de blindagem do átomo de carbono α (grupo metilênico) em relação ao átomo de carbono β ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ e grupos CH_3), que é observado nas três séries de compostos, indo-se em para de substituintes eletrodoadores para eletroatraentes pode ser atribuído a ocorrência do Efeito Polar Reverso.

De fato, considerando que a α -feniltioacetona tendo em para um forte substituinte eletroatraente (Estrutura VII, Figura 4), o dipolo ariltio induzirá através de ligações bem como através do espaço (Efeito Polar Reverso) uma forte polarização da nuvem eletrônica do orbital pseudo π do grupo metilena (π_{CH_2}) e somente em menor extensão, sobre a nuvem eletrônica do orbital π_{CO} que está na posição β . Consequentemente, os átomos de carbono α nas três séries de compostos estudados sofrerão um maior efeito de blindagem que os átomos de carbono β , no espectro de RMN de ^{13}C .

Figura 4. Estrutura da α -feniltioacetona mostrando na posição para um forte substituinte eletro-atraente induzindo através da ligação e através do espaço a polarização dos grupos metilênicos e carbonílico.

Em paralelo observa-se um progressivo efeito de desblindagem para os prótons metilênicos indo-se em para de substituintes doadores de elétrons para atraentes de elétrons, dando suporte à polarização reversa proposta para o grupo α metilênico.

Em 1987, Olivato e col.⁵ efetuaram o estudo de algumas ω -(etiltio)acetofenonas-*p*-substituídas contendo na posição para alguns grupos atraentes e repelentes de elétrons (Estrutura VIII), através das espectroscopias no infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13 e ultravioleta.

Os autores, baseando-se no estudo da variação da polaridade de solventes, sugeriram a existência de isomeria conformacional cis/gauche para as ω -(etiltio)acetofenonas-*p*-substituídas, sendo o gauche predominante nestes compostos (ca. 90%).

Verificou-se também que os valores positivos de deslocamentos de frequência da carbonila do cis aumentavam progressivamente, indo-se em para de substituintes atraentes para repelentes de elétrons. Este fato foi atribuído à existência do Efeito de Campo (F) crescente entre os dipolos C=O e C-S. Já, a diminuição progressiva dos valores negativos dos deslocamentos de frequência do gauche ($\Delta\nu_g$), indo-se de substituintes atraentes para repelentes de elétrons, foi atribuída à diminuição da contribuição da interação hiperconjugativa entre os orbitais π_{CO} e σ_{C-S} .

No ultravioleta, os autores observaram uma batocromia e uma hipercromia na banda referente à transição $n_O \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -(etiltio)acetofenonas-*p*-substituídas em comparação às das correspondentes acetofenonas de referência. Este comportamento foi atribuído à ocorrência da interação hiperconjugativa entre os orbitais σ^*_{CO} e π^*_{C-S} no estado excitado.

Com a finalidade de verificar a existência da interação hiperconjugativa no estado fundamental das ω -(etiltio)-acetofenonas-p-substituídas, os autores efetuaram o estudo através da R.M.N. de ^{13}C dos dados de deslocamentos químicos do carbono α -metilênico.

Segundo Nesmeyanov, dever-se-ia observar um efeito de blindagem no carbono α -metilênico dos referidos compostos - assim como foi constatado no caso das ω -bromo e ω -iodo acetofenonas - indo-se de grupos doadores para aceptores de elétrons em posição para, em decorrência da contribuição crescente da estrutura hiperconjugativa (Estrutura IX).

Adicionalmente, os deslocamentos químicos experimentais do carbono α -metilênico das ω -(etiltio)acetofenonas-p-substituídas estão blindados em relação aos valores calculados empiricamente de ca. 8 ppm. Já nas ω -bromo e ω -iodoacetofenonas, este valor é ca. 15 ppm.

Assim sendo, este comportamento sugeriu também a ocorrência da interação de transferência de carga $\pi_{\text{CO}} \rightarrow 3d(\text{S})$; o que diminui, portanto, a contribuição da interação hiperconjugativa no confôrmero gauche das ω -(etiltio)-acetofenonas em comparação com as ω -bromo e ω -iodoacetofenonas, onde somente esta última interação ocorre.

Em 1992, Olivato e Guerrero⁶, estudaram através da espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e no ultravioleta as ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas (Estrutura X), contendo hidrogênio e substituintes atraentes e repelentes de elétrons na posição para dos grupos fenacila e feniltio.

onde X ou Y = NO₂, H e OMe

Os autores constataram que indo-se de solventes apolares (n-hexano ou CCl₄) para solventes polares (CHCl₃), há um aumento na intensidade do componente de mais alta frequência em relação ao de mais baixa frequência nos compostos (1), (4), (5), (7) e (8) e uma relação de intensidade dos componentes de alta e baixa frequência praticamente constante nos compostos (2), (6) e (9).

Tabela 2. Substituintes nos grupos fenacila (X) e feniltio (Y) para as ω-(p-feniltio)-p-substituídas.

Compostos	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	NO ₂	NO ₂	NO ₂	H	H	H	OMe	OMe	OMe
Y	OMe	H	NO ₂	OMe	H	NO ₂	OMe	H	NO ₂

Embora o efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas sobrepostas de ν_{CO} da maioria dos compostos estudados seja indicativo da isomeria conformacional cis/gauche, a ocorrência de duas bandas sobrepostas na região do 1^o harmônico da carbonila em frequências aproximadamente duas vezes em relação às frequências correspondentes da região fundamental, e com praticamente a mesma razão de intensidades, apoiam fortemente a ocorrência da referida isomeria conformacional.

Com isso, os autores assumiram que o componente de mais alta frequência corresponde ao rotâmero cis (XI) e o de mais baixa frequência ao rotâmero gauche (XII) (Figura 5).

Figura 5. Rotâmeros cis e gauche das ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas.

Os autores analisaram a variação da razão cis/gauche mantendo-se fixos os substituintes em X ($\text{O}_2\text{N}-\phi-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{S}\phi-\text{Y}$, $\text{H}-\phi-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{S}\phi-\text{Y}$, $\text{MeO}-\phi-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{S}\phi-\text{Y}$) e variando-se os substituintes em Y.

Observou-se que há uma diminuição progressiva da razão cis/gauche indo-se de substituintes atraentes de elétrons, hidrogênio e doadores de elétrons no grupo feniltio em tetracloreto de carbono.

Esta tendência indicou uma progressiva estabilização dos rotâmeros gauche destes compostos devido a ocorrência da interação hiperconjugativa ($\pi^*\text{CO}/\sigma_{\text{C-S}}$).

De fato, na Teoria de Valência, pode-se constatar que indo-se de substituintes atraentes a doadores de elétrons no grupo feniltio há um aumento da contribuição da estrutura hiperconjugativa (XV) em detrimento das estruturas (XIII) e (XIV).

Figura 6. Estruturas de ressonância para as ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas.

Os deslocamentos de frequência da carbonila ($\Delta\nu$), em clorofórmio, para os conformeros cis e gauche das ω -(p-feniltio)-acetofenonas-p-substituídas em relação às acetofenonas correspondentes ($X-\phi-C(O)CH_3$, onde $X = NO_2, H$ e OMe) mostraram um deslocamento positivo para os conformeros cis (+15 a +12 cm^{-1}) e negativo para os conformeros gauche (-9 a +1 cm^{-1}).

Os deslocamentos positivos de ν_{CO} para os rotâmeros cis ($\Delta\nu_C$) foram atribuídos ao Efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos $C=O$ e $C-S$ combinado com o efeito indutivo dos substituintes. Entretanto, foram observados valores positivos praticamente constantes de $\Delta\nu_C$ para toda a série, não havendo variação indo-se de substituintes atraentes de elétrons, hidrogênio e doadores de elétrons no grupo feniltio e mantendo fixo o substituinte em para no grupo fenacila. Isto foi justificado pelos autores como no caso das α -feniltioacetonas-p-substituídas pelo quase cancelamento do Efeito Indutivo $-I_G$ ou $+I_G$ e o resultado do Efeito de Campo Atrativo ou Repulsivo, induzido respectivamente por substituintes atraentes de elétrons (por exemplo NO_2) (Estrutura XVI, Figura 7) ou doadores de elétrons (por exemplo OMe) (Estrutura XVII, Figura 7) na posição para do grupo feniltio em relação ao grupo feniltio não substituído para cada série de acetofenona estudada (X constante). Portanto a quase invariabilidade do caráter de dupla ligação da carbonila nos dois casos extremos analisados resulta em uma insignificante variação da constante de força da carbonila e consequentemente nas frequências de ν_{CO} dos rotâmeros cis para cada série de acetofenonas. Isto originará deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero cis ($\Delta\nu_C$) praticamente constantes em cada série de acetofenonas estudadas.

Os deslocamentos negativos apresentados pelos conformeros gauche, seguiram uma tendência esperada pelo efeito dos substituintes na posição para i.e., um aumento progressivo da frequência da carbonila, indo-se de substituintes doadores de elétrons (OMe) para atraentes de elétrons (NO_2), para os conformeros gauche em relação às acetofenonas correspondentes. Isto fez com que a diferença entre as frequências das ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas em relação às suas acetofenonas correspondentes diminuísse em módulo indo-se de substituintes doadores de elétrons (OMe) para atraentes de elétrons (NO_2).

Figura 7. Efeito de Campo (F) e Indutivo (I) atuando em sentido oposto em ambas as estruturas do conformero cis das ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas variando-se o substituinte na posição para do grupo feniltio (Y).

Por outro lado, mantendo-se Y constante (Y = NO₂, H e OMe) no grupo feniltio e indo-se no grupo fenacila de substituintes doadores de elétrons para atraentes de elétrons, observou-se um aumento progressivo em valores absolutos dos deslocamentos de frequência dos conformeros gauche em relação às acetofenonas correspondentes.

Dos compostos estudados com conformação gauche, o que possui deslocamento de frequência da carbonila mais negativo foi a ω -(p-metoxifeniltio)-p-nitroacetofenona ($\Delta\nu_g = -9 \text{ cm}^{-1}$), resultado de uma maior diminuição da constante de força da carbonila, devido a uma maior contribuição da estrutura hiperconjugativa (XV) e um deslocamento menos negativo foi a ω -(p-nitrofeniltio)-p-metoxiacetofenona ($\Delta\nu_g = +1 \text{ cm}^{-1}$) resultado de uma menor diminuição da constante de força da carbonila, devido a uma menor contribuição da estrutura hiperconjugativa (XV, Figura 6).

Analisando-se os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C, os autores verificaram que quando o substituinte Y é constante e X varia de doador de elétrons para atraente de elétrons, há uma pequena desblindagem do carbono metilênico.

Por outro lado, quando substituinte X é constante e Y varia de doador de elétron para atraente de elétron, há uma significativa blindagem do carbono metilênico (ca. 3 ppm).

A grande blindagem do átomo de carbono α (grupo metilênico) em relação ao átomo de carbono β (grupo carbonílico) para as ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas (1)-(9) (Estrutura XVIII, Figura 8), indo-se de substituintes doadores de elétrons para atraentes de elétrons na posição para do grupo feniltio é um efeito geral que foi previamente estudado¹ para as α -feniltioacetonas-p-substituídas, α -feniltioacetonnitrilas e α -feniletiltioéteres.

Figura 8. Estrutura geral para as α -feniltioacetofenonas-p-substituídas.

Isto foi atribuído ao Efeito Polar Reverso, sendo mais importante para o carbono α do que para o carbono β .

Segundo Nesmeyanov, um aumento no caráter de dupla ligação entre os carbonos metilênicos e carbonílicos é devido à interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$.

Dos compostos estudados, o que possuiu maior Efeito de Não-Aditividade foi a ω -(p-metoxifeniltio)-p-nitroacetofenona (9,09 ppm) e o menor Efeito de Não-Aditividade a ω -(p-nitrofeniltio)-p-metoxiacetofenona (6,55 ppm). Esta tendência está de acordo com os dados obtidos pela espectroscopia do infravermelho.

Os espectros de ultravioleta das ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas (1)-(9) mostram uma banda $n \rightarrow \pi^*$ que está deslocada batocromicamente em relação às correspondentes acetofenonas, exceto na ω -(p-nitrofeniltio)-p-nitroacetofenona, onde o deslocamento é hipsocrômico. Este comportamento foi atribuído à ocorrência da interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ no estado excitado. Esta interação leva a uma estabilização do orbital π^*_{CO} em relação ao par de elétrons isolado do átomo de oxigênio $n_{\text{O}}(\text{CO})$ e portanto a um deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 9).

Figura 9. Diagrama de energia qualitativa dos orbitais $\sigma^*_{\text{C-S}}$ e π^*_{CO} para os conformêros gauche das ω -(p-feniltio)acetofenonas-p-substituídas antes (a) e depois (b) das interações.

Em 1991, Olivato e Mondino⁷ com o objetivo de esclarecer a natureza das interações $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-SO}_n}$ e $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_n}$ no estado fundamental dos conformêros gauche, anteriormente observadas em estudos de ω -(etiltio)acetofenonas e suas formas mono- e di-oxigenadas, efetuaram o estudo das α -(etiltio)- (a), α -(etilsulfinil)- (b) e α -(etilsulfonyl)- (c) acetonas (XIX), através de ^{13}C e ultravioleta.

$n = 0$ (a), 1 (b), 2 (c)

(XIX)

Os dados da frequência de estiramento da carbonila, em conjunto com cálculos de mecânica molecular, indicaram a ocorrência de quatro, seis e quatro conformêros para os ceto-sulfetos, ceto-sulfóxidos e ceto-sulfonas, respectivamente. Para os sulfetos, constatou-se a existência de três conformêros gauche e um quase-cis, enquanto que, para os sulfóxidos o resultado foi de cinco conformêros gauche e um quase-cis, e, finalmente, para as sulfonas, constatou-se a ocorrência apenas de conformêros gauche.

É digno de nota que os deslocamentos de frequência da carbonila do confôrmoro mais estável das butanonas β -tiossubstituídas, em relação à cetona de referência, são todos positivos, e se tornam maiores com o aumento do grau de oxidação do enxofre. No entanto, para as propanonas α -tiossubstituídas, os deslocamentos de frequência do confôrmoro *gauche* mais estável, variavam de valores negativos para aproximadamente zero, indo-se de sulfeto à sulfona. Este comportamento é semelhante ao apresentado pelas acetonas α -heterosssubstituídas e pode ser explicado pela ocorrência da interação hiperconjugativa entre os orbitais π^*_{CO} e σ_{C-X} , cuja ação em oposição ao efeito indutivo do substituinte em α origina um abaixamento das frequências da carbonila em comparação ao composto de referência.

Foi observado também, como anteriormente se relatou para as acetonas α -heterosssubstituídas, que os dados de deslocamentos de frequência induzidos pelo efeito hiperconjugativo ($\Delta\nu_H$) das acetonas α -tiossubstituídas eram bastante negativos e seguiam a ordem: $-\text{SOEt} > -\text{SEt} > -\text{SO}_2\text{Et}$. Foi constatado que os valores médios de $\Delta\nu_H$ para os substituintes sulfurados eram muito próximos do obtido para a iodoacetona. Por outro lado, os valores médios do efeito de não-aditividade - i.e., a diferença entre os deslocamentos químicos experimental e calculado empiricamente, do carbono α -metilênico das propanonas sulfuradas eram praticamente a metade do valor da iodoacetona. A partir dessas considerações, os autores concluíram que o parâmetro hiperconjugativo ($\Delta\nu_H$) dependia da contribuição simultânea das interações $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_n}$ e $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-SO_n}$, enquanto que o efeito de não-aditividade, de acordo com Nesmeyanov, está relacionado ao aumento da ordem de ligação entre o carbono α e o carbonílico. Deste modo, se a interação de transferência de carga ocorrer através do espaço, o efeito de não-aditividade não será sensível a esta interação.

Esta proposição pode ser melhor visualizada com o auxílio da Teoria das Perturbações dos Orbitais Moleculares. Como é sabido, δE é uma medida da interação entre os orbitais e é dado pela equação:

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

onde $H_{\sigma\pi}$ está relacionado ao grau de interação entre os orbitais e ΔE corresponde à diferença de energia entre eles. Assumindo que $H_{\sigma\pi}$ é constante e igual a 1 para ambas as interações, pode-se calcular os valores de δE e $\delta E'$ para toda a série das propanonas α -tiossubstituídas. Para tanto, foram utilizados os valores da energia dos orbitais dos compostos de referência como sendo dos orbitais não-perturbados.

O resultado desta análise (Figura 10) mostrou que a interação hiperconjugativa, bastante importante para os sulfetos, torna-se menos importante para os sulfóxidos e menos ainda para as sulfonas. Na interação de transferência de carga, o comportamento observado é bastante diferente, pois esta interação é favorecida nos sulfóxidos, sendo, porém, de menor importância para os sulfetos e sulfonas. O resultado da soma de ambas as 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 $\pi CO/\sigma^* C-SO_n$.

Figura 10. Diagrama qualitativo de energia mostrando, através da Teoria das Perturbações dos Orbitais Moleculares, as contribuições das interações $\pi^*C=O/\sigma C-SO_n$ (□) e $\pi CO/\sigma^* C-SO_n$ (△) nas propanonas α -tiossubstituídas, admitindo que $\delta E = 1/\Delta E$.

Distefano e col.⁸, com o objetivo de investigar as interações eletrônicas entre grupos carbonila e sulfonila, efetuaram um estudo de algumas etilsulfonilcetonas $R-C(O)(CH_2)_nSO_2Et$, aromáticas ($R = NO_2C_6H_4$, C_6H_5 , $MeOC_6H_4$ e $n = 1$) e alifáticas ($R = Me$, e $n = 1$ ou 2), através da espectroscopia fotoeletrônica (He^I e He^{II}) apoiado por cálculos Semi-Empíricos de Orbitais Moleculares e difratogramas de Raio-X.

A análise de Raio-X mostrou que as ceto-sulfonas encontram-se na conformação gauche, e que tanto a distância entre o oxigênio do grupo carbonila e o átomo de enxofre do grupo sulfonila bem como a distância entre o oxigênio do grupo sulfonila e o carbono carbonílico eram menores do que a soma dos seus respectivos raios de van der Waals (Estrutura XX).

Adicionalmente, constatou-se a quase invariabilidade das energias de ionização tanto dos orbitais moleculares do anel benzênico (π_{pH}) e do par de elétrons solitário do oxigênio carbonílico - indo-se das ω -(etiltio)acetofenonas para as ceto-sulfonas correspondentes - como também dos orbitais moleculares do grupo $-SO_2Et$, indo-se da dimetilsulfona para a α -(etilsulfonil)acetona e ω -(etilsulfonil)acetofenona. Estas tendências indicaram, de maneira inequívoca, que o efeito indutivo atraente de elétrons do grupo etilsulfonila é praticamente suprimido pela retrodoação eletrônica do grupo $-SO_2Et$ para o grupo carbonila (interação hiperconjugativa); e também que o efeito atraente de elétrons do grupo acila ou aroila é bastante atenuado devido à interação de transferência de carga do oxigênio carbonílico para o enxofre do grupo etilsulfonila.

Portanto com a finalidade de entender melhor este comportamento inesperado do grupo sulfonila Distefano e col. estudaram recentemente⁹ as β -cetosulfonas $R-C(O)-CH_2SO_2R^1$ sendo $R = R_2N$, RS , RO e R por intermédio das espectroscopias fotoeletrônicas e de transmissão de elétrons apoiado por cálculos *ab-initio* e difração de raio-X.

Neste trabalho concluiu-se que o efeito global do grupo sulfonila é atraente de elétrons, sendo no entanto, bem menor do que seria esperado. Este comportamento resulta, como já havia sido proposto no trabalho anterior, da ocorrência de duas interações entre pares de átomos não ligados contendo cargas opostas e cujas distâncias são menores do que a soma dos raios de Van der Waals i.e. entre o oxigênio do grupo sulfonila e o carbono carbonílico e entre o oxigênio carbonílico e o enxofre do grupo sulfonila. A 1ª interação contrabalança o efeito $-I_{\sigma}$ do grupo $-SO_2R$ e a última compensa em parte a estabilização dos Orbitais Moleculares do grupo $-SO_2R$.

A presença do grupo SO_2R aumenta a interação de transferência de carga $\pi^*(CO) \leftarrow \pi(X)$ e neutraliza os efeitos causados pelo substituinte X.

Distefano, Olivato, Mondino et al.^{10,11} estudaram as α -metilsulfinil-(1)-e α -fenilsulfinil-(2) acetofenonas $\phi C(O)CH_2S(O)R$ ($R = Me$ 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 11). Este efeito anômalo do solvente não é uma evidência da existência da isomeria rotacional, 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 banda da carbonila no infravermelho, em n-hexano, permitiu atribuir o componente de alta frequência do duplete ao conformero cis (o mais abundante) e o de menor frequência ao conformero 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 confôrmeros cis ($\Delta\nu_C$) dos ceto-sulfóxidos (1) e (2) sugerem a existência de um complexo intramolecular (Estrutura XXI) entre os dipolos C=O e S=O. Este complexo se dissocia em solventes polares favorecendo o rotâmero gauche.

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.

Figura 11. 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.

Em 1996, Bueno et al^{2,3} efetuaram o estudo das α -(fenilsulfinil) e α -(fenilsulfinil)-acetonas-*p*-substituídas (Estrutura XXII) através da espectroscopia de I.V. e RMN de ^1H e de ^{13}C .

XXII: NO₂(1), Br,(2), Cl(3), H(4), Me(5), OMe(6)

1. Análise no Infravermelho

a. α -Fenilsulfonilacetonas-para-substituídas

A análise comparativa da banda correspondente à vibração de estiramento da carbonila na região da transição fundamental (Tabela 3) e no 1º harmônico (Tabela 4), indicou a existência de três confôrmeros em tetracloreto de carbono, isto é, um cis (c) e dois gauche (g_1 e g_2). Em solventes polares (CHCl_3 e CH_3CN) ocorre o desaparecimento da banda de ν_{CO} de frequência intermediária, correspondente ao confôrmero gauche (g_1) com o concomitante aumento da intensidade da banda de maior frequência correspondente ao confôrmero cis (c) e a diminuição da intensidade da banda de menor frequência correspondente ao confôrmero gauche (g_2) (o mais populoso). Este comportamento é indicativo de que o confôrmero cis (c) é bem mais polar do que os confôrmeros gauche g_1 e g_2 .

Para as α -fenilsulfonil acetonas-para-substituídas nos solventes CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN , indo-se de grupos atraentes para doadores de elétrons, observa-se uma diminuição da população relativa do cis/gauche (Tabela 3). Observa-se também uma invariabilidade dos deslocamentos das frequências de absorção ($\Delta\nu_{\text{C}}$) fundamental da carbonila dos confôrmeros cis em relação à propanona (Tabela 5). Isso sugere a ocorrência do cancelamento do efeito indutivo $-I_{\text{G}}$ ou $+I_{\text{G}}$ do do grupo arila ($\phi\text{-X}$) pelo efeito de Campo Repulsivo (F) entre os dipolos C=O e S=O , quando em para temos substituintes aceptores e doadores de elétrons, respectivamente. (Tabela 3 e 4).

Como podemos ver nas estruturas XXIII e XIV, abaixo indicadas:

Tabela 3. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no IV das α -fenilsulfonilacetonas-para-substituídas $\text{CH}_3\text{-C(O)CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\phi\text{-X}$.

Comp	X	CCl ₄				CHCl ₃			CH ₃ CN		
		Conf. ^a	ν^b	α^c	α_c/α_g^d	ν	α	α_c/α_g	ν	α	α_c/α_g
(1)	NO ₂	c	1737,4	0,0089	0,33	1731,0	0,1730	0,86	1731,6	0,2085	1,08
		g ₁	1729,0	0,0098	0,37	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1720,6	0,0266	-	1718,7	0,2017	-	1721,2	0,1928	-
(2)	Cl	c	1735,0	0,0947	0,32	1732,0	0,1042	0,43	1731,8	0,1460	0,61
		g ₁	1726,8	0,1005	0,34	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1719,7	0,2952	-	1718,8	0,2431	-	1721,0	0,2374	-
(3)	Br	c	1736,0	0,0629	0,30	1732,6	0,1161	0,42	1732,0	0,1683	0,69
		g ₁	1726,0	0,0798	0,38	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1719,3	0,2091	-	1719,0	0,2736	-	1721,0	0,2436	-
(4)	H	c	1735,8	0,0854	0,28	1732,8	0,0533	0,34	1731,2	0,1564	0,58
		g ₁	1727,2	0,0833	0,27	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1719,8	0,3033	-	1718,7	0,1552	-	1720,2	0,2678	-
(5)	Me	c	1733,5	0,0624	0,20	1730,6	0,1169	0,37	1729,6	0,1633	0,57
		g ₁	1725,9	0,1522	0,49	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1719,1	0,3081	-	1718,1	0,3189	-	1720,0	0,2851	-
(6)	OMe	c	1737,4	0,0407	0,17	1730,3	0,0995	0,33	1730,2	0,1468	0,52
		g ₁	1727,8	0,0606	0,25	-	-	-	-	-	-
		g ₂	1719,1	0,2454	-	1717,3	0,2989	-	1719,2	0,2821	-
(7) ^e	-		1718,5	-	-	1711,5	-	-	1714,5	-	-

a_c, g₁, g₂ são os conformeros cis, gauche₁ e gauche₂, respectivamente; bEm cm⁻¹; cAbsorbância; dRelação entre as absorbâncias do componente de mais alta frequência e os componentes de menor frequência; eComposto de referência, MeC(O)Me.

Tabela 4. Frequências e intensidade das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no IV das α -fenilsulfonil acetonas-para-substituídas $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\phi\text{-X(p)}$ em CCl_4 , na transição fundamental e do primeiro harmônico.

Comp.	X	Conf. ^a	Fundamental			1º Harmônico			$\Delta\nu_{\text{max}}^e$
			ν^b	α^c	α_c/α_g^d	ν	α	α_c/α_g	
(1)	NO ₂	C	1737,4	0,0089	0,33	3458,6	0,0014	0,17	16
		g1	1729,0	0,0098	0,37	3441,5	0,0031	0,38	17
		g2	1720,6	0,0266	-	3425,1	0,0082	-	16
(2)	Cl	C	1735,0	0,0947	0,32	3455,3	0,0149	0,19	15
		g1	1726,8	0,1005	0,34	3438,9	0,0194	0,24	15
		g2	1719,7	0,2952		3424,3	0,0803		15
(3)	Br	C	1736,0	0,0629	0,30	3453,4	0,0171	0,33	19
		g1	1726,0	0,0798	0,38	3437,9	0,0111	0,21	14
		g2	1719,3	0,2091		3423,8	0,0523		14
(4)	H	C	1735,8	0,0854	0,28	3451,6	0,0091	0,19	20
		g1	1727,2	0,0833	0,27	3433,7	0,0204	0,44	21
		g2	1719,8	0,3033		3422,9	0,0466		17
(5)	Me	C	1733,5	0,0624	0,20	3450,9	0,0100	0,11	16
		g1	1725,9	0,1522	0,49	3433,9	0,0237	0,27	18
		g2	1719,1	0,3081		3422,4	0,0894		16
(6)	OMe	C	1737,4	0,0407	0,17	3445,9	0,0115	0,25	29
		g1	1727,8	0,0606	0,25	3430,1	0,0286	0,63	26
		g2	1719,1	0,2454		3419,5	0,0451		19

^aAtribuição dos conformeros; ^bFrequência em cm^{-1} ; ^cAbsorbância; ^dRelação das absorbâncias onde c e g indicam respectivamente os conformeros cis e gauche; ^e $\Delta\nu_{\text{max}} = \nu_{\text{harmônico}} - 2\nu_{\text{fundamental}}$.

Tabela 5. Deslocamentos de frequência^a de estiramento da carbonila na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g), das α -fenilsulfo-nilacetonas-para substituídas $\text{CH}_3\text{-C(O)CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\phi\text{-X(p)}$ em relação ao composto de referência^b.

Comp	X	CCl ₄		CHCl ₃		CH ₃ CN	
		$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
(1)	NO ₂	+18,8	+10,5 +2,1	+19,5	+7,2	+17,1	+6,7
(2)	Cl	+16,5	+8,3 +1,0	+20,5	+7,5	+17,5	+6,5
(3)	Br	+17,5	+7,5 +0,8	+21,1	+7,5	+17,5	+6,5
(4)	H	+17,3	+8,7 +1,3	+21,3	+7,35	+16,7	+5,7
(5)	Me	+15,0	+7,4 +0,6	+19,1	+6,6	+15,1	+5,5
(6)	OMe	+18,9	+9,3	+18,8	+5,8	+15,7	+4,7

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{CO}}(\text{Me-C(O)-CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\phi\text{-X}) - \nu_{\text{CO}}(\text{MeC(O)Me})$ para os conformeros cis e gauche respectivamente, em cm^{-1} ; ^bMeC(O)Me (composto de referência).

Através da estrutura XXIII, podemos observar que quando têm-se grupos aceptores de elétrons ($-I_{\sigma}$), há um aumento na constante de força da ligação S=O o que acarreta um menor efeito de campo repulsivo entre as ligações C=O e S=O, que poderia causar uma diminuição da frequência ν_{CO} . Por outro lado, o efeito $-I_{\sigma}$ desse grupo também age sobre a carbonila, estando em sentido oposto ao efeito de campo, ou seja, agindo no sentido de aumentar a frequência da mesma.

Já quando se tem grupos doadores de elétrons (estrutura XIV), podemos observar um comportamento totalmente oposto, ou seja, o efeito $+I_{\sigma}$ causaria uma diminuição da frequência de ν_{CO} , enquanto que o efeito de campo repulsivo, levaria a uma maior frequência de ν_{CO} .

Este efeito sugere que a diminuição progressiva da população relativa cis/gauche nas α -fenilsulfonil acetonas (XXII), indo-se em para de grupos atraentes para doadores de elétrons, independe da estabilidade do conformero cis que deve ser praticamente constante ao longo da série, como explicado anteriormente, mas depende da variação da estabilidade do conformero gauche.

Deve-se salientar que com o aumento do poder doador de elétrons do substituinte em para ao grupo fenilsulfonila temos um aumento da densidade eletrônica do grupo sulfonila (SO_2) propiciando uma maior interação hiperconjugativa $\pi^*_{CO}/\sigma_{C-SO_2}$, propiciando por conseguinte uma maior estabilidade do conformero gauche neste sentido.

Estudos de cálculos ab-initio e também de difração de Raio-X de compostos carbonílicos $X-C(O)-CH_2-SO_2-R$ indicaram no conformero gauche dos referidos compostos que a distância interatômica entre o carbono carbonílico e oxigênio do grupo sulfonila é menor do que a soma dos raios de Van der Waals dos respectivos átomos. Essa geometria propicia a ocorrência da transferência de carga do par de elétrons isolado do oxigênio do grupo sulfonila para o orbital π^* da carbonila. Essa transferência de carga $n_O(SO_2) \rightarrow \pi^*_{CO}$ é favorecida pela intensificação da carga negativa no oxigênio sulfonílico que por sua vez depende do poder doador de elétrons do grupo fenila para-substituído.

A Tabela 6 apresenta as frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo O=S=O. Pode-se observar nesta tabela que nas β-ceto-sulfonas estudadas (1)-(6) que indo-se de substituintes atraentes para doadores de elétrons ocorre uma diminuição progressiva tanto das frequências do modo vibracional ν_{SO_2} (assimétrico) como do ν_{SO_2} (simétrico) (variação de 10 a 12 cm^{-1} para $\nu_{\text{SO}_2(\text{ass.})}$ e 6 a 9 cm^{-1} para $\nu_{\text{SO}_2(\text{sim.})}$). Essa variação é principalmente justificada pelo efeito indutivo do substituinte em para. Assim sendo, quando temos em para um substituinte atraente de elétrons, a polarização do grupo SO₂ (Estrutura XXVI) diminui aumentando a constante de força do grupo S=O e quando temos em para um substituinte doador de elétrons temos o efeito contrário.

Tabela 6. Frequências^a de estiramento fora de fase ($\nu_{\text{assim.}}$) e em fase ($\nu_{\text{sim.}}$) do grupo sulfonila no IV das α -fenilsulfonilacetonas-para-substituídas $\text{CH}_3\text{-C(O)CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\phi\text{-X(p)}$.

Comp.	X	CCl ₄		CHCl ₃		CH ₃ CN	
		ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)	ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)	ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)
(1)	NO ₂	1345,3	1162,8	1340,9 1349,3	1161,0	1332,7 1308,3	1162,0 1156,9
(2)	Cl	1338,2	1162,4	1331,4	1160,8	1326,5	1161,2 1156,2
(3)	Br	1338,0	1162,6	1331,7	1160,8	1327,7	1162,2
(4)	H	1339,4 1331,0	1161,2	1326,2 1311,1	1159,0	1323,1 1311,9	1160,5 1156,4
(5)	Me	1334,3	1160,0	1326,4	1157,8	1322,9	1158,9 1152,8
(6)	OMe	1333,8	1155,6	1328,4	1151,8	1323,5	1149,7

^aEm cm⁻¹.

Ainda na Tabela 6 pode-se observar que os valores de frequência de $\nu_{\text{SO}_2(\text{ass.})}$ diminuem significativamente com o aumento da polaridade do solvente, ou seja, indo-se de CCl₄ para CHCl₃ para CH₃CN. Já os valores de ν_{SO_2} simétrico são praticamente insensíveis ao aumento da polaridade do solvente.

A menor sensibilidade de $\nu_{\text{SO}_2(\text{sim.})}$ em relação a $\nu_{\text{SO}_2(\text{ass.})}$ quanto à variação da polaridade do solvente pode ser racionalizado analisando-se as estruturas extremas dos dois modos de vibração do SO_2 (Figura 12).

Figura 12. Extremos dos modos vibracionais de estiramento de ν_{SO_2} assimétrico (a) e (b) e simétrico (c) e (d).

Pode-se verificar que em ambos os extremos vibracionais do modo antisimétrico (a) e (b), a estrutura dipolar é a que contribui e portanto deverá ser a mais facilmente solvatada por solventes polares.

No entanto, no caso de ν_{SO_2} simétrico enquanto um dos extremos do modo vibracional é polar (c) o outro é menos polar (d). Consequentemente, no modo assimétrico deverá ocorrer uma maior diminuição da constante de força ($K_{\text{S=O}}$) do grupo sulfonila do que no modo simétrico, originando por conseguinte um maior abaixamento de $\nu_{\text{SO}_2(\text{ass.})}$ do que o de $\nu_{\text{SO}_2(\text{sim.})}$.

O maior abaixamento de ν_{SO_2} assimétrico das β -ceto-sulfonas (1)-(6) indo-se de CCl_4 para CH_3CN decorre do fato do grupo SO_2 polar ser volumoso e portanto mais solvatado pelo solvente polar aprótico (CH_3CN).

b. α -fenilsulfinil acetonas-para-substituídas.

O efeito do aumento da polaridade do solvente (CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN) nos dois componentes da banda ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência na região do 1º harmônico de ν_{CO} de dois componentes de frequências e intensidades relativas cerca de duas vezes às observadas na transição fundamental (Tabela 7 e 8) indicam a existência da isomeria rotacional cis-gauche. Sendo o confômero cis mais polar que o gauche.

Deve-se salientar que o confômero gauche é mais estável do que o cis em toda a série analisada.

Nos β -cetossulfóxidos de 1 a 6 a conformação gauche é estabilizada pela somatória das interações $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ e $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$, sendo esta última a predominante. Assim sendo a interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ é mais forte nos cetossulfóxidos quando temos em para substituintes atraentes de elétrons e é mais fraca quando temos em para substituintes doadores de elétrons. De fato a população relativa c/g é a menor com o grupo para-nitro e a maior com o grupo para-metóxi. O diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais π_{CO} e $\sigma^*_{\text{C-S}}$ não perturbados evidenciam a mencionada variação da interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ com a variação do efeito eletrônico do substituinte (Figura 11).

Neste diagrama constata-se que enquanto o nível não perturbado do orbital π_{CO} é constante na série, já o nível não perturbado do orbital $\sigma^*_{\text{C-S}}$ é mais estabilizado quando na posição para do grupo fenilsulfinil temos substituintes atraentes de elétrons, e menos estabilizado quando temos em para grupos doadores de elétrons.

A partir do diagrama fica evidente que o nível não perturbado $\sigma^*_{\text{C-S}}$ estará mais próximo do nível π_{CO} originando uma forte interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ (δE_A) quando temos em para grupos atraentes de elétrons. Já o nível não perturbado $\sigma^*_{\text{C-S}}$ estará mais afastado do nível π_{CO} originando uma interação orbitalar $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$ mais fraca $\delta E(D)$ quando temos em para grupos doadores de elétrons.

Tabela 7. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no IV das α -fenilsulfonilacetonas-para-substituídas $\text{CH}_3\text{-C(O)CH}_2\text{-S-(O)-}\phi\text{-X(p)}$.

Comp	X	CCl_4				CHCl_3			CH_3CN		
		Conf. ^a	ν^b	α^c	α_c/α_g^d	ν	α	α_c/α_g	ν	α	α_c/α_g
(8)	NO_2	c g	1725,8 1717,6	0,0120 0,0924	0,13	1726,3 1715,6	0,1015 0,2964	0,34	1721,2 1711,9	0,3055 0,1174	2,60
(9)	Cl	c g	1726,2 1714,6	0,0565 0,2739	0,21	1726,1 1714,6	0,0565 0,2739	0,21	1720,7 1711,9	0,2895 0,1186	2,44
(10)	Br	c g	1726,2 1716,3	0,0301 0,1252	0,24	1725,8 1714,1	0,0814 0,2784	0,29	1720,2 1712,3	0,2296 0,1256	1,83
(11)	H	c g	1725,5 1715,5	0,0993 0,3774	0,26	1723,2 1712,2	0,1559 0,3659	0,43	1719,3 1711,3	0,3361 0,1739	1,93
(12)	Me	c g	1723,5 1715,0	0,0995 0,3699	0,27	1719,4 1710,0	0,1861 0,2187	0,85	1720,7 1711,7	0,2313 0,1864	1,24
(13)	OMe	c g	1720,1 1713,9	0,1422 0,3067	0,46	1723,3 1711,4	0,0936 0,2766	0,34	1723,1 1714,1	0,0924 0,2471	0,37
(14)	-		1718,5	-	-	1711,5	-	-	1714,5	-	-

^ac, g são os conformeros cis e gauche respectivamente; ^bEm cm^{-1} ; ^cAbsorvância; ^dRelação das absorvâncias entre o componente de mais alta frequência e o de menor frequência; ^eComposto de referência, MeC(O)Me .

Tabela 8. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no IV das α -fenilsulfonilacetonas-para-substituídas $\text{CH}_3\text{-C(O)CH}_2\text{S(O)-}\phi\text{-X(p)}$.

Comp	X	Fundamental				1º Harmônico			
		Conf. ^a	ν ^b	α ^c	α_c/α_g ^d	ν	α	α_c/α_g	$\Delta\nu_{\text{máx}}$ ^e
(8)	NO ₂	c	1725,8	0,0123	0,13	3435,7	0,009	0,26	16
		g	1717,6	0,0924		3413,5	0,0034		21
(9)	Cl	c	1726,2	0,0685	0,21	3434,4	0,0183	0,28	18
		g	1716,5	0,3211		3414,1	0,0641		19
(10)	Br	c	1726,2	0,0301	0,24	3444,7	0,002	0,07	8
		g	1716,3	0,1252		3416,5	0,0278		16
(11)	H	c	1725,5	0,0993	0,26	3429,9	0,0137	0,16	18
		g	1715,5	0,3774		3412,9	0,0854		18
(12)	Me	c	1723,5	0,0995	0,27	3426,6	0,0292	0,46	20
		g	1715,0	0,3699		3411,1	0,0629		19
(13)	OMe	c	1720,1	0,1422	0,46	3425,1	0,0239	0,37	25
		g	1713,9	0,3067		3410,3	0,0645		17

^aAtribuição dos conformeros; ^bFrequência em cm^{-1} ; ^cAbsorbância; ^dRelação das absorbâncias onde c e g indicam respectivamente os conformeros cis e gauche; ^e $\Delta\nu_{\text{máx}} = 2\nu_{\text{fundamental}} - \nu_{\text{harmônico}}$.

Figura 11. Diagrama dos níveis de energia dos orbitais π_{CO} e $\sigma^*_{\text{C-S}}$ das α -fenilsulfinil acetonas-p-substituídas antes e depois da interação.

O aumento progressivo do poder atraente de elétrons indo-se em para de substituintes doadores a aceptores de elétrons ($\text{CH}_3\text{-O} \rightarrow \text{NO}_2$), aumenta a carga formal positiva no átomo de S, induzindo com isso a transferência de carga do orbital π_{CO} para o orbital $\sigma^*_{\text{C-S}}$. Paralelamente a interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ é desfavorecida com o aumento do poder atraente de elétrons.

Deve-se salientar que o cálculo *ab-initio* 3-21G* da α -fenilsulfinil acetona indica que a sua geometria é análoga à da α -metilsulfinil acetofenona, onde o rotâmero cis é estabilizado pela transferência de carga $\text{nO}(\text{CO}) \rightarrow \pi_{\text{S=O}}$ (Estrutura XXVII).

Tabela 9. Energia relativa, momentos dipolares, ângulos diedros e distância de átomos não ligados dos conformêros da α -fenilsulfinilacetona (11) obtidos pelo cálculo *ab-initio* 3-21G* e a soma dos raios de van der Waals dos átomos relevantes.

$$\alpha = \text{O}(1) - \text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{S}(4); \beta = \text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{S}(4) - \text{C}(5); \gamma = \text{C}(2) - \text{C}(3) - \text{S}(4) - \text{O}(6)$$

Conf. ^a	E ^b	μ^c	α^d	β^d	γ^d	O(1)---S(4) ^e	C(2)—O(6) ^e
c	56%	4,46	4,72	-81,52	169,74	2,957	3,966
g	49%	2,27	106,68	-58,86	51,44	3,626	3,146
Soma dos raios de van der Waals						3,32	3,22

Portanto dever-se-ia esperar uma maior estabilização do conformêro cis na série dos β -cetossulfóxidos quando $X = \text{NO}_2$ e a menor quando $X = \text{OMe}$. Assim sendo, quando X for um substituinte atraente de elétrons deverá intensificar a carga formal positiva no enxofre facilitando, portanto a transferência de carga, e quando X for um substituinte doador de elétrons deverá atenuar a carga positiva no enxofre diminuindo a transferência de carga.

Contrariamente à previsão teórica (Tabela 9) onde o conformêro cis ($c \cong 56\%$) é ligeiramente mais estável do que o gauche ($c \cong 44\%$), em solução, a estabilização do conformêro gauche é preponderante sobre o conformêro cis em solvente de baixa polaridade.

Essa estabilização do conformêro gauche preponderante sobre o conformêro cis em solvente de baixa polaridade (CCl_4 e CHCl_3), (vide Tabela 7) se deve à forte interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}}$ que ocorre no conformêro gauche dos β -cetossulfóxidos e que é bem mais importante quando tem-se em para no anel fenilsulfinila grupos atraentes de elétrons (NO_2) e bem menos significativo quando em para grupos doadores de elétrons (OMe).

Já, no solvente polar aprótico CH_3CN a solvatação do grupo SO quando $\text{X} = \text{OMe}$ é bem maior do que quando $\text{X} = \text{NO}_2$. Este comportamento é decorrente do fato de que o grupo $\text{S}=\text{O}$ torna-se bastante polarizado quando o substituinte em para do anel aromático é um grupo doador de elétrons, originando uma forte solvatação do grupo sulfinila livre na conformação gauche. Contrariamente quando temos em para um grupo aceptor de elétrons a polarização do grupo $\text{S}=\text{O}$ diminui, originando uma menor solvatação do grupo sulfinila na conformação gauche.

A Tabela 10 onde são apresentadas as frequências de estiramento do grupo $\text{S}=\text{O}$ mostra que indo-se de CCl_4 para CH_3CN ocorre um grande abaixamento de ν_{SO} de cerca de 16 cm^{-1} quando $\text{X} = \text{OMe}$, e somente um abaixamento de ν_{SO} de 5 cm^{-1} quando $\text{X} = \text{NO}_2$. Este efeito do solvente corrobora o comportamento anômalo da variação da população relativa c/g indo-se em para no grupo $\text{X}-\phi-\text{SO}$ de grupos atraentes para repelentes de elétrons em acetonitrila em comparação com CCl_4 e CHCl_3 .

Tabela 10. Frequências de estiramento do grupo sulfinila ν_{SO} no IV das α -fenilsulfinil acetonas para-substituídas $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-\text{SO}-\phi-\text{X}(\text{P})$.

**Comp	X	CCl_4	CHCl_3
		ν_{SO}	ν_{SO}
(1)	NO_2	1063,7	1058,8
(2)	Cl	1062,1	1053,2
(3)	Br	1067,3	1053,1
		1061,5	
(4)	H	1057,4	1048,9
(5)	Me	1061,3	1048,8
(6)	OMe	1061,3	1047,8

^aEm cm^{-1} .

Em 1998, Olivato e colaboradores¹² estudaram o equilíbrio conformacional *cis/gauche* de algumas α -sulfinilacetofenonas (Estrutura XXVIII) através da espectroscopia no infravermelho, cálculos *ab-initio* e geometrias obtidas a partir de difratogramas de Raio-X.

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 duplete. 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 XXX).

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 (Estrutura XXVII). 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 $\text{O}^{\delta-}_{\text{CO}} \cdots \text{S}^{\delta+}_{\text{SO}}$. 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 XXXII).

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 $O^{\delta-} \cdots S^{\delta+}_{SO}$ é prejudicada pelo impedimento estérico causado pelo grupo t-butila, que, por conseguinte desestabiliza a conformação *cis*.

Recentemente, Olivato e colaboradores¹³, em continuação ao trabalho anterior, estudaram o equilíbrio conformacional *cis/gauche* de algumas α -etilsulfinilacetofenonas-para-substituídas (Estrutura XXXIII) através da espectroscopia no infravermelho e cálculos *ab-initio* HF/6-31G**.

(XXXIII)

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 $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ e $H^{\delta+}_{(Br)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ que estabilizam o rotâmero *cis*₂ (Estrutura XXXIV), e a contribuição progressivamente decrescente das interações $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$, *orto*- $H^{\delta+}_{(Ph)} \cdots O^{\delta-}_{(SO)}$ e $H^{\delta+}_{(Br)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ que estabilizam o confôrmero *gauche*₃.

(Estrutura XXXV). Analogamente ao que foi constatado anteriormente nas acetofenonas α -alquilsulfinil substituídas²⁰, no solvente mais polar acetonitrila o confômero *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 confômero *cis*₂ ($\Delta\nu_{C=O}$) das acetofenonas α -etilsulfinil-para-substituídas em relação as 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 confômero *cis*₂ e somente em menor extensão, pelas interações que estabilizam o confômero *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 confômero *cis*₂ em relação ao confômero *gauche*₃.

(XXXIV)

(XXXV)

CAPÍTULO II

2. Apresentação e Discussão dos Resultados

2.1. α -(**feniltio**)-acetatos de etila-para-substituídos

As Tabelas 1 e 2 apresentam os dados das frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. do α -(feniltio)-acetatos de etila-para-substituídos $X-\phi S\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (1)-(6), na transição fundamental (em solventes de polaridade crescente) e na região do 1º harmônico (em CCl_4).

Analisando-se os dados das Tabelas 1 e 2 dos α -(feniltio)- acetatos de etila-para-substituídos observa-se que tanto na região de transição fundamental, em solventes de polaridade crescente quanto no 1º harmônico a banda de carbonila resolvida computacionalmente apresenta-se como um tripleto. Constata-se que com o aumento da polaridade do solvente ocorre genericamente um aumento da intensidade do componente de maior frequência em relação às intensidades dos outros componentes de menor frequência. Adicionalmente pode-se observar na região do 1º harmônico que cada componente do tripleto apresenta uma frequência aproximadamente o dobro daquela da transição do fundamental. Estes dados sugerem fortemente a existência da isomeria conformacional cis-gauche (Estruturas I e II), correspondendo o componente de maior frequência de ν_{CO} ao conformero mais polar cis (I) e os outros dois componentes de menor frequência a dois conformeros gauche (II) de menor polaridade. A Figura 1 ilustra o perfil da banda experimental do α -feniltioacetato de etila (4), em CCl_4 , com os seus respectivos componentes obtidos por deconvolução computacional.

Um suporte adicional para a referida atribuição conformacional é dada pela análise dos deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{\text{CO}}$ do α -feniltioacetato de etila (4)

FIGURA 1

Figura 1. Espectro deconvoluído da banda sobreposta da carbonila no I. V. do α -feniltioacetato de etila (4), em tetracloreto de carbono.

Tabela 1. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. das α -(feniltio)-acetato de etila-
para-substituídos X- ϕ -S-CH₂-COOEt.

Comp.	X	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
		ν (cm ⁻¹)	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$
(1)	NO ₂	-	-	-	1747,7 1736,3	0,28 0,41	0,69	1740,9 1731,0 1719,1	0,35 0,34 0,12	0,76	1742,1 1732,1	0,45 0,47	0,95
(2)	Br	1757,0 1748,1 1741,7	0,14 0,26 0,38	0,22	1750,7 1740,4 1734,5	0,12 0,32 0,26	0,21	1739,2 1731,1 1720,5	0,16 0,27 0,14	0,38	1740,9 1731,5 -	0,22 0,36	0,61
(3)	Cl	1756,8 1748,8 1742,3	0,20 0,26 0,60	0,23	1751,2 1740,0 1734,1	0,16 0,53 0,28	0,20	1739,0 1730,7 1720,2	0,21 0,26 0,17	0,50	1740,3 1731,2 -	0,29 0,39 -	0,74
(4)	H	1757,3 1748,0 1742,1	0,10 0,20 0,39	0,17	1751,2 1741,0 1735,0	0,10 0,24 0,31	0,18	1740,0 1731,4 1721,9	0,16 0,20 0,19	0,40	1740,0 1731,1 -	0,19 0,30 -	0,64
(5)	Me	1757,9 1746,7 1741,8	0,10 0,28 0,39	0,15	1752,0 1739,7 1734,3	0,11 0,36 0,31	0,16	1739,1 1729,4 1717,7	0,25 0,34 0,21	0,45	1742,0 1732,2 1725,0	0,23 0,33 0,11	0,52
(6)	MeO	1755,9 1743,3	0,15 0,86	0,18	1751,4 1741,4 1735,7	0,10 0,16 0,50	0,15	1738,8 1731,0 1723,5 1714,4	0,20 0,22 0,19 0,13	0,36	1739,5 1731,4 1723,8	0,09 0,20 0,03	0,40

^a Absorbância; ^b Relação de absorbância do componente de maior frequência/soma das absorbâncias dos componentes de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g aos conformeros gauche.

Tabela 2. Frequências e intensidades de estiramento da carbonila no I.V. dos α -(feniltio)-acetatos de etila –para-substituídos X- ϕ -S-CH₂-COOEt em CCl₄.

Comp.	X	Fundamental			1º Harmônico			$\Delta\nu^c$
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$\alpha \cdot 10^3 \square$	$\alpha c/\alpha g$	
(1)	NO ₂	1747,7	0,28	0,69	3396,2	33,8	0,75	18,4
			0,41		3452,1	45,0		20,5
(2)	Br	1750,7	0,12	0,46	3482,2	1,19	0,25	19,2
		1740,4	0,32		3462,2	2,44		18,6
		1734,5	0,26		3446,1	2,28		23,0
(3)	Cl	1751,2	0,16	0,20	3481,1	2,67	0,37	26,0
		1740,0	0,53		3459,5	4,61		19,5
		1734,1	0,28		3444,0	2,69		21,2
(4)	H	1751,2	0,10	0,18	3484,7	12,1	0,22	17,7
		1741,0	0,24		3463,8	26,4		18,1
		1734,9	0,31		3447,5	28,7		22,3
(5)	Me	1752,0	0,11	0,16	3484,0	10,8	0,22	20,0
		1739,7	0,36		3457,0	25,8		22,4
		1734,3	0,31		3448,0	23,9		20,0
(6)	MeO	1751,4	0,10	0,15	3478,0	8,20	0,15	24,8
		1741,4	0,16		3461,5	26,3		21,4
		1742,4	0,50		3446,6	30,0		24,8

^aAbsorbância; ^bRelação de absorbância do componente de maior frequência / soma absorbância dos componentes de menor frequência, sendo que c refere-se ao confôrmere cis de maior frequência e g aos confôrmereos gauche. ^cRefere-se à anarmonicidade mecânica i.e. é $2\nu_{co}(\text{fundamental}) - \nu_{co}(1 \text{ Harmônico})$.

em relação ao acetato de etila de referência, em CCl₄ (Tabela 3). De fato o valor positivo de $\Delta\nu_C$ do componente de mais alta frequência (ca.+9 cm⁻¹) está de acordo com o Efeito de Campo Repulsivo¹⁴ entre os dipolos C=O e C-S que origina um aumento da frequência de ν_{CO} . Já, os valores negativos dos deslocamentos de frequências dos componentes de baixa frequência (de ca.-1 cm⁻¹ e -7 cm⁻¹, respectivamente) decorrem da prevalência nas conformações gauche (g_1 e g_2) da interação hiperconjugativa π^*_{CO}/σ_{C-S} sobre o efeito indutivo -I σ do grupo feniltio ($\sigma_I = 0.25$)¹⁵, originando por conseguinte um abaixamento da

frequência da carbonila, que é mais pronunciado para a conformação g_2 do que para a g_1 (vide discussão a seguir).

Tabela 3. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g) da α -feniltio-acetato de etila $\phi\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ (**4**) em relação ao composto de referência^b, em CCl_4 .

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_{g1}$	$\Delta\nu_{g2}$
4	+9,2	-1,0	-7,1

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{CO}} [\phi\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}] - \nu_{\text{CO}} [\text{MeC}(\text{O})\text{OEt}]$; ^b ν_{CO} do composto de referência, em CCl_4 : $1742,0 \text{ cm}^{-1}$

É digno de nota que analogamente as α -feniltioacetonas-para-substituídas¹ (Tabela 1, Capítulo I) constata-se nos ésteres estudados uma diminuição da população relativa cis/gauche indo-se em para de substituinte atraente (NO_2) a doador de elétrons (OMe).

Estes dados estão de acordo com a estabilização crescente do conformero gauche decorrente da interação hiperconjugativa $\sigma_{\text{C-S}}/\pi^*_{\text{CO}}$ (Figura 2) que pode ser representada na teoria de Valência pela contribuição crescente da estrutura dipolar (III) no sentido acima referido.

Figura 2. Diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais π^*_{CO} e σ_{C-S} no conformero gauche dos α -fenilacetatos de etila-para-substituídos antes e depois da interação assumindo como aproximação que $\delta E = 1/\Delta E$.

De fato a Figura 2 mostra que a diferença de energia (ΔE) entre os orbitais π^*_{CO} e σ_{C-S} torna-se progressivamente menor indo-se em para de grupos atraentes a doadores de elétrons, propiciando, por conseguinte interações hiperconjugativas progressivamente mais intensas no referido sentido.

Cálculo *ab initio* do α -feniltio-acetato de metila

A Tabela 4 apresenta as conformações mais estáveis e as correspondentes frequências da carbonila do α -feniltio-acetato de metila (7) obtidas pelo cálculo *ab initio* HF/6-31G**.

Este cálculo está de acordo com os dados experimentais e mostra que a conformação cis (c) é a de mais alta frequência (2019 cm^{-1}) enquanto que as duas conformações gauche

(g_1 e g_2) são de mais baixa frequências (2017 e 2007 cm^{-1} , respectivamente). No entanto, no estado gasoso as populações das referidas conformações diferem significativamente daquela constatada em solução. De fato a soma das populações das conformações cis ($c+c_1$) é de ca. 81% e a das conformações gauche ($g+g_1$) é de ca. 19%.

Uma explicação plausível para a maior estabilização das conformações cis, e, em especial a c sobre as gauche g e g_1 no estado gasoso decorre da existência na conformação cis (c) de dois contatos curtos O(1)...S(4) e O(1)...H(14) em relação à soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos. De fato um contato é entre o oxigênio carbonílico O(1) negativamente carregado (-0.554e) com o enxofre do grupo feniltio positivamente carregado (0.190e) (Estrutura IV) cuja distancia interatômica é ca. 0.20 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals, e, outro contato é entre o oxigênio carbonílico O(1) e o hidrogênio em orto do grupo fenila H(14) positivamente carregado (0.199e) (Estrutura V) cuja distância interatômica é discretamente menor do que a soma dos raios de van der Waals. Deve-se ainda salientar que apesar do contato curto O(1)...S(4) a interação Coulombica resultante é fraca decorrente dos baixos valores das cargas envolvidas. Assim sendo, tanto a interação eletrostática O(1)...S(4) quanto a fraca ligação de hidrogênio O(1)...H(14) devem ser rompidas em fase condensada, e por conseguinte, seriam sobrepujadas tanto pela interação hiperconjugativa (Estrutura III) como pela interação orbitalar $n_S \rightarrow \pi_{CO}$ que estabilizam a conformação gauche (g).

TABELA 4 – Energia relativa, momento dipolar, ângulos diedros, distância entre átomos selecionados para os diferentes conformeros *cis* (c) e *gauche* (g) do α -feniltio-acetato de metila (7) e as correspondentes frequências da carbonila obtidos pelo cálculo *ab initio* HF/6-31 G**.

Conf. ^a	E ^b /kcal.mol ⁻¹	P ^c (%)	μ/D	α	β	δ	ϕ	O ₍₁₎ ...S ₍₄₎ /Å	O ₍₁₎ ...H _(13,14) /Å	ν_{CO}/cm^{-1}
c (sin) ^e	0,00	51,0	2,926	-0,8	-75,9	89,0	0,1	3,104	2,660	2019,6
g (sin)	0,29	30,8	0,496	-93,0	-87,3	81,1	-2,2	3,491	2,911	2007,9
c ₁ (sin)	0,83	12,6	3,670	0,0	180,0	-91,0	0,0	2,949	5,232	2019,3
g ₁ (sin)	1,30	5,6	1,918	124,4	-161,0	87,8	-1,7	3,712	4,866	2017,2
Soma dos raios de Van der Waals								3,32	2,72	

^a Atribuição da conformação; ^b Energia relativa; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)$; $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)\text{-C}(12)$; $\delta = \text{C}(14)\text{-C}(12)\text{-S}(4)\text{-C}(3)$; $\phi = \text{C}(8)\text{-O}(7)\text{-C}(2)\text{-O}(1)$ (a numeração dos átomos está apresentada na Estrutura I); ^e sin refere-se ao metila do grupo metoxila do mesmo lado do grupo carbonila.

2.2. α -(fenilsulfinil)- acetatos de etila -para -substituídos

As Tabelas 5 e 6 apresentam os dados das frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfinil)-acetatos de etila-para-substituídos $X-\phi-S(O)CH_2CO_2Et$ (8)-(12), na transição fundamental (em solventes de polaridade crescente), e na região do 1º harmônico (em CCl_4).

Os dados das Tabelas 5 e 6 dos α -(fenilsulfinil)-acetatos de etila-para-substituídos mostram que a banda da carbonila resolvida computacionalmente apresenta-se como um tripleto nos solventes de baixa constante dielétrica ($n-C_6H_{14}$, CCl_4 e $CHCl_3$) e como um dubleto no solvente de alta constante dielétrica acetonitrila (onde ocorre o desaparecimento do componente de mais baixa frequência do tripleto). A Figura 3 ilustra o perfil da banda experimental do α -fenilsulfinil-acetato de etila (11), em CCl_4 , com os seus respectivos componentes obtidos por deconvolução computacional.

FIGURA 3

Figura 3. Espectro deconvoluído da banda sobreposta da carbonila no I.V. do α -fenilsulfinil-acetato de etila, em tetra cloreto de carbono.

Tabela 5. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfonil)acetato de etila-
para- substituídos X- ϕ -S(O)-CH₂-COOEt.

Comp.	X	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$
(8)	NO ₂	-	-	-	1746,0	0,17	0,72	1738,7	0,39	1,42	1736,3	0,61	-
		-	-	-	1734,0	0,23		1729,4	0,18				
								1721,4	0,09				
(9)	Br	-	-	-	1745,5	0,25	0,65	1738,3	0,31	0,91	1740,4	0,30	0,55
		-	-	-	1734,5	0,39		1728,4	0,34		1733,0	0,54	
(10)	Cl	1753,7	0,13	0,26	1746,4	0,27	0,50	1740,3	0,40	0,74	1739,4	0,36	0,80
		1748,1	0,20		1738,6	0,20		1732,2	0,23		1731,5	0,45	
		1738,5	0,29		1733,0	0,34		1723,6	0,31		-	-	
(11)	H	1753,4	0,20	0,25	1748,6	0,22	0,28	1739,7	0,22	0,55	1739,7	0,25	0,60
		1748,5	0,34		1742,4	0,32		1733,8	0,15		1732,2	0,42	
		1738,8	0,46		1733,7	0,48		1724,5	0,25		-	-	
(12)	Me	1749,7	0,63	0,47	1744,5	0,75	0,90	1737,4	0,84	1,38	1736,7	0,34	0,70
		1738,7	0,48		1733,8	0,83		1726,5	0,61		1728,4	0,48	
(13)	MeO	1749,6	0,28	0,91	1744,1	0,75	0,84	1736,7	0,71	1,77	1737,1	0,84	1,70
		1738,4	0,31		1733,3	0,89		1725,1	0,39		1728,3	0,50	

^a Absorbância; ^b Relação de absorbâncias do componente de maior frequência/soma das absorbâncias dos componentes de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g aos conformeros gauche.

Tabela.6- Frequências e intensidades de estiramento da carbonila no I.V. dos α (fenil sulfinil) acetato de etila -para-substituídos ϕ -S(O)-CH₂-COOEt em CCl₄.

Comp.	X	Fundamental			1° Harmônico			$\Delta\nu$
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\alpha \cdot 10^3$	$\alpha c/\alpha g$	
(8)	NO ₂	1746,0	0,17	0,72	3475,9	10,0	0,69	16,1
		1734,0			3448,3	14,5		19,6
(9)	Br	1745,9	0,25	0,65	3478,0	40,1	0,73	13,8
		1734,5	0,39		3451,1	54,8		17,8
(10)	Cl	1746,4	0,34	0,72	3475,0	39,4	0,69	17,8
		1738,6	0,20		3457,0	20,6		20,2
		1733,0	0,27		3446,0	35,8		20,0
(11)	H	1748,6	0,21	0,26	3478,0	23,9	0,20	19,2
		1742,4	0,32		3469,2	32,4		15,6
		1733,7	0,48		3448,1	74,8		19,2
(12)	Me	1744,5	0,75	0,9	3471,4	22,4	0,8	17,7
		1733,8	0,83		3453,1	27,3		14,5
(13)	MeO	1744,1	0,75	0,84	3471,6	19,8	1,01	16,4
		1733,3	0,89		3447,1	16,8		19,0

a = Absorbância ; b = Relação de absorbâncias do componente de maior frequência / soma das absorbâncias dos componentes de menor frequência , sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g aos conformeros gauche. ^cRefere-se à anarmonicidade mecânica i.e. é $2\lambda_{\text{CO}}(\text{fundamental}) - \lambda(1^\circ \text{Harmônico})$.

Analogamente ao que ocorre com o duplete nas α -fenilsulfinilacetonas p-substituídas, constata-se na série em estudo que com o aumento da polaridade do solvente ocorre um aumento da intensidade do componente de maior frequência do tripleto em detrimento dos de menor frequência. Este efeito do solvente conjuntamente com a existência na região do 1º harmônico de ν_{CO} (em CCl_4) de um tripleto cujos componentes apresentam frequências cerca de duas vezes as da região fundamental sugerem fortemente a existência da isomeria conformacional cis-gauche (Estrutura I e II) na série estudada. Adicionalmente, estes dados sugerem que o componente de mais alta frequência corresponde ao conformero mais polar cis (I) e os componentes de menor frequência aos dois conformeros gauche (II) menos polares. Estes dados são apoiados pelos deslocamentos de frequência do α -fenilsulfinilacetato de etila (11) em relação ao acetato de etila de referencia da Tabela 7. De fato analogamente ao caso do α -feniltioacetato de etila, em CCl_4 , o valor de $\Delta\nu_c$ é positivo de ca. $+7\text{ cm}^{-1}$, enquanto que os valores de $\Delta\nu_{g1}$ e $\Delta\nu_{g2}$ são de quase 0 (zero) e de ca. -8 cm^{-1} respectivamente.

Deve-se salientar que a pequena variação da frequência da carbonila de cada um dos componentes do tripleto e do duplete nos compostos da série indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons de ca. 2 cm^{-1} (em CCl_4 e CHCl_3) está de acordo coma pequena variação da frequência de ν_{SO} do grupo sulfinila na mesma direção que nos referidos solventes é de em média ca. 8 cm^{-1} (Tabela 8).

Tabela 7. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g) da α -fenilsulfinil-acetato de etila (11) em relação ao composto de referência^b, em CCl_4 .

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_{g1}$	$\Delta\nu_{g2}$
11	+6,6	+0,4	-8,3

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{CO}[\phi\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}]}$ - $\nu_{\text{CO}[\text{MeC}(\text{O})\text{OEt}]}$; ^b ν_{CO} do composto de referência, em CCl_4 : $1742,0\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 8. Frequências de estiramento^a do grupo sulfinila ν_{SO} no IV das α -fenilsulfinil acetatos de etila para-substituídos (p)X- ϕ -SO-CH₂-CO-OEt.

Comp	X	CCl ₄	CHCl ₃
		ν_{SO}	ν_{SO}
(8)	NO ₂	1064,3	1060,9
(9)	Br	1067,1	1067,6
(10)	Cl	1062,5	1052,2
(11)	H	1057,8	1046,7
(12)	Me	1061,6	1048,9
(13)	OMe	1060,8	1046,7

^aEm cm⁻¹.

Constata-se também na Tabela 5 na série estudada, em n-hexano, que indo-se em para do substituinte doador de elétrons (X = OMe) a atraente de elétrons (X = Cl) ocorre uma diminuição progressiva da relação cis/gauche, indicando uma estabilização crescente dos rotâmeros gauche no mesmo sentido.

A Tabela 5 mostra que este comportamento é análogo ao que foi constatado por nós previamente nas α -fenilsulfinilacetonas-para-substituídas^{2,3} e indica que a interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}}$ ocorre em maior extensão quando tem-se em para um grupo atraente de elétrons do que quando tem-se em para um grupo doador de elétrons. A Figura 4 ilustra bem este comportamento.

Figura 4. Diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais $\sigma^*_{\text{C-SO}}$ e π_{CO} no conformero gauche das α -(fenilsulfinil)-acetatos de etila-para-substituídos antes e depois da interação assumindo que $\delta E = 1/\Delta E$.

A partir do diagrama qualitativo da Figura 4 fica evidente que o nível não perturbado σ^*_{C-S} estará mais próximo do nível π_{CO} originando uma forte interação π_{CO}/σ^*_{C-S} ($\delta E_{(A)}$) quando tem-se em para substituintes atraentes de elétrons. Já, o nível não perturbado σ^*_{C-S} estará mais afastado do nível π_{CO} originando uma interação orbitalar π_{CO}/σ^*_{C-S} mais fraca ($\delta E_{(D)}$) quando tem-se em para substituintes doadores de elétrons.

Deve-se salientar que contrariamente ao que foi observado experimentalmente (em n-hexano) se o conformêro cis fosse mais estável do que o gauche dever-se-ia esperar uma maior estabilização do conformêro cis, quando X=Cl e a menor quando X=OMe. De fato, quando X for um substituinte atraente de elétrons deveria ocorrer uma intensificação da carga formal positiva no enxofre facilitando, portanto a transferência de carga $n_{O(CO)} \rightarrow \pi^*_{(SO)}$ (Estrutura VI) (vide Capítulo I, p. 22 e a discussão a seguir). Quando X for um substituinte doador de elétrons deveria ocorrer a atenuação da carga positiva no enxofre diminuindo a referida transferência de carga.

Cálculo *ab initio* do α -fenilsulfinil-acetato de metila

A Tabela 9 apresenta as conformações mais estáveis e as correspondentes frequências da carbonila do α -fenilsulfinil-acetato de metila (14) obtidas pelo cálculo *ab initio* HF/6-31G**. Deve-se salientar que este cálculo está em desacordo com a nossa atribuição anterior, e, indica que a conformação mais estável é a cis (c) ($C \cong 82\%$) e é a de menor frequência (ν_{CO} : 2002 cm^{-1}), sendo seguida de uma conformação quasi-cis (quasi-c) ($C \cong 14\%$) de maior frequência (ν_{CO} : 2013 cm^{-1}), e finalmente de uma conformação gauche (g) ($C \cong 4\%$) de frequência (ν_{CO} : 2014 cm^{-1}).

É digno de nota que a conformação mais estável cis(c) e é fortemente estabilizada por duas interações eletrostáticas e orbitais i.e. $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO)}$ e $H^{\delta+}_{(o-Ph)} \rightarrow O^{\delta-}_{(CO)}$. De fato o encurtamento das distâncias interatômicas O(1)...S(4) e H(13).....O(2) em relação à soma dos respectivos raios de van der Waals de ca.0.30 Å e 0.13 Å, respectivamente, corroboram as referidas interações. As Estruturas VI e VII, respectivamente, ilustram estas interações.

(VI)

(VII)

A conformação (quasi -c) (Estrutura VIII) é estabilizada: pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO)}$ que origina um contato curto i.e. O(1)...C(2) cuja distância é menor do que a soma dos raios de van der Waals de ca. 0.30 Å, e somente em pequena extensão pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ cuja distância interatômica dos átomos envolvidos O(5)...C(2) é discretamente inferior à soma dos raios de van der Waals. Já a conformação gauche (g) (Estrutura IX) é estabilizada somente pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ cuja distância interatômica dos átomos envolvidos O(5)...C(2) é ca. 0.30 Å inferior à soma dos raios de van der Waals.

Tabela 9. Energia relativa, momento dipolar, ângulos diedros, distância entre átomos selecionados para os diferentes conformeros *cis* (c) e *gauche* (g) do α -fenilsulfonil-acetato de metila (14) e as correspondentes frequências da carbonila obtidos pelo cálculo *ab initio* HF/6-31 G**.

Conf. ^a	E ^b /kcal.mol ⁻¹	P ^c (%)	μ /D	α	β	γ	δ	ω	ϕ	O ₍₁₎ ...S ₍₄₎ /Å	O ₍₅₎ ...C ₍₂₎ /Å	H ₍₁₃₎ ...O ₍₂₎ /Å	ν_{CO} /cm ⁻¹
c (sin) ^e	0,00	82,4	5,029	-6,6	-75,3	175,2	-93,6	12,8	-0,1	3,029	3,951	2,590	2002,8
quasi-c (sin)	1,05	13,9	5,069	-40,0	178,5	-71,9	98,4	-9,4	1,3	3,017	3,184	4,845	2013,4
g (sin)	1,84	3,7	3,135	78,7	-78,7	33,4	101,2	-8,9	-4,9	3,349	2,884	3,182	2014,3
Soma dos raios de Van der Waals										3,32	3,22	2,72	

^a Atribuição da conformação; ^b Energia relativa; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d α = O(1)-C(2)-C(3)-S(4); β = C(2)-C(3)-S(4)-C(12); γ = C(2)-C(3)-S(4)-O(5); δ = C(14)-C(12)-S(4)-C(3); ω = C(14)-C(12)-S(4)-O(4); ϕ = C(8)-O(7)-C(2)-O(1) (a numeração dos átomos está apresentada na Estrutura II); ^e sin refere-se ao metila do grupo metoxila do mesmo lado da carbonila.

A inspeção da Tabela 5 mostra que os compostos de (8) a (13) apresentam em todos os solventes, com poucas exceções, de fato o componente de mais baixa frequência como sendo o mais intenso do tripleto ou do dubleto da banda da carbonila analiticamente resolvida. Assim sendo, no caso do derivado (11) (em n-hexano) esta banda poderia ser atribuída ao conformero mais polar (c), a banda do meio do tripleto ao conformero (quasi-c) e a banda de maior frequência ao conformero menos polar (g). No entanto, o efeito do aumento da polaridade do solvente não está em linha com esta atribuição, uma vez que neste sentido constata-se o efeito inverso ao que seria esperado i.e. o aumento da intensidade relativa da banda correspondente ao conformero menos polar (de mais alta frequência) em relação às bandas dos conformeros mais polares (de mais baixa frequências).

Portanto, para uma decisão definitiva sobre a atribuição conformacional, serão efetuados cálculos *ab initio* mais refinados tais como DFT/6-31 G** e MP2/6-31G**.

2.3. α -(fenilsulfonil)-acetatos de etila-para-substituídos

As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados das frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfonil)-acetatos de etila-para-substituídos X- ϕ -SO₂CH₂CO₂Et (15)-(20), na transição fundamental (em solventes de polaridade crescente), e na região do 1º harmônico (em CCl₄).

Os dados da Tabela 10 dos α -(fenilsulfonil)-acetatos de etila-para-substituídos X- ϕ -SO₂CH₂-CO₂Et mostram que a banda da carbonila resolvida computacionalmente apresenta-se como um dubleto em todos os solventes analisados. Sendo que a relação de intensidade do componente de mais alta frequência em relação ao de mais baixa frequência é aproximadamente constante com o aumento da polaridade do solvente. Esta tendência por si só não evidencia a existência da isomeria conformacional, porém a ocorrência na região do 1º harmônico (Tabela 11) de um dubleto cujas frequências são aproximadamente duas vezes às da fundamental e de aproximadamente mesmas intensidades relativas sugere fortemente a existência da isomeria cis/gauche e que o componente de mais alta frequência corresponde ao conformero cis (vide discussão sobre cálculo *ab initio*) e o de mais baixa frequência ao gauche (Estruturas I e II). A Figura 5 ilustra o perfil da banda experimental do α -fenilsulfonil-acetato de etila (18), em CCl₄, com seus respectivos componentes obtidos por deconvolução computacional.

FIGURA 5

Figura 5. Espectro deconvoluido da banda sobreposta da carbonila do α -fenilsulfonil-acetato de etila (18), em tetracloreto da carbono.

Tabela 10. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfonil) acetatos de etila-
para-substituídos X- ϕ -SO₂-CH₂-COOEt.

Comp.	X	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
		ν (cm ⁻¹)	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$
(15)	NO ₂	-	-	-	1752,9 1741,8	0,15 0,28	0,54	1746,0 1736,5	0,43 0,29	1,49	1744,1 -	0,78	-
(16)	Br	1757,5 1748,6	0,93 1,65	0,56	1751,9 1742,0	0,31 0,45	0,69	1745,3 1737,3	0,27 0,27	1,00	1746,0 1740,6	0,33 0,38	0,87
(17)	Cl	1756,9 1747,7	0,09 0,13	0,72	1751,5 1741,9	0,43 0,63	0,69	1746,5 1738,1	0,49 0,77	0,64	1746,0 1740,6	0,79 0,95	0,82
(18)	H	1756,5 1747,8	0,08 0,11	0,72	1750,9 1742,4	0,37 0,52	0,71	1744,9 1736,6	0,41 0,42	0,96	1743,9 1739,6	0,61 0,33	1,85
(19)	Me	1755,8 1746,8	0,14 0,16	0,88	1752,1 1739,8	0,22 0,23	0,96	1746,2 1733,1	0,26 0,24	1,13	1745,5 1736,6	0,17 0,19	0,84
(20)	MeO	-	-	-	1750,1 1741,0	0,38 0,51	0,75	1739,8 -	0,63 -	-	1741,7 -	0,62 -	-

^a Absorbância ; ^b Relação de absorbâncias do componente de maior frequência/absorbância do componente de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero *cis* de maior frequência e g ao conformero *gauche*.

Tabela 11. Freqüências e intensidades de estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfonil) acetatos de etila -para-substituídos X- ϕ -SO₂CH₂-COOEt.

Comp.	X	Fundamental			1° Harmônico			
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	α_c/α_g^b	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\alpha \cdot 10^3$	α_c/α_g	$\Delta\nu^c$
(15)	NO ₂	1752,9	0,15	0,54	3486,7	9,20	0,67	20,9
		1741,8	0,28		3462,8	13,7		19,1
(16)	Br	1751,9	0,31	0,69	3485,4	33,3	0,64	18,4
		1742,0	0,45		3466,0	52,1		18,0
(17)	Cl	1751,5	0,43	0,69	3487,8	32,9	0,62	15,2
		1741,9	0,63		3466,5	52,9		17,3
(18)	H	1750,9	0,37	0,71	3485,0	38,5	0,72	20,3
		1742,4	0,52		3464,5	53,5		16,8
(19)	Me	1752,1	0,22	0,96	3484,7	16,0	0,80	19,5
		1739,8	0,23		3464,2	20,0		15,5
(20)	MeO	1750,2	0,38	0,75	3480,0	33,5	0,75	20,0
		1741,0	0,51		3462,0	44,7		20,0

^aAbsorbância; ^b Relação de absorbância do componente de maior freqüência/absorbância do componente de menor freqüência, sendo que c refere-se ao confôrmero cis de maior freqüência e g ao confôrmero gauche. ^cRefere-se à anarmonicidade mecânica i.é. $2\nu_{\text{co}}(\text{fundamental}) - \nu_{\text{co}}(1^\circ \text{Harmônico})$.

Tabela 12. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformêros cis (c) e gauche (g) do α -fenilsulfonil-acetato de etila (**18**) em relação ao composto de referência^b, em CCl₄.

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
18	+9	+0,4

^a $\Delta\nu = \nu_{CO} [\phi SO_2CH_2C(O)Et] - \nu_{CO} [MeC(O)OEt]$; ^b ν_{CO} do composto de referência, em CCl₄: 1742,0 cm⁻¹.

Deve-se salientar que as referidas atribuições conformacionais dos componentes do duplete são apoiadas pelos deslocamentos de frequência do α -fenilsulfonilacetato de etila (**18**) em relação ao acetato de etila de referencia da Tabela 12. De fato, em CCl₄, o valor de $\Delta\nu_c$ é positivo de ca. = +9 cm⁻¹, enquanto que o valor de $\Delta\nu_g$ é quase zero.

O valor positivo de $\Delta\nu_c$ decorre do Efeito de Campo Repulsivo¹² entre os dipolos $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ e $S^{\delta+}=O^{\delta-}$ na conformação cis que age no sentido de aumentar a frequência da carbonila. Já, o valor próximo de zero de $\Delta\nu_g$ decorre da quase igualdade do efeito indutivo - I do grupo -SO₂Ph ($\sigma_I = 0.60$)¹³, que age no sentido de aumentar a constante de força e, portanto a frequência de ν_{CO} e das interações orbitales cruzadas $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ e $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$ que agem no sentido de diminuir a constante de força e a frequência da carbonila. Deve-se salientar que a pequena variação da frequência da carbonila de cada um dos componentes do duplete nos compostos da série indo-se em para de substituintes atraente (NO₂) a doador de elétrons (OMe) de ca. 2cm⁻¹ (em CCl₄) está em desacordo com a significativa variação da frequência de ν_{SO_2} (*assim.*) do grupo sulfonila na mesma direção que no referido solvente é em média de ca. 10 cm⁻¹ (Tabela 13) (que é aproximadamente igual à variação de ν_{SO_2} (*assim.*) das α -fenilsulfonilacetonas^{2,3} para os mesmos substituintes cujo valor é de ca. 12 cm⁻¹).

Adicionalmente, observa-se nos α -sulfonilacetatos de etila (em n-hexano e tetracloreto de carbono) que indo-se do substituintes atraentes a doadores de elétrons ocorre um aumento progressivo porém discreto da população cis/gauche contrariamente ao que foi constatado anteriormente no caso das α -fenilsulfonil acetonas² (vide Capítulo1, Tabela 3). De fato nestes últimos compostos constatou-se uma diminuição progressiva da relação cis/gauche, indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons.

Deve-se ainda salientar que enquanto no caso das α -sulfonil-acetonas o conformero gauche é genericamente preponderante sobre o cis (conc. $\cong 80\%$, em CCl_4), no caso dos α -sulfonil-ésteres o conformero gauche é apenas ligeiramente mais estável do que o cis (conc. $\cong 60\%$, em CCl_4). (Tabela 10). Este comportamento é racionalizado a seguir.

TABELA 13. Frequências^a de estiramento fora de fase ($\nu_{\text{assim.}}$) e em fase ($\nu_{\text{sim.}}$) do grupo sulfonila no IV dos α -fenilsulfonil acetatos de etila-para-substituídos (p)X- ϕ -SO₂-CH₂-C-O-OEt.

Comp	X	CCl ₄		CHCl ₃		CH ₃ CN	
		ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)	ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)	ν_{SO_2} (assim.)	ν_{SO_2} (sim.)
(15)	NO ₂	1349,0	1166,8	1347,3	1164,6	1310,9	1156,2
(16)	Br	1344,3	1166,0	1336,2	1163,1	1332,5	1157,8
(17)	Cl	1343,8	1165,6	1335,8	1163,4	1331,3	1156,3
(18)	H	1342,3	1164,8	1329,8	1161,6	1327,7	1156,2
(19)	Me	1339,2	1162,3	1329,5	1148,1	1327,6	1152,3
(20)	OMe	1339,9	1157,5	1331,4	1153,	1327,8	1150,9

^aEm cm⁻¹.

Cálculos⁹ *ab-initio* 3-21G* mostram que enquanto na α -metilsulfonil-acetona a interação de transferência de carga $O(6) \rightarrow C(2)$ é preferencial em relação à interação $O(1) \rightarrow S(4)$, no caso do α -metilsulfonil acetato de metila a interação $O(1) \rightarrow S(4)$ torna-se preferencial sobre a interação $O(6) \rightarrow C(2)$. De fato no éster-sulfona a densidade de carga no oxigênio carbonílico é $(-0,585 e^-)$ enquanto que na ceto-sulfona a densidade de carga no oxigênio carbonílico é bem menor $(-0,545 e^-)$, fazendo com que a distância $O(1) \rightarrow S(4)$ seja de 3,278 Å no éster-sulfona contra 3.296 Å na cetosulfona.

Adicionalmente a interação $\pi^*_{CO}/O_{(SO_2)}$ fica bastante dificultada no éster-sulfona em relação à ceto-sulfona, tendo em vista que, a afinidade eletrônica do orbital π^*_{CO} (2,09 ev)⁴ no acetato de etila é bem menor do que na acetona cuja afinidade eletrônica é (1.26 ev)⁴. Assim sendo a referida interação $\pi^*_{CO}/O_{(SO_2)}$ é bem mais forte na ceto-sulfona do que no éster-sulfona. Portanto quanto maior for o poder atraente de elétrons do substituinte em para no α -fenilsulfonil acetato de etila, tanto maior será a interação $O(1) \rightarrow S(4)$ e portanto mais estável será o conformero gauche conforme foi constatado experimentalmente.

Cálculo *ab initio* do α -fenilsulfonil-acetato de metila

A Tabela 14 apresenta as conformações mais estáveis e as correspondentes frequências da carbonila do α -fenilsulfonil-acetato de metila obtidas pelo cálculo *ab initio* HF/6-31G**. Este cálculo indica um conformero gauche (g) muito estável ($C \cong 97\%$) de menor frequência (ν_{CO} : 2012 cm^{-1}) e um segundo conformero gauche (g_1) pouco estável de maior frequência (ν_{CO} : 2029 cm^{-1}) e bem mais polar ($C \cong 2\%$). Finalmente detecta-se um conformero cis (c) menos estável ainda ($C \cong 0.5\%$), mais polar e de frequência ainda maior (ν_{CO} : 2040 cm^{-1}).

A menor diferença de frequência de $\Delta\nu_{CO}$ entre os conformeros (g) e (g_1) de ca. 19 cm^{-1} comparada com $\Delta\nu_{CO}$ entre os conformeros (g) e (c) aliada com a maior população do conformero (g_1) em relação ao (c), sugere fortemente que o conformero mais abundante no I.V. e de menor frequência seja o (g) (Estrutura XI) e o menos abundante e de maior frequência seja o (g_1) (Estrutura XII) ao invés do (c) (Estrutura XIII).

Deve-se salientar que a despeito da grande diferença de população relativa (g_1)/(g) entre o estado gasoso e em solução, este resultado parece ser aceitável uma vez que em solução mesmo nos solventes apolares (n-hexano e tetracloreto de carbono) as interações dipolo-dipolo induzido originam um significativo aumento da população do confôrmero mais polar em relação ao menos polar.

Evidencia-se na Tabela 14 que a conformação (g) (Estrutura XI) é fortemente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ e mais fracamente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$. De fato a distancia interatômica $O_{(SO_2)} \cdots C_{(CO)}$ é ca. 0,3 Å mais curta do que a soma dos raios de van der Waals enquanto que a distancia interatômica $O_{(CO)} \rightarrow S_{(SO_2)}$ é de somente ca. 0,1 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals. A conformação (g_1) é estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$ cuja distancia interatômica $O_{(SO_2)} \cdots C_{(CO)}$ é ca. 0,2 Å mais curta do que a soma dos raios de van der Waals, e bastante desestabilizada pela repulsão Coulombica entre os dois oxigênios do grupo carbometoxi [C(O)OMe] e os dois oxigênios do grupo sulfonila negativamente carregados (Estrutura XII). Já a conformação (c) (Estrutura XIII) é somente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$ cujos átomos envolvidos apresentam uma distancia interatômica que é ca. 0,3 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals, porém é fortemente desestabilizado pela a repulsão Coulombica entre os dois oxigênios do grupo carbometoxi [C(O)OMe] e os dois oxigênios do grupo sulfonila negativamente carregados que é mais intensa da que ocorre entre os mesmos átomos na conformação (g_1) (Estrutura XII).

Tabela 14. Energia relativa, momento dipolar, ângulos diedros, distância entre átomos selecionados para os diferentes conformeros *cis* (c) e *gauche* (g) estáveis do α -fenilsulfonil-acetato de metila (21) e as correspondentes freqüências da carbonila obtidos pelo cálculo *ab initio* HF/6-31 G**.

Ângulos Diedros/ ^o d																
Conf. ^a	E ^b /kcal.mol ⁻¹	P ^c (%)	μ/D	α	β	γ	γ'	δ	ω	ω'	φ	O _{(5)...} C ₍₂₎	O _{(6)...} C ₍₂₎	O _{(1)...} S ₍₄₎	H _{(13)...} O ₍₁₎	v _{CO} /cm ⁻¹
g (sin) ^e	0,00	97,8	4,431	67,1	-77,6	38,7	168,0	90,6	-24,4	-157,0	-2,5	2,948	3,903	3,265	2,901	2012,4
g ₁ (sin)	2,43	1,6	6,383	82,4	167,6	-78,0	53,4	91,3	-23,1	-155,7	-4,0	3,289	3,028	3,357	5,283	2028,8
c (sin)	3,00	0,6	7,098	0,27	180,0	-66,7	66,7	90,2	-23,2	-156,3	0,0	3,221	3,221	3,013	5,266	2040,1
Soma dos raios de Van der Waals																
												3,22	3,22	3,32	2,72	

^aAtribuição da conformação; ^bEnergia relativa; ^cFração molar de cada conformero em porcentagem; ^d $\alpha = O(1)-C(2)-C(3)-S(4)$; $\beta = C(2)-C(3)-S(4)-C(12)$; $\gamma = C(2)-C(3)-S(4)-O(5)$; $\gamma' = C(14)-C(12)-S(4)-O(6)$; $\omega = C(14)-C(12)-S(4)-O(6)$; $\phi = C(8)-O(7)-C(2)-O(1)$ (a numeração dos átomos está apresentada na Estrutura III); ^esin refere-se ao metila do grupo metoxila do mesmo lado da carbonila.

2.4. α -(feniltio)-tioacetatos de etila-para-substituídos

As Tabelas 15 e 16 apresentam os dados das frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(feniltio)-tioacetatos de etila-para-substituídos X- ϕ -SCH₂C(O)SEt (21)-(26), na transição fundamental (em solventes de polaridade crescente), e na região do 1º harmônico (em CCl₄).

Os dados das Tabelas 15 e 16 dos α -(feniltio)-tioacetatos de etila para-substituídos mostram que tanto na transição fundamental, em solventes de polaridade crescente, quanto no 1º harmônico, em CCl₄ a banda da carbonila resolvida computacionalmente apresenta-se como um dubleto. A Figura 6 ilustra o perfil da banda experimental do α -feniltio-tioacetato de etila (24), em CCl₄, com os seus respectivos componentes resolvidos computacionalmente.

FIGURA 6

Figura 6. Espectro deconvoluido da banda sobreposta da carbonila no I.V. do α -feniltio-tioacetato de etila (24), em tetracloreto de carbono.

Tabela 15. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(feniltio)-tioacetatos de etila-para-substituídos X- ϕ -S-CH₂-COSEt.

Comp.	X	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	α	$\alpha c/\alpha g$
(21)	NO ₂	- -	- -	-	1693,4 1678,6	0,18 0,45	0,39	1687,2 1671,6	0,18 0,30	0,60	1691,4 1676,8	0,25 0,39	0,64
(22)	Br	1693,7 1683,4	0,25 0,31	0,81	1688,6 1678,2	0,23 0,22	1,04	1682,5 1668,7	0,23 0,18	1,28	1687,9 1675,7	0,18 0,28	0,64
(23)	Cl	1693,8 1683,6	0,22 0,27	0,81	1690,2 1679,1	0,18 0,28	0,64	1682,0 1667,5	0,22 0,22	1,00	1686,5 1675,4	0,17 0,18	0,94
(24)	H	1694,7 1683,2	0,22 0,48	0,46	1689,3 1677,3	0,28 0,50	0,56	1682,5 1669,9	0,25 0,26	1,00	1686,8 1675,8	0,17 0,20	0,85
(25)	Me	1695,3 1683,4	0,18 0,39	0,46	1689,0 1677,5	0,21 0,31	0,68	1683,1 1668,3	0,19 0,22	0,86	1690,3 1676,5	0,11 0,38	0,29
(26)	MeO	1693,6 1684,0	0,18 0,40	0,45	1693,3 1681,2	0,08 0,29	0,28	1681,5 1667,6	0,20 0,19	1,05	1679,4 -	0,37	-

^a Absorbância; ^b Relação de absorbâncias do componente de maior frequência/absorbância do componente de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g ao conformero gauche.

Tabela 16. Frequências e intensidades de estiramento da carbonila no I.V. dos α -(feniltio)-tioacetato de etila-para-substituídos X- ϕ -S-CH₂-COSEt.

Comp.	X	Fundamental			1° Harmônico			
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\alpha \cdot 10^{3a}$	$\alpha c/\alpha g^b$	$\Delta\nu^c$
(21)	NO ₂	1693,4	0,18	0,39	3369,4	22,2	0,36	17,4
		1678,6	0,45		3334,5	61,2		22,8
(22)	Br	1688,6	0,23	1,04	3354,8	35,7	0,81	22,3
		1678,2	0,22		3334,4	44,3		22,0
(23)	Cl	1690,2	0,18	0,64	3357,8	29,8	0,63	22,6
		1679,1	0,28		3335,1	46,7		23,8
(24)	H	1689,3	0,28	0,56	3365,4	50,9	0,60	13,2
		1677,3	0,50		3335,1	85,4		21,8
(25)	Me	1689,0	0,21	0,68	3364,9	34,9	0,67	13,2
		1677,5	0,31		3334,8	67,2		20,1
(26)	MeO	1693,3	0,09	0,31	3372,9	14,4	0,26	13,7
		1681,2	0,29		3338,2	55,2		24,1

^aAbsorbância; ^b Relação de absorbância do componente de maior frequência/absorbância do componente de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g ao conformero gauche. ^cRefere-se à anarmonicidade mecânica i.é. $2\nu_{co}$ (fundamental) - ν_{co} (1° Harmônico).

Constata-se, na Tabela 15, com o aumento da polaridade do solvente (indo-se de n-C₆H₁₄ a CCl₄ e a CHCl₃), a ocorrência do aumento da intensidade relativa do componente de alta frequência em relação ao de menor frequência do duplete para todos os derivados da série (21)-(26). No entanto, passando-se de (CHCl₃) para o solvente de maior constante

dielétrica (CH_3CN), constata-se surpreendentemente, uma diminuição da intensidade relativa do referido dubleto. Assim sendo, o efeito do solvente por si só não é uma evidência da ocorrência da isomeria conformacional, no entanto a ocorrência no 1º harmônico de duas bandas cujas frequências são cerca de duas vezes àquelas da região fundamental e de aproximadamente mesma intensidade relativa é indicativo da ocorrência da isomeria conformacional cis-gauche (Estruturas XIII e XIV), correspondendo o componente de maior frequência de ν_{co} ao confôrmero mais polar cis(I) e o de menor frequência ao confôrmero menos polar gauche (II) (vide discussão abaixo sobre cálculos *ab initio*).

É digno de nota que analogamente aos α -feniltioacetatos de etila -para-substituídos (Tabelas 1 e 2) e às α -feniltioacetonas-para-substituídas¹ (vide Capítulo I, Tabela 1) constata-se genericamente, excetuando-se o nitro derivado nos tioésteres estudados (Tabelas 15 e 16), uma diminuição da população relativa cis/gauche indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Conforme discutido, nos α -feniltioacetatos de etila, estes dados estão de acordo com a estabilização crescente do confôrmero gauche no mesmo sentido, decorrente da interação hiperconjugativa $\pi_{\text{c-o}}/\sigma_{\text{c-s}}$ (Figura 7) crescente que pode ser representada na Teoria de Valência pela contribuição da estrutura dipolar (XVI).

Figura 7. Diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais π^*_{CO} e σ_{C-S} no conformero gauche dos α -feniltio-tioacetatos de etila-para-substituídos antes e depois da interação assumindo como aproximação que $\delta E = 1/\Delta E$.

Tabela 17. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g) do α -feniltio-tioacetato de etila $\phi SCH_2C(O)SEt$ (**24**) em relação ao composto de referência^b, em CCl_4 .

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
24	-3,7	-15,7

^a $\Delta\nu = \nu_{CO[\phi SCH_2C(O)SEt]} - \nu_{CO[MeC(O)SEt]}$; ^b ν_{CO} do composto de referência, em CCl_4 : $1693,0\text{ cm}^{-1}$.

As Tabelas 1 e 15 mostram, respectivamente, que enquanto a variação da população relativa cis/gauche dos α -feniltio-acetatos, em CCl_4 , varia cerca de 0,15 (para $X=OMe$) a ca. 0,21 (para $X=Br$), no caso dos α -feniltio-tioacetatos, esta variação é bem mais pronunciada i.e. cerca de 0,28 (para $X=OMe$) a cerca de 1,04 (para $X=Br$).

Este comportamento pode ser atribuído à maior afinidade eletrônica do orbital π^*_{CO}/nO tioacetato de etila ($E_a = 0,95\text{ eV}$)⁴ em relação à afinidade eletrônica do acetato de etila ($E_a = 2,26\text{ eV}$)⁴.

Portanto no caso dos tioésteres α -tiossubstituídos a interação hiperconjugativa π^*_{CO}/σ_{C-S} será mais dificultada com substituintes atraentes de elétrons e mais facilitada com substituintes doadores de elétrons em relação à mesma interação nos ésteres α -tiossubstituídos correspondentes.

Este comportamento é apoiado pela constatação do maior valor absoluto do deslocamento de frequência negativo da carbonila ($\Delta\nu_g$) (Tabela 17) do conformero gauche do feniltio-tioacetato de etila (24), em CCl_4 , (ca. -16 cm^{-1}) em comparação com o deslocamento de frequência do conformero gauche feniltio-acetato de etila (4) (Tabela 3) cujo valor de ($\Delta\nu_g$) é de ca. -7 cm^{-1} . Este comportamento justifica a ocorrência de uma interação hiperconjugativa mais pronunciada nos tioésteres α -tiossubstituídos que por sua vez origina um maior abaixamento da constante de força da ligação $C=O$ e, por conseguinte de sua frequência em comparação com os ésteres correspondentes, onde a interação hiperconjugativa é menos pronunciada.

Merece destaque o fato de que também o deslocamento de frequência do rotâmero cis ($\Delta\nu_c$) do feniltio-tioacetato de etila (24), em CCl_4 , é discretamente negativo (ca. -4 cm^{-1}) enquanto que no feniltio-acetato de etila (4) este valor é positivo i.e.ca. $+9\text{ cm}^{-1}$. Conforme já havia sido notado anteriormente¹⁶ no caso do conformero cis dos tioésteres α -tiossubstituídos o Efeito de Campo Repulsivo entre os dipolos $C=O$ e $C-S$ é sobrepujado pela interação orbitalar $\nu_{O(CO)} \rightarrow \sigma^*_{C-S(3d)}$ decorrente da maior afinidade eletrônica do orbital σ^*_{C-S} (3,25 eV, para o metiltiometano¹⁷) em relação à afinidade eletrônica do orbital σ^*_{C-O} (6,0 eV, para o metóximetano¹⁸) do éster fazendo por conseguinte que haja no caso do conformero cis do tioéster uma ligeira diminuição da constante de força da carbonila e portanto de sua frequência em relação ao composto de referência.

Cálculo *ab initio* do α -feniltio-tioacetato de metila

A Tabela 18 apresenta as conformações mais estáveis e as correspondentes frequências da carbonila do α -feniltio-tioacetato de metila (27) obtidas pelo cálculo *ab initio* HF/6-31G**. Apesar deste cálculo indicar a existência de três conformeros estáveis: cis (c) (57%), gauche (g) (24.9 %) e cis₁ (c₁) (18,1%), no infravermelho foram detectados somente dois conformeros i.e o cis (c) de maior frequência e o gauche (g) de menor frequência.

Deve-se salientar que esta atribuição está de acordo com as frequências calculadas i.e de ca. 1992 cm^{-1} e de ca. 1976 cm^{-1} para os referidos conformêros, respectivamente. No entanto, como no caso do α -feniltio-acetato de metila, no estado gasoso do tioéster (27), as populações relativas das referidas conformações diferem significativamente daquelas constatadas em solução. De fato no gás a conformação cis (c) ($C \cong 70\%$) é prevalente sobre a gauche (g) ($C \cong 30\%$). A explicação que pode ser dada para justificar esta diferença de comportamento é a mesma da que foi fornecida no caso do α -feniltio-acetato de metila i.e. da existência no conformêro cis(c) de dois contatos curtos O(1)...S(4) e O(1)...H(14) em relação à soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos. De fato um contato é entre o oxigênio carbonílico O(1) negativamente carregado ($-0.491e$) com o enxofre do grupo feniltio positivamente carregado ($+0.197e$) (Estrutura XVII) cuja distância interatômica é ca. $0,20\text{ \AA}$ menor do que a soma dos raios de van der Waals e outro entre o oxigênio carbonílico O(1) e o hidrogênio em *orto* ao grupo fenila H(14) carregado positivamente ($0.195e$) cuja distância interatômica é discretamente menor do que a soma dos raios de van der Waals. Deve-se salientar que apesar do contato curto O(1)...S(4), a interação Coulombica é fraca decorrente dos baixos valores das cargas envolvidas.

Assim sendo, tanto a interação Coulombica O(1)...S(4) quanto a fraca ligação de hidrogênio O(1)...H(14) deveriam ser rompidas em solução, e por conseguinte, seriam sobrepujadas pela interação hiperconjugativa π^*_{CO}/σ_{C-S} (Estrutura XVIII) e pela interação $n_S \rightarrow \pi^*_{CO}$ que estabilizam a conformação gauche.

TABELA 18 – Energia relativa, momento dipolar, ângulos diedros, distância entre átomos selecionados para os diferentes conformeros *cis* (c) e *gauche* (g) do α -feniltio-tioacetato de metila (27) e as correspondentes frequências da carbonila obtidos pelo cálculo *ab initio* HF/6-31 G**.

Conf. ^a	E ^b /kcal.mol ⁻¹	P ^c (%)	μ /D	Ângulos Diedros/ ^o d				$O_{(1)}...S_{(4)}/\text{\AA}$	$O_{(1)}...H_{(13,14)}/\text{\AA}$	ν_{CO}/cm^{-1}
				α	β	δ	ϕ			
c (sin) ^e	0,00	57,0	2,317	-3,5	-75,8	90,6	-0,6	3,076	2,695	1992,4
g (sin)	0,49	24,9	0,984	82,8	-82,5	89,5	-2,0	3,404	2,944	1975,8
c ₁ (sin)	0,68	18,1	3,006	0,0	180,0	91,0	0,0	2,920	5,208	1988,3
Soma dos raios de Van der Waals								3,32	2,72	

^a Atribuição da conformação; ^b Energia relativa; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d $\alpha = O(1)-C(2)-C(3)-S(4)$; $\beta = C(2)-C(3)-S(4)-C(12)$; $\delta = C(14)-C(12)-S(4)-C(3)$; $\phi = C(8)-S(7)-C(2)-O(1)$ (a numeração dos átomos está apresentada na Estrutura V); ^e sin refere-se ao metila do grupo metoxila do mesmo lado do grupo da carbonila.

2.5. α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila-para-substituídos

As Tabelas 19 e 20 apresentam os dados das frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila-para-substituídos $X-\phi-S(O)CH_2C(O)SEt$ (28)-(32), na transição fundamental (em solventes de polaridade crescente), e na região do 1º harmônico (em CCl_4).

Os dados das Tabelas 19 e 20 dos α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila-para-substituídos mostram que a banda da carbonila resolvida computacionalmente apresenta-se como um dubleto nos solventes estudados. A Figura 8 ilustra o perfil da banda experimental do α -fenilsulfinil-tioacetato de fenila (31), em CCl_4 , com os seus componentes obtidos por deconvolução computacional.

FIGURA 8

Figura 8. Espectro deconvoluído da banda da carbonila no I.V. do α -fenilsulfinil-tioacetato de fenila (31), em tetracloreto de carbono.

Tabela 19. Frequências e intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I. V. dos α -(fenilsulfinil) tioacetato de etila-para-substituídos X- ϕ -S(O)-CH₂-COSEt

Comp.	X	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
		ν (cm ⁻¹)	α^a	$\alpha c/\alpha g^b$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$	ν (cm ⁻¹)	α	$\alpha c/\alpha g$
(28)	NO ₂	-	-	-	1682,3 1673,8	0,22 0,21	1,03	1679,1 1667,4	0,24 0,26	0,94	1679,3 1668,3	0,42 0,11	3,79
(29)	Br	1688,2 1680,5	0,08 0,10	0,76	1684,3 1674,7	0,27 0,33	0,81	1675,6 1660,0	0,33 0,12	2,60	1679,0 1668,7	0,32 0,16	2,05
(30)	Cl	1688,7 1681,0	0,08 0,13	0,62	1685,4 1674,9	0,21 0,27	0,79	1685,2 1675,2	0,20 0,27	0,74	1679,5 1668,3	0,28 0,13	2,15
(31)	H	1689,7 1680,7	0,06 0,07	0,86	1686,2 1675,1	0,19 0,26	0,80	1678,3 1664,6	0,27 0,21	1,28	1678,2 1664,6	0,33 0,09	3,67
(32)	Me	1689,3 1681,5	0,30 0,33	0,91	1685,9 1674,6	0,65 0,37	1,80	1684,0 1672,3	0,57 1,15	0,36	1680,2 1668,2	0,68 0,22	3,10
		-	-	-	-	-	-	1657,8	0,42	-	-	-	-

^aAbsorbância; ^b Relação de absorbâncias do componente de maior frequência / absorbância do componente de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero *cis* de maior frequência e g ao conformero *gauche*.

Tabela 20. Frequências e intensidades de estiramento da carbonila no I.V. dos α -(fenilsufinil)-tioacetato de etila -para substituídos X- ϕ -S(O)-CH₂-COSEt.

Comp.	X	Fundamental			1° Harmônico			
		$\nu(\text{cm}^{-1})$	α^a	α_c/α_g^b	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\alpha \cdot 10^3$	α_c/α_g	$\Delta\nu^c$
(28)	NO ₂	1682,3	0,22	1,03	3342,8	17,3	0,90	21,8
		1673,8	0,21		3327,0	19,3		20,7
(29)	Br	1684,3	0,27	0,81	3349,2	50,4	0,82	19,5
		1674,7	0,33		3323,8	62,1		25,5
(30)	Cl	1685,4	0,21	0,79	3347,1	30,7	0,60	23,6
		1674,9	0,27		3325,1	51,5		24,8
(31)	H	1686,3	0,19	0,80	3349,3	32,9	0,70	25,0
		1675,1	0,26		3326,2	46,2		24,0
(32)	Me	1685,9	0,65	1,80	3345,9	24,1	1,30	25,9
		1674,6	0,37		3321,6	17,3		27,7

^aAbsorbância; ^b Relação de absorbância do componente de maior frequência/absorbância do componente de menor frequência, sendo que c refere-se ao conformero cis de maior frequência e g ao conformero gauche. ^cRefere-se à anarmonicidade mecânica i.é. $2\nu_{\text{co}}(\text{fundamental}) - \nu_{\text{co}}(1^\circ \text{ Harmônico})$.

Constata-se ainda na série em estudo que em geral com o aumento da polaridade do solvente ocorre um aumento da intensidade do componente de maior frequência do duplete em detrimento do de menor frequência. Este efeito do solvente conjuntamente com a existência na região do 1° harmônico de ν_{CO} (em CCl₄) de um duplete cujos componentes apresentam frequências cerca de duas vezes às da região fundamental sugerem fortemente a existência da isomeria conformacional cis-gauche na série estudada. Adicionalmente, estes dados sugerem que o componente de mais alta frequência corresponde ao conformero mais

polar cis (Estrutura XIV) e o componente de menor frequência ao conformero gauche menos polar (Estrutura XV). Deve-se salientar que esta atribuição é apoiada pelos valores dos deslocamentos de frequência do α -fenilsulfinil-tioacetato de etila (31) em relação ao tioacetato de etila de referência da Tabela 21. De fato analogamente ao caso do α -feniltio-tioacetato de etila, em CCl_4 , o valor de $\Delta\nu_c$ do α -fenilsulfinil-tioacetato de etila é mais negativo i.e. ca. -7 cm^{-1} , enquanto que o valor de $\Delta\nu_g$ é significativamente mais negativo i.e. ca. -18 cm^{-1} , sendo ambos valores mais negativos do que os valores correspondentes do α -feniltio-tioacetato de etila (-4 e -14 cm^{-1} , respectivamente).

Em analogia ao α -fenilsulfinil-acetato de etila poder-se-ia atribuir o valor negativo de $\Delta\nu_c$ à forte interação de transferência de carga $n_{\text{O}(\text{CO})} \rightarrow \pi^*_{\text{SO}}$ que ocorre na conformação cis (Estrutura XIX) dos tioésteres em comparação com os valores positivos de $\Delta\nu_c$ dos ésteres correspondentes (vide discussão a seguir). Analogamente, o maior valor negativo de $\Delta\nu_g$ dos tioésteres em relação aos ésteres pode ser atribuído à interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{C-O}}/\sigma_{\text{C-S}}$ mais intensa que ocorre nos tioésteres decorrente da maior afinidade eletrônica do orbital $\pi^*_{\text{C-O}}$ nesta classe de compostos ($E_a=0.95\text{ eV}$)⁴ do que nos ésteres correspondentes ($E_a = 2.09\text{ eV}$)⁴.

Tabela 21. Deslocamento de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu$)^a na transição fundamental dos conformeros cis (c) e gauche (g) do α -fenilsulfinil-tioacetato de etila $\phi\text{S(O)CH}_2\text{C(O)SEt}$ (31) em relação ao composto de referência^b, em CCl_4 .

Comp.	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
31	-6,8	-17,9

^a $\Delta\nu = \nu_{\text{CO}[\phi\text{S(O)CH}_2\text{C(O)SEt}]} - \nu_{\text{CO}[\text{MeC(O)SEt}]}$; ^b ν_{CO} do composto de referência, em CCl_4 : $1693,0\text{ cm}^{-1}$.

Constata-se na Tabela 19 uma quase invariabilidade da frequência de cada um dos componentes do duplete de ν_{CO} em solventes apolares, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ e CCl_4 , e de somente ca. 5 cm^{-1} no solvente polar CHCl_3 , nos compostos da série, indo-se em *para* de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Este comportamento está em acordo com a pequena variação de ν_{SO} do grupo sulfinila, em CCl_4 , e de uma variação mais significativa na mesma direção de ca. 9 cm^{-1} , em CHCl_3 (Tabela 22).

Tabela 22. Frequências^a de estiramento do grupo sulfinila ν_{SO} no IV das α -fenilsulfinil tioacetatos de etila *para*-substituídos (p)X- ϕ -SO-CH₂-CO-SEt.

Comp	X	CCl_4	CHCl_3
		ν_{SO}	ν_{SO}
(28)	NO_2	1064,3	1064,1
(29)	Br	1066,9	1067,5
(30)	Cl	1067,0	1058,4
(31)	H	1060,5	1054,5
(32)	Me	1066,2	1055,7

^aEm cm^{-1} .

Constata-se também na Tabela 19 que indo-se em *para* do substituinte doador de elétrons (X=Me) ao aceptor de elétrons (X=Br) ocorre, somente em *n*-hexano, uma discreta diminuição progressiva da relação *cis/gauche*, indicando uma estabilização crescente, também discreta, dos rotâmeros *gauche* neste sentido.

A Tabela 19 mostra que esta tendência discreta é análoga ao que foi constatado por nós previamente nos α -fenilsulfinil-acetatos de etila *para* substituídos e nas α -fenilsulfinil-acetonas-*para*-substituídas (vide Capítulo, Tabela 7.) e indica que a interação $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}}$ ocorre em maior extensão quando tem-se em *para* um grupo atraente de elétrons do que

quando tem-se em para um grupo doador de elétrons. A Figura 9 ilustra bem este comportamento.

Figura 9. Diagrama qualitativo dos níveis de energia dos orbitais σ_{C-S}^* e π_{CO} no conformero gauche das α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila-para-substituídos antes e depois da interação assumindo que $\delta E = 1/\Delta E$.

Cálculo *ab initio* do α -fenilsulfinil-tioacetato de metila

A Tabela 23 apresenta as conformações mais estáveis e as correspondentes frequências da carbonila do α -fenilsulfinil-tioacetato de metila (33) obtidas pelo cálculo *ab initio* HF-6-31G**. Como já foi assinalado no caso dos α -fenilsulfinil-ésteres, este cálculo está em desacordo com nossa atribuição anterior, e, indica que a conformação mais estável é a cis (c) ($C \cong 73\%$) que é a de menor frequência (ν_{CO} : 1969 cm^{-1}), seguida de uma conformação quasi-cis (quasi-c) ($C \cong 25\%$) de maior frequência (ν_{CO} : 1978 cm^{-1}) e de uma gauche (g) menos estável ainda ($C \cong 2\%$) de frequência praticamente igual à do conformero anterior (ν_{CO} : 1980 cm^{-1}).

Deve-se salientar que como no caso do α -fenilsulfinil-acetato de metila a conformação mais estável é a cis (c), que é fortemente estabilizada pela interação Coulombica e orbitalar $O_{(CO)}^{\delta-} \rightarrow S_{(SO)}^{\delta+}$ e em menor extensão pela ligação de hidrogênio $H_{(o-Ph)}^{\delta+} \rightarrow O_{(CO)}^{\delta-}$. O encurtamento das distâncias interatômicas O(1)....S(4) e H(13).....O(2) em relação à soma dos raios de van der Waals de ca. $0,30\text{ \AA}$ e de ca. $0,10\text{ \AA}$, respectivamente, suportam a ocorrência das referidas interações (Estruturas XIX e XX).

(XIX)

(XX)

A estrutura da conformação (quasi-c) (Estrutura XXI) é estabilizada pela interação $O^{\delta^-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO)}$ que origina um contato curto $O(1) \dots C(2)$ cuja distância interatômica é mais curta do que a soma dos raios de van der Waals de ca. 0,32 Å e somente em pequena extensão pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ cuja distância interatômica dos átomos envolvidos $O(5) \dots C(2)$ é ligeiramente inferior à soma dos raios de van der Waals. A conformação gauche (g) (Estrutura XXII) é estabilizada praticamente só pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ cuja distância interatômica dos átomos envolvidos $O(5) \dots C(2)$ é ca. 0,27 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals, uma vez que a distância interatômica $O(1) \dots C(2)$ é praticamente igual à soma dos raios de van der Waals.

A Tabela 19 mostra que os tioésteres de (28) a (32) apresentam no solvente apolar ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$) populações relativas cis (c)/gauche (g) no intervalo 0.7 a 0.9, e nos outros solventes (CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN) no intervalo de 0.8 a 3.1. Assim sendo, somente em n -hexano a banda de mais baixa frequência e de maior intensidade relativa poderia ser atribuída à conformação mais polar cis (c) e a banda de maior frequência poderia ser atribuída à ocorrência simultânea tanto do confôrmero de polaridade próxima i.e. a quasi-cis (quasi-c) e à menos polar gauche (g) (sendo a atribuição desta conformação muito pouco provável em função da baixa concentração da mesma no estado gasoso i.e. ca. 2%).

Novamente, o efeito do aumento da polaridade do solvente constatado experimentalmente (Tabela 19) está em desacordo com esta atribuição, uma vez que neste sentido constatar-se-ia um efeito inverso ao que foi observado experimentalmente.

Como no caso dos α -fenilsulfinil-acetatos no caso dos α -fenilsulfinil-tioacetatos, cálculos *ab initio* mais refinados serão efetuados para obter-se uma atribuição conformacional definitiva dos referidos compostos.

Tabela 23. Energia relativa, momento dipolar, ângulos diedros, distâncias entre átomos selecionados para os diferentes conformeros cis (c) e gauche (g) do α -fenilsulfonil-tioacetato de metila (33) e as correspondentes frequências da carbonila obtidos pelo cálculo *ab initio* HF/6-31 G**.

Conf. ^a	E ^b /kcal.mol ⁻¹	P ^c (%)	μ/D	Ângulos Diedros ^{o d}								$H_{(13,14)} \dots O_{(1)} / \text{\AA}$	ν_{CO}/cm^{-1}
				α	β	γ	ω	δ	ϕ	$O_{(1)} \dots S_{(4)} / \text{\AA}$	$O_{(5)} \dots C_{(2)} / \text{\AA}$		
c (sin) ^e	0,00	73,3	4,747	-15,6	-72,8	177,7	13,4	-92,9	-1,4	3,021	3,959	2,633	1968,7
quasi-c (sin)	0,64	24,8	4,829	-38,4	177,6	-72,7	-9,3	98,7	-0,3	2,996	3,206	4,811	1978,9
g (sin)	2,16	1,9	3,579	71,0	-74,4	37,5	-7,0	103,7	-2,2	3,304	2,961	3,195	1979,8
Soma dos raios de Van der Waals										3,32	3,22	2,72	

^aAtribuição da conformação; ^bEnergia relativa; ^cFração molar de cada conformero em porcentagem; ^d $\alpha = O(1)-C(2)-C(3)-S(4)$; $\beta = C(2)-C(3)-S(4)-C(12)$; $\gamma = C(2)-C(3)-S(4)-O(5)$; $\delta = C(14)-C(12)-S(4)-C(3)$; $\omega = C(14)-C(12)-S(4)-O(5)$; $\phi = C(8)-S(7)-C(2)-O(1)$ (a numeração dos átomos está apresentada na Estrutura IV); ^esin refere-se ao metila do grupo metoxila do mesmo lado da carbonila.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Medidas no Infravermelho.

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

Os espectros dos compostos foram obtidos nos seguintes solventes: n-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio e acetonitrila, Uvasol, Merck.

As regiões de interesse nos espectros de infravermelho dos ésteres e tioésteres α -tiossubstituídos supracitados foram:

- a) Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila (1770- 1650).
- b) A região correspondente ao 1º harmônico da banda da carbonila (3600-3300 cm^{-1}).
- c) Região correspondente ao estiramento do grupo SO e estiramento simétrico e assimétrico do grupo SO_2 (1400 – 1000 cm^{-1}).

3.1a. Região correspondente à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila.

As bandas correspondentes à vibração de estiramento da carbonila na transição fundamental dos compostos em estudo foram registradas no intervalo de frequência de 1770 a 1650 cm^{-1} em soluções de concentração cerca de $3,0\text{-}2,0 \times 10^{-2}$ M, nos quatro solventes citados acima, utilizando-se uma cela de NaCl 0,5 mm de espessura. Os espectros foram determinados à temperatura ambiente.

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

Número de scans (varreduras) por amostra: 256

Número de background (brancos) por amostra: 256

Resolução: por amostra $1,0\text{ cm}^{-1}$

As bandas sobrepostas foram inicialmente melhor resolvidas através do uso de um algoritmo disponível no próprio aparelho, denominado FSD (Fourier Self Deconvolution) e posteriormente as bandas originais foram deconvoluídas computacionalmente.

O método utilizado consiste no algoritmo desenvolvido por Jones e Pitha¹⁹ adaptado por J.C.D. Lopes no nosso laboratório. O método permite a deconvolução da curva experimental em seus componentes, cada um deles definido por uma série de parâmetros, tais como: posição, intensidade, largura da meia banda e perfil da banda. O programa realiza uma otimização destes parâmetros de maneira a obter o melhor ajuste possível entre o espectro experimental e o calculado. O perfil da banda utilizado é bastante flexível, podendo ser utilizadas funções Gaussianas e Lorentzianas, bem como combinações de soma e produto.

3.1b.Região correspondente ao 1º harmônico da banda da carbonila.

As bandas correspondentes ao 1º harmônico da carbonila dos ésteres e tioésteres α -tioissubstituídos foram registradas em solução de tetracloreto de carbono de concentração de $4,0 \times 10^{-2}\text{ M}$, no intervalo de frequência de 3600 a 3300 cm^{-1} , utilizando-se uma cela de NaCl de 0,5 cm de espessura.

Também na região do 1º harmônico foi efetuada a deconvolução das bandas de absorção.

3.1c Região correspondente à vibração de estiramento do grupo sulfinila e estiramento simétrico e estiramento assimétrico do grupo sulfonila.

As bandas correspondentes à vibração de estiramento do grupo sulfinila (SO) e do estiramento simétrico e assimétrico do grupo sulfonila (SO₂) dos compostos em estudo, foram registrados no intervalo de frequência de $1400 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

As condições de registro foram as mesmas utilizadas na transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila.

3.2. Pontos de fusão e análise elementar.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho ‘Electrothermal 9100’ e não foram corrigidos.

As análises elementares foram realizadas em um Analisador Elementar ‘Perkin Elmer’ modelo ‘2400 CHN’, no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3. Análises Cromatográficas.

Com a finalidade de monitorar as reações e ainda testar a pureza dos ésteres e tioésteres foram efetuadas análises cromatográficas em camada delgada, utilizando-se ‘Kieselgel G-60, Merck A.G.’ como fase estacionária.

Para as purificações por cromatografia em coluna utilizou-se sílica gel ‘Kieselgel 60, 0,063-0,20 mm (70-230 mesh ASTM), Merck A.G.’, sendo a proporção usada de 1g de composto para 30 g de sílica.

O eluente usado para todos os casos, com exceção dos sulfóxidos foi o clorofórmio e acetona na proporção de 9:1. Para os sulfóxidos utilizou-se inicialmente clorofórmio, a seguir solução clorofórmio e acetona 9:1 e depois acetona.

3.5. Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H .

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN- ^1H) foram registrados em um espectrofotômetro ‘Brucker’ modelo ‘AC-200’, operando com uma fonte de radiofrequência de 200 MHz e um campo magnético de 4,69 Tesla.

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \Rightarrow 200 \text{ MHz} = \frac{26.753 \text{ G}^{-1} \cdot \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}}{2\pi \text{ rad}}$$

$$B_0 = 466972 \text{ G} \cong 4,69 \text{ Tesla}$$

Os valores de deslocamento químico foram referidos em unidades de parte por milhão (ppm). As áreas dos picos foram obtidas por integração eletrônica e suas multiplicidades descritas do seguinte modo: s: singlete; d: dublete; t: tripleto; m: multipeto.

3.6.1. Sínteses

A síntese geral dos compostos $X-\phi-SO_n-CH_2-C-O-OEt$ e $X-\phi-SO-CH_2-CO-SEt$, onde $n=1$ (série sulfinil) e $n=2$ (série sulfonil apenas acetatos), utiliza como precursor os α -(feniltio) acetatos e α -(feniltio) tioacetatos de etila respectivamente.

a) Preparação dos ácidos α -(feniltio) acéticos-p-substituídos, através da reação de substituição nucleofílica do ácido cloro-acético em meio alcalino (hidróxido de sódio aquoso), usando-se fenilmercapteto de sódio p-substituído, obtido através da reação da fenilmercaptana-p-substituída com hidróxido de sódio.

b) Preparação dos cloretos de α -(feniltio)-acetila-*p*-substituído, pela reação do cloreto de tionila com os ácidos α -(feniltio)-acéticos -*p*-substituídos.

c) Preparação dos α -(feniltio)-acetatos de etila-*p*-substituídos, pela reação dos cloretos de α -(feniltio)-acetila-*p*-substituídos com etanol.

d) Preparação dos α -(feniltio)-tioacetatos de etila-*p*-substituídos pela reação dos cloretos de α -(feniltio)-acetila-*p*-substituídos com etilmercaptana.

e) Preparação dos α -(fenilsulfinil)-acetatos de etila pela reação dos α -(feniltio)-acetatos de etila com metaperiodato de sódio em acetonitrila.

f) Preparação dos α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila pela reação dos α -(feniltio)-tioacetatos de etila com peróxido de hidrogênio e ácido acético glacial.

g) Preparação dos α -(feniltiosulfonyl)-acetatos de etila pela reação dos α -(feniltio)-acetatos de etila com peróxido de hidrogênio, óxido de selênio em metanol.

h) Preparação de α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila pelo método alternativo.

i) Preparação de α -(p-metoxi feniltio)-tioacetato de etila pelo método alternativo.

3.6.2. Métodos gerais de preparação dos ésteres e tioésteres α -(feniltio)-p-substituídos e suas formas mono e di-oxigenadas

Preparação dos Ácidos α -(feniltio)-acéticos -p-substituídos²⁰.

Procedimento A

Uma solução de ácido cloro-acético (1 mol) em hidróxido de sódio aquoso a 18%(40g/l) foi lentamente adicionado por um funil de adição, sobre a solução de tiol (1 mol) em hidróxido de sódio aquoso (1 mol) de mesma concentração, contida em um balão tritubulado de fundo redondo. Durante a adição, a mistura reacional, foi agitada mecanicamente. Em seguida, a mistura reagente foi aquecida em banho de óleo de silicone durante quatro horas sob agitação e, depois resfriada e acidulada com ácido clorídrico concentrado. O produto oleoso que se separou da solução aquosa foi extraído com clorofórmio e, o extrato seco com sulfato de magnésio. Após a evaporação do solvente obteve-se um produto sólido que não foi purificado.

Preparação de cloretos de α -(feniltio)-acetila-p-substituídos²⁰.

Procedimento B

Foi aquecida, em banho de silicone, uma mistura do ácido α -feniltio-acético-p-substituído (1 mol) e cloreto de tionila (2,5 mol) em sistema protegido contra a umidade, até cessar a evolução de cloreto de hidrogênio. Removeu-se o excesso de cloreto de tionila, por destilação à pressão ambiente após a adição de benzeno anidro.

Preparação de α -(feniltio)- acetatos de etila-p-substituídos²¹.

Procedimento C

Usou-se um balão de 3 bocas, equipado com funil de adição, agitador mecânico e um condensador de refluxo munido com cloreto de cálcio. Colocou-se etanol absoluto

(2,3 mol) e, adicionou-se lentamente por um funil de adição o cloreto de α -fenil acetila (1 mol). Completou-se a reação refluxando a mistura reacional em banho de óleo, por quatro horas, quando cessou o desprendimento de cloreto de hidrogênio. Após a destilação do excesso de etanol, jogou-se a mistura reacional em água gelada e extraiu-se o óleo formado com clorofórmio. A seguir lavou-se o extrato orgânico sucessivamente com bicarbonato de sódio e água.

Secou-se com sulfato de magnésio e destilou-se à pressão reduzida.

O produto foi identificado por RMN de ^1H e análise elementar.

Preparação do α -(feniltio)-tioacetatos de etila-p-substituídos²¹.

Procedimento D

A preparação deste composto é similar ao procedimento C, diferenciando pela substituição de etanol absoluto por etilmercaptana, e na proporção molar do α -(feniltio)-acetila e mercaptana que é de 1,0:1,1. O produto foi identificado por RMN de ^1H e análise elementar.

Preparação de α -(fenilsulfinil)-acetato de etila-p-substituído²².

Procedimento E

Em um balão de uma boca, contendo uma solução de α -(feniltio)-acetato de etila-p-substituído em acetonitrila, foi adicionada sob agitação magnética, uma solução aquosa de 0,5 M de metaperiodato de sódio. A proporção molar dos reagentes α -(feniltio)-acetato de etila-p-substituído e de metaperiodato de sódio foi de 1:1. A mistura reacional foi mantida sob agitação em banho de água, durante doze horas aproximadamente.

A reação foi monitorada por cromatografia de camada delgada usando como eluente solução de clorofórmio:acetona na proporção 9:1, até o desaparecimento da mancha do cetosulfeto.

O iodato de sódio precipitado foi removido por filtração e o filtrado foi extraído várias vezes com clorofórmio. O extrato resultante foi seco com sulfato de magnésio

anidro e posteriormente o solvente removido a pressão reduzida. Após a evaporação do solvente, o sólido foi purificado por cromatografia em coluna. A solução eluente usada foi inicialmente clorofórmio puro, a seguir, clorofórmio/acetona na proporção de 9:1.

O rendimento da reação foi calculado após o processo de purificação por cromatografia em coluna.

Preparação de α -(fenilsulfinil)-tioacetatos de etila-p-substituídos²³.

Procedimento F

Algumas vezes foi utilizado este método para a síntese desses sulfóxidos, mas o método E também se mostrou eficiente para esta série de compostos.

A um balão de fundo redondo, munido de funil de adição, com agitação magnética, adicionou-se 1,0 mol do α -(feniltio)-tioacetato de etila -p-substituído e 4,0 mol de ácido acético glacial. Ao sistema resfriado em banho de gelo, adicionou-se 1,0 mol de água oxigenada (30%) gota a gota. A seguir, deixou-se a mistura reacional à temperatura ambiente por 2 horas.

Após o término da reação acompanhada por cromatografia de placa delgada, usando solução eluente de clorofórmio/acetona (9:1), adicionou-se clorofórmio à mistura reacional e neutralizou-se a solução com bicarbonato de sódio aquoso.

Após a neutralização, saturou-se a fase aquosa com NaCl e em seguida foram efetuadas várias extrações com clorofórmio. Este foi seco com sulfato de magnésio anidro.

O solvente foi removido a pressão reduzida, e o produto formado foi purificado da mesma maneira que no procedimento anterior E.

Preparação de α -(fenilsulfonil)-acetatos de etila-p-substituídos²⁴.

Procedimento G

Em um balão de uma boca contendo uma solução de α -(feniltio)-acetato de etila p-substituído em metanol e dióxido de selênio, sob agitação magnética, adicionou-se lentamente à temperatura ambiente, uma solução de peróxido de hidrogênio 30% em massa. A proporção molar dos reagentes foi de 1:1:5 do sulfeto éster (ou tioéster),

dióxido de selênio e água oxigenada, respectivamente. A quantidade de metanol foi proporcional a 50 ml para 16 m moles do sulfeto éster.

A reação foi monitorada por cromatografia de camada delgada e o eluente utilizado foi o clorofórmio:acetona na proporção de 9:1.

O final da reação foi considerado quando não se constatou mais a existência da mancha correspondente ao sulfeto éster. Depois de completada a oxidação, a mistura foi filtrada sobre celite e a seguir adicionada água gelada. A mistura foi saturada com NaCl e extraída dez vezes com clorofórmio e secou-se a fase orgânica com sulfato de magnésio por quatro horas.

Evaporou-se o solvente e obteve-se o produto bruto, que foi purificado em coluna cromatográfica.

3.6.2.1 Preparação do α -(p-nitro feniltio)-acetato de etila.

Para a síntese do α -(p-nitro feniltio)-acetato de etila o procedimento diferiu do original pois o 4-nitrotiofenol comercial apresentou-se impuro com dissulfeto.

O método utilizado para a obtenção do sal sódico $O_2N-\phi-SNa$ (p-nitrofenolato de sódio), é uma adaptação do método de Brand²⁵. O processo de purificação é descrito a seguir:

Foram adicionados 16,5 g (106,3 m mol) de p-nitro tiofenol impuro em 55,0 ml de etanol a um balão de três bocas equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo. Aqueceu-se em banho-maria e adicionaram-se 6,68 g (27,8 m mol) de $Na_2S \cdot 9H_2O$ mais 9,8 g (245,0 m mol) de NaOH em 44,0 ml de etanol (não dissolveu completamente). Imediatamente começou a formar uma coloração vermelho intenso. Deixou-se sob refluxo durante algum tempo.

Ao esfriar, formou-se uma pasta e a esta foi adicionada um pouco de etanol gelado e filtrou-se em Buchner. O soluto apresentava uma cor alaranjada e foi deixado em dessecador sob vácuo por um dia.

O p-nitro tiofenolato de sódio obtido, 14,3 g (80,65 m mol), foi colocado em um balão de fundo redondo e sobre este foi adicionado 7,62 g (80,65 m mol) de cloro acetato de sódio (preparado a partir da massa de ácido cloro acético e 161,3 m mol de NaOH 18%). Esta solução foi mantida sob refluxo em banho-maria por duas horas. A solução estava alaranjada, havendo a formação de um sólido finamente dividido.

Adicionou-se H_2O e a solução foi acidulada até $\text{pH}=1$, sendo esta filtrada em funil sinterizado e lavada com água. O ácido formado era amarelo escuro.

O sólido foi transferido para um balão e a este foi adicionado benzeno seco. Esta suspensão foi evaporada para eliminar a água. Este procedimento foi repetido por três vezes. O sólido foi colocado em um dessecador sob vácuo com uma carga de P_2O_5 e outra carga de parafina. O intervalo de fusão deste sólido era de $132\text{-}140^\circ\text{C}$.

O sólido foi transferido para um condensador de refluxo protegido com tubo de CaCl_2 . A este balão foi adicionado 9,5 ml de SOCl_2 em 10ml de benzeno anidro. O sistema foi deixado em banho-maria (60°C) até cessar a evolução de HCl .

O produto da reação ficou marrom escuro. O excesso de SOCl_2 e benzeno foram destilados a pressão ambiente.

Uma nova aparelhagem foi montada com condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio. Ao balão de reação foi adicionado 1,8 ml de etanol absoluto, e o sistema foi mantido sob banho de silicone (100°C) até cessar o desprendimento de HCl .

O produto da reação foi jogado em água gelada e extraído com diclorometano três vezes. Depois a solução foi lavada com água até pH neutro. Esta solução foi seca com MgSO_4 .

Após a evaporação do solvente restou um óleo marrom que após ter sido solidificado no freezer foi purificado em coluna cromatográfica e recristalizado três vezes em clorofórmio e hexano, obtendo-se assim um composto com pureza cromatográfica de 99,9 %.

Foram obtidos do produto (óleo sem purificação) 13,32 g (55,2 m mol) dando um rendimento global de 52%.

Ponto de Fusão: $47,0\text{-}48,0^\circ\text{C}$

P.F.(Literatura)²⁶ = $47,5\text{-}48,0^\circ\text{C}$

Análise Elementar:

Calculada:	C= 49,78%	H= 4,59%	N = 5,80%
Obtida:	C= 49,55%	H= 4,65%	N= 5,80%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,27 (t,3H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_3); 3,78 (s,2H, CH_2); 4,22 (q,2H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_2); 7,39-7,46 (m,2H, C_2,C_6 aromático); 8,11-8,18 (m,2H, C_3,C_5 aromático).

3.6.2.2. Preparação do α -(p-bromo feniltio)- acetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(p-bromo feniltio) acético – Procedimento A.

A partir de 23,15 g (244,9 m mol) de ácido cloroacético em 90 ml (0,35 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 41,91 g (221,6 m mol) de p-bromotiofenol em 90 ml de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 23,03 g, dando um rendimento de 93 %.

b) Preparação do cloreto de α -(p-bromo feniltio) acetila. Procedimento B.

Foram utilizados 12,5 ml (169,2 m mol) de cloreto de tionila e 16,74 g (67,7 m mol) do ácido α (p-bromo feniltio) acético.

O produto foi destilado a baixa pressão, obtendo-se 11,1 g (41,95 m mols) do α -(p-bromo feniltio)- acetila.

P.E. = 120°C/3 mm Hg.

c) Preparação do α -(p-bromo feniltio)- acetato de etila. Procedimento C.

Ao produto da reação do procedimento B foram adicionados 6 ml (96,49 m mol) de etanol. Obtiveram-se 8,31 g (30,20 m mol) do produto destilado. O rendimento desta etapa foi de 72% e o rendimento global da reação foi de 12%. Este composto é inédito.

Ponto de Ebulição: 95,0-96,0 °C/0,01 mmHg.

Análise Elementar:

Calculada: C= 43,65% H= 4,03%

Obtida: C=43,59% H= 4,08%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,23 (t, 3H, J=7,2Hz, CH_3); 3,61 (s, 2H, CH_2); 4,16 (q, 2H, J=7,2Hz, CH_2); 7,24-7,30 (m, 2H, C_2, C_6 aromático); 7,39-7,45 (m, 2H, C_3, C_5 aromático).

3.6.2.3. – Preparação do α -(p-cloro feniltio)- acetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(p-cloro feniltio) acético- Procedimento A.

Utilizaram-se 17,16 g (182 m mol) de ácido cloroacético em 40,5 ml (182 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 28,91 g (200 m mol) de p-cloro tiofenol em 44,5 ml (200 m mol) de hidróxido de sódio 18%. Foram obtidos 27,44 g (0,135 mol) do produto bruto. O rendimento foi de 74,6%.

b) Preparação do cloreto de p-cloro feniltio acetila – Procedimento B.

A partir de 13,64 g (67 m mol) de ácido p-cloro feniltio acético e 12,5 ml (168 m mol) de cloreto de tionila. Obtiveram-se 10,47 g (47 m mol) de cloreto de p-cloro feniltio acetila. O rendimento da reação foi de 70%.

P.E.= 114 116°C/0,4 mm Hg.

c) Preparação do α -(p-cloro feniltio)- acetato de etila- Procedimento C.

Utilizaram-se 10,47 g (47 m mol) de cloreto de p-cloro-feniltio acetila e 6,4 ml (109 m mol) de etanol absoluto. Obtiveram -se 7,98 g (35 m mol) do produto destilado. O rendimento da reação foi de 73,0% e o rendimento global da reação foi de 19%.

P.E. = 126 -128°C/0,5 mm Hg

P.E.(Literatura)²⁷: 140-143°C/2 mm Hg.

Análise Elementar:

Calculada: C= 52,06% H= 4,81%

Obtida: C= 51,68% H= 4,72%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,23 (t,3H, J=7,1Hz, CH_3); 3,60 (s,2H, CH_2); 4,16 (q,2H, J=7,1Hz, CH_2); 7,25- 7,29 (m,2H, C_2,C_6 arom.); 7,33-7,38 (m,2H, C_3,C_5 arom.).

3.6.2.4. Preparação do α -(feniltio)- acetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(feniltio)-acético- Procedimento A.

Utilizaram-se 25,00 g (260 m mol) de ácido cloroacético em 58 ml (260 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 31,50 g (286 m mol) de tiofenol em 64 ml (286 m mol) de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 42,9 g do produto bruto. O rendimento foi de 98%.

b) Preparação do cloreto de α -(feniltio) acetila – Procedimento B.

Foi preparado a partir de 17,50 g (104 m mol) de ácido α -(feniltio)- acético e 30,90 g (260 m mol) de cloreto de tionila. Obtiveram-se 13,9 g (75 m mol) do produto destilado. O rendimento da reação foi de 72%.

P.E.=120°C/8 mm Hg.

c) Preparação do α -(feniltio)- acetato de etila – Procedimento C.

Foram utilizados 13,90 g (75 m mol) de cloreto de α -(feniltio)- acetila e 10 ml (173 m mol) de etanol absoluto. Obtiveram-se 11,30 g (57 m mol) do α -(feniltio)-acetato de etila. O rendimento da reação foi de 76 % e o rendimento global da reação foi de 22%

P.E. 140 –141 °C/15 mm Hg

P.E. (Literatura)²⁸: 118°C/2,7 mm Hg.

Análise Elementar:

Calculada: C= 61,2% H= 6,16%

Obtida C= 58,78% H= 5,92%

RMN de ¹H (CDCl₃): 1,22 (t,3H, J=7,5Hz, CH₃); 3,63 (s,2H,CH₂); 4,16 (q,2H, J=7,0Hz, CH₂); 7,18-7,44 (m,5H,aromático).

3.6.2.5. Preparação do α -(p-metil feniltio)- acetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(metilfeniltio) acético - Procedimento A.

Foram utilizados 18,9 g (200 m mol) de ácido-cloroacético em 49 ml (200 m mol) de solução de hidróxido de sódio 18% e 27,33g (220 m mol) de p-metil tiofenol em 54 ml (242 m mol) de solução de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 29,0 g (159 m mol), dando um rendimento de 80 %.

b) Preparação do cloreto de α -(p-metil feniltio)-acetila – Procedimento B.

Foram utilizados 28,6 ml (392 m mol) de SOCl_2 e 28,6 g (157 m mol) de α -(p-metil feniltio)- acético.

O produto foi destilado à baixa pressão, obtendo-se 16,36g (81,52 m mol), dando um rendimento de 52 %.

P.E. 121°C/1mm Hg

P.E.(Literatura)²⁹ 111 -113°C/1 mmHg

c) Preparação do α -(p-metil feniltio)- acetato de etila – Procedimento C.

Ao cloreto de α -(p-metil feniltio)-acetila obtidos na etapa acima foram adicionados 11.0 ml (187 m mol) de etanol.

Obtiveram-se 11,7 g (55,43 m mol) do α -(p-metilfeniltio)- acetato de etila destilado. O rendimento foi de 68 %. O rendimento global da reação envolvendo toda s as etapas foi de 28 %

P.E. 146°C/7 mmHg

P.E.(Literatura)³⁰ =165°C/15mmHg.

Cromatografia à Gás: 99,3%.

Análise Elementar:

Calculada: C= 62,83% H= 6,71%

Obtida: C= 62,62% H= 6,69%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_3); 2,31 (s,3H, CH_3); 3,57 (s,2H, CH_2); 4,15 (q,2H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_2); 7,11 (d,2H, C_2,C_6 arom.), 7,33 (d,2H, C_3,C_5 arom.).

3.6.2.6 Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila.

a) Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- acético – Procedimento A.

Utilizaram-se 14,79 g (156 m mol) de ácido cloroacético em 35 ml (156 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 24,05 g (171 m mol) de p-metoxi tiofenol em 38 ml (171 m mol) de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 19,96 g (101 m.mol) do produto. O rendimento foi de 64%.

b) Preparação do cloreto de α -(p-metoxi feniltio) acetila – Procedimento B.

Foi preparado a partir de 19,96 g (101 m mol) de ácido α -(p-metoxi feniltio)-acético e 29,94 g (252 m mol) de cloreto de tionila. Obtiveram-se 7,58 g (35 m mol) do produto destilado. O rendimento da reação foi de 35 %.

P.E. = 110-112°C/0,95 mm Hg.

c) Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila – Procedimento C.

Foram utilizados 7,58 g (35 m mol) do cloreto de α -(p-metoxi feniltio)-acetila e 4,5 ml (85 m mol) de etanol absoluto. Obtiveram-se 5,66 g (25 m mol) do produto. O rendimento global da reação envolvendo todas as etapas foi de 35%. Este composto é inédito.

P.E. = 155°C/0,95 mm Hg.

Análise Elementar:

Calculada: C= 58,38 % H=6,24%

Obtida: C= 58,14% H=6,24%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,21 (t,3H, $J=7,1\text{Hz}$, CH_3); 3,50 (s,2H, CH_2); 3,78 (s,3H, CH_3); 4,13 (q,2H, $J=7,1\text{Hz}$, CH_2); 6,81-6,86 (m, 2H arom., C_2,C_6); 7,39-7,44 (m,2H arom., C_3,C_5).

3.6.2.6a. Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila – Método Alternativo.

Para a preparação deste composto em outra síntese que se fez necessária, utilizou-se um outro procedimento diferenciado³¹.

Em um balão tritubulado de fundo redondo, munido com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo protegido com cloreto de cálcio, preparou-se inicialmente, uma solução de etóxido de sódio pela reação de 0,29 g (12,84 m mol) de sódio metálico e 6,0 ml de etanol absoluto. A seguir, resfriou-se externamente esta solução com banho de gelo e água e adicionou-se 2,0 g (14,26 m mol) (11% em excesso) de p-metoxi tiofenol, para formar o p-metóxi mercapteto de sódio.

Em outro balão tritubulado, de fundo redondo, equipado identicamente ao anterior preparou-se uma solução de 2,14 g (12,84 m mol) de α -bromo acetato de etila em 6,0 ml de etanol absoluto. A esta solução adicionou-se, lentamente, sob resfriamento externo (banho de gelo e água), quantidade equimolar do p metóxi mercapteto 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 diclorometano. Secou-se o extrato com sulfato de magnésio anidro e, posteriormente, evaporou-se o diclorometano. O óleo obtido foi analisado por cromatografia à gás apresentando uma pureza de 96%. A massa de α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila foi de 2,17g (9,58 m mol) dando um rendimento de 75%.

3.6.3.1. Preparação do α -(p-nitro fenilsulfinil)- acetato de etila –Procedimento E.

A partir de 0,85 g (3,52 m mol) de α -(p-nitro feniltio)-acetato de etila, adicionados 7,5 ml de CH_3CN e 7,5 ml de metaperiodato de sódio 0,5 M foram obtidos 1,07 g do produto bruto, que foi purificado por cromatografia em coluna, obtendo-se 0,53 g (2,06 m mol) do produto puro, dando um rendimento de 58 %. Este composto é inédito.

P.F. = 91,3 – 93,0 °C

Análise Elementar:

Calculada: C = 46,69% H = 4,31%

Obtida: C = 46,15% H = 4,17%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,25 (t, 3H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3); 3,78 (d, 1H_a, $J=14,0\text{Hz}$, CH_2); 3,89 (d, 1H_b, $J=14,0\text{Hz}$, CH_2); 4,20 (q, 2H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_2); 7,88-7,94 (m, 2H, C₂, C₆ arom.); 8,38-8,43 (C₃, C₅ arom.).

3.6.3.2. Preparação de α -(p-bromo fenilsulfinil)- acetato de etila. Procedimento E.

A partir de 3,51 g (12,05 m mol) de α -(p-bromo feniltio) tioacetato de etila, adicionados 26 ml de CH_3CN e 24,1 ml (12,05 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5 M foram obtidos 3,68 g (12,0 m mol) de α -(p-bromol fenilsulfinil) acetato de etila, que apresentou-se como um líquido viscoso. Foi purificado por cromatografia de coluna. O rendimento foi de 52,0 % após a purificação. Este composto é inédito.

P.F. = 61,4 -62,4°C

Análise Elementar:

Calculada: C = 41,25% H = 3,81%

Obtida: C = 41,84% H = 3,98%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,24 (t, 3H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_3); 3,67 (d, 1H_a, $J=13,7\text{Hz}$, CH_2); 3,85 (d, 1H_b, $J=13,7\text{Hz}$, CH_2); 4,17 (q, 2H, $J=7,1\text{Hz}$, CH_2); 7,55-7,59 (m, 2H, C₂, C₆ arom.); 7,67-7,71 (m, 2H, C₃, C₅ arom.).

3.6.3.3. Preparação de α -(p-cloro fenilsulfinil)-acetato de etila - Procedimento E.

A partir de 3,79 g (16,43 m mol) de (p-cloro feniltio)- acetato de etila, dissolvidos em 33 ml de CH_3CN e 33 ml (16,43 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5M foram obtidos 2,92 g (11,83 m mol) de α -(p-cloro fenilsulfinil)- acetato de etila,

que se apresentou-se sólido. Foi purificado por cromatografia de coluna. O rendimento da reação foi de 72 % e após purificação foi de 21%. Este composto é inédito.

P.F.= 46,9- 47,2°C

Análise Elementar:

Calculada: C= 48,68% H= 4,49%

Obtida: C= 48,69% H= 4,34%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,1Hz, CH_3); 3,67 (d,1H_a, J=13,7Hz, CH_2); 3,84 (d, 1H_b, J= 13,7Hz, CH_2); 4,17 (q,2H, J=7,1Hz, CH_2); 7,52-7,72 (m,2H, C₂, C₆ arom.); 7,68-7,73 (m,2H, C₃, C₅ arom.).

3.6.3.4. Preparação do α -(fenilsulfinil)- acetato de etila – Procedimento E.

A partir de 4,14 g (21,1 m mol) de α -(feniltio)- acetato de etila dissolvidos em 43 ml de CH_3CN e 42,2 ml (21,1 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5 molar obtidos 3,31 g (15,6 m mol) de α -(fenilsulfinil)-acetato de etila, que apresentou-se como um líquido viscoso, o qual não foi destilado devido à sua instabilidade térmica. Foi purificado por cromatografia em coluna.

O rendimento da reação foi de 73,9% e após purificação foi de 24%. Este composto é citado na referência [32].

Análise Elementar:

Calculada: C= 56,59% H= 5,70%

Obtida: C= 55,13% H= 5,63%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,21 (t,3H, J=7,4Hz, CH_3); 3,67 (d,1H_a, J=13,5Hz, CH_2); 3,85 (d,1H_b, J=13,5Hz, CH_2); 4,16 (q,2H, J=7,3Hz, CH_2); 7,53-7,56 (m,2H, C₂, C₆ arom.); 7,68-7,73 (m,3H, C₃, C₄, C₅ arom.).

3.6.3.5. Preparação do α -(p-metil fenilsulfinil)- acetato de etila – Procedimento E.

A partir de 4,53 g (21,54 m mol) de α -(p-metil feniltio)- acetato de etila, adicionados 30 ml de CH_3CN e 43,1 ml (21,54 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5 M foram obtidos 3,65 g (16,13 m mol) de α -(p-metil fenilsulfinil)- acetato de etila, que apresentou-se como um líquido viscoso, o qual não foi possível destilar devido a sua instabilidade térmica. Foi purificado por cromatografia de coluna.

O rendimento da reação: 75 % e após a purificação foi de 30%.

Observação: Este composto não foi destilado.

P.E. (Literatura)³³ = 130°C/1,5 mmHg (Kugelrohr)

Análise Elementar:

Calculada: C= 58,38% H= 6,24%

Obtida: C= 57,13% H= 6,08%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,3Hz, CH_3); 2,43 (s,3H, CH_3); 3,65 (d, 1H_a, J=13,5 Hz, CH_2); 3,86 (d, 1H_b, J= 13,5Hz, CH_2); 4,15 (q,2H, J=7,3Hz, CH_2); 7,32 – 7,36 (m,2H, C_2 , C_6 arom.); 7,56-7,60 (m,2H, C_3 , C_5 arom.).

3.6.3.6. Preparação do α -(p-metoxi fenilsulfinil)- acetato de etila–Procedimento E.

A partir de 3,79g (16,74 m mol) de α -(p-metoxi fenitio)- acetato de etila, em 15 ml de CH_3CN e 33,5 ml (16,74 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5 M foram obtidos 2,96 g (12,22 m mol) de α -(p- metoxi fenilsulfinil)- acetato de etila, que apresentou-se como um líquido viscoso, o qual não foi possível destilar devido à sua instabilidade térmica. Foi purificado por cromatografia de coluna.

O rendimento da reação: 73,0% e após purificação foi de 23%. Este composto é inédito.

Análise Elementar:

Calculada: C= 54,53% H= 5,82%

Obtida: C= 53,31% H= 5,89%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_3); 3,64 (d,1H_a, $J=13,2\text{Hz}$ CH_2); 3,88 (d,1H_b, $J=13,2\text{Hz}$, CH_2); 3,86 (s,3H, CH_3O); 4,14 (q,2H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_2); 7,00- 7,07 (m,2H, C_2 , C_6 arom.); 7,60- 7,68 (m,2H, C_3 , C_5 arom.).

3.6.4.1. Preparação do α -(p-nitro fenilsulfonil)- acetato de etila – Procedimento F.

A partir de 1,08 g (4,48 m mol) de α -(p-nitro feniltio)- acetato de etila, dissolvidos em 14,0 ml de metanol, 0.50 g (4,48 m mol) de SeO_2 , e adicionando-se lentamente 2,5 ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 1,10 g de α -(p-nitro fenilsulfonil)- acetato de etila. A massa obtida foi purificada em cromatografia de coluna, obtendo-se 0,75 g (2,74 m mol) do produto puro.

Rendimento da reação: 61 %.

Este composto é citado na literatura [34].

P.F. = 78,0 - 79,2 °C

Análise Elementar:

Calculada: C= 43,96% H= 4,10%

Obtida: C= 43,92% H= 4,10%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,24 (t,3H, $J=7,46$, CH_3); 4,18 (q,2H, $J=7,02$, CH_2); 4,20 (s,2H, CH_2); 8,14- 8,21 (m,2H, C_2 C_6 arom.); 8,41- 8,47 (m,2H, C_3 C_5 arom.).

3.6.4.2. Preparação do α -(p-bromo fenilsulfonil)- acetato de etila – Procedimento F.

A partir de 4,21 g (15,3 m mol) de α -(p-bromo feniltio)- acetato de etila, dissolvidos em 46ml de metanol, 1,70g (15,3 m mol) de SeO_2 , e adicionando-se lentamente 8ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 3,84 g de um sólido que foi purificado em coluna cromatográfica. O rendimento da reação foi de 82 %.

P.F. = 72 – 76 °C

Análise Elementar:

Calculada: C= 39,10% H= 3,61%

Obtida: C= 39,17% H= 3,71%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,23 (t, 3H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3); 4,11 (s, 2H, CH_2); 4,17 (q, 2H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_2); 7,71- 7,84 (m, 4H, arom.).

3.6.4.3. Preparação do α -(p-cloro fenilsulfonil)- acetato de etila – Procedimento F.

A partir de 8,16 g (35,37 m mol) de α -(p-cloro feniltio)-acetato de etila, dissolvidos em 125 ml de metanol, 3,93g (35,37 m mol) de SeO_2 , adicionando-se lentamente 17 ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 8,65 g um líquido viscoso que foi destilado à pressão reduzida. O rendimento foi de 93,1%. Após o resfriamento o composto solidificou-se. O produto foi purificado por cromatografia em coluna.

P.E. = 178°C/0,8 mmHg.

P.F. 75,0 – 79,5 °C.

Este composto encontra-se citado na literatura [34].

Análise Elementar:

Calculada: C= 45,72% H= 4,22%

Obtida: C= 45,32% H= 4,32%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, CH_3); 4,13 (s, 2H, CH_2); 4,17 (q, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, CH_2); 7,73 (2d, 4H, arom.).

3.6.4.4. – Preparação do α -(fenilsulfonil)- acetato de etila – Procedimento F.

A partir de 7,70 g (39,23 m mol) de α -(feniltio)- acetato de etila, dissolvidos em 118 ml de metanol, 4,35 g (39,23 m mol) de SeO_2 , adicionando-se lentamente 20 ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 8,58g de um sólido que foi recristalizado em etanol. O rendimento da reação foi de 96 %.

P.F.= 35,0 – 38,8 °C

Este composto encontra-se citado na literatura [34].

Análise Elementar:

Calculada: C= 52,62% H= 5,30%

Obtida: C= 52,10% H= 5,05%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,19 (t,3H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_3); 4,12 (s,2H, CH_2); 4,14 (q,2H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_2); 7,52-8,02 (m,5H, arom.).

3.6.4.5. Preparação do α -(p-metil fenilsulfonil)- acetato de etila –Procedimento F.

A partir de 1,45 g (6,9 m mol) de α -(p-metil feniltio)-acetato de etila, dissolvidos em 21 ml de metanol, 0,76 g (6,90 m mol) de SeO_2 , adicionando-se lentamente 3,5 ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 1,82 g de um líquido viscoso que foi purificado por cromatografia em coluna.

Para a purificação em coluna cromatográfica utilizou-se 1,52 g da massa obtida, obtendo-se 0,96g do α -(p-metil fenilsulfonil)- acetato de etila puro, dando um rendimento de 69 % para a massa total obtida.

Este composto encontra-se citado na literatura [34].

Análise Elementar:

Calculada: C= 54,53% H= 5,82%

Obtida: C= 54,05% H= 5,75%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,20 (t,3H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3); 2,46 (s,3H, CH_3); 4,10 (s,2H, CH_2); 4,15 (q,2H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_2); 7,35- 7,40 (m,2H, C_2 , C_6 arom.); 7,80- 7,85 (m,2H, C_3 , C_5 arom.).

3.6.4.6. Preparação do α -(p-metoxi fenilsulfonil)-acetato de etila—Procedimento F.

A partir de 2,17 g (9,6 m mol) de α -(p-metoxi feniltio)- acetato de etila, dissolvidos em 29,0 ml de metanol, 1,06 g (9,6 m mol) de SeO_2 , e adicionando-se lentamente 5 ml de H_2O_2 (30%); foram obtidos 2,02 g de um líquido viscoso que foi purificado por cromatografia em coluna.

Para a purificação em coluna utilizou-se 1,51 g da massa obtida, obtendo-se 0,68 g do α -(p-metoxi fenilsulfonil)- acetato de etila, obtendo-se um rendimento de 40 % para a massa total obtida.

Análise Elementar:

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

Obtida: C= 50,89% H= 5,55%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t, 3H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_3); 3,89 (s, 3H, OCH_3); 4,09 (s, 3H, CH_2); 4,16 (q, 2H, $J=7,0\text{Hz}$, CH_2); 6,99- 7,06 (m, 2H, C_2 , C_6 arom.); 7,84- 7,91 (m, 2H, C_3 , C_5 arom.).

3.6.5.1. Preparação do α -(p-nitro feniltio)- tiocetato de etila

Para a síntese deste composto, repetiram-se as mesmas etapas da síntese do α -(p nitro feniltio)- acetato de etila, descrito acima, diferenciando-se apenas na última reação com etilmercaptana ao invés de etanol.

a) Preparação do p-nitro-tiofenolato de sódio.

Adicionaram-se 30,80 g (198,5 m mol) de $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ em 102 ml de etanol a um balão de três bocas de 100 ml equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo. Aqueceu-se em banho-maria e adicionaram-se 12,47 g (51,9 m mol) de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mais 18,30 g (457,9 m mol) de hidróxido de sódio em 80 ml de etanol (não dissolveu completamente). Imediatamente começou a formar uma coloração vermelho intensa. Deixou-se sob refluxo por quatro horas.

Ao esfriar, formou-se uma pasta e a esta adicionou-se um pouco de etanol e filtrou-se em Buchner. O soluto apresentou uma cor alaranjada e deixou-se em dessecador por um dia.

b) Preparação do α -(p-nitro-feniltio)-tioacetato de etila.

A massa de 36,15 g (204 m mol) de p-nitrotiofenolato de sódio foi colocado em um balão de fundo redondo de 100 ml e sobre este adicionou-se 19,30 g (204 m mol) de cloro acetato de sódio (preparado a partir de 12,6 m mol de ácido cloro acético e 408 m mol de uma solução de hidróxido de sódio (18%). Manteve-se esta solução sob refluxo em banho-maria por duas horas. A solução estava alaranjada, havendo a formação de um sólido finamente dividido. Adicionou-se H_2O e a solução foi acidulada até pH 1, filtrou-se em funil sinterizado e lavou-se com H_2O . O ácido sólido formado foi amarelo escuro.

Transferiu-se o sólido para um balão e a este adicionou-se o benzeno seco. Esta suspensão foi evaporada para eliminar a água. Repetiu-se este procedimento três vezes. Colocou-se o sólido em um dessecador sob vácuo com uma carga de P_2O_5 e outra carga de parafina. O intervalo de fusão deste sólido era de 132-140 °C.

Transferiu-se o sólido para um balão tritubulado munido com condensador de refluxo protegido com um tubo de cloreto de cálcio. A este balão adicionou-se 25,2 ml de cloreto de tionila em 100 ml de benzeno anidro. Deixou-se o sistema em banho-maria (60°C) até cessar a evolução de HCl.

O produto da reação ficou marrom escuro. Destilou-se o excesso de cloreto de tionila e benzeno a pressão ambiente.

Montou-se uma nova aparelhagem com condensador de refluxo protegido com um tubo de cloreto de cálcio. Ao balão de reação adicionou-se 11,3 ml de etilmercaptana, e manteve-se o sistema sob banho de água (40°C) até cessar o desprendimento de HCl.

Jogou-se o produto da reação em H_2O gelada e extraiu-se com clorofórmio três vezes. Em seguida lavou-se a solução com H_2O até pH neutro e secou-se com sulfato de magnésio.

Após a evaporação do solvente restou um óleo marrom que após ter sido solidificado no freezer foi recristalizado de benzeno e éter de petróleo. O sólido obtido

apresentou um ponto de fusão de 140 - 151°C. Mas análise de RMN ^1H mostrou que este não é o produto desejado, o α (p- nitro-feniltio) tioacetato de etila. A faixa do ponto de fusão obtida mostra que se trata de uma mistura, o que foi confirmado pela cromatografia de camada delgada. Utilizando a técnica de cromatografia em coluna, utilizando como eluente clorofórmio puro consegui a separação de frações semi-puras. A primeira fração eluída corresponde ao tioéster desejado, que foi identificado por RMN de ^1H .

P.F. = 48 - 50°C

Análise Elementar

Calculada: C= 46,68% H= 4,31%

Obtida: C= 46,74% H=4,39%

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS): 1,25 (t, 3H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_3), 2,92 (q, 2H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_2), 3,95 (s, 2H, CH_2), 7,36 e 7,43 (m, 2H, C_2 e C_6 aromático), 8,13 e 8,18 (m, 2H, C_3 e C_5 aromático).

3.6.5.2. Preparação do α -(p-bromo feniltio)- tioacetato de etila.

Preparou-se uma outra quantidade de ácido α -(p-bromo feniltio)- acético, pois a quantidade já existente deste composto não era suficiente.

a) Preparação do cloreto de α -(bromo feniltio)- acetila – Procedimento B.

Foram utilizados 14,0 ml de cloreto de tionila e 18,14 g (73,4 m mol) do ácido α -(p-bromo feniltio)- acético. Na destilação do excesso de cloreto de tionila utilizou-se benzeno equivalente à 1/3 do volume total da mistura reacional.

O produto obtido foi destilado à baixa pressão, e obtiveram-se 10,84 g (40,82 m mol).

P.E. = 145°C/5 mm Hg

c) Preparação do α -(p-bromo feniltio)- tioacetato de etila – Procedimento D.

Ao α -(p-bromo feniltio)- acetila foram adicionados 4 ml (44,90 m mol) de etilmercaptana. Obtiveram-se 8,64 g (29,70 m mol) de α -(p-bromo feniltio)-tioacetato de etila destilado à baixa pressão.

Rendimento da Reação = 72 %

P.E.= 108- 110°C/0,01 mm Hg.

Análise Elementar:

Calculada: C= 41,24% H= 3,81%

Obtido: C= 41,29% H= 3,83%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,23 (t,3H, J=7,5Hz, CH_3); 2,88 (q,2H, J=7,5Hz, CH_2); 3,79 (s,2H, CH_2); 7,23- 7,30 (m,2H, C_2 , C_6 aromático); 7,39- 7,34 (m,2H, C_3 C_5 aromático).

3.6.5.3. Preparação do α -(p-cloro feniltio)- tioacetato de etila.

Utilizou-se parte do ácido α -(p-cloro feniltio)-acético, obtido anteriormente para o preparo do cloreto de α -(p-cloro feniltio)-acetila.

a) Preparação do cloreto de α -(p-cloro feniltio)-acetila – Procedimento B.

Utilizaram-se 10,6 ml (145 m mol) de cloreto de tionila e 12,77 g (63 m mol) do ácido α -(p-cloro feniltio)- acético. Na destilação do excesso de cloreto de tionila utilizou-se benzeno equivalente a 1/3 do volume total da mistura reacional.

O produto obtido foi destilado à baixa pressão.

P.E.= 121°C/1,2 mm Hg.

b) Preparação do α -(p-cloro feniltio)- tioacetato de etila – Procedimento D.

Preparou-se a partir de 10,48 g (47,0 m mol) de cloreto de α -(p-cloro feniltio)- acetila e 4,6 (69,0 m mol) de etilmercaptana. Obtiveram-se 5,84 g (24,0 m mol) de α -(p-cloro feniltio)-tioacetato de etila destilado à baixa pressão.

Rendimento da Reação = 50 %

P.E. = 138°C/0,55 mmHg

P.E. (Literatura)³⁵ = 120°C/0,05 mmHg

Análise Elementar:

Calculada: C= 48,67% H= 4,49%

Obtida: C= 48,57% H= 4,40%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,5Hz, CH_3); 2,87 (q,2H, J=7,4Hz, CH_2); 3,77 (s,2H, CH_2); 7,23–7,32 (m,4H,aromático).

3.6.5.4 – Preparação do α -(feniltio)- tioacetato de etila.

Utilizou-se parte do α -(feniltio)- acético anteriormente obtido, para o preparo do cloreto de α -(feniltio)- acetila.

a) Preparação do cloreto de α -(feniltio) acetila – Procedimento B.

Preparou-se a partir de 11,73 g (70,0 m mol) de ácido α -(feniltio)- acético e 13,0 ml (180 m mol) de cloreto de tionila. Na destilação do excesso de cloreto de tionila utilizou-se benzeno equivalente a 1/3 do volume total da mistura reacional. O produto obtido foi destilado à baixa pressão.

P.E. = 120°C/8 mm Hg

b) Preparação do α -(feniltio)- tioacetato de etila – Procedimento D.

Ao cloreto de α -(feniltio)- acetila foram adicionados 12 ml (120 m mol) de etilmercaptana. Foram obtidos 9,42 g (44,0 m mol) do α -(feniltio)-tioacetato de etila, sendo este composto inédito.

Rendimento da Reação = 63 %

P.E. = 120- 121°C/0,55 mmHg

Análise Elementar:

Calculada: C= 56,57% H= 5,70%

Obtida: C= 56,66% H= 5,54%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,4Hz, CH_3); 2,88 (q,2H, J=7,3Hz, CH_2); 3,81 (s,2H, CH_2); 7,17- 7,39 (m,4H,aromático).

3.6.5.5. Preparação do α - (p-metil feniltio)- tioacetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(p-metil feniltio)- acético – Procedimento A.

Utilizaram-se 14,9 g (160 m mol) de ácido cloroacético em 35,5 ml (160 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 21,53 g (170 m mol) de p-metil tiofenol em 36 ml de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 28,0 g do produto, dando um rendimento de 88,6%.

b) Preparação do cloreto de α -(p-metil feniltio)- acetila – Procedimento B.

Foram utilizados 28,0 ml (380 m mol) de cloreto de tionila e 28,0 g (150 m mol) do ácido α -(p-metil feniltio)- acético. Na destilação do excesso de cloreto de tionila utilizou-se benzeno equivalente a 1/3 do volume total da mistura reacional. Foi destilada a baixa pressão, e obtiveram-se 19,02 g (94,77 m mol) do produto.

P.E. 131°C/8 mm Hg

Rendimento da reação = 62 %

c) Preparação do α -(p-metil feniltio)- tioacetato de etila – Procedimento D.

Ao α -(p- metil feniltio)- acetila foram adicionados 8,0 ml (100 m mol) de etilmercaptana. Obtiveram-se 12,72 g (56,19 m mol) do α -(p-metil feniltio)- tioacetato de etila.

P.E. = 152°C/1,7 mm Hg

Rendimento da Reação = 59 %

Análise Elementar:

Calculada: C= 58,37% H= 6,23%

Obtida: C= 58,48% H= 6,12%

RMN de ^1H (CDCl_3); 1,22 (t,3H, J=7,3Hz, CH_3); 2,31 (s,3H, CH_3); 2,86 (q,2H, J=7,3Hz, CH_2); 3,75 (s,2H, CH_2); 7,08- 7,12 (m,2H, C_2 , C_6 aromático); 7,26- 7,33 (m,2H, C_3 , C_5).

3.6.5.6. Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- tioacetato de etila.

a) Preparação do ácido α -(p-metoxi- feniltio)- acético- Procedimento A

Utilizaram-se 15,0 g (160 m mol) de ácido cloroacético em 36 ml (160 m mol) de hidróxido de sódio 18% e 21,7 g (160 m mol) de p-metoxi tiofenol em 36 ml de hidróxido de sódio 18%. Obtiveram-se 21,1 g do produto.

b) Preparação do α -(p-metoxi-feniltio)-acetila – Procedimento B.

Foi utilizado 1,8 ml de (25 m mol) de cloreto de tionila e 4,19 g (23 m mol) do ácido α -(p-metoxi-feniltio)- acético. Na destilação do excesso de cloreto de tionila utilizou-se benzeno equivalente a 1/3 do volume total da mistura reacional.

c) Preparação do α -(p-metoxi-feniltio)- tioacetato de etila – Procedimento D.

Ao α -(p-metoxi-feniltio)- acetila foram adicionados 4 ml (68 m mol) de etilmercaptana. Obteve-se 1,95 g (8,6 m mol) do α -(p-metoxi-feniltio)-tioacetato de etila.

P.E.= 148,9°C/ 0,5 mm Hg

Rendimento da Reação: 33 %

Análise Elementar:

Calculada: C= 54,51% H= 5,82%

Obtida: C= 54,50% H= 5,73%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,3Hz, CH_3); 2,85 (q,2H, J=7,3Hz, CH_2); 3,68 (s,2H, CH_2); 3,77 (s,3H, CH_3); 6,81- 6,87 (m,2H, C_2 C_6 aromático); 7,27- 7,44 (m,2H, C_3 C_5 aromático).

3.6.5.6.a. Preparação do α -(p-metoxi feniltio)- tioacetato de etila – Método Alternativo³⁶.

Para a preparação de outra quantidade do α -(p-metoxi feniltio)- tioacetato de etila que se fez necessária usou-se um procedimento diferenciado.

Em um balão de três bocas de fundo redondo, adicionaram-se 5,18 g (26,13 m mol), a seguir dissolvidos em 91 ml de THF seco, e adicionados 3,7 ml de trietilamina. A mistura foi esfriada até 0°C e 2,5 ml (26,13 m mol) de cloroformato de etila foram adicionados lentamente com agitação magnética

A mistura ficou sob agitação durante uma hora à 0°C e depois filtrada. O filtrado foi transferido para um balão de fundo redondo de três bocas com adaptação de fluxo de nitrogênio no interior do frasco, Com o auxílio de um funil de adição adicionaram-se 2,2 ml (28,74 m mol) de etilmercaptana,, sendo 10% em excesso.

A reação se processou em atmosfera inerte por três horas, com agitação e a temperatura ambiente. O solvente foi removido, e a mistura foi extraída três vezes com diclorometano. Secou-se o extrato com sulfato de magnésio.

O produto obtido apresentou-se 100% puro pela análise cromatográfica a gás.

3.6.6.1. Preparação do α -(p-nitro fenilsulfinil)-tioacetato de etila—Procedimento E.

A partir de 1,98g (7,69 m mol) de α -(p-nitro feniltio)- tioacetato de etila, dissolvidos em 16,0 ml de CH₃CN e 15,5 ml (7,69 m mol) de metaperiodato de sódio 0,5M foram obtidos 1,40g (5,12 m mol), que apresentou-se sólido.

O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente inicialmente clorofórmio, e eluído completamente da coluna com acetona. Obtiveram-se 0,15g (0,5 m mol) do produto puro.

P.F.= 97,0- 98,0 °C

Rendimento da reação = 6,5%

Análise Elementar:

Calculada: C= 43,95% H= 4,06%

Obtida: C= 43,70% H= 4,04%

RMN de ¹H (CDCl₃): 1,23 (t,3H,J= 7,5Hz,CH₃); 2,92 (q,2H,J=7,5Hz,CH₂); 3,93 (d,1H_a, J=13,6Hz, CH₂); 4,07 (d,1H_b, J=13,6Hz, CH₂); 7,86– 7,91 (m,2H,C₂, C₆ aromático); 8,38 – 8,42 (m,2H,C₃, C₅ aromático).

3.6.6.2. Preparação do α -(p-bromo fenilsulfinil)-tioacetato de etila – Procedimento E.

A partir de 3,51g (12,05 m mol) de α -(p-bromo feniltio)-tioacetato de etila, dissolvidos em 26 ml de CH₃CN e 24,1 ml de metaperiodato 0,5 M foram obtidos 3,83 (12,46 m mol) de α -(p-bromo fenil sulfinil)- tioacetato de etila, que apresentou-se sólido. O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando como eluente clorofórmio e a seguir acetona. Utilizou-se uma massa de 1,61g (5,2 m mol) para a purificação, obtendo-se 0,52g (1,7 m mol) do produto puro.

P.F.= 62,8- 63,6°C

Rendimento da reação:33%

Análise Elementar:

Calculada: C= 39,1% H= 3,61%

Obtida: C= 39,08% H= 3,61%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,23 (t,3H, J=7,5Hz,CH₃); 2,91 (q,2H, J=7,5Hz,CH₂); 3,83, (d,1H_a J=13,2Hz, CH₂); 4,04 (d,1H_b, J=13,2Hz,CH₂); 7,53- 7,57 (m,2H,C₂,C₆, aromático); 7,66- 7,71 (m,2H,C₃,C₅,aromático).

3.6.6.3. Preparação do α -(p-cloro fenil sulfinil)-tioacetato de etila – Procedimento F.

A partir de 5,34g (21,64 m mol) de α -(p-cloro feniltio)- tioacetato de etila 5,0ml (86,56 m mol) de ácido acético glacial e 2,5 ml de H₂O₂ (30%) foram obtidos 0,59g (2,25 m mol). O rendimento foi de 10,4% após purificação em coluna cromatográfica.

P.F. 60,1- 61,2 °C

Análise Elementar:

Calculada: C= 45,71% H= 4,22%

Obtida: C= 45,63% H= 4,09%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, J=7,4Hz,CH₃); 2,90 (q,2H, J=7,4Hz,CH₂); 3,83, (d,1H_a J=13,2Hz, CH₂); 4,04 (d,1H_b, J=13,2Hz,CH₂); 7,49- 7,54 (m,2H,C₂ e C₆ aromático); 7,60- 7,65 (m,2H,C₃ e C₅ aromático).

3.6.6.4. Preparação do α -(fenil sulfinil)- tioacetato de etila – Procedimento F.

A partir de 2,36g (11,1 m mol) de α -(feniltio), obtido anteriormente, 2,6 ml (45 m mol) de ácido acético glacial e 1,3 ml de H₂O₂ (30%) foram obtidos 1,80g (7,90 m mol) do α -(fenil sulfinil)- tioacetato de etila, que se apresentou como um líquido viscoso. Devido à instabilidade térmica do composto, não foi possível fazer sua destilação.

O composto foi purificado por cromatografia em coluna, e o rendimento após a purificação foi de 22%.

Análise Elementar:

Calculada: C= 52,60% H= 5,30%

Obtida: C= 52,15% H= 5,28%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,21 (t,3H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_3); 2,90 (q,2H, $J=7,3\text{Hz}$, CH_2); 3,83, (d,1H_a $J=13,2\text{Hz}$, CH_2); 4,04 (d,1H_b, $J=13,2\text{Hz}$, CH_2); 7,52- 7,55 (m,2H, C₂ e C₆ aromático); 7,66- 7,71 (m,3H, C₃, C₄ e C₅ aromático).

3.6.6.5. Preparação do α -(p-metil fenilsulfinil)-tioacetato de etila—Procedimento F.

A partir de 4,84g (21,38 m mol) de α -(p-metil feniltio)- tioacetato de etila, 4,9 ml (85,52 m mol) de ácido acético glacial e 2,2 ml de H_2O_2 (30%) foram obtidos 3,57g (14,75 m mol) de α -(p-metil fenilsulfinil)- tioacetato de etila que foi purificado por cromatografia em coluna. Apresentou-se sob a forma de um líquido viscoso termicamente instável.

O rendimento após a purificação do composto em coluna foi de 34%.

Análise Elementar:

Calculada: C= 54,52% H= 5,82%

Obtida: C= 53,48% H= 5,72%

RMN de ^1H (CDCl_3): 1,22 (t,3H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_3); 2,42 (s,3H, CH_3); 2,90 (q,2H, $J=7,5\text{Hz}$, CH_2); 3,80, (d,1H_a $J=13,2\text{Hz}$, CH_2); 4,03 (d,1H_b, $J=13,2\text{Hz}$, CH_2); 7,32- 7,36 (m,2H, C₂ e C₆ aromático); 7,55- 7,60 (m,2H, C₃ e C₅ aromático).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P.R.Olivato, S.A.Guerrero e E.A.Martins, Phosphorus, Sulfur and Silicon, **44**, 9 (1989).
2. E. Bueno, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP (1996).
3. P.R. Olivato, E. Bueno, S.A. Guerrero and J.Zukerman-Schpector; 18th International Symposium on The Organic Chemistry of Sulfur, Florença, Itália, Abstract Book, p.52 (1998).
4. D Jones, A. Modelli, P.R. Olivato, M. dal Colle, M. Palo and G. Distefano, J.Chem. Soc. Perkin Trans.2, 1651 (1994).
5. P.R. Olivato, B. Wladislaw and S.A.Guerrero, Phosphorus and Sulfur, **33**, 138 (1987).
6. P.R. Olivato and S.A. Guerrero, Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem., **66**, 207 (1992).
7. P.R. Olivato and M. G. Mondino, Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem., **59**, 219 (1991).
8. G. Distefano, M. Dal Colle, V. Bertolasi, P. R. Olivato, E. Bonfada and M. G. Mondino, J. Chem.Soc. Perkin Trans 2, **1195** (1991).
9. M. Dal Colle, V. Bertolasi, M. de Palo, D.Jones, A. Modelli and P. R.Olivato; J. Phys. Chem., **99**, 15011, (1995).
10. M. G. Mondino, Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1996).
11. 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).
12. P.R. Olivato, M.G. Mondino, M. H. Yreijo, B. Wladislaw, M. B. Bjorklund, L. Marzorati, G. Distefano, M. Dal Colle, G. Bombieri, A. Del Pra, J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 109 (1998).
13. P.R. Olivato, A. K.C.Reis, R.R. Filho, M. Dal Colle and G. Distefano, J.Mol. Struct. (Theochem), **577**, 177 (2002).
14. L.J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Chapman and Harl, London, p.141 (1978).
15. S. Dayal, S.Ehrenson e R. W. Taft, J.Am. Chem. Soc., **97**, 9113 (1972).

16. P.R. Olivato, B.Wladislaw, S.A. Guerrero and D. Russoowsky, Phosphorus and Sulfur, **24**, 225 (1987).
17. J.C. Jordan, H. Moore, J.A.Tossel and W. Kaim, J. Chem. Soc., **107**, 5600 (1985).
18. A. Modelli, D. Jones, G. Distefano and M. Tronc, Chem. Phys. Lett., **181**, 361 (1991).
19. J. Pitha e R.N. Jones, Can. J. Chem., **45**, 2347 (1967).
20. A. Mooradian, C.J. Cavalito, A. J. Bergman, E.J. Lawson and C. M. Suter, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3372 (1949).
21. R. Adams, Org. Synth., **8**, 66 (1928).
22. M. J. Leonard and C. R. Johnson, J. Org. Chem., **27**, 282 (1962).
23. S. Guersetti and M. Palotti, Gazz. Chim. Ital., **89**, 1002 (1963).
24. J. Drabowicz, P. Lyzma and M. Mikolajczyk, Phosphorus and Sulfur, **17**, 169 (1983).
25. K. Brand, Ber., **42**, 3463 (1909).
26. I. Tadashi e H.Tanida, J.Org.Chem., **45**, 4961 (1980).
27. K. Shinkama, H. Y. kim, S.Oae, Bull. Chem. Soc. Jpn., **53** , 1771 (1980).
28. W.E. Truce and R.J. Stellenkamp, J.Org.Chem., **27**, 2816 (1962).
29. A. M. Van Leusen and J.Strating, Rec. Trav. Chim., **84**, 140 (1965).
30. L. Conti, Boll. Chim.Far., **106**, 47 (1960).
31. E. Bonfada, "Dissertação de Mestrado", Instituto de Química, USP (1989).
32. S. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **69**, 2955 (1996).
33. T. Numata, O. Itoh, T. Yoshimura and S. Oae, Bull.Chem.Soc. Jpn., **56**, 257 (1983).
34. E. V. Konovalov, R. G. Dubenko, T. Ya. Lavrenyuk, V. M. Neplyuev and P. S. Pel’Kis, J. Org. Chem. (USSR), **10**, 431 (1974).
35. Sandoz Ltd. Swiss Patent 424.761, May 31, 1967.
36. M.W. Harrold, A. Sriburi, K. Matsumoto, D.D. Miller, T. Farooqui, N. Uretsky, J. Med. Chem., **36**, 3166 (1993).

SUMÁRIO

A presente tese relata o estudo conformacional e das interações eletrônicas de alguns α -feniltio-acetatos de etila para-substituídos e suas formas mono- e di-oxigenadas $\text{EtOC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (p) (I) e de alguns α -feniltio-tioacetatos de etila para-substituídos e sua forma mono-oxigenada $\text{EtSC(O)CH}_2\text{SO}_n\text{-}\phi\text{-X}$ (p) (II), [$n=0$ (a), 1 (b) e 2 (c) para (I) e [$n=0$ (a) e 1 (b) para (II)], sendo X substituintes atraentes, hidrogênio e doadores de elétrons. Este estudo foi realizado através da espectroscopia no infravermelho e cálculos *ab initio* HF/6-31G**.

Nos β -ester-sulfetos (Ia) o efeito do solvente na intensidade relativa dos componentes do tripleto resolvido da banda de ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência, em CCl_4 , na região do 1º harmônico de um tripleto em frequências ca. duas vezes às da transição fundamental e de intensidades relativas próximas indicou a ocorrência de três conformeros. O componente de mais alta frequência do tripleto corresponde ao conformero mais polar e menos estável *cis* (c), o componente de frequência intermediária e o de menor frequência correspondem, respectivamente, aos dois conformeros mais estáveis e menos polares *gauche* (g_1 e g_2).

Os deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{\text{CO}}$ dos componentes do tripleto do α -feniltio-acetato de etila em relação ao acetato de etila de referência, em CCl_4 , apoiam a atribuição conformacional efetuada. O valor positivo de $\Delta\nu$ do componente de mais alta frequência está de acordo com o Efeito de Campo repulsivo entre os dipolos C=O e C-S do conformero *cis* (c). Já, os valores negativos dos deslocamentos de frequência dos componentes de baixa frequência decorrem da prevalência nas conformações *gauche* (g_1 e g_2) da interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ sobre o efeito indutivo $-I$ do grupo feniltio.

A diminuição progressiva da população relativa c/g_1+g_2 , indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons está de pleno acordo com a estabilização crescente dos conformeros *gauche* (g_1 e g_2) decorrente da interação hiperconjugativa $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ nos compostos da série (Ia).

O cálculo *ab initio* efetuado no α -feniltio-acetato de metila está de acordo com as frequências experimentais dos conformeros cis (c) e gauche (g_1 e g_2), porém as populações relativas dos referidos conformeros no estado gasoso diferem significativamente daquelas observadas em solução. De fato a população do conformero cis (c) é de ca. 81% e as dos conformeros gauche (g_1+g_2) são de ca. 19%. Deve-se salientar que esta discrepância decorre do fato de que o conformero cis (c) no estado gasoso é estabilizado por duas interações eletrônicas fracas $O^{\delta-}_{CO} \cdots S^{\delta\delta+}_{(S\phi)}$ e $O^{\delta-}_{CO} \cdots H^{\delta\delta+}_{(O-S\phi)}$. Estas interações seriam rompidas em solução pela interação (solvente-soluto) e, por conseguinte seriam sobrepujadas pelas interações orbitais π^*_{CO}/σ_{C-S} (hiperconjugativa) e π^*_{CO}/n_S que estabilizam os conformeros gauche (g_1 e g_2) dos α -feniltio-acetatos.

Nos β -ester-sulfóxidos (Ib) a banda de ν_{CO} resolvida computacionalmente apresenta-se como um tripleto ou dubleto nos solventes ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CCl_4 e CHCl_3) e como um dubleto em (CH_3CN) (onde ocorre o desaparecimento do componente de menor frequência do tripleto). O efeito do solvente na intensidade relativa dos componentes do tripleto ou dubleto de ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência, em CCl_4 , na região do 1º harmônico de um tripleto ou dubleto em frequências ca. duas vezes às da transição fundamental sugerem fortemente a existência de 2 ou 3 conformeros nos compostos da serie (Ib). Estes dados indicam que o componente de mais alta frequência corresponde ao conformero mais polar e menos estável cis(c), e os componentes de menor (es) frequência (s) a dois (2) ou um (1) conformero(s) gauche (g) mais estável (eis) e menos polar (es). Os deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{CO}$ dos componentes do tripleto do α -fenilsulfinil-acetato de etila em relação ao acetato de etila de referência, em CCl_4 , apoiam a atribuição conformacional efetuada. Adicionalmente, a pequena variação de frequência de ν_{CO} de cada um dos componentes do tripleto e do dubleto na série (Ib), indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons (em CCl_4 e CHCl_3) está de acordo com a pequena variação de ν_{SO} do grupo sulfinila nos mesmos solventes.

A constatação, em n -hexano, da diminuição progressiva da relação cis(c)/gauche(g_1+g_2)(ou g_2), indo-se em para de substituinte doador (OMe) a substituinte aceptor ($X=\text{Cl}$) de elétrons é indicativa de uma estabilização crescente do (s) rotâmero(s) gauche (g) no mesmo sentido. Este comportamento está de pleno acordo com a contribuição crescente da interação π_{CO}/σ^*_{C-SO} no referido sentido. Deve-se

salientar que a conformação cis, que é estabilizada pela interação $n_{O(CO)} \rightarrow \pi^*_{(SO)}$, deve de estabilizar este confôrmero em menor extensão do que a interação $\pi_{CO} / \sigma^*_{C-SO}$ estabiliza a conformação gauche.

O cálculo *ab initio* efetuado no α -fenilsulfinil-acetato de metila está em desacordo com a nossa atribuição acima e indica que a conformação mais estável é a cis(c) ($C \cong 82\%$) e é a de menor frequência, seguida de uma conformação quasi-cis (quasi-c) ($C \cong 14\%$) de maior frequência e finalmente por uma conformação gauche (g) pouco estável ($C \cong 4\%$) de maior frequência ainda.

A grande estabilização no estado gasoso da conformação cis (c) decorre de duas interações Coulombicas e orbitales $O^{\delta-}_{(CO)} \dots S^{\delta+}_{(SO)}$ e $O^{\delta-}_{CO} \dots H^{\delta+}_{(O-\phi)}$, sendo a 1ª bem mais pronunciada do que a 2ª. A conformação quai-cis (quasi-c) é estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \dots S^{\delta+}_{(SO)}$ e em menor extensão pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \dots C^{\delta+}_{(CO)}$. Já, a conformação gauche (g) é somente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(SO)} \dots C^{\delta+}_{(CO)}$.

Devido ao fato do componente de mais baixa frequência do tripleto ou dubleto ser genericamente o mais intenso (com poucas exceções) nos compostos da série I (b), poder-se-ia atribuir esta banda ao confôrmero mais polar (c), o componente do meio do tripleto ao confôrmero (quasi-c) e o componente de maior frequência ao confôrmero menos polar (g). No entanto, o efeito do solvente nos componentes de ν_{CO} é oposto a esta atribuição. Portanto, cálculos *ab initio* mais sofisticados serão necessários para uma decisão final sobre a atribuição conformacional correta dos β -ester-sulfóxidos (Ib).

Nos β -ester-sulfonas (Ic) a banda de ν_{CO} resolvida computacionalmente apresenta-se como um dubleto em todos os solventes. O efeito do solvente na intensidade relativa dos componentes dubleto de ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência, em CCl_4 , na região do 1º harmônico de um dubleto em frequências ca. duas vezes às da transição fundamental sugerem fortemente a existência de 2 confôrmeros nos compostos da serie (Ib). Estes dados indicam que o componente de mais alta frequência corresponde ao confôrmero mais polar e menos estável cis (c), e o componente de menor frequência ao confôrmero menos polar e mais estável gauche (g). Os dados dos deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{CO}$ dos componentes do dubleto do α -fenilsulfinil-acetato de etila em relação ao acetato de etila de referência, em CCl_4 , apoiam a atribuição conformacional efetuada. De fato o valor de $\Delta\nu_c$ do rotâmero cis é positivo e o valor de $\Delta\nu_g$ é próximo de zero. Adicionalmente constata-se nos α -sulfonil-ésteres (Ic) (em n-hexano e tetracloreto de carbono), indo-se de substituintes atraentes a

doadores de elétrons, um aumento progressivo porém discreto da população relativa cis(c)/gauche(g). Este comportamento está de acordo com a prevalência relativa no conformero gauche dos referidos compostos da interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$ sobre a $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$, em comparação com as α -sulfonil-cetonas.

O cálculo *ab initio* efetuado no α -fenilsulfonil-acetato de metila está em acordo parcial com a nossa atribuição acima e indica que a conformação muito estável é a gauche (g) ($C \cong 96\%$) de menor frequência, seguida de uma conformação gauche (g_1) bem mais polar muito pouco estável ($C \cong 3\%$) de maior frequência. Finalmente detecta-se um conformero ainda mais polar e de frequência ainda maior ($C \cong 1\%$). A menor diferença de frequência entre os conformeros (g) e (g_1) aliada à maior população de (g_1) sobre a (c), sugere fortemente que o conformero mais abundante em solução seja o (g) e o 2º conformero menos estável seja o (g_1) ao invés do (c). O cálculo também indica que a conformação (g) é fortemente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ e mais fracamente estabilizada pela interação $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$. A conformação (g_1) é somente estabilizada por esta última interação e é bastante desestabilizada pela interação Coulombica repulsiva entre os oxigênios do grupo carbometoxi [C(O)OMe] e os dois oxigênios do grupo sulfonila.

Nos α -feniltio-tioacetatos de etila para-substituídos (β -tioester-sulfetos) (IIa) o efeito do solvente na intensidade relativa dos componentes do dubleto resolvido da banda de ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência, em CCl_4 , na região do 1º harmônico de um dubleto em frequências ca. duas vezes às da transição fundamental e de intensidades relativas próximas indicou a ocorrência de dois conformeros. O componente de mais alta frequência corresponde ao conformero mais polar e menos estável cis (c), e o de menor frequência corresponde ao conformero menos polar e mais estável gauche (g).

Analogamente aos α -feniltio-acetatos de etila para-substituídos constata-se genericamente (excetuando-se o nitro-derivado) uma diminuição da população relativa cis/gauche indo-se em para de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Portanto, estes dados estão de acordo com a estabilização progressiva do conformero gauche, decorrente da interação hiperconjugativa π^*_{CO}/σ_{C-S} crescente, no mesmo sentido. Os maiores valores negativos do deslocamento de frequência da carbonila ($\Delta\nu_g$) do conformero gauche do α -feniltio-tio-acetato de etila em relação ao α -feniltio-acetato de etila evidencia a ocorrência de uma interação hiperconjugativa mais pronunciada nos β -tioester-sulfetos do que nos β -ester-sulfetos.

O cálculo *ab initio* efetuado no α -feniltio-tioacetato de metila está de acordo com as frequências experimentais dos conformeros cis (c) e gauche (g), porém as populações relativas dos referidos conformeros no estado gasoso diferem significativamente daquelas obtidas experimentalmente. A explicação que pode ser dada decorre do fato de que o conformero cis (c) no estado gasoso é estabilizado por duas interações eletrônicas fracas $O^{\delta-}_{CO} \cdots S^{\delta\delta+}_{(S\phi)}$ e $O^{\delta-}_{CO} \cdots H^{\delta\delta+}_{(O-S\phi)}$. Estas interações seriam rompidas em solução pela interação (solvente-soluto) e por conseguinte seriam sobrepujadas pelas interações orbitais π^*_{CO}/σ_{C-S} (hiperconjugativa) e π^*_{CO}/n_S que estabilizam os conformeros gauche (g) dos α -feniltio-tioacetatos.

Nos β -tioester-sulfóxidos (IIb) a banda de ν_{CO} resolvida computacionalmente apresenta-se como um dubleto nos solventes estudados. O efeito do solvente na intensidade relativa dos componentes do dubleto de ν_{CO} conjuntamente com a ocorrência, em CCl_4 , na região do 1º harmônico de um dubleto em frequências ca. duas vezes às da transição fundamental sugerem fortemente a existência de 2 conformeros nos compostos da serie (IIb). Estes dados indicam que o componente de mais alta frequência corresponde ao conformero mais polar e menos estável cis (c), e o componente de menor frequência ao conformero menos polar e mais estável gauche (g). Constata-se que indo-se em para de substituinte doador a acceptor de elétrons, em n-hexano, uma discreta diminuição progressiva da relação cis/gauche, indicando uma estabilização crescente, também discreta, dos rotâmeros gauche decorrente de uma contribuição crescente da interação π_{CO}/σ^*_{C-SO} neste sentido. O cálculo *ab initio* efetuado no α -fenilsulfinil-tioacetato de metila forneceu resultados análogos aos obtidos para o α -fenilsulfinil-acetato de metila, indicando uma grande discrepância com os dados experimentais. Assim sendo, cálculos mais sofisticados serão efetuados para uma atribuição correta dos conformeros tanto dos β -tioester-sulfóxidos (IIb) quanto dos β -ester-sulfóxidos (IIa).

SUMMARY

This thesis reports the conformational and electronic interaction studies of some O-ethyl α -phenylthio-acetates and their mono- and di- oxygenated derivatives EtOC(O)CH₂SO_n- ϕ -X (I) [for n=0 (a), 1(b), and 2 (c)] and some S-ethyl α -phenylthio-thioacetates and their mono- oxygenated derivative EtSC(O)CH₂SO_n- ϕ -X (II) [for n= 0 (a) and 1 (b)], bearing at the *para* position electron-attracting, hydrogen and electron-donating substituents. This study was performed by means of infrared spectroscopy and HF/6-31G** *ab initio* calculations.

The solvent effect on the relative intensities of the resolved carbonyl triplet in the β -ester-sulfides (Ia) along with the occurrence, in CCl₄, of a triplet in the 1st overtone region at frequencies ca. twice those in the fundamental region with almost the same intensity ratios indicated the existence of three conformers. The highest triplet frequency component corresponds to the most polar and least stable cis (c) conformer, the intermediate and the smallest triplet frequency components correspond to the more stables and less polar gauche conformers g₁ and g₂, respectively. The positive carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu_{CO}$) for the cis(c) rotamer are in agreement with the positive Repulsive Field Effect between C=O and C-S dipoles. The negative carbonyl frequency shift values for the g₁ and g₂ gauche conformers are in line with the prevalence of the π^*_{CO}/σ_{CO} hyperconjugative interaction over the -I effect of the phenylthio- group. Moreover in the in the β -ester-sulfides (Ia) series the progressive decrease of the c/ g₁+g₂ population ratio on going from electron-attracting to electron- donating *para*-substituents, is a consequence of the increasing stabilization of the gauche rotamers (g₁+g₂), due to the progressive contribution of the π^*_{CO}/σ_{C-S} hyperconjugative interaction, in this direction..

Ab initio calculation performed for the methyl α -phenylthio-acetate indicated a good agreement between the computed and experimental carbonyl frequencies for the (c), (g₁) and (g₂) rotamers. Nevertheless, the relative population of the referred rotamers in gas phase differs significantly from that in solution i.e. the (c) rotamer becomes the most stable with respect to the g₁ and g₂ rotamers. This discrepancy seems to be due to the fact that in the gas phase the cis (c) rotamer is stabilised by the weak O ^{δ^-} _(CO).....S ^{$\delta\delta^+$} _(S ϕ) and O_(CO)....H ^{$\delta\delta^+$} _(o- ϕ) interactions which are broken in solution, making

the gauche (g_1) and (g_2) rotamers, stabilised by the π^*_{CO}/σ_{C-S} hyperconjugative interaction, the more stable ones.

The solvent effect on the relative intensities of the resolved carbonyl triplet or doublet in the β -ester-sulfoxides (Ib) along with the occurrence, in CCl_4 , of a triplet or a doublet in the 1st overtone region at frequencies ca. twice those in the fundamental region with almost the same intensity ratios indicated the existence of two or three conformers. The highest triplet or doublet frequency component corresponds to the most polar and least stable cis (c) conformer, the lower frequency (ies) component (s) correspond (s) to one or two less polar(s) gauche (g_1) and (g_2) conformer (s). The carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu_{CO}$) of the triplet components with respect to the parent compound (in CCl_4) strongly supports this attribution. Furthermore the progressive decrease of the cis (c)/gauche ($g_1 + g_2$) (or g_2) ratio for series (Ib), in $n-C_6H_{14}$, on going from electron-donating to electron-attracting substituents may be ascribed to the increasing stabilisation of the gauche rotamer (s) due to the progressive contribution of the $\pi_{CO}/\sigma^*_{C-S(O)}$ interaction in the same direction. On the other hand the cis (c) rotamer should be stabilised into a minor extent by the $n_{O(CO)} \rightarrow \pi^*_{(SO)}$ interaction.

The *ab initio* calculation performed for the methyl α -phenylsulfinyl-acetate is in disagreement relative to the experimental data. In fact, in gas phase the most stable cis (c) conformer has the lowest carbonyl frequency, being followed by the less stable quasi-cis (quasi-c) conformer which has a higher frequency, and finally by the least stable gauche (g) conformer which has the highest carbonyl frequency. The great stability of the cis (c) rotamer in gas is due to the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ and $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots H^{\delta+}_{(O-S(O)Ph)}$ Coulombic and orbital interactions being the former stronger than the latter one. The quasi-cis (quasi-c) conformation is stabilised by the $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ interaction and only into a minor extent by the $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$, while the least stable gauche (g) conformer (g) is stabilised only by the $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ interaction.

In the light of the computed data the higher intensity lowest frequency triplet (or doublet) carbonyl component could be ascribed to the more stable and more polar cis (c) rotamer, the middle triplet frequency component to the (quasi-c) rotamer and the lowest frequency component to the lesser stable highest triplet frequency component.

However these assignments are not in agreement with the observed solvent effect on the carbonyl triplet or doublet components. Thus, more sophisticated *ab initio*

computations should be performed for a correct conformational attribution for the β -ester-sulfoxides (Ib).

The solvent effect on the relative intensities of the resolved carbonyl doublet in the β -ester-sulfones (Ic) along with the occurrence, in CCl_4 , of a doublet in the 1st overtone region at frequencies ca. twice those in the fundamental region with almost the same intensity ratios indicated the existence of two conformers. The highest doublet frequency component corresponds to the more polar and least stable cis (c) conformer and the lowest frequency component to the gauche conformer (g). The carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) analysis support these assignments. Moreover in series (Ic), in n-hexane and carbon tetrachloride, on going from electron-attracting to electron-donating substituents, it was noticed a slight progressive increase of the cis (c)/ gauche (g) population ratio. This behavior seems to be in line with the prevalence of the $\text{O}^{\delta-}_{(\text{CO})}\dots\text{S}^{\delta+}_{(\text{SO}_2)}$ over the $\text{O}^{\delta-}_{(\text{SO}_2)}\dots\text{C}^{\delta+}_{(\text{CO})}$ orbital interaction relative to the β -sulfonyl-acetones previously studied.

The *ab initio* calculation performed for the methyl α -phenylsulfonyl-acetate is only in partial agreement with the above attribution. In fact in gas phase there is a very stable gauche (g) conformer which corresponds to the lowest carbonyl frequency doublet component and is strongly stabilised by the $\text{O}^{\delta-}_{(\text{SO}_2)}\dots\text{C}^{\delta+}_{(\text{CO})}$ (into a larger extent) and the $\text{O}^{\delta-}_{(\text{CO})}\dots\text{S}^{\delta+}_{(\text{SO}_2)}$ (into a minor extent) interactions, followed by a second lesser stable more polar gauche conformer (g_1) which corresponds to the highest frequency component. This conformer is only stabilised by the $\text{O}^{\delta-}_{(\text{CO})}\dots\text{S}^{\delta+}_{(\text{SO}_2)}$ interaction but is significantly destabilised by the Coulombic repulsion between the negatively charged oxygen atoms of the $[\text{C}(\text{O})\text{OMe}]$ and $[\text{SO}_2]$ groups.

In the ethyl α -phenylthio-thioacetates (β -thioester-sulfides IIa) the solvent effect on the relative intensities of the resolved carbonyl doublet along with the occurrence, in CCl_4 , of a doublet in the 1st overtone region at frequencies ca. twice those in the fundamental region with almost the same intensity ratios indicated the existence of two conformers. The highest doublet frequency component corresponds to the more polar and least stable cis (c) conformer and the lowest frequency component corresponds to the most stable gauche (g) conformer. The carbonyl frequency shifts ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) analysis support these assignments.

Similarly to the α -phenylthio-acetates it was noticed in the β -thioester-sulfides series that on going from electron attracting to electron donating substituents there is a

progressive decrease of the cis/gauche population ratio. Therefore this trend is in line with the progressive stabilisation of the (g) rotamer, due to the increasing contribution of the $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ hyperconjugative interaction in the referred direction. The largest negative negative carbonyl frequency shift values for the gauche (g) conformer of the α -phenylthio-thioacetates relative to those of the α -phenylthio-acetates gives support to the larger contribution of the hyperconjugative interaction in the β -thioester-sulfides than in the β -ester-sulfides series.

Ab initio calculation performed for the methyl α -phenylthio-thioacetate indicated a good agreement between the computed and experimental carbonyl frequencies for the (c) and (g) rotamer. However, the relative population of the referred rotamers in the gas phase differs significantly from that in solution i.e. the (c) rotamer becomes the most stable with respect to the (g) rotamer. This discrepancy is similar to that observed for the α -phenylthio-acetate, and seems to be due to the fact that in the gas phase the cis (c) rotamer is stabilised by the weak $\text{O}^{\delta-}_{(\text{CO})}\cdots\text{S}^{\delta\delta+}_{(\text{S}\phi)}$ and $\text{O}_{(\text{CO})}\cdots\text{H}^{\delta\delta+}_{(\text{o}-\phi)}$ interactions which are broken in solution making the gauche (g) rotamer, which is stabilised by the $\pi^*_{\text{CO}}/\sigma_{\text{C-S}}$ hyperconjugative interaction, the more stable one.

The solvent effect on the relative intensities of the resolved carbonyl doublet in the β -thioester-sulfoxides (IIb) along with the occurrence, in CCl_4 , of a doublet in the 1st overtone region at frequencies ca. twice those in the fundamental region with almost the same intensity ratios indicated the existence of two or three conformers. The highest doublet frequency component corresponds to the most polar and least stable cis (c) conformer, the lower frequency component corresponds to the less polar and most stable gauche (g) conformer. It may be noticed in the series (IIb), in n-hexane, that on going from electron-acceptor to electron-donating substituents there is a slight progressive decrease of the cis/gauche population ratio. This behaviour is in line with the progressive stabilisation of the gauche rotamer due to the increasing contribution of the $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-S(O)}}$ interaction in the same direction. The *ab initio* calculation performed for the methyl α -phenylsulfinyl-thioacetate gives similar results as those obtained for the methyl α -phenylsulfinyl-acetate and are in disagreement with respect to the experimental data. Therefore more advanced calculations should be performed for a correct assignments of the conformers for both the thioester-sulfoxides (IIb) and the ester-sulfoxides (IIa) series.