BIBLIOTECA
Instituto de Química
Universidade de São Paulo
8744

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

EVIDÊNCIAS DA INTERAÇÃO HIPERCONJUGATIVA NOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO ENTRE OS ORBITAIS π_{CO} E σ_{C-S} EM SISTEMAS CARBONÍLICOS 2-TIASSUBSTITUÍDOS. ω -ETILTIOACETOFENONAS-p-SUBSTITUÍDAS.

PAULO ROBERTO OLIVATO
TESE DE LIVRE-DOCÊNCIA

São Paulo
1982

À minha esposa, pelo carinho e constante apoio transmitidos durante a execução deste trabalho, e aos meus queridos filhos.

À minha mãe e ao meu tio "*In Memoriam*"

À minha tia e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

À *Profa. Dra. Blanka Wladislaw* pela amizade e estímulo transmitidos durante a execução deste trabalho.

À *Srta. Sandra Alvarez Guerrero* e ao *Sr. José Rubens Toledo Barros* pela efetiva participação no desenvolvimento do presente trabalho.

Aos *Profs. Drs. Lílíana Marzorati* e *José Atílio Vanin*, pela revisão do manuscrito e críticas construtivas.

Ao *Prof. Dr. Roberto Rittner*, pela amizade e colaboração mantida em alguns trabalhos.

Ao amigo *Dr. Marino Tadeu Fabi*, Chefe do Setor de Pesquisas Analíticas da Rhodia S/A, pela execução da maioria das análises elementares.

Ao *Prof. Dr. Oswaldo Sala* (Chefe do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP), por nos ter transmitido os fundamentos da Espectroscopia Molecular; pela amizade, constante disponibilidade e valiosas discussões através das quais muito nos tem auxiliado durante a execução de nossos trabalhos.

Ao *Prof. Dr. Paulo Sergio Santos*, pela amizade e valiosas sugestões no campo da Espectroscopia Molecular.

À Sra. Eva Swiatek Zanellatto, pelo zelo e dedicação na datilografia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Pesquisas, pelas bolsas concedidas.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para que esta tese se tornasse possível.

ÍNDICE

	pag.
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO I</u>	3
1.1. Isomeria conformacional de acetofenonas ω -heterosubstituídas	3
1.2. Frequências de estiramento da carbonila no I.V., transição $n \rightarrow \pi^*$ deste grupo no U.V. e análise conformacional de sistemas carbonílicos 2-tiasubstituídos	21
<u>CAPÍTULO II - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.</u>	36
2.1. Introdução	36
2.2. Análise da vibração de estiramento da carbonila no I.V. das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas-p-substituídas correspondentes, em solventes de polaridade crescente	38
2.3. Estudo no U.V. da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas-p-substituídas correspondentes em n-hexano	75
2.4. Apresentação das sínteses	99
<u>CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL</u>	103
3.1. Instrumentos, medidas espectroscópicas e análises	103
A - Medidas no infravermelho	103
A.1. Espectros qualitativos	103
A.2. Espectros quantitativos	104
A.2.1. Determinação da frequência e da intensidade do máximo das bandas correspondentes à transição fundamental da vibração de estiramento da carboni-	

la dos rotâmeros <u>cis</u> e <u>gauche</u> das ω - etiltioacetofenonas-p-substituídas e determinação das frequências das ban- das da carbonila das acetofenonas-p- substituídas	104
A.2.2. Determinação da frequência do máximo das bandas correspondentes ao 1º har- mônico da vibração de estiramento da carbonila dos rotâmeros <u>gauche</u> das ω - etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas-p-substituídas	108
A.2.3. Análise estatística das correlações entre as frequências de estiramento da carbonila das acetofenonas e as cons- tantes σ_p^+ dos substituintes	109
B - Medidas no ultravioleta	111
C - Medidas de ressonância magnética nuclear de próton..	111
D - Análises cromatográficas	112
E - Análises elementares	113
3.2. Compostos	113
A - Solventes	113
B - Síntese de ω -bromo e ω -etiltioacetofenonas-p- substituídas	113
B.1. Descrição dos procedimentos gerais em- pregados nas preparações de ω -bromo e ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas ...	113
B.1.1. Procedimentos gerais da obtenção das ω -bromoacetofenonas-p-substituídas ...	114
Procedimento A	114
Procedimento B	114
B.1.2. Procedimento geral de obtenção de ω - etiltioacetofenonas-p-substituídas ...	115
B.2. Compostos sintetizados	115

B.2.1. Preparação da ω -bromoacetofenona (Procedimento B)	115
B.2.2. Preparação da ω -etiltioacetofenona ...	116
B.2.3. Preparação da ω -bromo-p-nitroacetofenona (Procedimento A)	116
B.2.4. Preparação da ω -etiltio-p-nitroacetofenona	116
B.2.5. Preparação da ω -bromo-p-metoxiacetofenona (Procedimento A)	117
B.2.6. Preparação da ω -etiltio-p-metoxiacetofenona	117
B.2.7. Preparação da ω -bromo-p-cloroacetofenona (Procedimento A)	118
B.2.8. Preparação da ω -etiltio-p-cloroacetofenona	118
B.2.9. Preparação da ω -bromo-p-metilacetofenona (Procedimento A)	119
B.2.10. Preparação da ω -etiltio-p-metilacetofenona	119
B.2.11. Preparação da ω -bromo-p-bromoacetofenona (Procedimento B)	120
B.2.12. Preparação da ω -etiltio-p-bromoacetofenona	120
B.2.13. Preparação da p-cianoacetofenona	120
Etapa 1 - Preparação do cianeto cuproso	120
Etapa 2 - Preparação do sal de diazônio da p-aminoacetofenona (hidrogenosulfato de p-acetilfenildiazônio) ..	121
Etapa 3 - Preparação da p-cianoacetofenona (Reação de Sandmeyer)	121
B.2.14. Preparação da ω -bromo-p-cianoacetofenona (Procedimento B)	122
B.2.15. Preparação da ω -etiltio-p-cianoacetofenona	122

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte de uma linha de pesquisa do nosso grupo* que visa o estudo da isomeria conformacional em compostos carbonílicos α -heterossustituídos, através das espectroscopias no infravermelho e ultravioleta.

Em um estudo recente¹ de acetonas α -heterossustituídas contendo em posição α átomos de elementos representativos da 1^a, 2^a, 3^a e 4^a filas da Tabela Periódica, as propriedades espectroscópicas sugeriram que as acetonas α -alquiltiossubstituídas são as que apresentam, na série estudada, praticamente a maior interação hiperconjugativa, nos estados fundamental e excitado, entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} .

Portanto, com o objetivo de comprovar a ocorrência de interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ ($\pi^*_{C=O}$) e σ_{C-S} (σ^*_{C-S}) no rotâmero gauche de cetonas 2-tiasubstituídas alifáticas, foram estudadas as ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (contendo em -para: grupos atraentes, hidrogênio e repelentes de elétrons) através da análise da vibração de estiramento da carbonila no I.V. e da transição $n \rightarrow \pi^*$ deste grupo no U.V.. Pretendeu-se assim, através da eventual constatação da competição, nos estados fundamental e excitado, entre a Ressonância, dos orbitais $\pi_{C=O}$ ($\pi^*_{C=O}$) e π_ϕ (π^*_ϕ) e a interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ ($\pi^*_{C=O}$) e σ_{C-S} (σ^*_{C-S}), nas ω -etiltioacetofenonas, evi-

*P.R. Olivato e colaboradores.

denciar a existência deste último efeito.

Esta tese subdivide-se em três capítulos:

O primeiro apresenta inicialmente uma revisão bibliográfica da isomeria conformacional de acetofenonas ω -heterossustituídas, abordando também alguns tópicos das correlações das frequências da carbonila das acetofenonas-p-sustituídas com os parâmetros eletrônicos dos substituintes. Adicionalmente, são discutidos alguns aspectos da possível não planaridade de algumas acetofenonas-p-sustituídas. A segunda parte deste capítulo contém uma revisão bibliográfica das frequências de estiramento da carbonila no I.V., das transições $n \rightarrow \pi^*$ deste grupo no U.V. e alguns aspectos da interação eletrônica e da análise conformacional de sistemas carbonílicos 2-tiassustituídos.

É digno de nota que ainda deveria constar neste capítulo uma revisão bibliográfica sobre as interações hiperconjugativas nos estados fundamental e excitado em sistemas carbonílicos e alílicos α -heterossustituídos. No entanto, uma exaustiva revisão sobre este assunto foi realizada recentemente por Trufem², tornando portanto desnecessária a repetição da mesma.

No segundo capítulo, são relatados e discutidos os resultados experimentais obtidos e apresentadas as sínteses das ω -etiltioacetofenonas-p-sustituídas.

A parte experimental do trabalho está contida no terceiro capítulo.

CAPÍTULO I

1.1. Isomeria conformacional de acetofenonas ω -heterossubstituídas.

Em 1956, Bellamy, Thomas e Williams³ estudaram no infravermelho as bandas correspondentes ao estiramento da carbonila da ω -cloroacetofenona, ω,ω -dicloroacetofenona e derivados clorados no anel da ω -cloroacetofenona. Enquanto nos espectros destes compostos determinados no estado líquido e em solução de tetracloreto de carbono, os autores observaram duas bandas superpostas na região de estiramento da carbonila, no estado sólido somente uma banda foi constatada. Um estudo das ω -cloroacetofenonas no estado líquido, com variação de temperatura, demonstrou que há mudança na intensidade relativa do duplete. O componente de frequência mais baixa torna-se relativamente mais intenso com o aumento da temperatura. No ano seguinte, Bellamy e Williams⁴ demonstraram que a intensidade relativa das duas bandas varia também com a polaridade do solvente. A banda de frequência maior aumenta em intensidade em relação à de frequência menor, indo-se de um solvente de baixa polaridade (CCl_4) para um de alta polaridade (CH_3CN). Em analogia à influência da posição da ligação C-Hal sobre as frequências da carbonila nos derivados das α -halociclohexanonas, Bellamy, Thomas e Williams³ atribuíram nas ω -cloroacetofenonas o componente de frequência mais alta do duplete ao conformero cis (I) e o de frequência mais baixa ao conformero gauche (II). A par-

tir do estudo da variação da temperatura, os autores deduziram que a conformação cis é a mais estável no estado líquido.

Em 1958, Jones e Spinner⁵ efetuaram um estudo tanto das posições como das intensidades das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila no I.V. de acetofenonas substituídas no metila por: -Cl, -Br, -I, -C≡N, -C₆H₅ e -OH.

Enquanto os compostos contendo os grupos -CH₂Cl, -CHCl₂, -CH₂Br, -CHBr₂, -CH₂I e -CH₂C₆H₅ apresentam duas bandas, os compostos contendo os grupos -CCl₃, -CBr₃, -CH₂CN e -CH₂OH apresentam uma única banda. Em todos os casos onde foram observados dupletos, a banda de frequência maior é relativamente mais intensa em clorofórmio do que em tetracloreto de carbono indicando que esta banda corresponde à estrutura mais polar (confômero cis).

A banda de carbonila de menor frequência correspondente à estrutura menos polar (confômero gauche), com exceção dos derivados clorados, apresenta um valor menor de frequência que o da acetofenona. Na série de compostos estudados este valor decresce na seguinte ordem: -CH₂Cl > -CHCl₂ > CH₃ > -CH₂Br > -CH₂C₆H₅ > -CH₂I > -CHBr₂.

Como o efeito atraente de elétrons dos substituintes deve aumentar a frequência da carbonila, os autores concluíram que na sequência acima o efeito polar do substituinte, com exceção dos derivados clorados é sobre-

pujado pelos efeitos estérico ou de massa do substituintes originando, portanto, um abaixamento da frequência da carbonila destes compostos em relação à acetofenona.

Os autores propuseram nas acetofenonas substituídas no metila por halogêneos mais volumosos ($X = \text{Br}$ ou I), que a tensão estérica entre estes átomos na conformação gauche (Estrutura III) e o átomo de hidrogênio em orto do anel aromático pode ser aliviada de três maneiras: (a) por uma ligeira rotação do grupo metila ao redor do eixo $\text{CO}-\text{CH}_2\text{X}$; (b) por uma ligeira rotação do plano do anel benzênico ao redor do eixo -1,4; (c) por um aumento do ângulo α (Estrutura IV).

Destes efeitos (a) deverá ter pouca influência sobre a frequência da carbonila da forma gauche e deverá ser praticamente inoperante para os derivados dissustituídos; (b) deverá aumentar a frequência da carbonila em decorrência da diminuição da ressonância com o anel aromático e (c) deverá diminuir a frequência da carbonila. Portanto, os autores concluíram que a única forma de aliviar a tensão estérica seria a abertura do ângulo $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$.

A banda da carbonila de maior frequência, correspondente à estrutura mais polar (confômero cis), é em todos os casos maior do que a da acetofenona e diminui na seguinte ordem: $-\text{CCl}_3 > -\text{CHCl}_2 > -\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{CN} > -\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CHBr}_2$

$-\text{CBr}_3 > -\text{CH}_2\text{I} > -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_3$. Os autores concluíram que aqui a eletronegatividade do substituinte é claramente o efeito dominante e que o maior deslocamento de frequência da carbonila, no conformero cis, é resultante principalmente da interação dipolo-dipolo ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{X}$) através do espaço.

Adicionalmente, os autores chamaram a atenção para o fato de que o aumento da frequência da carbonila do conformero gauche no derivado clorado, em relação à acetofenona, levando em conta o efeito atraente de elétrons do cloro, é pequeno (ca. de 2 cm^{-1}). Então concluíram que a interação dos dipolos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{Cl}$ na forma gauche seria de sinal oposto ao da forma cis e agiria em sentido contrário ao efeito atraente de elétrons do substituinte, atenuando-o.

Neste trabalho, Jones e Spinner analisaram também o efeito do substituinte na estabilidade relativa dos conformeros cis e gauche, através das intensidades relativas das bandas de carbonila correspondentes. Eles constataram a seguinte ordem de população relativa cis/gauche: $-\text{CH}_2\text{OH}, -\text{CH}_2\text{CN} > -\text{CHBr}_2 > -\text{CHCl}_3 > -\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CH}_2\text{I}$.

Enquanto no cianeto de fenacila e no álcool fenacílico foi observada somente uma banda correspondente ao conformero cis (neste último devido à ocorrência da ponte de hidrogênio intramolecular), no iodeto de fenacila foi observada praticamente uma única banda correspondente ao conformero gauche. Portanto, a ordem acima indicaria que o aumento da estabilidade do conformero cis estaria relacionada com o aumento do poder atraente de elétrons do grupo X. No

entanto, a partir da análise da estrutura (III) dever-se-ia esperar que com o aumento do tamanho do substituinte X, o impedimento estérico na forma gauche deveria aumentar progressivamente e, portanto, deslocar o equilíbrio em favor da formação cis. Na realidade constatou-se o inverso.

Finalmente, os autores concluíram que evidentemente o equilíbrio conformacional, em acetofenonas ω -substituídas, é norteado por uma complexa interação de fatores que não podem ser avaliados a priori.

Em 1961, Vossius *et al.*⁶ efetuaram um estudo da isomeria rotacional de éteres fenacílicos no I.V., através da análise da vibração de estiramento da carbonila em sulfeto de carbono.

Nas ω -alcoxiacetofenonas estudadas (sendo $OR = OCH_3, OC_2H_5, OC_4H_9-n, OC_{10}H_{21}-n, OC_6H_5$), os autores constataram duas bandas uma de comprimento de onda próximo ao da acetofenona e uma segunda em comprimento de onda menor. Nas β -alcoxipropiofenonas (sendo $OR = OCH_3$ e OC_2H_5) foi constatada somente uma banda de carbonila em comprimento de onda próximo ao da acetofenona.

Os autores atribuíram o desdobramento da banda da carbonila, apoiados no estudo de variação da polaridade do solvente, à isomeria rotacional.

A banda em comprimento de onda menor foi atribuída ao isômero rotacional (V), no qual o dipolo associado com o grupo CH_2-O-R está no mesmo plano do grupo carbonila e age aproximadamente na mesma direção deste. A outra banda foi atribuída ao isômero rotacional (VI) no qual o dipolo

$\text{CH}_2\text{-O-R}$ está razoavelmente afastado deste plano.

A ocorrência de uma única banda de carbonila nos dois β -cetoéteres estudados, pode ser atribuída à atenuação do efeito de campo do dipolo $\text{CH}_2\text{-O-R}$ sobre o dipolo C=O devido ao aumento da separação entre eles e à provável preponderância de um único isômero rotacional (VII).

Os autores chamaram a atenção para o fato de que o dipolo $\text{CH}_2\text{-O-R}$ neste último confôrmero está dirigido aproximadamente em trans em relação ao dipolo C=O e, portanto, qualquer efeito residual de campo deveria tender a aumentar o comprimento de onda da banda da carbonila em relação à acetofenona. No entanto, o fato de esta banda nos dois β -cetoéteres apresentar comprimento de onda muito próximo ao da acetofenona é indicativo de que ou este efeito residual é desprezível ou ele é compensado pelo efeito indutivo que opera em sentido contrário.

Em 1967, Petrov⁷ estudou no I.V., em soluções diluídas de tetracloreto de carbono, as ω -flúor, metoxi e bromoacetofenonas, tanto na região da vibração de estiramento da carbonila $\nu_{C=O}$ ($1720 - 1690 \text{ cm}^{-1}$), quanto na região da vibração de estiramento carbono-heteroátomo ν_{C-X} (ν_{C-F} , $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$; ν_{C-O} , $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$; ν_{C-Br} , $650-550 \text{ cm}^{-1}$).

O autor constatou, nas duas regiões do espectro, duas bandas tanto para $\nu_{C=O}$ quanto para ν_{C-X} . Deve-se salientar que a relação das intensidades dos dois componentes desdobrados da banda da carbonila, para cada acetofenona, é muito próxima da relação das intensidades do duplete correspondente ao modo vibracional ν_{C-X} . A relação de intensidade dos componentes de alta e baixa frequência, tanto para $\nu_{C=O}$ quanto para ν_{C-X} , varia de 1,20 para 0,75 e para 0,33, indo-se de ω -metoxi para ω -flúor e para ω -bromoacetofenona, respectivamente. Estes resultados indicaram tanto a existência do equilíbrio conformacional cis-gauche como também a ocorrência do efeito de campo do dipolo $C=O$ sobre o dipolo $C-X$. Este efeito ficou demonstrado pela ocorrência de uma das bandas de ν_{C-X} na frequência normal de um haleto de alquila ou éter e outra, em frequência superior, analogamente ao que ocorre com a frequência da carbonila $\nu_{C=O}$.

Yates *et al.*⁸, em 1969, relataram os estudos das transições $n \rightarrow \pi^*$ carbonila no ultravioleta e os cálculos de orbitais moleculares (EHMO) para as ω -flúor, cloro e bromoacetofenonas, bem como para as acetonas substituídas correspondentes. Os autores concluíram, em analogia a α -halociclohexanonas, que enquanto as ligações $C-Cl$ e $C-Br$ preferem a conformação quasi-axial, a ligação $C-F$ prefere a quasi-

equatorial.

Krueger⁹, em 1973, correlacionou os dados de Jones e Spinner⁵ (vide pg. 4), das frequências da carbonila das conformações cis e gauche das acetofenonas ω -heterossustituídas com os parâmetros polares dos substituintes σ^* . O autor constatou que as frequências da carbonila nas duas conformações relacionam-se com σ^* somente em termos de largas zonas de correlação. Enquanto as frequências da carbonila dos conformêros gauche com 1 ou 2 substituintes são praticamente insensíveis ao efeito do substituinte, as frequências da carbonila dos correspondentes conformêros cis aumentam à medida que aumenta o valor de σ^* . O aparente "plateau" constatado para os maiores valores de σ^* , reflete o fato de que somente um substituinte pode estar em cis com relação à carbonila, evidenciando que o aumento de frequência da carbonila do conformêro cis é decorrente do efeito direto de campo. Outros fatores de difícil avaliação, mas que podem afetar as frequências da carbonila das acetofenonas ω -substituídas, são o efeito de campo no conformêro gauche e os efeitos estéricos, conduzindo a conformações não exatamente cis ou gauche. No entanto, o autor salientou que as correlações precisas, obtidas neste trabalho, das frequências da carbonila das acetofenonas orto, meta e para-substituídas, em tetracloreto de carbono, com a constante eletrofílica dos substituintes σ^+ , usando-se a expressão $\nu_{C=O} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 11,53 \sigma^+ + 1691,5$ (número de compostos = 27, coeficiente de correlação = 0,989 e desvio padrão = $1,2 \text{ cm}^{-1}$), estão claramente relacionados com a rigidez da geometria destas moléculas. Neste trabalho o autor ainda critica a conclusão de Laurence e

Wojtkowiak¹⁰, para os quais as acetofenonas meta e para-substituídas devem ser tratadas separadamente nas correlações da frequência da carbonila com σ^+ , devido ao fato da equação acima resultar de um maior número de compostos e apresentar um coeficiente de correlação mais alto. No entanto, posteriormente, Laurence *et al.*^{11,12}, através de um tratamento estatístico confirmaram a necessidade de se tratar as frequências da carbonila das acetofenonas meta e para-substituídas separadamente com os parâmetros σ_m^+ e σ_p^+ . Realmente, o tratamento da frequência da carbonila, em tetracloreto de carbono, das acetofenonas para-substituídas com o parâmetro σ_p^+ conduziu à expressão¹²: $\nu_{C=O} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1691,3 + 11,1 \sigma_p^+$ para 17 substituintes, sendo o coeficiente de correlação 0,996 e portanto, bem maior que o obtido por Krueger.

Em 1976, Ramarao *et al.*¹³ estudaram a variação da constante de acoplamento geminal ($J_{H,H}$) do metileno, em soluções de α -cloro e α -bromoacetofenonas em *n*-propilbenzeno, no intervalo de temperatura de 300 a 400 K.

A partir deste estudo os autores determinaram tanto as populações relativas dos confômeros cis e gauche, como também a diferença de energia entre eles (ΔE), no intervalo de temperatura acima indicado.

Os valores de ΔE obtidos indicaram que o confômero energeticamente favorecido na ω -cloroacetofenona é o que apresenta o cloro eclipsado com a carbonila (confômero cis), enquanto que o confômero contendo o bromo eclipsado com a carbonila, na ω -bromoacetofenona, não é energeticamente mais favorecido do que o confômero gauche. Adicionalmente este estudo indicou, em concordância com o que já foi

constatado para outras haloacetonas no I.V., que a forma mais polar cis é a menos favorecida com o aumento da temperatura.

Em 1978, Arbuzov *et al.*¹⁴, efetuaram uma análise conformacional das ω -bromoacetofenonas (VIII) de (1) a (8), através tanto da análise da frequência de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) no I.V. como das medidas dos momentos dipolares e determinações das constantes de Kerr, destes compostos.

(VIII)

- (1) $\text{X} = \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; (2) $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; (3) $\text{X} = \text{Br}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$;
 (4) $\text{X} = \text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$; (5) $\text{X} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$; (6) $\text{X} = \text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Br}$;
 (7) $\text{X} = \text{R}_1 = \text{H}$, C_2H_5 , Br e (8) $\text{X} = \text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$.

As conformações possíveis do radical bromoalquila propostas pelos autores foram:

e concluíram que para os compostos de (1) a (3) e (5) a conformação gauche g_1 é equivalente à g_2 e para o composto (6) a conformação cis c corresponde à gauche g_2 .

A conformação do radical arila é determinada pelo ângulo de rotação ϕ do grupo arila com relação ao plano

da carbonila ($O=C<$).

A análise das intensidades relativas das bandas da carbonila no I.V., em tetracloreto de carbono, das acetofenonas de (1) a (3) demonstrou que a forma gauche destes compostos existe no equilíbrio em ca. de 77%. Diferentemente, a única banda da carbonila constatada nos espectros das acetofenonas (4), (5), (7) e (8) em concordância com os valores dos momentos dipolares, indicou que estes compostos existem somente na forma gauche.

No composto (6) foi constatada a existência do par de confôrmeros cis-gauche e os dados no I.V. indicaram que o confôrmero mais polar g_2 é o mais abundante (ca. de 68%).

Uma vez determinadas as conformações do fragmento bromoalquila, os autores passaram ao problema de estimar o ângulo de rotação do grupo fenila com base nos dados das constantes de Kerr.

Os cálculos de ϕ foram efetuados independentemente para as formas cis e gauche.

No caso do composto (5) (Me, Me), onde existe somente a conformação gauche, o valor calculado de ϕ foi de ca. de 70° .

Os autores salientam que apesar de não ser possível tirar conclusões definitivas sobre os ângulos ϕ da forma gauche das p-halogenoacetofenonas (2) e (3), estes ficam no intervalo de $20-80^\circ$. O valor correspondente destes ângulos para a forma cis foi assumido como sendo igual a 25° , em analogia à p-cloroacetofenona.

Arbuzov *et al.* também concluíram que o grupo fenila, tanto na acetofenona como na forma cis do brometo de fenacila (1), deve ser coplanar com a carbonila. O ângulo da forma gauche correspondente $\phi_{(g)}$ pode ser 0° ou ainda existe a possibilidade de $\phi_{(c)}$ ser igual a $\phi_{(g)}$ e estar no intervalo de 0° a 45° .

A presença de dois substituintes diferentes em (4) (Me, H) resulta em uma das posições gauche ocupada por bromo e a outra ou por metila na conformação g_1 , ou hidrogênio na conformação g_2 . No 1º caso, a vizinhança estérica assemelha-se à existente no composto (5) (Me, Me) e, portanto, o ângulo ϕ deve ser análogo ao calculado para este composto i.é ca. de 70° . No segundo caso a vizinhança é semelhante à forma gauche de (1) e portanto, o ângulo ϕ deverá ser próximo de 0° . No entanto, o valor da constante de Kerr indicou para os confômeros g_1 e g_2 uma rotação do anel aromático para longe do bromo de ca. de 45° . Os autores chamaram a atenção para o fato de que este tipo de rotação é característica do grupo fenila localizado entre as ligações C-Br e C-H, portanto característica dos confômeros g_2 . O fato do confômero g_1 não participar do equilíbrio é consistente com a observação de que o espectro no I.V. contém somente uma banda. Além do que a rotação de 70° do grupo fenila no confômero g_1 aumentaria muito a energia do sistema, pela diminuição da conjugação.

Os autores salientaram que para a acetofenona (6) (Br, Br) o valor do ângulo ϕ para o rotâmero g_2 ou c foi determinado experimentalmente e é de 0° ou 105° (-75°). O

primeiro destes dois valores é consistente com a altamente provável estrutura coplanar do fragmento $\phi\text{-C=O}$ na acetofenona e em (1).

Finalmente, os autores concluíram que o grupo arila gira para fora do plano da carbonila de ca. de 70° sob a ação de 2 substituintes em ω - na conformação gauche e um único substituinte inibe estericamente uma direção de rotação.

Jost *et al.*¹⁵, em 1978, determinaram a energia livre de ativação da barreira torsional da ligação feni-la-carbono carbonílico ($\phi\text{-C(O)-}$) de uma série de p-metilacetofenonas α -substituídas protonadas (IX) em solução superâcida, estando entre elas, as α -flúor, cloro e bromo-p-metilacetofenonas. As barreiras torsionais foram determinadas a partir da análise da forma das bandas dos sinais de ^{13}C e de ^1H nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear em temperaturas baixas.

Os autores tinham constatado, anteriormente, que as acetofenonas¹⁶ e seus ácidos conjugados¹⁷ apresentam barreiras internas de rotação menores do que nos benzaldeídos correspondentes. Esta diminuição da barreira rotacional foi justificada em termos de contribuições estérica e eletrônica do grupo metila adjacente à carbonila. No presente trabalho os autores, com a finalidade de melhor compreender estes dois efeitos, investigaram as p-metilacetofenonas, on-

de o grupo metila foi substituído por grupos mais volumosos e/ou por substituintes mais eletronegativos.

Para a série das acetofenonas protonadas (IX) onde $X=Me$, F , Cl e Br , dois efeitos diferentes foram observados no deslocamento químico do carbono carbonílico em comparação com a p-metilacetofenona protonada. Um deslocamento para campo mais baixo foi constatado para $X=Me$ e um deslocamento para campo mais alto para $X=$ halogêneos. Os autores assumiram que a tensão estérica nestes compostos é comparável para todos os substituintes, tendo em vista que a molécula adota a conformação mais estável com a ligação $C-X$ eclipsando a ligação $C=O$. Portanto, o aumento do efeito indutivo para $X=Me$ comparado com $X=H$ diminui a delocalização de elétrons π e age no mesmo sentido que o efeito estérico. Por outro lado, os átomos de halogênio aumentam a conjugação entre os grupos fenila e acila, contrabalançando o efeito estérico.

Jost *et al.* constataram, também, um comportamento bastante interessante nas p-metilacetofenonas cloradas protonadas em comparação com a p-metilacetofenona protonada. Enquanto que a substituição de um e dois hidrogênios por átomos de cloro praticamente não altera o valor da barreira rotacional, a introdução do terceiro átomo de cloro diminui a barreira de $3,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ com relação à p-metilacetofenona protonada. Neste caso a delocalização π decorrente da atração eletrônica dos cloros é sobrepujada pela tensão estérica do grupo volumoso $-CCl_3$. Portanto, a molécula não tem a possibilidade de ficar na posição de mínima tensão estérica como acontece no derivado diclorado (Estrutura X).

No caso dos compostos fluorados o efeito indutivo atraente de elétrons exercido pelo flúor aumenta a conjugação entre o anel aromático e a carbonila, enquanto que a tensão estérica permanece praticamente constante. A barreira rotacional para- CF_3 é a mais alta de todas.

Os autores chamam a atenção para o fato de que a tensão estérica entre o grupo adjacente ao carbono carbonílico (como foi o caso do grupo- CCl_3) pode ser aliviada pela torsão do grupo carbonila para fora do plano do anel.

Os ângulos de torsão θ foram avaliados pelos autores pelo emprego do método de Debruyne, apesar do mesmo não ser muito preciso (erro em θ de $\pm 15^\circ$).

Na comparação dos ângulos θ da p-metilacetofenona (15°) e da p-metil-t-butilacetofenona (22°) protonadas com as correspondentes acetofenonas não protonadas (20° e 35°), respectivamente, constata-se que a diminuição do ângulo de torsão está de acordo com o comportamento esperado, isto é, o efeito estérico é comparável nas acetofenonas e nos seus ácidos conjugados e o aumento do caráter de dupla ligação $\phi - \text{C}(\text{O}) -$ é decorrente de uma maior delocalização eletrônica no ácido conjugado. Por outro lado, o pequeno desvio da planaridade nas acetofenonas monohalogenadas protonadas (IX) ($\text{X}=\text{Cl}$, $\theta=12^\circ$; $\text{X}=\text{F}$, $\theta=12^\circ$; $\text{X}=\text{Br}$, $\theta=13^\circ$), em relação acetofeno-

na protonada ($X=H$, $\theta=15^\circ$), pode ser facilmente explicado, em termos da maior delocalização π naqueles compostos e idêntica tensão estérica para ambos os casos.

É digno de nota que em um trabalho anterior Jost *et al.*¹⁶ determinaram os valores das barreiras de rotação ϕ -C(O)- de acetofenonas-p-substituídas (indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons na posição -para), também através da análise da largura da linha do sinal de ^{13}C em temperaturas baixas. Neste trabalho os autores verificaram que somente os grupos p-substituídos $-\text{CF}_3$ e $-\text{NO}_2$ apresentam uma barreira rotacional ligeiramente inferior à da acetofenona (2 KJ.mol^{-1}), enquanto que os outros grupos apresentam barreiras superiores a este composto. Devido à existência de uma ótima correlação linear entre o deslocamento químico do carbono C-1 do anel com os parâmetros de Swain-Lupton, os autores concluíram que todas as acetofenonas p-substituídas são planares, inclusive no caso da p-nitroacetofenona. No entanto, em 1981, Mirarchi e Ritchie¹⁸, através da análise dos dados de momentos dipolares e de constantes molares de Kerr das acetofenonas-p-substituídas $\text{CH}_3(\text{CO}) \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (onde $X = \text{Me}$, Bu^t , NO_2 , CN , F , Cl e Br), chegaram a algumas conclusões contrárias às de Jost *et al.*¹⁶. Assim, os ângulos diédricos estimados, entre os planos da carbonila e do fenila foram: $X=H$, $\phi=0^\circ$; Me , 0° ; Bu^t , $10\pm 10^\circ$; NO_2 , $20\pm 15^\circ$; CN , $20\pm 20^\circ$; F , $27\pm 5^\circ$; Cl , $32\pm 5^\circ$; Br , $30\pm 10^\circ$.

Os resultados indicaram claramente que a acetofenona é uniplanar ($\phi=0^\circ$). Adicionalmente, os autores afirmaram que as conformações planares obtidas na p-Me e na

p-Bu^t-acetofenonas estão de pleno acordo com o esperado, tendo em vista que nestes compostos o aumento da conjugação entre o fenila e o grupo acetila deveria favorecer estas estruturas.

É razoável, segundo os autores, esperar que grupos fortemente atraentes de elétrons como p-nitro ou p-ciano devam diminuir a conjugação entre a carbonila e o anel aromático, conduzindo a um menor caráter de dupla ligação nestes compostos em relação à acetofenona. No entanto, os ângulos diédricos deduzidos para estes compostos são bastante incertos, isto é, $20 \pm 15^\circ$ para o nitrogrupo e $20 \pm 20^\circ$ para o cianogruppo. Porém, os autores acharam razoável admitir que em solução nenhuma destas moléculas é planar. No entanto, os valores de ϕ obtidos das p-halogenoacetofenonas são confiáveis e concordam com os resultados anteriores.

Mirarchi e Ritchie concluem, finalmente, que a ocorrência de conformações não uniplanares nas acetofenonas p-substituídas ($X = \text{NO}_2$, CN, F, Cl, e Br), indica um compromisso entre os efeitos conjugativo e estérico, sendo o último menos importante do que o primeiro.

Em 1979, Petrissans *et al.*¹⁹ estudaram o espectro no I.V. de alguns haletos de fenacila e haletos de p-halogenofenacila, tanto em soluções de tetracloreto de carbono e acetonitrila, como também no estado sólido no intervalo de frequência de $1500\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$. Neste trabalho, os autores demonstraram que existe uma correlação entre a frequência de deformação do grupo metileno $\delta(\text{CH}_2)$ e a orientação espacial da carbonila adjacente a este grupo.

De acordo com trabalhos anteriores, os autores admitiram a existência, em solução, de dois conformêmeros em equilíbrio. Um deles seria o cis com ângulo θ próximo de 0° (simetria C_s) (Estrutura XI). O outro, o gauche teria ângulo θ próximo de 120° .

O aumento relativo da intensidade em solvente mais polar, da banda da carbonila situada no intervalo de frequência de $1404\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ em relação à situada no intervalo $1432\text{--}1418\text{ cm}^{-1}$, levou os autores a concluir que a primeira banda corresponde ao conformêmero cis enquanto a segunda ao conformêmero gauche. No entanto, os espectros analisados no estado sólido, apresentam somente uma banda correspondente ao conformêmero cis.

Enquanto o iodeto de fenacila existe em solução praticamente na conformação gauche, os outros haletos de fenacila (F, Cl e Br) apresentam duas bandas correspondentes aos dois isômeros rotacionais. Os autores observaram que, enquanto na região de vibração da carbonila, o fluoreto de fenacila apresenta duas bandas em CCl_4 , na região de deformação do metileno este composto apresenta somente uma banda de média intensidade em 1438 cm^{-1} .

Pela comparação entre a variação de frequência de $\delta(\text{CH}_2)$ nos haloalcanos com a dos haletos de fenacila, Petrissans *et al.* concluíram que a banda em 1438 cm^{-1} do fluoreto de fenacila corresponde aos conformêros cis e trans. Finalmente, os autores constataram que a curva representativa da variação de frequência $\delta(\text{CH}_2)$ em função do ângulo diédrico θ é de forma parabólica. Isto significa que a frequência é mínima para $\theta=0^\circ$ (conformêro cis), aumenta progressivamente atingindo o valor máximo para $\theta=90^\circ$ e depois retorna ao valor inicial para $\theta=180^\circ$ (conformêro trans).

1.2. Frequências de estiramento da carbonila no I.V., transições $n \rightarrow \pi^*$ deste grupo no U.V. e análise conformacional de sistemas carbonílicos 2-tiassubstituídos.

Em 1949, Fehnel e Carmack²⁰ observaram que cetonas contendo um grupo alquiltio ligado ao carbono α , apresentavam espectros no ultravioleta diferentes daqueles dos compostos análogos não substituídos. Assim, enquanto os sulfetos absorviam em 210 nm ($\log \epsilon \approx 3,00-3,25$) e cetonas na região de 275-295 nm ($\log \epsilon = 1,70$), estes α -cetossulfetos absorviam nas regiões de 295-300 nm ($\log \epsilon = 2,50$) e 240-245 nm ($\log \epsilon = 2,60$). Para explicar estes espectros anômalos, foram sugeridos dois tipos de interação: a hiperconjugativa e uma interação eletrônica direta entre o átomo de enxofre e o grupo carbonila.

Bergson e Delin²¹, em 1962, efetuaram um estudo das interações nos estados fundamental e excitado da 4-tia

hexanona-2 (XII) pelos métodos da espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta.

(XII)

A diminuição da frequência de estiramento da carbonila neste composto, em comparação com o não substituído, foi atribuída a uma redução da constante de força da carbonila. Além disso, os autores, baseados em um estudo da influência de solventes na banda em ca. 300 nm no ultravioleta da 4-tiahexanona-2, concluíram que o estado fundamental é mais polar do que o excitado e atribuíram esta banda à transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada da carbonila.

Wladislaw *et al.*²², em 1971, ao estudarem a interação entre o enxofre e a carbonila em α -alquiltio-tioésteres, observaram que também nestes compostos ocorre no I.V. um deslocamento da banda da carbonila para frequências menores. Os autores verificaram que esta diminuição de frequência persiste em vários solventes e concluíram que ela é causada pela diminuição da constante de força do grupo carbonila.

Os mesmos autores observaram que a banda forte no U.V., em 231 nm presente em tioésteres não substituídos, é deslocada apenas ligeiramente para o visível (236 nm) em α -alquiltio-tioésteres, havendo, porém, o aparecimento de uma nova banda em ca. de 285 nm ($\log \epsilon = 2,7$). Analogamente à α -etiltioacetona, esta banda foi atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada da carbonila.

No mesmo ano, Wladislaw *et al.*²³ observaram também a diminuição de frequência da carbonila em outros compostos carbonílicos α -alquiltiossubstituídos em relação aos correspondentes não substituídos, tais como α -etiltio-acetaldeído, -acetona, -acetato de etila e -N,N-dimetilacetamida. Os autores constataram, contrariamente ao que seria esperado, que estes compostos apresentavam diminuições de basicidade da carbonila quando comparados com os análogos não substituídos. Para explicar estes fatos experimentais, os autores propuseram a existência da transferência de carga do grupo carbonila para um orbital vazio do enxofre. No entanto, não foi eliminada a possibilidade de estarem operando efeitos não eletrônicos, tais como impedimento estérico à formação de pontes de hidrogênio e perturbações mecânicas, originárias da substituição do hidrogênio em α por um átomo de enxofre.

Em 1972, Wladislaw *et al.*²⁴ efetuaram o estudo dos espectros no ultravioleta de algumas cetonas e derivados de ácidos carboxílicos substituídos em α por enxofre, a fim de tentar esclarecer a natureza da interação entre o grupo carbonila e o átomo de enxofre em posição α . Os autores observaram nos tiacetatos de etila e nas acetonas α -tiossubstituídas que a substituição do grupo etiltio por grupos mais volumosos (i-propiltio e t-butiltio) causava uma hipo e hipso cromia da transição $n \rightarrow \pi^*$ respectivamente em ca. de 285 nm e 300 nm nas duas classes de compostos. A explicação destes fatos vem da inspeção de modelos moleculares e, portanto, da análise das quatro conformações teoricamente possíveis (XIII a-d).

Os autores sugeriram que somente três destes confôrmeros (a) e (b), ambos eclípsicos e (c), disperso, são livres de tensão. O confôrmero (d), com a ligação C-S eclipsando o grupo metila, é provavelmente altamente impedido. Entretanto, quando o grupo etila ligado ao enxofre é substituído pelo grupo t-Bu, as conformações (a) e (c), nas quais o átomo de enxofre aponta para o grupo carbonila, devem também possuir um alto grau de tensão. Assim, o confôrmero (b), com o grupo carbonila e o átomo de enxofre aproximadamente coplanares, é o único livre de tensão. Wladislaw *et al.* aventaram a hipótese de que a geometria de (b) seria desfavorável à interação entre os orbitais $S-C_{C=O}$ e concluíram que a interação deve ocorrer nas conformações não planares (a) ou (c). Como um segundo máximo de absorção, observado nos espectros das acetonas α -tiossubstituídas em aproximadamente 240 nm, mostrou um comportamento semelhante ao da transição $n \rightarrow \pi^*$, os autores também concluíram que existia uma interdependência entre as duas bandas e que a transição de menor comprimento de onda poderia ser considerada como devida a uma transferência de carga, sendo fonte da intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$.

A hipótese de que a conformação não planar seria a preferencial para a interação, foi confirmada por Wla-

dislaw, Olivato e Rittner²⁵, em 1974, quando observaram um efeito hipso e hipocrômico da banda em ca. de 250 nm, presente nos α -alquiltio ésteres, em dois α -mercaptoésteres (XIV) e (XV), nos quais provaram a existência de ponte de hidrogênio intramolecular do tipo SH...O=C, conduzindo a uma estrutura planar.

(XIV)

(XV)

Em 1976, Wladislaw *et al.*²⁶ estudando 3-tiacicloalcanonas (cetotioéteres endocíclicos) constataram, analogamente aos α -cetotioéteres alifáticos, uma diminuição da basicidade da carbonila em comparação com as cetonas correspondentes não substituídas. Novamente, estes compostos apresentaram dados de frequência da carbonila anômalos. Em vez do esperado aumento de frequência, houve diminuição ou não alteração da mesma. Os espectros no U.V. da 3-tiaciclopentanona, -hexanona, -heptanona, em n-hexano e etanol, apresentaram duas bandas uma em ca. de 300 nm ($\log \epsilon \approx 2,3$) correspondendo à transição $n \rightarrow \pi^*$ perturbada da carbonila e outra em ca. 250 nm ($\log \epsilon \approx 2,5$). O fato desta última banda não mostrar nenhuma dependência da polaridade do solvente sugeriu aos autores que ela não pode ser atribuída à transferência de carga.

Em 1976, Wladislaw, Sandorfy *et al.*²⁷ estudaram os espectros fotoeletrônicos e no ultravioleta da 4-tiapentanona-2. O seu primeiro potencial de ionização era de

8,84 eV (par solitário do enxofre), enquanto que a segunda banda fotoeletrônica localizava-se em 9,90 eV (par de elétrons solitário do oxigênio do grupo carbonila). A comparação com 2-pentanona (9,45 eV) mostrou que tanto o par de elétrons solitário do enxofre como do oxigênio do grupo carbonila foram estabilizados. Os autores sugeriram que nenhuma conclusão definitiva poderia ser dada sem cálculos mecânico-quânticos refinados.

As bandas de absorção no espectro ultravioleta da 4-tiapentanona-2 em 302 e 240 nm foram atribuídas à transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila e à transição $n \rightarrow \sigma^*$ do enxofre, respectivamente. Estes dados, juntamente com os potenciais de ionização indicariam, segundo os autores, um significativo grau de mútua influência entre os orbitais π^* e σ^* . Uma inversão das transições, ou seja a banda em 240 nm corresponder à transição $n \rightarrow \pi^*$ e a de 302 nm à $n \rightarrow \sigma^*$, apesar de ser pouco provável, não foi totalmente excluída pelos autores.

Em 1980, Wladislaw, Viertler, Olivato *et al.*²⁸, acharam de interesse estudar as conformações de algumas ciclanonas α -tiossubstituídas (XVI - XX) e examinar se existe

alguma relação da frequência do grupo carbonila no I.V. e das transições no U.V. com a posição da ligação C-S nestes compostos.

As conformações das α -alquiltiociclanonas de (XVI) a (XX) foram estimadas, através da análise dos seus espectros no infravermelho, pela comparação com as cetonas não substituídas correspondentes e por analogia com as α -bromociclanonas. Os espectros no I.V. da α -alquiltiociclopentanona e das α -alquiltiociclohexanonas (XVI-XVIII) mostraram duas bandas de carbonila, uma em frequência mais alta e outra mais baixa do que a da cetona correspondente não substituída. Os autores, por analogia às α -bromociclanonas, atribuíram a primeira banda ao conformero equatorial, no qual ocorre o efeito de campo e a segunda ao conformero axial. A partir da relação das absorptividades molares aparentes dos máximos das duas bandas, foi possível estimar a porcentagem dos conformeros axiais para estas cetonas como sendo ca. de 80%. Este resultado mostrou-se semelhante ao das α -bromociclanonas e, por analogia com estas, a 2-etiltiociclopentanona foi considerada pelos autores como possuindo uma conformação de meia-cadeira com ângulo diédrico de projeção ϕ de ca. de 80° , enquanto nas 2-alquiltiociclohexanonas este ângulo deve ser ca. de 100° . No caso da 2-metiltiocânfora (XIX), a presença de uma única banda de carbonila indicou a existência de um só conformero. Este resultado mostrou-se também de acordo com o relatado para a 2-bromocânfora, para a qual foi sugerido que a ligação C-Br ocupa uma posição intermediária entre axial e equatorial, com ângulo de projeção ϕ ca. de 55° .

As conformações da 2-mercaptociclopentanona (XX)

foram sugeridas pelos autores, com base no estudo de duas regiões no infravermelho, as de ν_{SH} e ν_{CO} , em comparação com a ciclopentanona- d_4 e ciclopentanotiol. Este estudo indicou que o referido composto existe, em tetracloreto de carbono, como uma mistura em equilíbrio de ca. de 50% de forma livre e associada intramolecularmente.

Os autores observaram que as bandas do grupo carbonila, correspondentes às formas axiais de 2-alquiltiociclanonas, são deslocadas para frequências menores, em comparação com as cetonas não substituídas correspondentes. Eles notaram que estes deslocamentos apresentam o valor máximo na 2-etiltiociclopentanona ($12,6 \text{ cm}^{-1}$) na qual o ângulo projetado ϕ é ca. de 77° . O valor deste deslocamento de frequência decresce tanto com o aumento como com a diminuição deste ângulo. Assim, ele é de 10 cm^{-1} para as 2-alquiltiociclohexanonas (XVII) e (XVIII) para as quais o ângulo ϕ é ca. de 120° , e somente $1,6 \text{ cm}^{-1}$ para a 3-tiaciclopentanona para a qual ϕ se aproxima de 180° . Por outro lado, a 2-metiltiocânfora (XIX), onde o ângulo projetado ϕ é ca. de 55° , o deslocamento de frequência é de $4,5 \text{ cm}^{-1}$ e somente de 2 cm^{-1} para a forma livre da 2-mercaptociclopentanona onde o ângulo ϕ se aproxima de 0° .

Portanto, com base na dependência do deslocamento da frequência da carbonila com a posição da ligação C-S, os autores concluíram que este efeito não tem origem mecânica, mas é devido à diminuição da constante de força do grupo carbonila. O fato da ligação C-S apresentar um deslocamento máximo da frequência da carbonila na forma quasi-axial da 2-etiltiociclopentanona, quando esta ligação está quase ali-

nhada com o sistema $\pi_{C=O}$ (Estrutura XXI) sugeriu que esta diminuição da constante de força da carbonila é devida à interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e $\sigma_{C-S'}$ no estado fundamental.

Analogamente às 2-alkiltiocetonas de cadeia aberta, os autores constataram no U.V. destas ciclanonas α -tiossubstituídas (XVI) - (XX), duas bandas em ca. de 300 nm e 250 nm. Pelo estudo do efeito do solvente os autores atribuíram a primeira banda à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila e a segunda a uma transferência de carga do enxofre para o grupo carbonila.

A comparação da transição $n \rightarrow \pi^*$ das ciclanonas α -tiossubstituídas (XVI) - (XX) com as cetonas correspondentes não substituídas evidencia um deslocamento batocrômico e um efeito hiperocrômico desta transição. Este deslocamento batocrômico não está de acordo com a diminuição da basicidade da carbonila destes compostos, em comparação com as cetonas correspondentes não substituídas. Assim, os autores concluíram que este efeito batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ é função da estabilização do nível de energia do orbital $\pi_{C=O}^*$, decorrente da interação hiperconjugativa entre os orbitais an-

tiligantes $\pi_{\text{C=O}}^*$ e $\sigma_{\text{C-S}}^*$.

Em 1981, Olivato *et al.*¹ efetuaram um estudo sistemático de acetonas heterossubstituídas (XXII) contendo em α átomos de elementos representativos da 1^a, 2^a, 3^a e 4^a filas do sistema periódico, através da análise da vibração de estiramento da carbonila no infravermelho e da transição $n \rightarrow \pi^*$ no ultravioleta.

(XXII)

X=F(1); OMe(2); NMe₂(3); Cl(4); Br(5); SMe(6); SEt(7) e I(8).

A partir deste estudo, os autores concluíram que a estabilidade relativa dos confôrmeros cis (XXIII) e gauche (XXIV) das acetonas estudadas, com exceção da flúor (1) e metoxiacetona (2), onde predomina a repulsão eletrostática entre os dipolos C=O e C-X, depende principalmente da interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{\text{C=O}}$ e $\sigma_{\text{C-X}}$. Deve-se salientar que a proporção da forma gauche, tanto na etiltioacetona quanto na iodoacetona, é a maior da série estudada isto é ca. de 90%. Este resultado é indicativo de que a forma gauche destes compostos é bastante estabilizada por hiperconjugação no estado fundamental.

Os autores concluíram que as variações de frequência de estiramento da carbonila dos conformêros cis dependem principalmente da somatória dos efeitos polares dos substituintes, ou seja o de campo (F), transmitido através do espaço e o indutivo (I_σ), transmitido através da cadeia.

As correspondentes variações de frequência da carbonila dos conformêros gauche dependem da resultante do efeito indutivo do substituinte transmitido através da cadeia (I_σ) e da interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-X} . Deve-se salientar que a acetona etiltiossubstituída foi a que apresentou, na série estudada, o maior abaixamento de frequência da carbonila em relação à cetona correspondente não substituída, isto é ca. de 11 cm^{-1} .

A batto e hipercromia progressivas da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila no estado excitado, indo-se da flúor (1) à iodoacetona (8) é decorrente principalmente da interação hiperconjugativa crescente entre os orbitais $\pi_{C=O}^*$ e $\sigma_{C=O}^*$. Assim, também no estado excitado a etiltioacetona (7) foi a que apresentou conjuntamente com a iodoacetona (8) o maior deslocamento batto e hipercromico em relação à cetona de referência. Os autores, portanto, interpretaram que estes compostos são os que apresentam a interação hiperconjugativa mais

pronunciada entre os orbitais $\pi^*_{C=O}$ e σ^*_{C-X} , na série estudada (1-8).

No mesmo ano, Olivato *et al.*²⁹ estudaram a isomeria conformacional de N,N-dietilacetamidas heterossustituídas (XXV) contendo em α átomos de elementos representativos da 1^a, 2^a, 3^a e 4^a filas do sistema periódico, através da análise da vibração de estiramento da carbonila no infravermelho, em tetracloreto de carbono.

(XXV)

X=OMe(1); NMe₂(2); Cl(3); Br(4); SMe(5); SEt(6) e I(7).

Os autores constataram que a relação cis/gauche para as amidas (1)-(7) é menor do que a das acetonas correspondentes e justificaram este fato como sendo decorrente da maior repulsão eletrostática entre o oxigênio carbonílico e o heteroátomo na forma cis, favorecendo, portanto, a forma gauche. Adicionalmente, a população relativa cis/gauche depende principalmente do tamanho do substituinte e diminui com o aumento progressivo do mesmo. Enquanto a população da forma cis é quase zero para as amidas tiosustituídas (5) e (6) ela é zero para a iodoacetamida (7).

Para a maioria das N,N-dietilacetamidas estudadas ocorre um abaixamento da frequência da carbonila do rotâmero gauche em relação à da amida não substituída de re-

ferência, com exceção da cloro (3) e Br (4), onde se constatou um aumento de frequência. Deve-se também salientar que nos casos onde ocorreu abaixamento de frequência da carbonila, o mesmo é superior ao constatado nas acetonas correspondentes. Os autores interpretaram este maior abaixamento de frequência nas N,N-dietilacetamidas (1), (2), (5), (6) e (7), como devido à maior repulsão estérica entre o grupo N-alquila e o substituinte em α nos rotâmeros gauche das amidas (Estrutura XXVI) do que a que ocorre entre o metila do grupo acetila e o substituinte em α nas acetonas correspondentes (Estrutura XXVII).

(XXVI)

(XXVII)

Isto faz com que o ângulo ϕ_a nas amidas seja menor do que o correspondente ângulo ϕ_k nas cetonas análogas. Portanto, nas amidas (Estrutura XXVI) deve ocorrer um maior entrosamento entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-X} (efeito hiperconjugativo) do que nas cetonas (Estrutura XXVII). Assim, deverá ocorrer um maior abaixamento da constante de força da carbonila ($k_{C=O}$) e, portanto as frequências da carbonila nas amidas serão menores do que nas cetonas.

Os autores concluíram que no caso da cloro (3) e bromoamidas (4), um forte efeito atraente gauche deve operar. Isto é devido ao forte caráter atraente de elétrons destes substituintes (Cl e Br), ocasionando uma forte atração eletrostática entre o átomo de halogênio eletronegativo e átomo de nitrogênio positivamente carregado. Esta atração resulta em um ângulo diédrico ϕ_a maior (Estrutura XXVI), impedindo o entrosamento dos orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-Hal} . Portanto, o aumento de frequência da carbonila destes compostos (3) e (4) em relação à N,N-dietilacetamida (composto de referência) é decorrente do efeito indutivo dos substituintes transmitido através da cadeia.

Os autores ainda salientam que este aumento de frequência da carbonila, constatado na forma gauche destas α -haloamidas (3) e (4), invalida a hipótese de Bellamy de que a oposição parcial dos dipolos C=O e C-X (Estrutura XXVI e XXVII) agiria em sentido contrário ao efeito indutivo atraente de elétrons dos substituintes. Este efeito seria responsável pela diminuição ou discreto aumento de frequência observado nos compostos carbonílicos α -heterossustituídos em relação aos compostos carbonílicos de referência. Realmente, se esta hipótese fosse verdadeira, nas α -haloamidas (3) e (4), onde o ângulo diédrico ϕ_a é o maior das amidas estudadas (1)-(7), dever-se-ia esperar uma diminuição da frequência da carbonila e nunca um aumento como foi realmente constatado. Portanto, estes resultados confirmam a hipótese hiperconjugativa, isto é, quanto maior for o ângulo diédrico ϕ , menor será o entrosamento entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-X} , maior será a constante de força $k_{C=O}$ e, portanto, maior será a frequência da car

bonila.

É digno de nota que nestas amidas, contrariamente ao que os autores constataram nas acetonas, o abaixamento de frequência da carbonila das α -tioacetamidas (5) e (6) é menor do que o da iodoacetamida (7).

CAPÍTULO II

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS2.1. Introdução

O estudo conformacional das acetonas α -heterossubstituídas¹ (vide pg. 30) sugeriu que as ligações σ_{C-X} de baixa energia e portanto facilmente polarizáveis são as que facilitam a ocorrência da interação hiperconjugativa com o orbital $\pi_{C=O}$, tanto no estado fundamental quanto no excitado, nos conformêros gauche destes compostos. Assim, na série estudada, a etiltioacetona e a iodoacetona foram os compostos que apresentaram tanto a maior estabilidade dos conformêros gauche como também o maior deslocamento batô e hipercrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila no U.V. No entanto, o abaixamento de frequência da carbonila no I.V. da forma gauche da etiltioacetona, em relação à cetona de referência, foi o maior da série estudada.

Portanto, com o objetivo de comprovar a ocorrência da interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ ($\pi_{C=O}^*$) e σ_{C-S} (σ_{C-S}^*) no conformêro gauche da etiltioacetona, onde as propriedades espectroscópicas observadas foram genericamente as mais promenciadas da série das acetonas investigadas, achou-se de interesse o estudo das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (XXVIII) (sendo X = grupos ou átomos atraentes, hidrogênio e repelente de elétrons).

A razão da escolha deste modelo foi que mantendo-se constante o efeito estérico do grupo ligado à carbonila (grupo arila), poder-se-ia verificar como a variação da conjugação do grupo fenacila (indo-se em para de grupos atraentes para repelentes de elétrons) perturbaria a interação hiperconjugativa (desde que ela realmente exista) entre os orbitais $\pi_{C=O}$ ($\pi_{C=O}^*$) e σ_{C-S} (σ_{C-S}^*) e portanto as propriedades espectroscópicas no I.V. e U.V. destas moléculas.

Assim, na primeira parte deste capítulo efetuou-se uma análise no I.V. da vibração de estiramento da carbonila destes compostos, em solventes de polaridade crescente, bem como das acetofenonas-p-substituídas (XXIX) correspondentes. A partir destes dados experimentais efetuou-se tanto uma análise conformacional das acetofenonas ω -etil-tiossubstituídas (XXVIII) como também um estudo da variação dos deslocamentos das frequências da carbonila dos rotâmeros cis e gauche das ω -etil-tioacetofenonas-p-substituídas em relação às acetofenonas-p-substituídas correspondentes.

Na segunda parte deste capítulo, efetuou-se um estudo no ultravioleta, em n-hexano, da variação da energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas em comparação com as acetofenonas-p-substituídas correspondentes, em função da variação do poder atraente e repelente de elétrons dos substituintes.

Finalmente, ainda neste capítulo são apresentadas as sínteses das ω -etiltioacetofenonas e dos seus precursores.

2.2. Análise da vibração de estiramento da carbonila no I.V. das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas-p-substituídas correspondentes, em solventes de polaridade crescente.

Todas as ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas estudadas apresentam, na região da frequência de estiramento da carbonila no I.V., em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio, duas bandas superpostas. O componente de alta frequência se mostra como um ombro de baixa intensidade em relação ao de baixa frequência. As Figuras 1a, 1b e 1c, correspondendo respectivamente às bandas superpostas da carbonila da ω -etiltioacetofenona, nos três solventes, ilustram bem este comportamento. Adicionalmente, nestes espectros são mostrados os dois componentes parcialmente resolvidos destas bandas, obtidos por decomposição gráfica das mesmas (vide Parte Experimental, pg. 105).

(a)

(b)

FIGURA 1 - Espectros no I.V. das bandas da carbonila superpostas e parcialmente resolvidas (1), bem como das bandas correspondentes ao modo vibracional de estiramento do anel aromático ν_{8a} (2) da ω -etiltioacetofenona em: (a) n-hexano, (b) tetracloreto de carbono e (c) clorofórmio.

A decomposição gráfica é parcial, devido ao fato de que o "background" do lado de baixa frequência da banda da carbonila não é paralelo ao eixo do número de onda. Isto decorre da sobreposição da cauda desta banda com a do modo vibracional de estiramento ν_{8a} do anel benzênico³⁰, em ca. de 1600 cm^{-1} . No caso das ω -etiltioacetofenonas-p-metoxi e p-amino substituídas, onde este efeito é mais pronunciado, torna-se totalmente impossível a resolução gráfica das ban-

das da carbonila. Adicionalmente, no caso da p-aminoacetofenona, como se pode constatar na Figura 2, a banda da carbonila sofre intensa sobreposição com a banda correspondente ao modo vibracional de deformação no plano do amino grupo^{31a}, em ca. de 1620 cm^{-1} . Nestes casos, portanto, a intensidade do máximo do componente de alta frequência do duplete não pode ser determinada e a sua frequência foi estimada diretamente no provável ponto de inflexão da banda superposta.

FIGURA 2 - Espectro no I.V. das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila (1), à deformação no plano do amino grupo (2) e ao estiramento do anel aromático (ν_{8a}) (3) da ω -etiltilio-p-aminoacetofenona em tetracloreto de carbono.

Na Tabela 1 são apresentadas as frequências de estiramento da carbonila, as correspondentes absorptividades molares aparentes, a relação das absorptividades molares dos componentes de alta e baixa frequência das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1) - (8) em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Nesta Tabela são também incluídos os dados correspondentes da etiltioacetona (9), para fins comparativos.

Pode-se constatar na Tabela 1, que enquanto em solventes de baixa polaridade, n-hexano e tetracloreto de carbono, os valores da razão das absorptividades molares do componente de alta frequência e de baixa frequência (ϵ_c/ϵ_g) são praticamente iguais, no solvente mais polar, clorofórmio, esta razão praticamente duplica. Este efeito de solvente é compatível com a existência de isomeria conformacional excluindo praticamente a ocorrência da Ressonância de Fermi^{32a}. Portanto, a banda de frequência maior corresponde ao conformero cis (XXX) e a de frequência menor à forma gauche (XXXI). Decorrente da dificuldade tanto na determinação precisa da intensidade integrada de cada um dos componentes do duplete, parcialmente resolvidos, como também de se conhecer a absorptividade molar de cada rotâmero puro, a relação das concentrações dos dois rotâmeros (C_c/C_g) foi estimada a partir da relação das absorptividades molares aparentes dos máximos das bandas correspondentes⁵ (ϵ_c/ϵ_g).

TABELA 1

Frequências e intensidades no I.V. das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila de ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1)-(8) e da etiltioacetona (9).

Comp. Subst.	n-C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃		
	ν^a	ϵ^b	ϵ_c/ϵ_g^c	ν	ϵ	ϵ_c/ϵ_g	ν	ϵ	ϵ_c/ϵ_g
(1) NO ₂	1703 (36) 1687,6 (438)		0,08	1702 (41) 1685,2 (528)		0,08	1698 (56) 1682,6 (402)		0,14
(2) CN	1703 (28) 1685,9 (380)		0,07	1702 (30) 1682,4 (453)		0,07	1700 (69) 1679,6 (353)		0,19
(3) Br	1700 (30) 1681,4 (460)		0,06	1700 (40) 1678,2 (540)		0,07	1696 (78) 1674,6 (392)		0,20
(4) Cl	1702 (31) 1682,1 (439)		0,07	1698 (25) 1677,9 (451)		0,06	1691 (58) 1673,4 (324)		0,16
(5) H	1700 (41) 1680,8 (469)		0,09	1698 (45) 1677 (581)		0,08	1692 (50) 1673,4 (293)		0,17
(6) Me	1697 (30) 1678,5 (524)		0,06	1695 (50) 1674,5 (545)		0,09	1688 (49) 1689,9 (382)		0,13
(7) OMe ^d	1690 1675,0 (545)		-	1691 1669,8 (512)		-	1686 1664 (364)		-
(8) NH ₂ ^d	- ^e 1669,6		-	1680 1663,9 (545)		-	1676 1657,8 (332)		-
(9) ^f —	1735 (22) 1714 (304)		0,07	1730 (32) 1709 (360)		0,09	1725 (74) 1701 (332)		0,23

^a frequência em cm⁻¹, de cada componente do duplete obtido por separação gráfica; ^b absorptividade molar aparente em l.mol⁻¹.cm⁻¹; ^c os índices c e g indicam os rotâmetros cis e gauche, respectivamente; ^d a frequência do rotâmetro cis foi estimada diretamente na inflexão da banda superposta; ^e o ombro correspondente ao rotâmetro cis confundiu-se com o ruído e não pode ser observado devido à grande expansão de ordenada empregada; ^f valores da ref. 1.

É interessante notar na Tabela 1, que indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, nas ω -etil-tioacetofenonas (1) - (8), praticamente não ocorre variação da população relativa cis/gauche, em cada solvente. Analogamente, a população relativa cis/gauche da etiltioacetona (9) é praticamente igual à das ω -etil-tioacetofenonas (1) - (8), em cada solvente.

A relação das concentrações cis/gauche (C_c/C_g) corresponde à constante de equilíbrio (K) dos dois rotâmeros e a variação de energia livre (ΔG) dos mesmos, numa dada temperatura absoluta (T) pode ser expressa pela equação (1).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (1) \quad \text{onde} \quad K = \frac{C_c}{C_g} \approx \frac{\epsilon_c}{\epsilon_g}$$

Pode-se, portanto, concluir que a diferença de energia livre e por conseguinte a estabilidade relativa dos rotâmeros cis e gauche, na série das ω -etil-tioacetofenonas

estudadas (1) - (8) e na etiltioacetona (9), é praticamente constante.

Com a finalidade de se estudar a variação das diferenças de frequência da carbonila das formas cis e gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas da Tabela 1, em relação às acetofenonas-p-substituídas correspondentes, foram determinadas as frequências da carbonila destas últimas (10) - (17), nos mesmos três solventes, cujos valores são apresentados na Tabela 2. Nesta Tabela também estão incluídos os valores das constantes σ_p^+ dos substituintes.

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos deslocamentos da frequência da carbonila dos rotâmeros cis ($\Delta\nu_c$) e gauche ($\Delta\nu_g$) das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1) - (8), com relação às acetofenonas-p-substituídas correspondentes (10) - (17), em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Nesta Tabela também estão incluídos, para fins comparativos, os valores dos deslocamentos da frequência da carbonila dos rotâmeros cis e gauche da etiltioacetona (9) em relação à metiletilcetona (18). Deve-se ressaltar que, nesta Tabela, os valores de ($\Delta\nu_c$) para as ω -etiltio-p-metoxi e -p-aminoacetofenonas não são apresentados, devido ao fato das frequências correspondentes aos rotâmeros cis destas acetofenonas terem sido estimadas na inflexão da banda.

TABELA 2

Dados das frequências^a de estiramento da carbonila das acetofenonas-p-substituídas (10) - (17) e da metiletilcetona (18) e das constantes σ_p^+ dos substituintes^b.

Comp. Subst.	σ_p^+	n-C ₆ H ₁₄	CCl ₄	CHCl ₃
(10) NO ₂	0,79	1703,1	1699,6	1693,5
(11) CN	0,66	1700,9	1696,8	1691,7
(12) Br	0,15	1695,7	1692,6	1684,6
(13) Cl	0,11	1696,1	1690,2	1683,4
(14) H	0,00	1694,6	1690,9	1682,8
(15) Me	-0,31	1691,5	1685,2	1676,8
(16) OMe	-0,78	1686,9	1682,6	1673,0
(17) NH ₂	-1,30	1681,7	1675,6	1664,0
(18) ^c -	-	1726	1720	1711

^aem cm⁻¹; ^bref. 34a; ^cref. 1.

TABELA 3

Dados dos deslocamentos de frequência^a de estiramento da carbonila dos rotâmeros cis ($\Delta\nu_c$) e gauche ($\Delta\nu_g$)^b das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1)-(8) e da etiltioacetona (9) em relação aos compostos de referência (10)-(18).

Comps.	Subst.	n-C ₆ H ₁₄		CCl ₄		CHCl ₃	
		$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_g$
(1)-(10)	NO ₂	0	-15,5	2	-14,4	4	-10,9
(2)-(11)	CN	2	-15,0	5	-14,4	8	-12,1
(3)-(12)	Br	4	-14,3	7	-14,4	11	-10,0
(4)-(13)	Cl	4	-14,0	8	-12,3	8	-10,0
(5)-(14)	H	5	-13,8	7	-13,9	9	- 9,4
(6)-(15)	Me	5	-13,0	10	-10,7	11	- 6,9
(7)-(16)	OMe	^c -	-11,9	-	-12,8	-	- 8,5
(8)-(17)	NH ₂	^c -	-12,1	-	-11,7	-	- 6,2
(9)-(18) ^d	-	9	-12	10	-11	14	-10

^aem cm⁻¹; ^b $\Delta\nu_c$ e $\Delta\nu_g$ referem-se à diferença: $\nu(\omega\text{-etiltioacetofenona-p-substituída ou etiltioacetona}) - \nu(\text{acetofenona-p-substituída correspondente ou metiletilcetona})$ para os rotâmeros cis e gauche respectivamente; ^cveja texto, pg.45; ^dref. 1.

A maioria das acetofenonas estudadas (Estrutura XXXII) e dos rotâmeros cis das ω -etiltioacetofenonas correspondentes (Estrutura XXX) apresentam, além da identidade (I), um plano de simetria (σ) e portanto pertencem à classe de simetria C_s ³³. Nos poucos casos, onde o substituinte em para não está no plano da molécula, os mesmos pertencem à classe de simetria C_1 ³³, onde o único elemento de simetria é a identidade.

(XXXII)

Os rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (Estrutura XXXI), onde o único elemento de simetria é a identidade, pertencem à classe de simetria C_1 .

Os modos vibracionais de estiramento da carbonila (ν_{CO}) e do anel aromático (ν_{8a} e ν_{8b})³⁰ (Figura 3) das acetofenonas (10) - (17) e dos rotâmeros cis e gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) ocorrem no mesmo plano e pertencem à mesma espécie de simetria A ou A' para as moléculas de simetria C_1 ou C_s respectivamente. Adicionalmente, os modos vibracionais de estiramento ($\nu_{C=O}$) da carbonila e ($\nu_{8a'}$, ν_{8b}) do anel aromático apresentam frequências próximas em ca. de 1690 cm^{-1} e ca. de 1600 a 1580 cm^{-1} respectivamente e portanto os mesmos devem estar acoplados mecanicamente.

FIGURA 3 - Modos normais das vibrações de estiramento do anel aromático ν_{8a} e ν_{8b} .

De acordo com o que foi exposto anteriormente, o objetivo deste estudo era de verificar como a variação do efeito eletrônico dos substituintes, em posição para do anel aromático, influencia os deslocamentos de frequência dos rotâmeros cis ($\Delta\nu_c$) e gauche ($\Delta\nu_g$) das ω -etiltioacetofenonas, em relação às acetofenonas correspondentes. Assim, com este propósito em vista, tornava-se necessário saber se o acoplamento mecânico entre os modos vibracionais de estiramento da carbonila ($\nu_{C=O}$) e do anel aromático (ν_{8a} , ν_{8b}) era constante na série das acetofenonas, e na dos rotâmeros cis e gauche das ω -etiltioacetofenonas estudadas.

O fato de já ter sido constatado, na literatura, a existência de uma boa correlação linear entre as frequências de estiramento da carbonila das acetofenonas-p-substituídas e as constantes σ_p^+ dos substituintes^{10,11,12} (vide pgs. 10 e 11) é indicativo de que o acoplamento mecânico, entre os modos vibracionais ($\nu_{C=O}$) e (ν_{8a} , ν_{8b}) do anel aromático é constante na série estudada. Realmente, a amplitude da variação de frequência da carbonila de ca. de 25 cm^{-1} , em

média, nos três solventes (Tabela 2), indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, reflete somente a variação da conjugação entre os grupos fenila-p-substituídos e a carbonila e portanto a variação da constante de força da carbonila ($k_{C=O}$).

Portanto, com o intuito de verificar se o acoplamento mecânico, entre os modos vibracionais ($\nu_{C=O}$) e ($\nu_{8a'}$, ν_{8b}) do anel, é constante nos rotâmeros cis e gauche das ω -etil tioacetofenonas, dever-se-ia efetuar as correlações de $\nu_{C=O}$ de cada rotâmero contra os parâmetros σ_p^+ dos substituintes. Deve-se salientar que este parâmetro é a quantidade lógica a ser correlacionada com a frequência da carbonila, tendo em vista a ocorrência da conjugação direta do centro de medida eletrofílico ($C=O$) e os grupos doadores de elétrons situados na posição para do anel aromático.

A precisão das frequências dos máximos das bandas correspondentes aos rotâmeros cis é bem menor do que a dos rotâmeros gauche (vide pgs. 40 e 41 e Parte Experimental pg. 108). Assim sendo, achou-se conveniente efetuar somente as correlações das frequências da carbonila da forma gauche, das ω -etil tioacetofenonas-p-substituídas, nos três solventes, em relação às constantes σ_p^+ dos substituintes (Tabela 2) e (Figura 4).

FIGURA 4 - Correlações entre as frequências de estiramento da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etilacetofenonas-p-substituídas e as constantes σ_p^+ dos substituintes em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio.

As equações das retas obtidas, pelo método dos mínimos quadrados (vide Parte Experimental, pg. 109) conjuntamente com os valores do coeficiente de correlação (r), desvio padrão da estimativa (s) e o critério de Exner (ψ), estão abaixo relacionados, para cada solvente.

n-hexano

$$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 8,2 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1680,8 \quad (2)$$

$$n = 8 \quad r = 0,997 \quad s = 0,5 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,08$$

tetracloreto de carbono

$$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 9,7 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1676,9 \quad (3)$$

$$n = 8 \quad r = 0,997 \quad s = 0,6 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,08$$

clorofórmio

$$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1}) = 11,4 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1673,0 \quad (4)$$

$$n = 8 \quad r = 0,997 \quad s = 0,6 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,08$$

O fato dos valores de ψ serem menores do que 0,1 indica que estas correlações são muito boas (vide Parte Experimental, pg.111). Portanto, pode-se concluir que o acoplamento mecânico entre os modos vibracionais ($\nu_{\text{C=O}}$) e (ν_{8a} , ν_{8b}) do anel aromático deve ser constante nas ω -etiltioacetofenonas estudadas.

Embora várias correlações entre as frequências da carbonila das acetofenonas-p-substituídas, em tetracloreto de carbono e as constantes σ_{p}^{+} dos substituintes já tenham sido efetuadas^{10,11,12} (vide pgs. 10 e 11), não consta da literatura nenhuma correlação destas variáveis quando o solvente é n-hexano ou clorofórmio. Portanto, achou-se de interesse para fins comparativos não somente repetir a correlação

destas variáveis em tetracloreto de carbono utilizando os nossos dados experimentais (Tabela 2), como também efetuar estas correlações pela primeira vez em n-hexano e clorofórmio (Figura 5).

FIGURA 5 - Correlações entre as frequências de estiramento da carbonila das acetofenonas-p-substituídas, em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio, e as constantes σ_p^+ dos substituintes.

As equações das retas obtidas, conjuntamente com os valores do coeficiente de correlação (r), do desvio padrão da estimativa (s) e o critério de Exner (ψ) estão abaixo relacionados para cada solvente.

n-hexano

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 10,0 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1694,7 & (5) \\ n &= 8 \quad r = 0,999 \quad s = 0,4 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,05 \end{aligned}$$

tetracloreto de carbono

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 11,1 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1690,1 & (6) \\ n &= 8 \quad r = 0,992 \quad s = 1,1 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,10 \end{aligned}$$

clorofórmio

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 13,9 \sigma_{\text{p}}^{+} + 1682,4 & (7) \\ n &= 8 \quad r = 0,997 \quad s = 0,9 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,09 \end{aligned}$$

Aqui também os valores de ψ são menores ou iguais a 0,1, indicando, portanto, correlações muito boas.

É digno de nota que as excelentes correlações de ν_{CO} contra σ_{p}^{+} obtidas para as acetofenonas-p-substituídas, nos três solventes, estão de acordo com a ótima correlação linear entre os deslocamentos químico (obtidos da RMN de ^{13}C) do carbono (C-1) do anel aromático, destes compostos, com os parâmetros de Swan-Lupton, obtida por Jost *et al.*¹⁶ (vide pg. 18). Os nossos dados corroboram a conclusão dos autores, de que o anel aromático e a carbonila devem ser coplanares, mesmo para substituintes fortemente atraente de elétrons, onde a barreira rotacional $\phi \text{ } \text{C}(\text{O})$ é menor.

As excelentes correlações de ν_{CO} com σ_{p}^{+} , obtidas nos rotâmeros gauche das ω -etilacetofenonas-p-sub-

tituídas nos três solventes, são indicativas de que ou o anel aromático e a carbonila são coplanares ou de que estes grupos apresentam um ângulo torsional ϕ constante na série estudada.

Na Tabela 3, pode-se verificar nos três solventes que enquanto os deslocamentos de frequência da carbonila dos rotâmeros cis ($\Delta\nu_c$) das ω -etiltioacetofenonas em relação às acetofenonas correspondentes são positivos, os deslocamentos de frequência dos rotâmeros gauche ($\Delta\nu_g$) são negativos. Enquanto os deslocamentos de frequência dos rotâmeros cis em relação às acetofenonas correspondentes ($\Delta\nu_c$) aumentam progressivamente indo-se de n-hexano, para tetracloreto de carbono e clorofórmio, um comportamento inverso ocorre, em valor absoluto, para os correspondentes rotâmeros gauche ($\Delta\nu_g$). Adicionalmente, pode-se constatar, nesta Tabela, que enquanto os deslocamentos de frequência dos rotâmeros cis das ω -etiltioacetofenonas, nos três solventes, aumentam progressivamente indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, um comportamento inverso ocorre com os correspondentes rotâmeros gauche ($\Delta\nu_g$). Assim sendo, em valor absoluto, ocorre uma diminuição de ($\Delta\nu_g$) indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons. As Figuras 6 e 7, onde são mostradas as correlações de ($\Delta\nu_c$) e ($\Delta\nu_g$) com as constantes σ_p^+ dos substituintes (Tabela 2), ilustram bem estes comportamentos. Realmente, enquanto o coeficiente angular da reta na Figura 6 é negativo, o da reta da Figura 7 é positivo.

FIGURA 6 - Correlação entre os deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero cis das ω -etiltioacetofenonas (1) - (6) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (15) ($\Delta\nu_c$) em CCl_4 e as constantes σ_p^+ dos substituintes ($r = 0,947$, $s = 0,7 \text{ cm}^{-1}$ e $\psi = 0,26$).

FIGURA 7 - Correlações entre os deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) e as correspondentes acetofenonas (10) - (17) ($\Delta\nu_g$), em n-hexano, e as constantes σ_p^+ dos substituintes ($r = 0,964$, $s = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ e $\psi = 0,30$).

Pode-se ainda constatar na Tabela 3, que analogamente ao que ocorre com os deslocamentos de frequência da carbonila das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17), que a etiltioacetona (9) em relação à cetona de referência (18) apresenta um aumento progressivo do deslocamento da frequência da carbonila do rotâmero cis indo-se de n-hexano para clorofórmio, enquanto um comportamento inverso ocorre para o rotâmero gauche. Adi

cionalmente, observa-se que, enquanto os deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14), nos três solventes, são menores do que os correspondentes deslocamentos de frequência do rotâmero cis da etiltioacetona (9) em relação à cetona de referência (18), um comportamento diferente constata-se para o rotâmero gauche. Assim, em média, os deslocamentos de frequência da carbonila do rotâmero gauche da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14) nos três solventes, são praticamente iguais aos deslocamentos de frequência do rotâmero gauche da etiltioacetona (9) em relação à cetona de referência (18).

Com o intuito de verificar se a variação dos deslocamentos de frequência correspondentes ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila ($v = 0 \rightarrow v = 2$) dos rotâmeros cis e gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17) (indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons) apresenta o mesmo comportamento constatado na transição fundamental ($v = 0 \rightarrow v = 1$), as bandas correspondentes ao 1º harmônico da carbonila destes compostos foram registradas em tetracloreto de carbono. No entanto, a ocorrência de absorções espúrias do lado de alta frequência da banda correspondente ao rotâmero gauche tornou impossível a determinação da frequência do máximo da banda correspondente ao rotâmero cis. Portanto, na Tabela 4, são apresentados tanto os valores das frequências do 1º harmônico da carbonila das acetofenonas (10) - (17) e dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas correspondentes (1) - (8), bem como os valores das diferenças entre estas

TABELA 4

Dados das frequências^a do 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila das acetofenonas (10)-(17) e dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (1)-(8) $Y-\phi-C(O)CH_2X$ e das diferenças entre estas frequências em tetracloreto de carbono.

Comps.	Y	X = H	X = SEt	^b Δv_g
(10) - (1)	NO ₂	3374	3346	28
(11) - (2)	CN	3371	3344	27
(12) - (3)	Br	3358	3333	25
(13) - (4)	Cl	3360	3335	25
(14) - (5)	H	3357	3330	27
(15) - (6)	Me	3349	3326	23
(16) - (7)	OMe	3342	3318	24
(17) - (8)	NH ₂	3332	3308	24

^a em cm⁻¹; ^b Δv_g refere-se à diferença: $\nu(\text{acetofenona-p-substituída}) - \nu(\text{da forma } \underline{\text{gauche}} \text{ da } \omega\text{-etiltioacetofenona-p-substituída correspondente})$.

frequências em tetracloreto de carbono.

Analogamente ao que ocorre na transição fundamental do estiramento da carbonila ($v = 0 \rightarrow v = 1$) foram obtidas muito boas correlações entre as frequências da carbonila do 1º harmônico ($v = 0 \rightarrow v = 2$) das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1) - (8) e das acetofenonas-p-substituídas correspondentes (10) - (17) e as constantes σ_p^+ dos substituintes. A Figura 8 ilustra bem este comportamento.

FIGURA 8 - Correlações entre as frequências correspondentes ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila das acetofenonas-p-substituídas (A) e das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (B), em tetracloreto de carbono, com as constantes σ_p^+ dos substituintes.

As equações das retas, obtidas pelo método dos mínimos quadrados, conjuntamente com os valores do coeficiente de correlação (r), do desvio padrão da estimativa (s) e o critério de Exner (ψ) estão abaixo relacionados.

acetofenonas-p-substituídas

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 20,0 \sigma_{\text{p}}^{+} + 3357,1 & (8) \\ n = 8 \quad r &= 0,996 \quad s = 1,4 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,08 \end{aligned}$$

ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CO}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} &= 18,1 \sigma_{\text{p}}^{+} + 3331,5 & (9) \\ n = 8 \quad r &= 0,997 \quad s = 1,1 \text{ cm}^{-1} \quad \psi = 0,08 \end{aligned}$$

Pode-se constatar, na Tabela 4, que analogamente ao que acontece no estado fundamental, há uma diminuição progressiva das diferenças de frequência do 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila das acetofenonas-p-substituídas (10) - (17) em relação ao rotâmero gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas correspondentes (1) - (8), indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons. Deve-se salientar que, diferentemente da transição fundamental da carbonila, o gráfico da correlação de $(\Delta\nu_{\text{g}})$ do 1º harmônico da carbonila com as constantes σ_{p}^{+} dos substituintes, não foi apresentado devido ao baixo valor do coeficiente de correlação obtido ($r = 0,766$, $s = 1,9 \text{ cm}^{-1}$ e $\psi = 0,7$). Isto decorre da menor precisão das medidas das frequências da carbonila nesta região do espectro ($\pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$) em comparação com

a das frequências fundamentais deste grupo ($\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$) (vide Parte Experimental, pgs. 106 e 109).

A seguir, são analisadas as variações dos deslocamentos de frequência da carbonila ($\Delta\nu_c$) e ($\Delta\nu_g$), nos três solventes, dos rotâmeros cis e gauche das ω -etil tioacetofenonas, em função dos parâmetros eletrofílicos σ_p^+ dos substituintes, bem como as variações de ($\Delta\nu_c$) e ($\Delta\nu_g$) de cada ω -etil tioacetofenona, em função da variação da polaridade do solvente.

Considerando-se as duas estruturas canônicas de Ressonância da carbonila (XXXIV) e (XXXV) é bem estabelecido^{31b} que quanto maior for o poder atraente de elétrons de Z, maior será a contribuição da estrutura menos polar (XXXIV) e portanto maior será a constante de força e a frequência da carbonila. Inversamente, quanto maior for o poder repelente de elétrons de Z, maior será a contribuição da estrutura mais polar (XXXV), menor será a constante de força e, portanto, a frequência da carbonila.

O efeito de campo é considerado nos rotâmeros cis de compostos carbonílicos α -halossustituídos como sendo decorrente da interação eletrostática repulsiva entre os dipolos C=O e C-Hal através do espaço^{32b}. Este efeito origi-

na, em ambos os osciladores, o aumento das respectivas constantes de força e, portanto, de suas frequências. Realmente, o aumento da frequência da carbonila do rotâmero cis das ω -etiltioacetofenonas (1) - (6) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (15), nos três solventes (Tabela 3), sugere que ele decorre do efeito de campo entre os dipolos C=O e C-S.

Portanto, como o efeito de campo nos rotâmeros cis das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas pode ser considerado como sendo decorrente da repulsão entre os dipolos C=O e C-S (Estrutura XXX, pg. 44), era de se esperar que, indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, ocorresse uma contribuição progressiva da estrutura mais polar (XXXV) para o hídrido (vide Esquema 1, pg. 67). Este efeito originará uma repulsão crescente entre estes dipolos e finalmente, frequências da carbonila progressivamente maiores.

Assim, o fato de ocorrer um aumento progressivo dos deslocamentos positivos da frequência da carbonila da forma cis das ω -etiltioacetofenonas (1) - (6) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (15) ($\Delta\nu_c$), indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, nos três solventes (Tabela 3) e (Figura 6, pg. 56), é uma comprovação tanto da existência do efeito de campo nos rotâmeros cis destes compostos, como também, de forma geral, em compostos carbonílicos α -heterossubstituídos.

O aumento progressivo de ($\Delta\nu_c$), nas ω -etiltioacetofenonas (1-6, Tabela 3), em função do aumento da polaridade do solvente, é outra evidência da existência do efeito

de campo nos rotâmeros cis de compostos carbonílicos. Realmente, o incremento progressivo da polaridade do solvente deve originar uma solvatação cada vez mais intensa da carbonila e, portanto, uma contribuição crescente da estrutura polar (XXXV) para o híbrido de Ressonância (vide Esquema 1, pg. 67). Este efeito originará uma repulsão eletrostática crescente entre os dipolos C=O e C-S e, portanto, deslocamentos positivos da frequência da carbonila ($\Delta\nu_c$), progressivamente maiores.

O fato dos abaixamentos de frequência da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17) ($\Delta\nu_g$), aumentar progressivamente em valor absoluto, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, nos três solventes (Tabela 3) e (Figura 7, pg. 57), é interpretado a seguir.

Quando nas moléculas das acetofenonas substitue-se um átomo de hidrogênio do metila por um grupo etiltio, atraente de elétrons ($\sigma_I = + 0,19$)^{34b}, deve-se esperar uma maior contribuição da estrutura menos polar (XXXIV) para o híbrido de Ressonância da carbonila.

Adicionalmente, a substituição de um átomo de hidrogênio pelo grupo etiltio volumoso ($E_S = 0,79$)³⁵ poderia originar, nos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (Estrutura XXXVI) uma maior repulsão estérica entre o hidrogênio em orto do anel aromático e o grupo etiltio. Para aliviar esta tensão estérica, analogamente ao que foi proposto por Arbuzov¹³ no brometo de fenacila (vide pg. 14), a carbonila poderia girar segundo um certo ângulo ϕ em relação ao

plano do anel. No entanto, este efeito causaria uma diminuição da conjugação entre o anel aromático e a carbonila (vide pg. 5) originando uma maior contribuição da estrutura menos polar (XXXIV) para o híbrido de Ressonância da carbonila.

É digno de nota que ambos os efeitos acima mencionados, isto é, tanto o efeito atraente de elétrons do grupo etiltio como o efeito estérico do mesmo, deveriam aumentar o caráter de dupla ligação da carbonila, a sua constante de força (k_{CO}) e portanto a frequência de estiramento deste grupo nos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17). No entanto, o que se constata experimentalmente, em média nos três solventes, é um decréscimo da frequência da carbonila da forma gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17) de ca. de 10 cm^{-1} (Tabela 3). Deve-se salientar que este efeito, analogamente ao abaixamento de frequência da carbonila da etiltioacetona (9) em relação à cetona de referência (18), constatado anteriormente¹ (vide pg. 31 e Tabela 3), não pode também ser atri-

buído à variação do acoplamento mecânico entre os osciladores $C=O$ e $C-X$ ($X = H, SEt$). Realmente, uma análise preliminar de Coordenadas Normais³⁶, efetuada com a metiltioacetona, empregando-se o campo de força de Urey-Bradley Simples, indicou, na matriz de distribuição de energia potencial, que a contribuição da vibração de estiramento ν_{CH_2-S} sobre a frequência da carbonila é praticamente nula.

Portanto, o abaixamento das frequências da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas, em relação às acetofenonas correspondentes, não pode ser justificado, quer seja vibracionalmente, quer seja pelo efeito indutivo do grupo etiltio, quer pela não coplanaridade entre o anel benzênico e a carbonila, decorrente da repulsão estérica entre o grupo etiltio e o hidrogênio em orto do fenila. Considerando portanto que os grupos $C=O$ e ϕ são coplanares, exclue-se a possibilidade da existência de um ângulo torsional ϕ entre tais grupos, como sugerido anteriormente (vide pg. 55).

Cabe salientar que foi sugerido recentemente (vide pg. 30) que quanto maior for a polarizabilidade da ligação σ_{C-X} dos rotâmeros gauche das acetonas α -heterossubstituídas, tanto maior será a contribuição da estrutura hiperconjugativa (XXXVIII) em relação à (XXXVII). Este efeito originaria uma diminuição progressiva da constante de força da carbonila ($k_{C=O}$) e, portanto, frequências da carbonila progressivamente menores.

(XXXVII)

(XXXVIII)

Portanto, é razoável admitir nos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas que além das estruturas de Ressonância (XXXIX), (XL) e (XLI), existentes nas acetofenonas-p-substituídas correspondentes (Esquema 1), deva também contribuir, para o híbrido, a estrutura hiperconjugativa (XLII).

ESQUEMA 1

(XXXIX)

(XL)

(XLI)

(XLII)

A partir destas estruturas de Ressonância pode-se facilmente concluir que nas acetofenonas tiossubstituídas contendo em para grupos repelentes de elétrons (preponderantemente +I ou +M), deverá ocorrer uma maior contribuição das estruturas dipolares (XL) e/ou (XLI) em detrimento das estruturas não polar (XXXIX) e hiperconjugativa (XLII) para o híbrido. Inversamente, nas acetofenonas tiossubstituídas contendo em para grupos atraentes de elétrons, (preponderantemente -I ou -M), deverá ocorrer uma maior contribuição das estruturas não polar (XXXIX) e a hiperconjugativa (XLII), em detrimento das estruturas polares (XL) e (XLI). Assim, nos extremos da série estudada, isto é, na p-aminoacetofenona ω -etiltiossubstituída (8), deverá ocorrer a menor contribuição da estrutura hiperconjugativa (XLII) e na p-nitroacetofenona ω -etiltiossubstituída (1) deverá ocorrer a maior contribuição desta estrutura para o híbrido. Portanto, de acordo com o que foi exposto anteriormente (vide pg. 66), era de se esperar uma menor diminuição da constante de força e portanto da frequência da carbonila do rotâmero gauche da p-aminoacetofenona- ω -etiltiossubstituída (8) em relação à p-aminoacetofenona (17). Assim também, esperar-se-ia uma maior diminuição da constante de força e portanto da frequência da carbonila do rotâmero gauche da p-nitroacetofenona ω -etiltiossubstituída (1) em relação à p-nitroacetofenona (10).

Realmente esta análise está de pleno acordo com os dados experimentais (Tabela 3) e (Figura 7), onde se constata que o abaixamento de frequência da carbonila do rotâmero gauche, das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8) em relação às acetofenonas correspondentes ($\Delta\nu_g$), aumenta progressi-

vamente, em valor absoluto, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons.

É digno de nota que tanto a diminuição progressiva em valor absoluto de $(\Delta\nu_g)$, com o aumento da polaridade do solvente para todas as ω -etiltioacetofenonas estudadas (Tabela 3), como também a maior amplitude da variação do abaixamento de frequência da carbonila $\Delta(\Delta\nu_g)$ ou seja $(\Delta\nu_g)_{\text{NO}_2} - (\Delta\nu_g)_{\text{NH}_2}$, em clorofórmio (ca. de $5,0 \text{ cm}^{-1}$) do que n-hexano e tetracloreto de carbono (ca. de $3,5 \text{ cm}^{-1}$) destas acetofenonas, comprovam a existência e a variação da contribuição da estrutura hiperconjugativa (XLII).

Realmente, quanto mais polar for o solvente, maior será a solvatação da carbonila das acetofenonas estudadas (1) - (8); (10) - (17). Este efeito causará, nos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (1) - (8), uma contribuição crescente das estruturas polares de Ressonância (XL) e/ou (XLI), em detrimento da estrutura hiperconjugativa (XLII) e, portanto, uma diminuição progressiva da diferença da frequência da carbonila destes compostos em relação às acetofenonas correspondentes (10) - (17) $(\Delta\nu_g)$, indo-se de n-hexano para clorofórmio. Enquanto na ω -etiltioacetofenona-p-nitrossubstituída (1) (a menos polar da série) a solvatação da carbonila por clorofórmio deve ser discretamente maior do que nos outros solventes, originando um $(\Delta\nu_g)$ ligeiramente menor, na ω -etiltioacetofenona-p-aminossobstituída (8) (a mais polar da série) a solvatação por clorofórmio deve ser bem mais intensa do que nos outros solventes, originando portanto um $(\Delta\nu_g)$ bem menor. Assim, a amplitude da variação de $\Delta(\Delta\nu_g)$ em

clorofórmio deve ser, de acordo com o que se constata experimentalmente a maior em relação aos outros solventes.

Para finalizar, é interessante efetuar a comparação dos deslocamentos de frequência da carbonila dos rotâmeros cis e gauche da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14) com os correspondentes deslocamentos de frequência dos rotâmeros cis e gauche da etiltioacetona (9) em relação à metiletilacetona (18), nos três solventes (Tabela 3) (vide pgs. 57 e 58).

Em decorrência da conjugação entre os orbitais π dos grupo fenila e carbonila, na ω -etiltioacetofenona, deve-se esperar uma maior densidade eletrônica no oxigênio carbonílico neste composto do que na etiltioacetona, onde este efeito é inexistente. Portanto, deve ocorrer uma maior repulsão eletrostática entre os dipolos C=O e C-S (Efeito de Campo) no rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona do que no mesmo rotâmero da etiltioacetona. Assim, dever-se-ia esperar um aumento da frequência da carbonila do rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona, em relação à acetofenona, maior do que a da etiltioacetona em relação à metiletilcetona. No entanto, os dados experimentais apresentados na Tabela 3 contrariam esta expectativa. Na realidade, constata-se um menor deslocamento da frequência da carbonila do rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14) do que o da etiltioacetona (9) em relação à cetona de referência (18), nos três solventes.

A explicação mais provável para justificar este comportamento aparentemente anômalo é que para aliviar a

intensa repulsão eletrostática entre os dipolos C=O e C-S, no rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona, ocorra um aumento do ângulo diédrico ϕ entre eles (Estrutura XLIII), o qual é próximo de zero na etiltioacetona¹ (Estrutura XLIV). Assim, como resultado do menor efeito de campo no rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona do que no mesmo rotâmero da etiltioacetona, deve-se ter, de acordo com o que foi constatado experimentalmente (Tabela 3), um deslocamento de frequência da carbonila ($\Delta\nu_c$) da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14) menor do que a da etiltioacetona (9) em relação à metiletilcetona (18).

Deve-se salientar que um comportamento análogo pode ser constatado na comparação do deslocamento de frequência da carbonila da forma cis da N,N-dietilacetamida etiltiossubstituída em relação à N,N-dietilacetamida (ca. de 4 cm^{-1} em CCl_4 e ca. de 10 cm^{-1} em CHCl_3)* com o deslocamento de frequência da carbonila da etiltioacetona em relação à cetona de referência (10 cm^{-1} em CCl_4 e 14 cm^{-1} em CHCl_3 , Tabela 3).

* dados da ref. 29.

Realmente, em decorrência da conjugação amídica, era também de se esperar no rotâmero cis, da N,N-dietilacetamida etiltiossubstituída, uma maior densidade eletrônica no oxigênio carbonílico deste composto do que no mesmo rotâmero da etiltioacetona onde este efeito é inexistente. Portanto, era de se prever uma maior repulsão eletrostática entre os dipolos C=O e C-S na amida tiossubstituída do que na acetona tiossubstituída correspondente. No entanto, contrariamente ao esperado e analogamente à ω -etiltioacetofenona, constata-se um menor deslocamento de frequência da amida tiossubstituída em relação à não substituída, em comparação com a acetona tiossubstituída em relação à cetona não substituída.

Portanto, pode-se concluir, em analogia à ω -etiltioacetofenona, que deve ocorrer também um aumento do ângulo diédrico ϕ entre os dipolos C=O e C-S na amida tiossubstituída (Estrutura XLV), para aliviar a intensa repulsão eletrostática entre eles.

Deve-se salientar que, também em decorrência da conjugação entre os orbitais π dos grupos fenila e carbonila, deve-se esperar no rotâmero gauche, da ω -etiltioacetofe

nona, uma razoável contribuição da estrutura dipolar (XLI) (Esquema 1, pg. 67), competindo com a estrutura hiperconjugativa (XLII), para o híbrido de Ressonância. Como este efeito competitivo é inexistente no rotâmero gauche da etiltioacetona, então a estrutura hiperconjugativa (XXXVIII) onde $X = \text{SEt}$ (vide pg. 67) deve contribuir mais neste composto do que a estrutura hiperconjugativa análoga (XLII) na ω -etiltioacetofenona. Assim, dever-se-ia esperar um maior abaixamento da frequência da carbonila no rotâmero gauche da etiltioacetona, em relação à metiletilcetona, do que entre o mesmo rotâmero da ω -etiltioacetofenona em relação à acetofenona. No entanto, os dados experimentais contrariam esta expectativa. O que se constata na Tabela 3, é um abaixamento de frequência da carbonila ($\Delta\nu_g$) que em média nos três solventes, é praticamente igual para os rotâmeros gauche das duas cetonas tiossubstituídas (5) e (9), em relação às cetonas correspondentes não substituídas (14) e (18) e que é ca. de 12 cm^{-1} .

A partir da análise de modelos moleculares pode-se facilmente verificar que para aliviar a tensão estérica entre o hidrogênio em orto do anel aromático e o enxofre do grupo etiltio do rotâmero gauche da ω -etiltioacetofenona, deve ocorrer uma diminuição do ângulo diédrico ϕ entre as ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{S}$ (Estrutura XLVII), em relação ao ângulo correspondente da etiltioacetona (Estrutura XLVI). Neste conformero, (Estrutura XLVII) os hidrogênios em orto do fenila devem permanecer praticamente no pseudo plano de simetria do rotâmero gauche. Este plano contém o anel aromático, a carbonila e um dos hidrogênios em α , que fica praticamente eclipsado com a carbonila (Estrutura XLVIII).

(XLVI)

(XLVII)

(XLVIII)

A consequência lógica da diminuição do ângulo diédrico ϕ entre as ligações $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} na ω -etilthioacetofenona (Estrutura XLVII), em relação ao ângulo ϕ na etilthioacetona (Estrutura XLVI) é que deverá ocorrer um maior entrosamento entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} e, portanto, uma maior interação hiperconjugativa na ω -etilthioacetofenona do que na etilthioacetona.

Portanto, a menor interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} , esperada na ω -etilthioacetofenona em relação a etilthioacetona decorrente da conjugação entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e π_{ϕ} , é contrabalançada pelo maior entrosamento dos orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} . Tal entrosamento resulta de um menor ângulo diédrico ϕ entre as ligações $C=O$ e $C-S$, no ro-

tâmero gauche da ω -etiltioacetofenona. Assim, a partir desta análise, é razoável admitir que o efeito resultante da interação hiperconjugativa ($\pi_{C=O}$, σ_{C-S}) na ω -etiltioacetofenona seja praticamente equivalente ao da etiltioacetona. Isto justifica o que foi experimentalmente constatado (Tabela 3), ou seja, que os valores de ($\Delta\nu_g$) para os compostos (5) e (9) com relação às cetonas de referência (14) e (18) são praticamente iguais.

É digno de nota que este comportamento é semelhante ao que foi constatado anteriormente²⁹, nos deslocamentos de frequência da carbonila dos rotâmeros gauche das N,N-dietilacetamidas α -heterossubstituídas em relação à amida de referência, quando comparados com os deslocamentos de frequência das acetonas α -heterossubstituídas em relação à cetona de referência (vide pg. 32).

2.3. Estudo no U.V. da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas p-substituídas correspondentes em n-hexano.

O cromóforo benzoila apresenta no U.V. próximo três bandas^{37, 38a}: uma fraca, ao redor de 320 nm ($\epsilon \approx 5-100$) atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ (também denominada banda R), uma moderadamente intensa entre 270-290 nm ($\epsilon \approx 1000-2000$), correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) do anel aromático (também denominada banda B) e, finalmente, uma muito intensa em ≈ 240 nm ($\epsilon > 10.000$), correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$) do anel aromático (também denominada ban

da K). No entanto, nas ω -etiltioacetofenonas e nas correspondentes acetofenonas, era de interesse estudar somente o intervalo de comprimento de onda de 300-400 nm, onde se situa a transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila. Deve-se salientar que todos os espectros foram determinados somente no solvente não polar n-hexano, devido ao fato de que em solventes mais polares (por exemplo etanol) a transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila, que já é parcialmente encoberta pela banda B do anel aromático (vide Figuras 9-12, pgs. 79-82 e Figuras 13-16, pgs. 84-87) seria praticamente encoberta por esta banda. Este efeito seria decorrente do deslocamento hipsocrômico da banda $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila em solventes mais polares^{38b}.

Na Tabela 5, são apresentados os comprimentos de onda e as absorptividades molares aparentes dos máximos do contorno vibracional das bandas correspondentes à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das acetofenonas (16) - (10) e das ω -etiltioacetofenonas correspondentes (7) - (1), em n-hexano. Esta tabela inclui, também, os dados correspondentes à metiletilacetona (18) e da etiltioacetona (9), para fins comparativos. Deve-se salientar que não constam desta Tabela os dados correspondentes à transição $n \rightarrow \pi^*$, tanto da p-aminoacetofenona (8) como da ω -etiltio-p-aminoacetofenona (17). Isto se deve ao fato da banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila destes compostos ser totalmente encoberta pela banda B do anel aromático, deslocada batocromicamente e intensificada devido à presença do amino grupo^{38a}.

Na Tabela 5, pode-se constatar que nas acetofenonas (16) - (10), o contorno vibracional da transição $n \rightarrow \pi^*$

Dados de absorção no ultravioleta da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das acetofenonas $Y-\phi-C(O)CH_2X$ (1)-(7); (10)-(16) e cetonas $MeC(O)CH_2X$ (9) e (18) em n-hexano.

Comps.	Y	X = H		X = SEt	
		λ^a	ϵ^b	λ	ϵ
(16)-(7)	OMe	310 ^c	(97)	320	(860)
		319	(94)	332 ^c	(890)
		334	(61)	345	(690)
		347	(22)	360	(290)
(15)-(6)	Me	314 ^c	(56)	424	(481)
		318	(55)	335 ^c	(565)
		338	(40)	349	(458)
		355	(16)	366	(182)
(14)-(5)	H	317 ^c	(43)	317	(277)
		329	(42)	328	(395)
		345	(28)	339 ^c	(471)
		357	(10)	355	(382)
(13)-(4)	Cl	316 ^c	(58)	327	(485)
		326	(56)	339 ^c	(571)
		339	(40)	353	(459)
		355	(14)	370	(179)
(12)-(3)	Br	316 ^c	(65)	328	(530)
		325	(63)	340 ^c	(609)
		343	(39)	354	(475)
		360	(12)	372	(183)
(11)-(2)	CN	325 ^c	(68)	338	(739)
		333	(65)	352 ^c	(862)
		351	(43)	356	(677)
		370	(13)	384	(267)
(10)-(1)	NO ₂	325 ^d	(288)	343	(738)
				357 ^c	(766)
				370	(594)
				392	(240)
(18)-(9) ^e	-	279	(16)	301	(224)

^a comprimento de onda em nm; ^b absorptividade molar aparente; ^c pico mais intenso do contorno vibracional; ^d inflexão; ^e valores da ref. 1.

das bandas da carbonila apresenta picos com valores decrescentes de intensidade, indicando portanto, a ausência de um máximo bem definido. Na realidade, a banda $n \rightarrow \pi^*$ nestes compostos apareceu como sendo um ombro da banda B do anel aromático em 280 ± 10 nm ($\epsilon \approx 1500$). Em alguns casos, onde ocorre conjugação entre o anel aromático e grupos insaturados, a banda $n \rightarrow \pi^*$ é um ombro da banda K sobreposta à banda B^{37,38c}. As Figuras 9, 10 e 11 ilustram claramente este comportamento. Deve-se salientar que na p-nitroacetofenona (10) (Figura 12), a inflexão em 327 nm ($\epsilon = 288$) corresponde à sobreposição das bandas correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila e do nitrogrupo (no nitrobenzeno o $\lambda_{\max}$ desta transição é em 330 nm com $\epsilon = 125$)^{38d}, com a cauda da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico.

FIGURA 9 - Espectro no ultravioleta da acetofenona (14), em n-hexano.

FIGURA 10 - Espectro no ultravioleta da p-metoxiacetofenona (16), em n-hexano.

FIGURA 11 - Espectro no ultravioleta da p-cianoacetofenona (11), em n-hexano.

FIGURA 12 - Espectro no ultravioleta da p-nitroacetofenona (10), em n-hexano.

Pode-se constatar também, nesta Tabela, que a introdução do grupo etiltio na posição ω das acetofenonas-p-substituídas (7) - (1), origina um deslocamento batocrômico do máximo da banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila de, aproximadamente, 20 nm e uma intensificação da mesma de ca. de 10 vezes. Como se pode observar nas Figuras 13, 14, 15 e 16, agora a banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (7) - (1) apresenta um máximo bem definido, não sendo apenas um ombro da banda B ou da B superposta à K do anel aromático, como acontece nas acetofenonas-p-substituídas (16) - (10). É importante salientar que a transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila, que anteriormente se apresentava como uma inflexão na p-nitroacetofenona, em 327 nm (Figura 12), sofre um grande deslocamento batocrômico de 30 nm, tornando-se uma banda bem definida, com máximo em 357 nm ($\epsilon = 766$).

FIGURA 13 - Espectro no ultravioleta da ω -etilthioacetofenona (5), em n-hexano.

FIGURA 14 - Espectro no ultravioleta da ω -etiltio-p-metoxiacetofenona (7), em n-hexano.

FIGURA 15 - Espectro no ultravioleta da ω -etiltio-p-cianoacetofenona (2), em n-hexano.

FIGURA 16 - Espectro no ultravioleta da ω -etilthio-p-nitroacetofenona (1), em n-hexano.

Ainda pode-se observar, na Tabela 5, que o grupo fortemente repelente de elétrons (OMe) e grupos insaturados fortemente atraentes de elétrons (CN) e (NO₂), apresentam, tanto nas acetofenonas não substituídas (Figuras 10, 11 e 12) como nas ω -etiliossubstituídas (Figuras 14, 15 e 16), sendo nestas de forma mais evidente, uma intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$ em relação às substituídas na posição para do anel por (H) e grupos fracamente atraentes (Cl e Br) e repelente (Me) de elétrons.

A intensificação da banda $n \rightarrow \pi^*$, no caso de grupos insaturados atraentes de elétrons, deve-se ao fato de esses grupos originarem uma significativa batocromia com hipercromia das bandas B e K do anel aromático^{38c}, resultando numa razoável sobreposição de suas caudas com a banda $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila. No caso de grupos fortemente repelentes de elétrons (NH₂ e OMe), ocorre a mesma batocromia com hipercromia da banda B^{38a}, originando nestes casos também uma intensa sobreposição de sua cauda com a banda $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila. Como já foi dito anteriormente, este efeito é tão pronunciado nas p-aminoacetofenonas (8) e (17), que impede a identificação da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila nestes compostos. Obviamente, os efeitos acima mencionados são menos evidentes nos grupos fracamente atraentes e repelentes de elétrons, tornando menor a extensão da sobreposição da banda $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila com a banda correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático.

Pode-se finalmente constatar, na Tabela 5, que a inflexão correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ das acetofeno-

nas-p-substituídas, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons (16) - (10), apresenta um discreto batocromismo progressivo, de 310 a 325 nm. Já nas ω -etiltioacetofenonas correspondentes (7) - (1), este efeito batocrômico é bem mais pronunciado, indo-se de 332 a 357 nm. Deve-se salientar que enquanto o deslocamento batocrômico de 15 nm nas acetofenonas-p-substituídas, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, é somente uma estimativa, devido ao máximo destas bandas não ser definido (vide Figuras 9-12, pgs. 79-82), o deslocamento batocrômico de 25 nm das ω -etiltioacetofenonas correspondentes pode ser bem determinado devido ao máximo destas bandas ser bem definido (vide Figuras 13-16, pgs. 84-87).

O deslocamento para o visível, indo-se de acetofenonas não substituídas (16) - (10) para acetofenonas ω -etiltio substituídas correspondentes (7) - (1), também foi constatado, anteriormente, nas cetonas alifáticas e cicloalifáticas, quando comparadas com as cetonas correspondentes α -etiltio substituídas^{1,20,21,24,27,28} (vide pgs. 30,21,23,25 e 26). O efeito batocrômico nestes compostos, foi atribuído^{1,28} (vide pgs. 30 e 26) à estabilização do orbital $\pi_{C=O}^*$, decorrente da interação hiperconjugativa com o orbital σ_{C-S}^* , promovendo um abaixamento do nível energético do primeiro e, portanto, deslocando a transição $n \rightarrow \pi^*$ para o visível (Figura 17).

FIGURA 17 - Diagrama qualitativo de níveis de energia, mostrando a interação hiperconjugativa no estado excitado entre os orbitais $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* e as energias da transição $n \rightarrow \pi^*$ antes (a) e depois (b) da interação.

Indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, nas acetofenonas-p-substituídas (16) - (10), ocorre um aumento progressivo do potencial de ionização do par de elétrons solitário $n_{O(CO)}$ do oxigênio carbonílico³⁹ e, portanto, uma estabilização progressiva do mesmo. Assim, em analogia às acetofenonas e levando-se em conta somente o nível energético do par de elétrons solitário $n_{O(CO)}$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons (7) - (1), dever-se-ia es

perar um deslocamento hipsocrômico progressivo da transição $n \rightarrow \pi^*$. No entanto, os resultados experimentais mostram um comportamento inverso, isto é, um deslocamento batocrômico progressivo desta transição. Este comportamento indica a ocorrência de uma estabilização progressiva do orbital $\pi_{C=O}^*$ maior do que a do orbital não ligante $n_{O(CO)}$, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons.

Tais fatos, aparentemente anômalos, são explicados a seguir.

Enquanto nas acetofenonas-p-substituídas, contendo grupos atraentes de elétrons, ocorre uma maior contribuição para o híbrido de Ressonância da estrutura menos polar (XXXIX) (vide Esquema 1, pg. 67), aumentando o caráter de dupla ligação da carbonila e portanto a energia da mesma, nas acetofenonas contendo em para grupos repelentes de elétrons, ocorre uma maior contribuição para o híbrido de Ressonância das estruturas mais polares (XL) e/ou (XLI) diminuindo o caráter de dupla ligação e, portanto, a energia da mesma.

Deve-se salientar que a energia de ligação C-S (ou o potencial de ionização de σ_{C-S})⁴⁰ das ω -etiltioacetofenonas não deve variar, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, já que esta ligação está afastada do anel aromático por duas ligações σ ($Ar-C(O)-CH_2-SR$).

Sabe-se, pelas Regras da Teoria Simples de Perturbação de Orbitais Moleculares⁴¹, que quanto mais próximo estiverem os níveis de energia dos orbitais moleculares não perturbados (ΔE), maior será a interação dos mesmos, resultando em uma desestabilização progressiva (δE) do orbital de

energia mais baixa, onde $\delta E \propto \frac{1}{\Delta E}$.

Assim, considerando-se como orbitais não perturbados, os orbitais $\pi_{C=O}$ das acetofenonas-p-substituídas (de -8,9 eV para o grupo metoxila (16) a -9,6 eV para o grupo nitro (10))³⁹ e o nível de energia do orbital σ_{C-S} do etanotiol (-13,7 eV)⁴², pode-se facilmente concluir que a desestabilização do orbital $\pi_{C=O}$ na p-nitroacetofenona, onde os níveis não perturbados são os mais próximos, é bem maior do que a desestabilização deste orbital na p-metoxiacetofenona, onde os níveis não perturbados, na série estudada, são os que estão mais afastados. A Figura 18 ilustra bem este comportamento e evidencia a maior desestabilização (δE) para atraentes de elétrons e a menor para repelentes de elétrons. Assim, no estado fundamental, ocorre uma maior interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas contendo em para grupos atraentes de elétrons do que nas ω -etiltioacetofenonas contendo em para grupos repelentes de elétrons.

ERRATA

Pg. 92, da 2^a à 6^a linha, onde se lê: Assim, considerando-se como orbitais não perturbados, os orbitais $\pi_{C=O}$ das acetofenonas-p-substituídas (de -8,9 eV para o grupo metoxila (16) a -9,6 eV para o grupo nitro (10)³⁵ e o nível de energia do orbital σ_{C-S} do etanotiol (-13,7 eV)⁴²...; leia-se: Assim, considerando-se como orbitais não perturbados, os orbitais $\pi_{C=O}$ das acetofenonas-p-substituídas [lembrando que o potencial de ionização do orbital $\pi_{C=O}$ de cetonas alifáticas é aproximadamente de (-12,5 eV)⁵⁵] e o nível de energia do orbital σ_{C-S} do etanotiol (-13,7 eV)⁴²...

FIGURA 18 - Diagrama qualitativo de níveis de energia mostrando a interação hiperconjugativa no estado fundamental dos orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} da forma gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas. δE representa a extensão da desestabilização do orbital $\pi_{C=O}$, após a interação hiperconjugativa.

Como é bem estabelecido⁴³, quanto maior for o caráter ligante de um orbital, maior será o caráter antiligante do seu correspondente. Assim, quanto maior for o caráter ligante do orbital $\pi_{C=O}$, maior será o caráter antiligante do orbital $\pi_{C=O}^*$ e, portanto, maior será a proximidade dos níveis de energia entre os orbitais antiligantes $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* . Pode-se constatar, na Figura 19, que este efeito causará uma interação cada vez maior entre estes orbitais, originando, portanto, uma estabilização progressiva de $\pi_{C=O}^*$ ($> \delta E^*$), indo-se de grupos repelentes para atraentes de elé-

trons em para, nas ω -etiltioacetofenonas.

A partir desta análise, torna-se evidente que a estabilização progressiva do orbital $\pi_{C=O}^*$, decorrente da interação hiperconjugativa ($\pi_{C=O}^*$, σ_{C-S}^*), indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, nos conformeros gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas, deve ser bem maior do que a estabilização progressiva do orbital $n_{O(CO)}$ da carbonila, provocando, de acordo com o que se constata experimentalmente, uma batocromia progressiva da transição $n \rightarrow \pi^*$ nestes compostos.

FIGURA 19 - Diagrama qualitativo de níveis de energia mostrando a interação hiperconjugativa no estado excitado entre os orbitais $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* , os níveis de energia do par de elétrons isolado da carbonila $n_{O(CO)}$ e as energias da transição $n \rightarrow \pi^*$ (ΔE) da forma gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas. δE^* representa a estabilização do orbital $\pi_{C=O}^*$ após a interação hiperconjugativa.

Pode-se ainda constatar, na Figura 18, que a desestabilização progressiva do nível de energia do orbital $\pi_{C=O}$ nas ω -etiltioacetofenonas, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons (decorrente da interação hiperconjugativa dos orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S}), ocasiona uma diminuição progressiva da energia de ligação da carbonila e portanto uma diminuição progressiva da constante de força (k_{CO}) e da frequência de estiramento deste grupo. Deve-se salientar que esta análise de orbitais moleculares está de pleno acordo com a visão clássica de Ressonância. Assim, indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, nos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas, haverá uma contribuição crescente da estrutura hiperconjugativa (XLII) (vide Esquema 1, pg. 67) e, por conseguinte, uma diminuição progressiva da constante de força (k_{CO}) e da frequência da carbonila (vide pg. 66).

Pode-se finalmente verificar, na Tabela 5, que o deslocamento batocrômico de 22 nm da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila, indo-se da acetofenona (14) para a ω -etiltioacetofenona (5), é igual ao observado, indo-se da metiletilcetona (18) para a etiltioacetona (9).

Este resultado, no estado excitado, concorda com o observado no estado fundamental no I.V. onde se constatou praticamente o mesmo deslocamento de frequência da carbonila dos rotâmeros gauche da ω -etiltioacetofenona (5) e da etiltioacetona (9) em relação às cetonas correspondentes não substituídas (14) e (18) (vide Tabela 3, pg. 47).

Decorrente do fato que o nível de energia do

par de elétrons solitário $n_{O(CO)}$ da carbonila não deve variar significativamente, indo-se da etiltioacetona (9) para a ω -etiltioacetofenona (5), conclui-se que o idêntico deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ destas duas cetonas 2-tiassubstituídas indica o mesmo grau de estabilização do orbital $\pi_{C=O}^*$ (vide Figura 17, pg. 90). Assim sendo, este resultado corrobora a análise anterior, segundo a qual a diminuição da interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} e entre os orbitais $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* , esperada no confômero gauche da ω -etiltioacetofenona em relação à etiltioacetona (vide pgs. 73 e 74), é contrabalançada por um menor ângulo diédrico ϕ entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} e, por consequente, dos orbitais antiligantes $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* . Isto ocorre (vide pg. 73), para aliviar a tensão estérica entre o hidrogênio em orto do anel aromático e o enxofre do grupo etiltio, originando, portanto, um maior entrosamento entre estes últimos orbitais.

Finalmente, deve-se salientar que o fato da intensidade da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila da acetofenona (14) e da ω -etiltioacetofenona (5) ser aproximadamente o dobro das cetonas alifáticas correspondentes (18) e (9) (Tabela 5) é consequência da sobreposição da banda correspondente à transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila com a banda B do anel aromático. No entanto, a intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila de ca. de dez vezes, indo-se das acetofenonas (16) - (10) para as ω -etiltioacetofenonas correspondentes (7) - (1), é praticamente igual à intensificação desta banda indo-se da metiletilcetona (18) para a etiltioacetona (9). Da mesma maneira que para esta última, pode-se interpretar que a inten-

sificação da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila na ω -etiltioacetofenona seja também decorrente de um significativo grau de interação no estado excitado²⁷ dos orbitais antiligantes $\pi_{C=O}^*$ e σ_{C-S}^* (vide pg. 25).

2.4. Apresentação das sínteses

Foram efetuadas as sínteses das ω -etiltioacetofenonas substituídas em para pelos grupos ou átomos: nitro (1), ciano (2), bromo (3), cloro (4), hidrogênio (5), metila (6), metoxila (7) e amino (8).

O método geral empregado para a síntese destas acetofenonas, com exceção da ω -etiltio-p-aminoacetofenona (8), foi o da substituição nucleofílica das correspondentes ω -bromoacetofenonas pelo etilmercapteto de sódio em etanol absoluto.

Este método consiste na adição lenta da solução de etilmercapteto em etanol à solução da ω -bromoacetofenona em etanol, a frio. Este procedimento corresponde, portanto, a uma adaptação do método de Prelog *et al.*⁴⁴, descrito para a preparação da ω -etiltioacetofenona. As vantagens deste procedimento em relação ao de Prelog consistem em evitar, durante a reação, tanto concentrações altas da base (etilmercapteto) como também aquecimento prolongado da mistura reacional. Ambos os fatores facilitam a ocorrência de produtos secundários indesejáveis. O rendimento destas reações foi acima de 60%. Com exceção das ω -etiltioacetofenonas substituídas em para por -metoxi, -metila e hidrogênio, que são compostos descritos na literatura, os restantes são inéditos. Estes tiveram as suas identidades comprovadas tanto pela análise elementar como por métodos espectroscópicos (ressonân-

cia magnética nuclear de ^1H e infravermelho).

As ω -bromoacetofenonas de partida foram obtidas pela reação de bromo com as correspondentes acetofenonas-p-substituídas em ácido acético glacial^{45a}, éter absoluto-dioxano⁴⁶ na proporção molar 2:1 e em um único caso em éter absoluto⁴⁷, contendo traços de cloreto de alumínio.

Enquanto as reações de bromação em éter-dioxano das acetofenonas substituídas em para, tanto por grupos atraentes como repelentes de elétrons (nitro, cloro e metila), forneceram os correspondentes compostos bromados com rendimento ca. de 60%, as reações de bromação em ácido acético glacial só foram bem sucedidas com grupos atraentes de elétrons (ciano, bromo) e hidrogênio (rendimento de 55-90%).

A ω -bromo-p-metoxiacetofenona foi obtida em estado puro em ca. de 60% de rendimento, somente quando a reação de bromação da acetofenona correspondente foi efetuada em éter absoluto, na presença de traços de cloreto de alumínio.

Todas as acetofenonas bromadas obtidas são descritas na literatura e tiveram as suas identidades comprovadas pela comparação dos seus pontos de fusão com os indicados na literatura. Em alguns casos, onde os pontos de fusão divergiam discretamente dos indicados, foram registrados os espectros de ressonância magnética protônica com a finalidade

de de uma identificação inequívoca destes compostos.

A única acetofenona de partida não disponível em nosso laboratório foi a p-cianoacetofenona e foi preparada em três etapas. Inicialmente, efetuou-se a reação de diazotação⁴⁸ da p-aminoacetofenona (Etapa 2), seguida pela reação de Sandmeyer⁴⁸ entre o sal de diazônio e o cianeto cuproso dissolvido em excesso de solução de cianeto de sódio (dicianocuprito de sódio) (Etapa 3). O cianeto cuproso⁴⁸ foi obtido pela reação em solução aquosa de sulfato de cobre (II) com cianeto de sódio na presença de sulfito de sódio (Etapa 1).

Etapa 1

Etapa 2

Etapa 3

A síntese da ω-etiltio-p-aminoacetofenona consta de três etapas a saber: inicialmente preparou-se a ω-bromo-p-(N-acetilamino)acetofenona⁴⁹ pela reação de Friedel-Crafts entre o cloreto de bromoacetila e a acetanilida, na presen-

ça de cloreto de alumínio em sulfeto de carbono (Etapa 1). A seguir, de acordo com o procedimento geral, este composto reagiu com o etilmercapteto de sódio em etanol, obtendo-se a ω -etiltio-p-(N-acetilamino)acetofenona (Etapa 2). Finalmente, este composto foi hidrolizado na presença de ácido clorídrico concentrado, segundo o procedimento descrito para a hidrólise da p-bromoacetanilida^{45b}, obtendo-se a ω -etiltio-p-aminoacetofenona (Etapa 3).

Etapa 1

Etapa 2

Etapa 3

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL3.1. Instrumentos, medidas espectroscópicas e análises.A - Medidas no Infravermelho

Os espectros no Infravermelho foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 283, munido com grade de difração, na temperatura ambiente.

A.1. Espectros Qualitativos

Os espectros qualitativos das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas, com exceção da p-aminosubstituída sólida, foram determinados em filme no intervalo de frequência de 4000 a 200 cm^{-1} , empregando-se janelas de brometo de potássio. O espectro da ω -etiltio-p-aminoacetofenona sólida foi determinado em pastilha de brometo de potássio, na proporção aproximada de 1 mg da substância para 200 mg de KBr. Todos os espectros foram determinados em escala de transmissão, em condições normais de registro, de acordo com o catálogo do aparelho.

Todos os espectros foram calibrados com o registro das bandas em 2850,7; 1601,4 e 1028,0 cm^{-1} do poliestireno.

A.2. Espectros Quantitativos

A.2.1. Determinação da frequência e da intensidade do máximo das bandas correspondentes à transição fundamental da vibração de estiramento da carbonila dos rotâmeros *cis* e *gauche* das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e determinação das frequências das bandas da carbonila das acetofenonas-p-substituídas.

As bandas correspondentes à vibração de estiramento da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas foram registradas inicialmente em escala de absorbância no intervalo de frequência de 1800,0 a 1600,0 cm^{-1} . Foram utilizadas celas pareadas de cloreto de sódio de 1,00 mm de espessura e soluções das ω -etiltioacetofenonas em n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio de concentração ca. de $1,00 \times 10^{-2}$ M. No caso da ω -etiltio-p-aminoacetofenona as concentrações empregadas em n-hexano e tetracloreto de carbono foram de $4,30 \times 10^{-4}$ M e $1,10 \times 10^{-3}$, respectivamente.

As condições gerais de registro das bandas de carbonila das acetofenonas ω -etiltio-substituídas nos três solventes estão abaixo indicadas:

MODO DE REGISTRO	ABSORBÂNCIA		
Velocidade de registro ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$)	50	50 ^a	25 ^b
Supressão	-	-	-
Tempo de resposta (s)	2	4	8
Fenda espectral (cm^{-1})	2,0	2,0	2,0
Expansão de abscissa	5x	5x	5x
Expansão de ordenada	1x	5x	10x

(a) e (b) referem-se às variáveis empregadas na ω -etiltio-p-aminoacetofenona, em tetracloreto de carbono e n-hexano, respectivamente

As bandas da carbonila de cada ω -etiltioacetofenona-*p*-substituída estudada apresentam-se nos três solventes como dupletes superpostos que foram parcialmente separados graficamente (vide Figs., 1a, 1b e 1c, pgs. 39 e 40).

Assumindo-se que o "background"^{*} na região da banda da carbonila seja paralelo ao eixo do número de onda, a separação gráfica dos componentes do duplete foi efetuada de acordo com o procedimento abaixo descrito^{50b}.

Inicialmente, determinou-se o ponto de maior intensidade da banda composta e através dele traçou-se uma perpendicular ao eixo do número de onda, formando, portanto, um eixo de simetria. A seguir, refletiu-se o lado correspondente ao maior componente do duplete superposto, obtendo-se assim uma banda simétrica. A banda então simetrizada foi graficamente subtraída da banda experimental, obtendo-se, portanto, o outro componente do duplete.

Posteriormente, com a finalidade de se determinarem as frequências correspondentes aos máximos das bandas da carbonila, tanto da forma gauche das ω -etiltioacetofenonas-*p*-substituídas como também das acetofenonas correspondentes não substituídas, empregou-se o procedimento a seguir.

Registrou-se cinco vezes a banda da carbonila de cada acetofenona estudada, em escala de transmitância, seguida de registro da banda de referência do poliestireno em

*
O background^{50a} é o conjunto das absorções, exceto a da banda estudada. Como neste caso a compensação do solvente foi perfeita, o background consistiu somente da cauda de bandas laterais à banda da carbonila.

$1601,4 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 20). O valor médio das cinco medidas foi considerado como sendo o mais provável e a precisão destas de terminações, avaliada pela estimativa do desvio padrão médio, foi de $\pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 20 - Determinação da frequência de estiramento da banda da carbonila, empregando-se a banda em $1601,4 \text{ cm}^{-1}$ do poliestireno como referência.

As concentrações nos três solventes e as celas pareadas empregadas foram as mesmas utilizadas para as medidas das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas em escala de absorbância ($l = 1,00$ mm e $C \approx 1,0 \times 10^{-2}$ M).

A seguir, são indicadas as condições gerais nas quais as bandas foram registradas:

MODO DE REGISTRO	(%) TRANSMITÂNCIA		
Velocidade de registro ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$)	125	125 ^a	50 ^b
Supressão	-	-	-
Tempo de resposta (s)	2	2	4
Fenda espectral (cm^{-1})	2,0	2,0	2,0
Expansão de abscissa	2x	2x	2x
Expansão de ordenada	1x	2,5x	5x

(a) e (b) referem-se às variáveis empregadas na ω -etiltio-p-aminoacetofenona, em tetracloreto de carbono e n-hexano, respectivamente. Nestes casos, as condições de registro da banda de poliestireno são idênticas às condições gerais, com exceção da expansão de ordenada que foi de 1x.

O valor da frequência da carbonila do componente de baixa intensidade, correspondente ao rotâmero cis das ω -etiltioacetofenonas, foi determinado no espectro registrado em escala de absorbância, após a resolução gráfica da banda composta. Neste caso, tomou-se como banda de referência o máximo da banda de frequência menor, correspondente ao rotâmero gauche, cujo valor tinha sido previamente determinado conforme a descrição anterior.

A precisão destas determinações foi estimada em $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ para as ω -etiltioacetofenonas estudadas, com exceção da p-metoxi e p-amino, onde não foi possível efetuar a decomposição gráfica da banda e a precisão estimada para o provável ponto de inflexão foi de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

A.2.2. Determinação da frequência do máximo das bandas correspondentes ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas e das acetofenonas-p-substituídas.

As bandas correspondentes ao 1º harmônico da vibração de estiramento da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas foram registradas, inicialmente, em escala de absorbância no intervalo de frequência de 3600 a 3200 cm^{-1} . Foram utilizadas celas pareadas de quartzo (para IV próximo) de 1,00 cm de espessura e soluções, em tetracloreto de carbono, das acetofenonas estudadas, de concentração ca. de $2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Posteriormente, tanto as bandas da carbonila

correspondentes aos rotâmeros gauche das acetofenonas tios-substituídas, como das acetofenonas correspondentes não substituídas, foram registradas cinco vezes em escala de transmitância, seguida do registro da banda de referência do poliestireno em $2850,7 \text{ cm}^{-1}$. O valor médio das cinco medidas foi considerado como sendo o mais provável e a precisão destas determinações, avaliada pela estimativa do desvio padrão, foi de $\pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$.

A seguir são indicadas as condições gerais nas quais as bandas da carbonila foram registradas.

Modo de registro	Absorbância	Transmitância ^a
Tempo de registro ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$)	100	100
Supressão	-	-
Tempo de resposta (s)	2 ou 4	2
Fenda espectral (cm^{-1})	3,0 - 4,0	3,0 - 4,0
Expansão de abscissa	5x	1x
Expansão de ordenada	4 ou 8x	2 ou 4x

^aAs condições de registro da banda do poliestireno em $2850,7 \text{ cm}^{-1}$ são idênticas às condições gerais, com exceção da expansão da ordenada, que foi de 1x.

A.2.3. Análise estatística das correlações entre as frequências de estiramento da carbonila das acetofenonas e as constantes σ_p^+ dos substituintes.

A melhor reta que se ajusta ao conjunto de pontos do gráfico de frequências da carbonila (ν) em função das constantes dos substituintes σ_p^+ , foi calculada pela regressão

linear de mínimos quadrados, através do programa da calculadora Hewlet-Packard Modelo "9820-A" stat PAC I-6, pg. 33.

A equação da reta era expressa na forma $v = v_0 + \rho \sigma_p^+$. Os valores dos coeficientes linear (v_0), angular (ρ) e de correlação (r), bem como do desvio padrão da estimativa de v em função de σ_p^+ (S), são fornecidos pelo programa.

O critério estatístico empregado para avaliar a precisão relativa da correlação, além do coeficiente de correlação, foi o critério de Exner⁵¹ (ψ). Este consiste na relação entre o desvio padrão da estimativa (S) e a estimativa do desvio padrão dos dados experimentais (S_0), ou seja $\psi = S/S_0$

onde

$$S = \left[\sum_{j=1}^N (v_j' - v_j)^2 / N-M \right]^{1/2}$$

e

$$S_0 = \left[\sum_{j=1}^N (v_j - \bar{v})^2 / N-1 \right]^{1/2}$$

sendo v_j' = valores calculados pela equação da reta obtida pela regressão linear de mínimos quadrados.

v_j = Valores experimentais.

N = Número de dados experimentais

M = Número de parâmetros ajustáveis (neste caso 2).

$\bar{v}$ = Média dos valores de v_j .

De acordo com o critério de Exner, uma boa cor

relação corresponde, em geral, a $\psi < 0,2$ e uma correlação muito precisa a $\psi < 0,1$. Valores de ψ maiores do que 0,2 correspondem a correlações progressivamente menos precisas.

B - Medidas no Ultravioleta

Os espectros no ultravioleta foram registrados em um espectrofotômetro Beckman, modelo DK-2A, em escala de absorbância, no intervalo de comprimento de onda (λ) de 280 a 450 nm, com a finalidade de se analisar a região de absorção da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das acetofenonas tiossubstituídas e não substituídas.

Foram utilizadas, para as medidas, celas pareadas de quartzo, de 1,00 cm de espessura.

O solvente empregado foi o n-hexano, sendo que para cada acetofenona estudada foram determinados espectros em três concentrações diferentes (no intervalo de 10^{-2} a 10^{-4} M). As absorptividades molares (ϵ , $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dos pontos de máximo do contorno vibracional de cada banda foram calculadas pela regressão linear de mínimos quadrados, a partir dos valores das absorbâncias determinadas diretamente no espectro e das respectivas concentrações das soluções empregadas. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. A precisão das medidas foi estimada em ± 1 nm.

C - Medidas de Ressonância Magnética Nuclear de Próton

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (r.m.n de ^1H ou r.m.p.) foram registrados em um espectrômetro Varian T-60, operando com uma fonte de rádio

frequência de 60 MHz. Nos espectros de r.m.p, os deslocamentos químicos (δ) são relatados em partes por milhão, em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno.

Entre parenteses colocaram-se: o número de hidrogênios, a multiplicidade (s-singlete, sa-singlete alargado, d-duplete, t-triplete, q-quarteto, m-multiplete) e a constante de acoplamento (J) em Hz.

Os solventes empregados, foram tetracloreto de carbono e deuteroclorofórmio.

D - Análises cromatográficas

Com a finalidade de testar a pureza das ω -etil tioacetofenonas-p-substituídas sintetizadas, empregou-se um cromatógrafo Varian, modelo 11868-40, equipado com um integrador digital eletrônico. Utilizou-se o detector de ionização de chama e o gás de arraste foi o nitrogênio.

A coluna utilizada foi a QF-1 (5%).

As análises cromatográficas foram efetuadas isotermicamente na temperatura de 180°C. Todas as acetofenonas tiossubstituídas analisadas demonstraram ser cromatograficamente puras (> 99,0%).

A análise cromatográfica, em camada delgada, da ω -etiltio-p-aminoacetofenona foi efetuada utilizando-se sílica gel "Kieselgel G-60, Merck A.G." e para a cromatografia em coluna empregou-se sílica gel "Kieselgel 60, 0,063-0,20 mm, Merck A.G.".

E - Análises Elementares

A maioria das análises elementares foi efetuada nos laboratórios da Rhodia Indústrias Químicas e Têxteis S.P., Paulínia, SP, sob a direção do Dr. Marino T. Fabi. Algumas análises foram efetuadas no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da USP.

3.2. Compostos

A - Solventes

Nas medidas espectroscópicas foram utilizados n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio (Merck, Uvasol). Os solventes empregados nas sínteses foram: ácido acético glacial (Aldrich), éter etílico (Rhodia), etanol absoluto (Merck) e 1,4-dioxano (Aldrich). Com exceção do primeiro solvente, os outros foram purificados por métodos descritos na literatura, refs. (52), (53a) e (53b), respectivamente. O disulfeto de carbono (Baker) foi seco com cloreto de cálcio e redistilado à pressão ambiente (P.E. 44-45°C).

B - Sínteses de ω -bromo e ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas.

B.1. Descrição dos procedimentos gerais empregados nas preparações de ω -bromo e ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas.

B.1.1. Procedimentos gerais da obtenção das ω -bromoacetofenonas-p-substituídas.

Procedimento A^{46,47}

Em um balão tritubulado, de fundo redondo, munido com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio, contendo uma solução de acetofenona-para-substituída em éter absoluto ou em mistura de éter absoluto e dioxano, na proporção molar 2:1, adicionou-se lentamente uma quantidade equimolar de bromo. A reação foi efetuada à temperatura ambiente.

Ao término da mesma, diluiu-se com água e separou-se a fase orgânica. A seguir, a fase aquosa foi extraída três vezes com éter. O extrato etéreo resultante foi neutralizado com solução de bicarbonato de sódio e seco com sulfato de magnésio anidro. Em seguida, evaporou-se os solventes à pressão reduzida e a bromoacetofenona resultante foi recristalizada de etanol aquoso.

Procedimento B^{45a}

Em aparelhagem idêntica à descrita anteriormente, contendo uma solução de acetofenona-para-substituída em ácido acético glacial, adicionou-se, lentamente, quantidade equimolar de bromo. A mistura de reação foi vigorosamente agitada durante a adição de bromo e a temperatura não excedeu 20°C. Ao se completar a adição de bromo resfriou-se a mistura reacional em banho de gelo e água. Filtrou-se então o sólido formado e, em seguida, lavou-se o mesmo com etanol 50%. A bromoacetofenona resultante foi recristalizada de etanol aquoso.

B.1.2. Procedimento geral de obtenção de ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas⁴⁴.

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

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

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

B.2. Compostos Sintetizados

B.2.1. Preparação da ω -bromoacetofenona (Procedimento B).

A partir de 11,4 ml (0,098 mol) de acetofenona (B.D.H., P.F. 18-20°C) e de 5 ml (0,098 mol) de bromo em 40 ml de ácido acético glacial, obtiveram-se 16,4 g (84,3%) de um sólido de P.F. 46-47°C (lit.⁴⁶ 50°C).

B.2.2. Preparação da ω -etiltioacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,46 g (0,020 at-g) de sódio, 8,0 ml (0,14 mol) de etanol absoluto e 1,8 ml (0,024 mol) de etilmercaptana (Eastman-Kodak, P.E. 34,5-35,5°C/760 mmHg). A seguir, adicionou-se o mercapteto preparado a 4,02 g (0,020 mol) de ω -bromoacetofenona, em 8 ml de etanol absoluto. Foram obtidos 2,58 g (70,9%) de um líquido de P.E. 99,0 - 99,5°C/0,35 mmHg (lit.⁴⁴ 96,0 - 98,0°C/0,2 mmHg; 104,0 - 106,0°C/0,30 mmHg).

r.m.n. de ^1H δ (CCl_4): 1,23 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,50 (2H,q,J=5,9 Hz); 3,63 (2H,s); 7,29-7,94 (5H,m).

B.2.3. Preparação da ω -bromo-p-nitroacetofenona (Procedimento A).

Partindo-se de 16,5 g (0,10 mol) de para-nitroacetofenona (Merck, P.F. 78-80°C) em 50 ml de 1,4-dioxano e 100 ml de éter absoluto e adicionando-se 5,2 ml (0,10 mol) de bromo, obtiveram-se 14,3 g (58,3%) de um sólido de P.F. 93-96°C (lit.⁴⁶ 98-99°C).

B.2.4. Preparação da ω -etiltio-p-nitroacetofenona

O etilmercapteto de sódio foi obtido a par-

tir de 0,65 g (0,028 at-g) de sódio, 11 ml de etanol absoluto e 2,3 ml (0,031 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se o mercapteto preparado a 7,00 g (0,029 mol) de ω -bromo-p-nitroacetofenona, em 25 ml de etanol absoluto e 25 ml de acetona anidra. Foram obtidos 3,98 g (63,1%) de um líquido de P.E. $145,0^{\circ}\text{C}/0,30\text{ mmHg}$.

Análise: calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$: C = 53,32% H = 4,92%
 Encontrado: C = 53,47% H = 4,6%

r.m.n. de ^1H , δ (CDCl_3): 1,26 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,56 (2H,q, J=5,9 Hz); 3,77 (2H,s), 8,06 (2H,d, J=7,3 Hz); 8,28 (2H,d,J=7,3 Hz).

B.2.5. Preparação da ω -bromo-p-metoxiacetofenona (Procedimento A).

Partindo-se de 11,7 g (0,078 mol) de para-metoxiacetofenona (Merck, P.F. $35-38^{\circ}\text{C}$), em 200 ml de éter absoluto, contendo traços de cloreto de alumínio e adicionando-se 4,0 ml (0,078 mol) de bromo, obtiveram-se 8,1 g (46,1%) de um sólido de P.F. $69,0-71,0^{\circ}\text{C}$ (recristalizado inicialmente, de benzeno-éter de petróleo, resultando P.F. = $61-68,5^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente, de etanol 95%). (lit.⁴⁶ $73-74^{\circ}\text{C}$).

B.2.6. Preparação da ω -etiltio-p-metoxiacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,73 g (0,032 at-g) de sódio, 15,5 ml (0,27 mol) de etanol absoluto e 2,6 ml (0,035 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução do etilmercapteto a 7,26 g (0,032

mol) de ω -bromo-*p*-metoxiacetofenona, em 15,5 ml de etanol absoluto. Foram obtidos 3,98 g (59,9%) de um líquido, cromatograficamente puro, de P.E. 138,0-140,0°C/0,50 mmHg. (Lit.⁴⁴ 181°C/11 mmHg).

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

Encontrado: C = 63,01% H = 6,63%

r.m.n. de 1H : δ 1,19 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,47 (2H,q,J=5,9 Hz) ;
3,51 (2H,s), 3,75 (3H,s); 6,72 (2H,d,J=7,1Hz);
7,74 (2H,d,J=7,1 Hz).

B.2.7. Preparação da ω -bromo-*p*-cloroacetofenona (Procedimento A).

Partindo-se de 15,0 ml (0,12 mol) de *p*-cloroacetofenona (Koch-Light, P.F. 20°C), em 115 ml de éter absoluto e 53 ml de 1,4-dioxano e adicionando-se 6,0 ml (0,12 mol) de bromo, obtiveram-se 15,8 g (58,0%) de um sólido de P.F. 94-96°C (Lit.⁴⁶ 96,5°C).

B.2.8. Preparação da ω -etiltio-*p*-cloroacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,99 g (0,043 at-g) de sódio, 18 ml (0,24 mol) de etanol absoluto e 3,5 ml (0,048 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução do etilmercapteto a 10,0 g (0,043 mol) de ω -bromo-*p*-cloroacetofenona em 18 ml de etanol absoluto e 18 ml de acetona. Foram obtidos 4,33 g (55,2%) de um líquido de P.E. 164,0-165,0°C/0,07 mmHg.

Análise: calculado para $C_{10}H_{11}ClOS$: C = 55,94% H = 5,16%

Encontrado: C = 56,06% H = 5,0 %

r.m.n. de ^1H δ (CCl_4): 1,24 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,51 (2H,q,J=5,9 Hz); 3,60 (2H,s), 7,31 (2H,d,J=6,9 Hz); 7,82 (2H,d,J=6,9 Hz).

B.2.9. Preparação da ω -bromo-p-metilacetofenona (Procedimento A).

Partindo-se de 23,1 g (0,17 mol) de para-metilacetofenona (Eastman-Kodak, P.F. -24 a -22°C) em 170 ml de éter absoluto e 85 ml de 1,4-dioxano e adicionando-se 8,8 ml (0,17 mol) de bromo, obtiveram-se 16,5 g (44,9%) de um sólido de P.F. $47,5-50^\circ\text{C}$ (Lit.⁴⁶ 51°C).

B.2.10. Preparação da ω -etiltio-p-metilacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,86 g (0,037 at-g) de sódio, 27,0 ml (0,46 mol) de etanol absoluto e 3,3 ml (0,044 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução de mercapteto a 7,98 g (0,037 mol) de ω -bromo-p-metilacetofenona em 60 ml de etanol absoluto. Foram obtidos 4,33 g (59,6%) de um líquido de P.E. $123,0^\circ\text{C}/0,2$ mmHg. (Lit.⁴⁴ $103,0-106,0^\circ\text{C}/0,15$ mmHg).

Análise: calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{OS}$: C = 68,00% H = 7,26%

Encontrado: C = 68,21% H = 7,15%

r.m.n. de ^1H δ (CCl_4): 1,23 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,35 (3H,s); 2,53 (2H,q,J=5,9 Hz), 3,57 (2H,s); 7,10 (2H,d,J=7,3 Hz); 7,75 (2H,d,J=7,3 Hz).

B.2.11. Preparação da ω -bromo-p-bromoacetofenona (Procedimento B).

A partir de 4,0 g (0,020 mol) de para-bromoacetofenona (Eastman-Kodak, P.F. 51-53°C) e 1,0 ml (0,020 mol) de bromo em 8 ml de ácido acético glacial, obtiveram-se 5,2 g (92,5%) de um sólido de P.F. 104,0-107,5°C (Lit.^{45a} 109°C).

B.2.12. Preparação da ω -etiltio-p-bromoacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,41 g (0,018 at-g) de sódio, 7 ml (0,12 mol) de etanol absoluto e 1,5 ml (0,020 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução do mercapteto a 4,98 g (0,018 mol) de ω -bromo-p-bromoacetofenona em 14 ml de etanol absoluto e 14 ml de acetona anidra. Foram obtidos 2,68 g (57,7%) de um líquido de P.E. 140,0-142,0°C/0,5 mmHg.

Análise: calculado para $C_{10}H_{11}BrOS$: C = 46,35% H = 4,28%

Encontrado: C = 46,63% H = 3,93%

r.m.n. de 1H , δ (CCl_4): 1,25 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,53 (2H,q, J=5,94 Hz); 3,54 (2H,s); 7,40 (2H,d, J=6,9 Hz); 7,68 (2H,d,J=6,9 Hz).

B.2.13. Preparação da p-cianoacetofenona.

Etapa 1 - Preparação do cianeto cuproso⁴⁸

Dissolveu-se, sob agitação, 70,91 g (0,28 mol) de sulfato de cobre(II) pentahidratado em 190 ml de água. Adicionou-se então uma solução de 17,91 g (0,14 mol)

de sulfito de sódio em 57 ml de água, seguida de porções de 20,38 g (0,43 mol) de cianeto de sódio. A pasta que se formou foi agitada por mais uma hora e, em seguida, a mesma foi lavada cinco vezes com água e finalmente dissolvida com uma solução de 41,66 g (0,86 mol) de cianeto de sódio em 190 ml de água.

Etapa 2 - Preparação do sal de diazônio da p-aminoacetofenona⁴⁸ (hidrofenosulfato de p-acetilfenil diazônio).

25,47 g (0,19 mol) de p-aminoacetofenona (Merck, P.F. 103-6°C) foram dissolvidos a 50°C em 123 ml (1,35 mol) de ácido sulfúrico 60%. A solução foi resfriada rapidamente, sob agitação, a - 5°C. A esta suspensão, com agitação e resfriamento (evitando que a temperatura ultrapassasse os 3°C), adicionou-se uma solução de 13,02 g (0,19 mol) de nitrito de sódio em 76 ml de água. Depois de completada a adição, a mistura reacional foi agitada por mais uma hora a 0°C.

Etapa 3 - Preparação da p-cianoacetofenona⁴⁸ (Reação de Sandmeyer)

A solução de dicianocuprito de sódio (obtida na Etapa 1), foram adicionados, sob agitação, alíquotas da solução do sal de diazônio, seguidas de porções de bicarbonato de sódio para neutralizar o ácido em excesso.

Ao se completar a reação, a mistura reacional foi extraída com acetato de etila. A solução orgânica obtida foi evaporada no vácuo e o resíduo destilado com vapor de

água.

No destilado aquoso o composto cristalizou em agulhas. As águas-mães foram saturadas com cloreto de sódio e extraídas com acetato de etila. Evaporou-se o acetato de etila e o resíduo foi recristalizado de metanol aquoso.

Foram obtidos 3,09 g (11,2%) de p-cianoacetofenona de P.F. 54,0-55,5°C (Lit.⁴⁸ 57,0-58,0°C).

B.2.14. Preparação da ω -bromo-p-cianoacetofenona (Procedimento B).

A partir de 2,55 g (0,018 mol) da p-cianoacetofenona e 0,9 ml (0,018 mol) do bromo em 11 ml de ácido acético glacial, obtiveram-se 2,20 g (55,0%) de um sólido de P.F. 87-89,0°C (Lit.⁴⁸ 89,0-90,0°C).

B.2.15. Preparação da ω -etiltio-p-cianoacetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,21 g (0,009 at-g) de sódio, 4,0 ml (0,066 mol) de etanol absoluto e 1,2 ml (0,011 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução do mercapteto a 2,03 g (0,009 mol) da ω -bromo-p-cianoacetofenona, em 8 ml de etanol e 8 ml de acetona anidra. Foram obtidos 1,17 g (63,3%) de um líquido de P.E. 153,0-155,0°C/0,6 mmHg.

Análise: calculado para $C_{11}H_{10}NS$: C = 64,39% H = 5,36%

Encontrado: C = 64,29% H = 5,50%

r.m.n. de ^1H , δ (CCl_4): 1,26 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,49 (2H,q, J=5,9 Hz); 3,63 (2H,s); 7,64 (2H,d, J=7,1 Hz); 7,93 (2H,d,J=7,1 Hz).

B.2.16. Preparação do ω -etiltio-p-aminoacetofenona.

Etapa 1 - Preparação da ω -bromo-p-(N-acetilamino)acetofenona⁴⁹

38 g (0,28 mol) de cloreto de alumínio pulverizado, contidos em um balão de fundo redondo, conectado a um tubo de Teflon, foram adicionados, em pequenas porções, a um balão tritubulado, munido com agitador mecânico e condensador de refluxo protegido com tubo de cloreto de cálcio. Este balão continha uma mistura de 10,0 g (0,074 mol) de acetanilida (BDH, P.F. 114-116°C), 15,0 g (0,095 mol) de cloreto de bromoacetila em 5,4 ml (0,90 mol) de dissulfeto de carbono seco. Após o término da reação, (que foi constatado quando não houve mais evolução de cloreto de hidrogênio), desprezou-se a camada superior e a camada inferior foi jogada em água. O precipitado foi filtrado e lavado sucessivamente com ácido clorídrico diluído, água e etanol 50%. Após a recristalização em etanol 95%, obtiveram-se 8,0 g (42,2%) de um sólido de P.F. 190,0-195,0°C (Lit.⁴⁹ 190,0-193,0°C).

Preparação do cloreto de bromoacetila⁵⁴

Uma solução de 23,3 g (0,17 mol) de ácido bromoacético (Aldrich, P.F. 47-49°C), em 16,4 ml (0,23 mol) de cloreto de tionila, foi aquecida até o término da evolução de HCl (ca. de 2 hs). Após este período, a mistura

reacional foi destilada através de uma coluna Vigreux, tendo sido obtidos 18,5 g (70,0%) de um líquido de P.E. 117-119°C (Lit.⁵⁴ 121-125°C).

Etapa 2 - Preparação da ω -etiltio-p-(N-acetilamino)acetofenona.

O etilmercapteto de sódio foi obtido a partir de 0,62 g (0,027 at-g) de sódio, 11 ml (0,19 mol) de etanol absoluto e 2,2 ml (0,030 mol) de etilmercaptana. A seguir, adicionou-se a solução do mercapteto a 6,94 g (0,027 mol) de ω -bromo-p-(N-acetilamino)acetofenona em 11 ml de etanol absoluto e 40 ml de acetona anidra. Ao se evaporar o solvente obteve-se um sólido que foi jogado em água, filtrado e lavado várias vezes com água. Após a secagem a vácuo, em dessecador, foram obtidos 4,5 g de um sólido de P.F. 77-83°C. Devido ao fato de o produto ser inédito e considerando que o mesmo seria hidrolizado posteriormente, então, para fins de identificação, recristalizou-se somente 0,5 g do mesmo em etanol 95%, obtendo-se 0,3 g de um sólido de P.F. 82,0-85,0°C.

Análise: calculado para $C_{12}H_{15}NO_2S$: C = 60,75% H = 6,32%

Encontrado: C = 59,67% H = 6,18%

r.m.n. de 1H δ ($CDCl_3$): 1,21 (3H, t, J=5,9 Hz); 2,16 (3H, s); 2,53 (2H, q, J=5,9 Hz); 3,70 (2H, s); 7,52 (2H, d, J=7,1 Hz); 7,86 (2H, d, J=7,1 Hz); 8,0 (1H, sa).

I.V. ν_{CO} (cm^{-1}) CCl_4 : 1715 (F)* $CHCl_3$: 1700 (F) (grupo acetila)
1673 (F) 1669 (F) (grupo fenacila).

*F - indica banda de forte intensidade.

Apesar da análise estar discordante em 1%, os espectros de r.m.n. de ^1H e de I.V. provaram a identidade do composto.

45b

Etapas 3 - Preparação da ω -etiltio-p-aminoacetofenona

Dissolveram-se, inicialmente, 4,00 g (0,017 mol) da ω -etiltio-p-(N-acetilamino)acetofenona (P.F. 77-83°C, produto bruto da preparação anterior) em 31 ml (0,53 moles) de etanol em ebulição, contido em um balão tritubulado, munido com agitador mecânico e condensador de refluxo. Adicionaram-se, em seguida, 3,1 ml (0,13 mol) de ácido clorídrico 37,0%, em pequenas porções. Deixou-se refluxar esta mistura durante uma hora e diluiu-se com 70 ml de água e conectou-se ao balão um condensador para destilação. Destilou-se a mistura e coletou-se ao redor de 50 ml de destilado, que consistia de uma mistura de acetato de etila, etanol e água. A solução residual de cloridrato de ω -etiltio-p-aminoacetofenona, adicionou-se uma mistura de gelo e água e, sob vigorosa agitação, uma solução de hidróxido de sódio 5%, até a mistura ficar ligeiramente alcalina. Em seguida, separou-se um óleo que por resfriamento cristalizou parcialmente. A análise deste produto, por cromatografia de camada delgada em sílica, indicou como sendo o melhor eluente a mistura 1:1 benzeno-clorofórmio. A cromatografia de coluna forneceu 1,37 g (41,3%) de um sólido amarelo de P.F. 65,5-70,5 (cromatograficamente puro), e que, após ter sido recristalizado de vários solventes, continuou apresentando o mesmo intervalo de fusão. A identidade do composto foi demonstrada pela análise elementar e pelos espectros de r.m.n. de ^1H e de I.V.

Análise: calculada para $C_{10}H_{13}NOS$: C = 61,50% H = 6,71%

Encontrado: C = 61,70% H = 6,94%

r.m.n. de 1H , δ ($CDCl_3$): 1,21 (3H,t,J=5,9 Hz); 2,53 (2H,q, J=5,9 Hz); 3,63 (2H,s); 4,10 (2H,sa) ; 6,54 (2H,d,J=7,1 Hz); 7,72 (2H,d, J=7,1 Hz).

SUMÁRIO

Na primeira parte deste trabalho efetuou-se, no estado fundamental, uma análise no infravermelho da vibração de estiramento da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1-8) contendo em para os grupos ou átomos: NO₂ (1), CN (2), Br (3), Cl (4), H (5), Me (6), OMe (7) e NH₂ (8) e das acetofenonas correspondentes não substituídas (10-17), em solventes de polaridade crescente (n-hexano, tetracloreto de carbono e clorofórmio). Os dados correspondentes à etiltioacetona (9) e à metiletilcetona (18) foram incluídos para fins comparativos.

Na segunda parte deste trabalho efetuou-se no estado excitado uma análise no ultravioleta da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1-7) e das acetofenonas correspondentes não substituídas (10-16) em n-hexano. Os dados correspondentes à etiltioacetona (9) e à metiletilacetona (18) também foram incluídos para fins comparativos.

As conclusões mais significativas destes estudos são apresentados a seguir.

Constatou-se no I.V. a existência do equilíbrio conformacional cis-gauche nas ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1-8), nos três solventes. O fato da população relativa desses dois rotâmeros não variar, indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, das ω -etiltioacetofenonas estudadas e ser praticamente igual à da etiltioacetona

(9), indicou que a estabilidade relativa dos rotâmeros cis e gauche é praticamente constante nestes compostos.

As excelentes correlações lineares obtidas, nos três solventes, entre as frequências da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1-8) com os parâmetros σ_p^+ dos substituintes, conjuntamente com o abaixamento de frequência da carbonila destes rotâmeros em relação às frequências da carbonila das acetofenonas correspondentes (10-17), indicaram que o anel benzênico e a carbonila são coplanares nas acetofenonas ω -etiltiossubstituídas estudadas.

O aumento progressivo dos deslocamentos positivos de frequência da carbonila do rotâmero cis das ω -etiltioacetofenonas (1-6), em relação às acetofenonas correspondentes (10-15), indo-se de grupos atraentes para repelentes de elétrons, comprovou a existência do efeito de campo nos rotâmeros cis, de compostos carbonílicos α -heterossubstituídos. O menor deslocamento positivo da frequência da carbonila do rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14) do que o da etiltioacetona (9) em relação à metiletilcetona (18), nos três solventes, é devido ao menor efeito de campo decorrente do maior ângulo diédrico ϕ entre as ligações C=O e C-S no rotâmero cis da ω -etiltioacetofenona em relação à etiltioacetona, onde este ângulo é próximo de 0° .

Constatou-se, no estado fundamental, que o abaixamento de frequência da carbonila do rotâmero gauche da ω -etiltioacetofenona (5) em relação à acetofenona (14), em média nos três solventes, é praticamente igual ao da etiltioace

tona (9) em relação à metiletilcetona (18). Analogamente, no estado excitado, observou-se um deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila, indo-se da acetofenona (14) para a ω -etiltioacetofenona (5), igual ao constatado, indo-se da metiletilcetona (18) para a etiltioacetona (9). Estes dados espectrais sugeriram que o ângulo diédrico ϕ entre as ligações C=O e C-S no rotâmero gauche da ω -etiltioacetofenona deve ser menor do que o ângulo diédrico correspondente na etiltioacetona.

O aumento progressivo, em valor absoluto, dos deslocamentos negativos da frequência da carbonila dos rotâmeros gauche das ω -etiltioacetofenonas (1-8) em relação às acetofenonas correspondentes (10-17), indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, indicou tanto existência no estado fundamental da interação hiperconjugativa entre os orbitais $\pi_{C=O}$ e σ_{C-S} , como contribuição progressiva da mesma nesta série.

A introdução do grupo -etiltio na posição $-\omega$ das acetofenonas-p-substituídas origina um deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ de ca. de 20 nm e uma hipercromia de ca. de 10 vezes. Este comportamento indicou a ocorrência, no estado excitado, da interação hiperconjugativa entre os orbitais antiligantes σ_{C-S}^* e $\pi_{C=O}^*$, com a resultante estabilização deste último.

A batocromia progressiva da transição $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila das ω -etiltioacetofenonas-p-substituídas (1-7), indo-se de grupos repelentes para atraentes de elétrons, indicou que a interação hiperconjugativa crescente entre os or-

bitais antiligantes $\pi^*_{\text{C=O}}$ e $\sigma^*_{\text{C-S}}$ é bem maior do que a estabilização progressiva do orbital não ligante n_{O} da carbonila.

SUMMARY

In the first part of the presente work, the carbonyl stretching vibration of some ω -ethylthio-p-substituted-acetophenones (1) - (8), bearing as p-substituents NO_2 (1), CN (2), Br (3), Cl (4), H (5), Me (6), OMe (7) and NH_2 (8) and of the corresponding unsubstituted acetophenones (10) - (17), in solvents of increasing polarity (n-hexane, carbon tetrachloride and chloroform), is analysed. The corresponding i.r. measurements for the ethylthioacetone (9) and for the methylethylketone (18) were also included for comparison.

Further on, the ultraviolet spectra of the ω -ethylthio-p-substituted-acetophenones (1) - (7) and of the parent unsubstituted acetophenones (10) - (16), in n-hexane, are presented. Moreover, the energies of the $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the carbonyl group, as well as the corresponding band intensities are discussed and interpreted. Compounds (9) and (18) were included for the sake of comparison.

The i.r. measurements indicate that a cis - gauche conformational equilibrium exists in all the studied ω -ethylthio-p-substituted-acetophenones (1) - (8), in all three solvents. The relative stability of the cis and gauche rotamers seems to be the same for all such compounds. In spite of electron attracting or donating effects of substituents, there is no alteration in the relative population of the conformers, being the same as that for the ethylthioacetone (9).

In all three solvents, excellent linear correlations between the gauche carbonyl stretching frequencies of the ω -ethylthio-p-substituted-acetophenones (1) - (8) and σ_p^+ were obtained. Moreover, the carbonyl frequency shifts to lower values observed for the gauche rotamer of the ethylthio-substituted compounds (1) - (8), as compared to the parent compounds (10) - (17), clearly indicate that the carbonyl group and the benzene ring lie in the same plane, in the former compounds (1) - (8).

The positive frequency shifts for the cis rotamer of the ω -ethylthio-acetophenones (1) - (6), as compared to the parent compounds (10) - (15), follow an increasing trend from electron attracting to electron donating groups attached to the benzene ring. Such experimental result suggests that a field effect must be operating for the cis rotamer of the α -heterosubstituted carbonyl compounds.

The positive carbonyl frequency shift of the pair ω -ethylthioacetophenone (5) (cis rotamer) - acetophenone (14) is smaller than that observed for the pair ethylthioacetone (9) (cis rotamer) - methylethylketone (18), in all three solvents and should be attributed to a smaller field effect, due to a larger dihedral angle (ϕ) between the C=O and C-S bonds, in the cis rotamer of compound (5), as compared to (9), where it is close to 0° .

On the other hand, the same negative carbonyl frequency shifts, in all three solvents, are observed for the pairs ω -ethylthioacetophenone (5) (gauche rotamer) - acetophenone (14) and ethylthioacetone (9) (gauche rotamer) - methylethylketone (18). In close analogy, the bathochromic

shifts of the carbonyl $n \rightarrow \pi^*$ transition obtained for the acetophenone (14) as compared to the ω -ethylthioacetophenone (5) is the same as that observed for the ethylthioacetone (9) as compared to the methylethylketone (18). This experimental result suggests that the dihedral angle (ϕ) must be smaller for the ω -ethylthioacetophenone (5) than for the ethylthioacetone (9).

The enhancing negative shifts of the carbonyl frequencies for the gauche rotamers of the ω -ethylthioacetophenones (1) - (8), as compared to the parent compounds (10) - (17), in going from electron donating to electron attracting groups, clearly indicates an hyperconjugative interaction between π_{CO} and σ_{C-S} orbitals.

The ω -ethylthio- group in p-substituted acetophenones causes a bathochromic shift (20 nm) and an hyperchromic effect (10 fold) of the $n \rightarrow \pi^*$ transition. Such result suggests that an hyperconjugative interaction between the σ_{C-S}^* and π_{CO}^* antibonding orbitals must be operating in the excited state, causing a π_{CO}^* energy level stabilization.

The progressive bathochromic shift of the carbonyl $n \rightarrow \pi^*$ transition for the ω -ethylthio-p-substituted-acetophenones (1) - (7), going from electron donating to electron attracting substituents, indicate that the progressive hyperconjugative interaction between the π_{CO}^* and σ_{C-S}^* antibonding orbitals is rather larger than the progressive stabilization of the carbonyl n_O non-bonding orbital.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.A. Guerrero, J.R.T. Barros, B. Wladislaw, R. Rittner e P.R. Olivato, 1981, manuscrito submetido à publicação.
2. C. Trufem Filho, "Tese de Doutorado", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1976, capítulo 1, pg. 29.
3. L.J. Bellamy, L.C. Thomas e R.L. Williams, J. Chem. Soc., 3704 (1956).
4. L.J. Bellamy e R.L. Williams, J. Chem. Soc., 4294 (1957).
5. R.N. Jones e E. Spinner, Can. J. Chem., 36, 1020 (1958).
6. P. Yates, S. Lipinsky e D. Vossius, Can. J. Chem., 39, 1977 (1961).
7. A.K. Petrov, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 104 (1967).
8. K. Yates, S.L. Klemenko e I.G. Csizmadia, Spectrochim. Acta, Part A, 25, 765 (1969).
9. P.J. Krueger, Can. J. Chem., 51, 1363 (1973).
10. C. Laurence e B. Wojtkowiak, Bull. Soc. Chim. Fr., 3124 (1971).
11. M. Berthelot e C. Laurence, Can. J. Chem., 53, 993 (1975).

12. C. Laurence e M. Berthelot, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 98 (1979).
13. M. Ramarao e A.A. Bothner-By , Org. Magn. Reson., 8, 329 (1976).
14. B.A. Arbuzov, I.I. Lapkin, I.M. Khamatullina, A.M. Kama-lyutdinova, F.G. Saitkulova, S.G. Vulfson e A.N. Vereshchagin, Bull. Acad. Sc., 69 (1978).
15. J-F. Barthelemy, R. Jost e J. Sommer, Org. Magn. Reson., 11, 443 (1978).
16. T. Drakenberg, J. M. Sommer e R. Jost, Org. Magn. Reson., 8, 579 (1976).
17. J-F. Barthelemy, R. Jost e J. Sommer, Org. Magn. Reson., 11, 438 (1978).
18. D. Mirarchi e G.L.D. Ritchie, Aust. J. Chem., 34, 1443 (1981).
19. A. Bonniol, J. Galsomias e J. Petrissans, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 288, 407 (1979).
20. E.A. Fehnel e M. Carmack, J. Am. Chem. Soc., 71, 84 (1949).
21. G. Bergson, A.L. Delin., Arkiv. Kemi, 18, 489 (1962).
22. B. Wladislaw, H. Viertler e E.B. Demant, J. Chem. Soc. (B), 565 (1971).

23. B. Wladislaw, R. Rittner e H. Viertler, J. Chem. Soc. (B), 1859 (1971).
24. B. Wladislaw, H. Viertler, F.A.C. Andrade e E.B. Demant, Int. J. Sulfur Chem., 2A, 161 (1972).
25. B. Wladislaw, P.R. Olivato, R. Rittner, Rev. Latinoam. Quim., 5, 206 (1974).
26. B.T. Buzzi, P.R. Olivato, R. Rittner, C. Trufem, H. Viertler e B. Wladislaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1294 (1975).
27. P.R. Olivato, H. Viertler, B. Wladislaw, K.C. Cole e C. Sandorfy, Can. J. Chem., 54, 3026 (1976).
28. B. Wladislaw, H. Viertler, P.R. Olivato, I.C.C. Calegão, V.L. Pardini e R. Rittner, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 453 (1980).
29. M.A.P. Martins, R. Rittner e P.R. Olivato, Spectrosc. Lett., 14 (7), 505 (1981).
30. A.R. Katritzky e R.D. Topsom, Chem. Rev., 77, 639 (1977).
31. R.T. Conley, "Infrared Spectroscopy", Allyn and Bacon, Boston, 2^a ed., 1972. a) pg. 145; b) pg. 150.
32. L.J. Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies" , Chapman and Hall, London, 1975, a) pg. 142; b) pg. 141.

33. N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 2^a ed. 1975, pg. 166.
34. J. March, "Advanced Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, Kogakusha, Tokyo, 2^a ed., 1977, a) pg. 253; b) pg. 256.
35. M. Charton, in "Design of Biopharmaceutical Properties Through Prodrugs and Analogs", editado por E.B. Roche, American Pharmaceutical Association, Washington, D.C, 1977, cap. IX, pg. 228.
36. O. Sala, K. Kawai e Y. Hase, resultados não publicados.
37. H.H. Jaffé e M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 5^a impressão, 1970, pg. 416.
38. R.M. Silverstein, C.G. Bassler e T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley, 3^a ed., New York, 1974, a) pg. 248; b) pg. 242; c) pg. 249; d) 250.
39. E.J. McAlduff, Can. J. Chem., 58, 622 (1980).
40. D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker e C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", John Wiley and Sons, London, 1970, pg. 216.
41. M.J.S. Dewar, "Hyperconjugation", Ronald Press, New York, 1962.

42. H. Ozata, H. Onizuka, Y. Nikei e H. Yamada, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3036 (1973).
43. C.C. Levin, R. Hoffmann, W.J. Hehre e J. Hudec, J.C.S., Perkin II, 210 (1973).
44. H. Prelog, V. Hahn, H. Brauchli e H.E. Beyerman, Helv. Chim. Acta, 27, 1209 (1944).
45. A.I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 4^a ed., Longmans, New York, 1978, a) pg. 815; b) pg. 685.
46. M.I. Shevchuck e A.V. Dombrovskii, J. Gen. Chem. USSR, 33, 1118 (1963).
47. R.M. Cowper e L.H. Davidson, Org. Synth. Coll. Vol. 2, 88 (1943).
48. T. Wieland, C. Birr e P. Fleckenstein, Justus Liebigs Ann. Chem., 756, 14 (1972).
49. J. Heidelberger, J. Biol. Chem., 21, 459 (1945).
50. M. Horak e A. Vitek, "Interpretation and Processing of Vibrational Spectra", John Wiley and Sons, New York, 1978, a) pg. 48; b) pg. 154.
51. O. Exner, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 3222 (1966).
52. J. Cason e H. Rapoport, "Laboratory Text in Organic Chemistry", 3^a ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1970, p. 401.

53. A.I. Vogel, "A Text-Book of Practical Organic Chemistry",
3^a ed., Longman, London, 1966, a) pg. 167; b) pg. 177.

54. J.A. Reid e E.E. Turner, J. Chem. Soc., 3365 (1949).

Pg. 139, Referência 55: W.C. Tam, D. Yee e C.E. Brion, J. Elec-
tron. Spectros. Relat. Phenom., 4, 77 (1974).