

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ELISÂNGELA VINHATO

**Análise Conformacional das 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonyl-*N,N*-dietilacetamidas e
2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonyl-ciclohexanonas 4'-substituídas**

**PROF. DR. PAULO ROBERTO OLIVATO
ORIENTADOR**

São Paulo, 03 de abril de 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ELISÂNGELA VINHATO

**Análise Conformacional das 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas e
2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica
Orientador: Professor Paulo Roberto Olivato

**São Paulo
2007**

Ficha Catalográfica

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

Vinhato, Elisângela
V784a Análise conformacional das 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e
2-fenilsulfonil-*N,N*- dietilacetamidas e 2-feniltio, 2-fenilsulfinil
e 2-fenilsulfonil- cicloexanonas 4'-substituídas / Elisângela
Vinhato. -- São Paulo, 2007.
246p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Olivato, Paulo Roberto

I. Isomeria conformacional : Química orgânica I. T. II.
Olivato, Paulo Roberto, orientador.

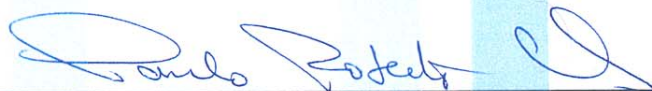
547.036 CDD

**“Análise conformacional das 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-*N,N*-
dietilacetamidas e 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4’-
substituídas”**



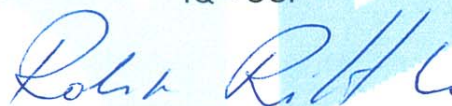
ELISÂNGELA VINHATO

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

Aprovado(a) por:



Prof. Dr. PAULO ROBERTO OLIVATO
(Orientador e Presidente)


Prof. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI
IQ - USP
Prof. Dr. JOÃO PEDRO SIMON FARAH
IQ - USP

Prof. Dr. ROBERTO RITTNER NETO
IQ - UNICAMP


Prof. Dr. CLÁUDIO FRANCISCO TORMENA
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
03 DE ABRIL 2007

Aos meus amados pais, Milca e José, e as
minhas irmãs Sueli e Elaine, por todo o
amor e dedicação.

Ao Alessandro pelo amor, companheirismo
e dedicação.

Ao Professor Paulo Olivato pelo apoio, amizade e dedicação durante todos estes anos.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Julio Zukermann-Schpector pelas estruturas obtidas por difração de raios X e pela valiosa colaboração durante a elaboração desta tese.

Ao Prof. Dr. Maurizio Dal Colle pela realização de diversos cálculos teóricos.

Ao Dr. Alessandro Rodrigues pela realização de diversos cálculos teóricos e pela atitude solícita e paciente no esclarecimento de dúvidas.

Aos amigos Kátia, Maurício, Poliana e Adriana.

Ao Carlos pela importante contribuição durante o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Aos funcionários Suzana, Laerte, Sandra e Nilza pelos auxílios prestados.

Aos colegas de laboratório Emilene, Mario Lee, Emilí, Adriana, Nelson, Roberto, Celso, Carlos e Thiago.

A todos os funcionários da central analítica do IQ-USP, em especial: Miriam e Cristiane pelos diversos espectros de RMN e Adriana pela paciência na realização das análises elementares.

A Capes e CNPq pelas bolsas concedidas.

Pesquisa desenvolvida com o auxílio do LCCA - Laboratório de Computação Científica Avançada da Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

VINHATO, E. “Conformational Analysis of 2-phenylthio; 2-phenylsulfinyl; 2-phenylsulfonyl *N,N*-diethylacetamides and 2-phenylthio; 2-phenylsulfonyl; 2-phenylsulfinyl cyclohexanones 4'-substituted series.” 2007. 246f. PhD Thesis (Doctoral) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

This thesis reports the synthesis and conformational analysis of six series of compounds: *N,N*-diethyl-2-[(4-substituted)phenylthio] acetamides (I); *N,N*-diethyl-2-[(4-substituted)-phenylsulfinyl] acetamides (II); *N,N*-diethyl-2-[(4-substituted)phenylsulfonyl] acetamides (III); [4 = OMe, Me, H, Cl, Br and NO₂]; 2-[(4-substituted)phenylthio] cyclohexanones (IV); 2-[(4-substituted)phenylsulfonyl] cyclohexanones (V) and 2-[(4-substituted)phenylsulfinyl] cyclohexanones (VI), [4 = OMe, H and NO₂]. The conformational study was performed through the IR and ¹H NMR spectroscopies, supported by theoretical calculations. The ν_{CO} infrared analysis for the series I, II and III in general matches well with the HF and B3LYP calculations which showed the occurrence of two stable conformations for compounds of series (I), being the *gauche* the most stable and the *cis* the second one. As for the substituent effect of series (I), the agreement between the experimental results with B3LYP is better than with HF. calculations. Considering the series (II), there is only one stable conformation, the *cis* one, in gas and in solvents of different polarity. The series (III) showed the existence of three stable conformations, being the two *gauche* the most stable and the *cis* the least stable (both in the gas and in the low polarity solvent, CCl₄). In the cyclohexanones series (IV, V and VI) the ν_{CO} infrared and ¹H NMR analyses showed a preference for the *axial* conformation, in CCl₄, changing the preference to *equatorial* one in CH₃CN (CD₃CN). The *ab initio* (HF) calculations reproduced the experimental preference, in CCl₄, for the 2-[(4-substituted)phenylsulfonyl] cyclohexanones only. On the other hand, for these cyclohexanones (IV-VI) the B3LYP calculations improved the agreement with the experimental data. The NBO (*Natural Bond Orbital*) method confirmed that the *gauche* conformations of the series (I, II and III) are stabilized by: $n_N/\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, and for the series (IV, V and VI) by the interactions: $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$. In contrast these NBO results also revealed the importance of the interactions $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-S}$, $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$ and $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$ for the stabilization of the *cis* conformation. Additionally, the calculated charge analysis suggested the stabilization of both *cis*

and *gauche* conformations due to Coulombic interactions. The inclusion of the solvent effect in the computations (Onsager and PCM methods) for some representative compounds of series (I – VI) facilitated the conformer attribution in solution.

Keywords: infrared spectroscopy, conformational analysis

RESUMO

VINHATO, E. “Análise Conformacional das 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas e 2-feniltio, 2-fenilsulfinil e 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas.” 2007. 246f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

A presente tese trata da síntese e a análise conformacional de seis séries de compostos: 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (I); 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (II); 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (III); 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (IV); 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (V); 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (VI). O estudo conformacional foi realizado por intermédio das espectroscopias no IV e RMN de hidrogênio, apoiados por cálculos teóricos. A análise de ν_{CO} no infravermelho para as séries I, II e III, de forma geral, se correlaciona bem com os cálculos em HF e B3LYP os quais demonstram a ocorrência de duas conformações estáveis para os compostos da série (I), tendo o conformero *gauche* mais estável em relação ao conformero *cis*. O efeito dos substituintes da série (I), observado experimentalmente, é mais concordante com os resultados calculados em B3LYP do que em HF. Com relação à série (II), há apenas uma conformação estável, ou seja, a *cis*, no gás e em solventes de diferentes polaridades. A série (III) apresentou a existência de três conformações estáveis, sendo duas conformações *gauche* de maior estabilidade que a terceira conformação *cis* (no gás e no solvente de baixa polaridade: CCl_4). Nas séries das cicloexanonas (IV, V e VI) a análise de ν_{CO} no infravermelho e RMN de hidrogênio apresentou a conformação *axial* como preferencial em CCl_4 , sendo que esta preferência passou para *equatorial* em CH_3CN (CD_3CN). Os cálculos *ab initio* (HF) reproduziram o resultado experimental em CCl_4 , apenas para os derivados 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (V). Por outro lado, para estas cicloexanonas (IV – VI) os cálculos em B3LYP estão mais concordantes com os dados experimentais. O método NBO (*Natural Bond Orbital*) confirmou que as conformações *gauche* das séries (I, II e III) são estabilizadas por pelas interações: $n_N/\pi^*_{C=O}$, $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, e as séries (IV, V e VI) pelas interações $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$, $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$. Em contraste, estes resultados de NBO demonstraram também a importância das interações: $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-S}$, $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$ e $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$ para a estabilização da conformação *cis*. Adicionalmente, a análise das cargas calculadas sugeriu a participação de interações Coulombicas na estabilização das conformações *cis* e *gauche*. Para todas as séries de compostos (I – VI), os cálculos incluindo o efeito do solvente (Onsager e PCM), para alguns compostos representativos, facilitaram a atribuição de cada conformação em solução.

Palavras chave: espectroscopia no infravermelho, análise conformacional

SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivos	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Análise Conformacional	2
2.2. Compostos carbonílicos α -heterossubstituídos	7
3. Resultados e Discussão	13
3.1. Estudo Conformacional das 2-feniltio- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas	13
3.2. Estudo Conformacional das 2-fenilsulfinil- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas	
3.3. Estudo Conformacional das 2-fenilsulfonil- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas	
3.4. Isomeria Conformacional das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas	
3.5. Isomeria Conformacional das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas	
3.6. Isomeria Conformacional das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas	
4. Conclusões	
5. Parte Experimental	
5.1. Instrumentação e condições utilizadas	
5.2. Realização dos cálculos teóricos	
5.3. Procedimento Experimental	
5.3.1. Preparação da 2-bromo- <i>N,N</i> -dietilacetamida	
5.3.2. Preparação da <i>N,N</i> -dietilacetamida (7)	
5.3.3. Método geral para a obtenção das 2-feniltio- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas (1 – 6)	
5.3.4. Método geral para a obtenção das 2-fenilsulfinil- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas (8 – 13)	
5.3.5. Método geral para a obtenção das 2-fenilsulfonil- <i>N,N</i> -dietilacetamidas 4'-substituídas (14 – 19)	

- 5.3.6. Método geral para a obtenção das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (**20 – 22**)
- 5.3.7. Procedimento geral empregado na preparação das *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butil-cicloexanonas 4'-substituídas (**23 – 28**)
- 5.3.8. Método geral para a obtenção das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas e 4-*t*-butil 4'-substituídas (**29 – 37**)
- 5.3.9. Método geral para a obtenção das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (**38 - 40**)
- 5.3.10. Método geral para a obtenção das 2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**41 – 46**)

6. Anexos

7. Curriculum Vitae

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A presente tese faz parte de uma das linhas de pesquisa em desenvolvimento do grupo dirigido pelo Professor Paulo Roberto Olivato que estuda as interações e isomeria conformacional de compostos carbonílicos α -heterossustituídos.

O trabalho apresentado nesta tese é uma continuidade de alguns estudos realizados pelo grupo de pesquisas do Professor Paulo Olivato, através das espectroscopias no IV, UV, RMN, cálculos *ab initio* e de mecânica molecular e análise das estruturas obtidas por difração de raios X, tais como:

- A tese de doutoramento de Oike¹, tratou do estudo da interação eletrônica e da isomeria conformacional de algumas amidas 2-alcilíio-sustituídas e de suas formas mono e di-oxigenadas: $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_n\text{R})\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$, sendo $n = 0, 1$ e 2 e $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Bu}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$, e $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{SO}_n\text{Et})\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$, [$n = 0, 1$ e 2 e $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}$ e $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$].
- A dissertação de mestrado de Bueno² apresentou um estudo conformacional das 2-fenilsulfínio e 2-fenilsulfonil-acetonas 4'-sustituídas (4' = OMe, Me, H, Cl, Br e NO₂).

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- ✓ Analisar o efeito do substituinte na estabilização das conformações de maior estabilidade.
- ✓ Avaliar o efeito do solvente nas bandas de estiramento da carbonila.
- ✓ Verificar quais as interações que estabilizam as conformações dos compostos estudados.

Esta tese está dividida no estudo conformacional de seis séries de compostos, sendo as três primeiras envolvendo 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-sustituídas e suas formas mono e di-oxigenadas que são apresentadas em três subcapítulos do capítulo 3. Os demais subcapítulos apresentam o estudo conformacional das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-sustituídas e suas formas mono e di-oxigenadas.

O quinto capítulo contém uma descrição da parte experimental do trabalho, em relação às preparações das séries de compostos que fazem parte desta tese.

¹ Oike, F. Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo, **1992**.

² Bueno, E. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo, **1996**.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Análise Conformacional

A análise conformacional¹ originou-se em 1890 com o trabalho de Sacht, mas não se desenvolveu concretamente até que em 1950 fosse divulgado o trabalho de Barton, (ganhador do prêmio Nobel em 1969, junto com Hassel, devido ao pioneirismo em análise conformacional).

As idéias de Barton foram prontamente aceitas resultando na rápida ampliação dos conhecimentos nesta área. Como consequência, há diversas décadas o tema análise conformacional tornou-se parte integral da química e faz parte de praticamente todos os livros de química orgânica, sendo essencial para a compreensão de estereoquímica, mecanismos e reatividade entre outros.

O termo conformação foi criado por Haworth² em 1929, e pode ser definido como o arranjo ao redor de todas ligações conforme definido pela magnitude e sinal de todos os ângulos diedros. Portanto, diferentes conformações diferem no ângulo diedro ao redor de uma ou mais ligações.

Uma conformação pode ser descrita exatamente especificando a magnitude e o sinal dos ângulos diedros, ou ainda pode ser descrita aproximadamente por intervalos de ângulos. Um sistema de classificação bastante apropriado é o de Klyne e Prelog^{3,4}, que pode ser resumido conforme a Tabela 1 e a Figura 1.

Tabela 1 - Especificação do ângulo de torção segundo Klyne e Prelog.

Ângulo de Torção	Designação	Símbolo
-30 até +30°	<i>sin</i> periplanar	sp ^a
+30 até +90°	+ <i>sin</i> clinal	+sc
+90 até +150°	+ <i>anti</i> clinal	+ac
+150 até -150°	<i>anti</i> periplanar	ap
-150 até -90°	- <i>anti</i> clinal	-ac
-90 até -30°	- <i>sin</i> clinal	-sc

^a A designação *sin* ou eclipsada são sempre usadas para ângulo diedro ~0°; ^b A designação *gauche* é freqüentemente usada para ângulo diedro ~60° a 90°; ^c A designação *anti* é sempre usada para ângulo diedro ~180°

¹ Juaristi, E. *Conformational behavior of six-membered rings: analysis, dynamics, and stereochemical effects*, VCH Publishers, Inc., New York, **1995**, pp. 1-20.

² Eliel, E. L. *J. Chem. Educ.*, **1975**, 762.

³ Klyne, W.; Prelog, V. *Experientia*, **1960**, 16, 521.

⁴ Eliel, E. L. *Stereochemistry of organic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**, p. 21.

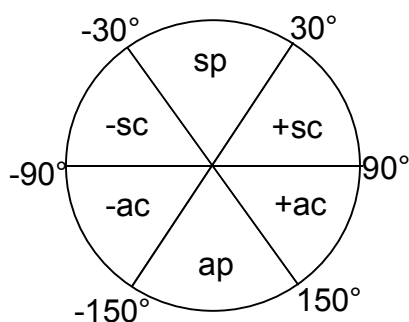


Figura 1 - Especificação do ângulo de torção (Klyne-Prelog).

As diferenças nos ângulos das diferentes conformações influenciam as interações que ocorrem na molécula. As interações podem ocorrer através do espaço, ou através das ligações ou às vezes pela combinação das duas⁵. Independentemente de qual interação, existe uma forte dependência na magnitude da interação em relação à orientação do fragmento doador e receptor^{6,7}. Os resultados destas interações são sempre chamados estereoeletrônicos, uma descrição que reflete sua base eletrônica e reconhece a dependência em relação à estereoquímica.

A metodologia freqüentemente utilizada por RMN para o estudo do equilíbrio conformacional de cicloexanonas 2-substituídas (a), baseia-se na análise das constantes de acoplamento entre os hidrogênios vicinais H-C2 e H-C3 ($J_{2,3}$) ou deslocamento químico do hidrogênio em posição 2 a carbonila e utilizando compostos modelos (b) e (c) (Figura 2). O sinal de H-2 é parte de um sistema ABX, que quando se encontra na posição axial apresenta um acoplamento *trans*-diaxial com o hidrogênio 3 de aproximadamente 11 Hz e um acoplamento com o hidrogênio 3 equatorial de cerca de 6 Hz. Por outro lado quando o H-2 encontra-se na posição equatorial, estes acoplamentos são menores e a sua soma é de ~8 Hz.

Como a rotação ao redor de ligações simples é geralmente rápida, à temperatura ambiente (25 °C), na escala de tempo da ressonância (10^{-2} s) não permite a observação dos sinais de cada conformação separadamente, o que se observa é uma média ponderada pela fração molar de cada confôrmero. Desta forma, segundo o método de Eliel^{8,9}, que utiliza composto 4-*t*-butílicos como compostos modelo, a medida do deslocamento químico será

⁵ Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4(1), 1.

⁶ Kirby, A. J. *Stereoelectronic Effects*, Oxford University Press Inc., New York, **1996**, p. 14.

⁷ Thatcher, G. R. J. *Anomeric and Associated Stereoelectronic Effect, Scope and Controversy*, American Chemical Society, Washington D.C., **1993**, p.11.

⁸ Eliel, E. L.; Allinger, N. L.; Angyal, S. J.; Morrison, G. A. *Conformational Analysis*; Interscience: New York, NY, **1965**.

⁹ Eliel, E. L. *Chem. Ind.* **1959**, 568.

$[\delta_{\text{obs}} = X_{\text{ax}}\delta_{\text{ax}} + (1 - X_{\text{ax}})\delta_{\text{eq}}]$, onde δ_{obs} é o deslocamento químico de H-2 observado no equilíbrio (a), δ_{ax} é o deslocamento químico do composto modelo (b), δ_{eq} é o deslocamento químico de H-2 do composto modelo (c) e X_{ax} é a fração molar da conformação axial.

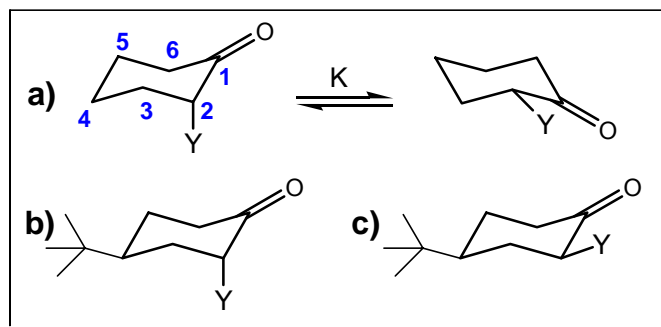


Figura 2 – (a) equilíbrio conformacional das ciclohexanonas 2-Y-substituídas, (b) composto modelo para a conformação axial; (c) composto modelo para a conformação equatorial.

A utilização das constantes de acoplamento vicinais ($^3J_{\text{HH}}$) em função do ângulo diedro (ω) é derivada da equação de Karplus: $[J = A\cos^2 \omega - B \cos \omega + C]$. Deve-se observar, contudo que as constantes de acoplamento dependem não apenas do ângulo, mas também de outros fatores como, por exemplo, eletronegatividade.

O espectro no infravermelho de uma mistura de confôrmeros deve em princípio apresentar bandas devido a confôrmeros individuais. A intensidade (I) desta banda de absorção (expressa em absorvância) será proporcional à população desta conformação, e considerando-se, por exemplo, duas conformações A e B diferentes $I_A = \alpha_A c_A l$ e $I_B = \alpha_B c_B l$, onde α é a absorvância molar, c são os valores de concentração e l é o comprimento da cela (caminho óptico). Segue que a constante de equilíbrio é $K = c_A/c_B = \alpha_A I_A/\alpha_B I_B$. A razão I_A/I_B pode ser medida pelo espectro, no caso em que é possível atribuir a banda a respectiva conformação. Contudo a razão α_A/α_B não é conhecida.

A utilização da banda de estiramento da carbonila no estudo conformacional, admitindo-se que o coeficiente de absorção é igual para os diferentes confôrmeros tem fornecido resultados plenamente concordantes¹⁰ com os resultados de outras técnicas espectroscópicas, especialmente ressonância magnética nuclear e indica que a aproximação é válida.

Paralelamente aos métodos experimentais os cálculos teóricos são uma poderosa ferramenta no estudo conformacional. Existem duas áreas dentro da química computacional voltada para o estudo de moléculas: a mecânica molecular, que utiliza as leis da física clássica

¹⁰ Olivato, P. R.; Rittner, R. *Rev. Heteroat. Chem.* 1996, 15, 115.

para prever as estruturas e propriedades das moléculas e a da estrutura eletrônica, que se utiliza da mecânica quântica.

Os métodos de estrutura eletrônica subdividem-se em três categorias: *ab initio*, semi-empíricos e métodos híbridos.

O cálculo *ab initio*¹¹ é derivado diretamente de princípios teóricos, sem inclusão de dados experimentais e o mais comum é o Hartree-Fock (HF)^{12,13}. No método de Hartree-Fock cada elétron é representado por uma função de onda que possui dependência apenas nas coordenadas daquele elétron (aproximação dos orbitais). A probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto nas vizinhanças de um núcleo é determinada apenas pela posição em relação ao núcleo, mas não em relação aos outros elétrons. Certo elétron interage apenas com o campo médio dos outros elétrons, mas não há dependência mútua nas equações SCF e não se considera as interações instantâneas entre esses elétrons.

Uma das limitações dos cálculos HF é que estes não incluem correlação eletrônica, isto significa que o HF leva em consideração o efeito médio da repulsão eletrônica, mas não a interação explícita elétron-elétron.

Diversos métodos foram desenvolvidos para o cálculo de energias de correlação, sendo que a maioria deles parte do resultado HF e sobre ele se realizam correções. Entre eles pode-se citar Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

Os cálculos DFT (Teoria do Funcional de Densidade)¹⁴ teoria que trata da descrição mecânico quântica de sistemas atômicos e moleculares em termos da densidade eletrônica. O método conhecido como B3LYP^{15,16} é um método híbrido que uniu os métodos de Hartree-Fock e DFT. A sigla B3LYP, que identifica o uso do funcional de troca-correlação de Becke no qual está incluído o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr. O número três vem do uso de três parâmetros empíricos utilizados para compor o funcional. Por utilizar esses parâmetros empíricos, é comum não classificar o método B3LYP como *ab initio*.

Nas últimas décadas, com o forte desenvolvimento dos cálculos de estrutura eletrônica, tornou-se possível investigar uma série de propriedades moleculares de interesse para o químico. Durante as décadas de 70 e 80, grandes avanços foram feitos para descrever

¹¹ Foresman, J. B.; Frisch, A. E., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, **1996**.

¹² Young, D. *Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, **2001**.

¹³ Fock, V. *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126. b-) Hartree, D. R.; Hartree, W. *Proc. Roy. Soc.* **1935**, *A150*, 9. c-) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 210.

¹⁴ Cramer, J. C. *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: Cornwall, **2003**.

¹⁵ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372.

¹⁶ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

moléculas em fase gasosa. Entretanto foi na década de 90 que houve um forte crescimento nas pesquisas de modelos para descrever o efeito do solvente.

O mais simples dos modelos de solvatação é o de Onsager^{17,18} que se baseia na interação do dipolo do soluto com o campo elétrico do solvente. O dipolo molecular induz um campo elétrico no solvente, que, por sua vez, interage com o soluto e causa estabilização. Por essa razão, diz-se que este é um modelo de campo de reação. Em sua forma atual, a energia obtida pelo modelo de Onsager é calculada de forma auto-consistente (SCF), ou seja, o efeito do campo elétrico sobre a energia molecular é incluído no Hamiltoniano eletrônico e participa do processo SCF. A maior limitação do método de Onsager é a forma da cavidade molecular. O soluto é colocado em uma cavidade esférica, fora da qual se localiza o contínuo caracterizado pela constante dielétrica e uma cavidade esférica é uma aproximação razoável apenas para moléculas pequenas. Em isomerização rotacional, a forma molecular, particularmente o volume, não se modifica muito e pode-se contar nestes casos com um cancelamento de erros. Uma outra limitação é a consideração apenas do momento de dipolo, mas esta é mais branda do que a forma da cavidade.

O modelo do contínuo polarizável (PCM, *polarizable continuum model*)^{19,20} melhora bastante as duas limitações que citamos para Onsager. A cavidade do soluto é definida pela junção de um conjunto de esferas de tamanhos diferentes. Além disso, nas fronteiras da cavidade situa-se um elevado número de cargas pontuais que se adaptam, durante os cálculos, de forma a melhor reproduzirem o campo de resposta do solvente induzido pelo soluto. O tratamento desse modelo é equivalente a considerar todos os momentos elétricos da molécula.

A estrutura eletrônica das moléculas pode ser analisada pela teoria NBO^{21,22}, *Natural Bond Orbitals*, que localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de centro, orbitais de ligação, orbitais internos e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura química de Lewis. Ainda são encontrados os orbitais de Rydberg, difusos, quando a função de base é maior que a base mínima. Os NBOs são compostos de *orbitais naturais híbridos*, NHOs, os quais são combinações lineares de orbitais atômicos naturais NAOs em um dado centro. A transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz à formação de orbitais antiligantes, formalmente desocupados. A teoria NBO fornece ferramentas para analisar transferências de carga de orbitais ligantes para antiligantes, bem como as

¹⁷ Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1486.

¹⁸ Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frish, M. J., *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 8991.

¹⁹ Tomasi, J.; Persico, M., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2017.

²⁰ Miertuš, S.; Srocco, E.; Tomasi, J., *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.

²¹ Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *J. Mol. Struct.* **1988**, 169, 41.

²² Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899.

implicações energéticas associadas. Isso é feito a partir de um procedimento de perturbação de segunda ordem que fornece a seguinte expressão para a energia de estabilização: $E^{(2)} = \sum_{i,j} q_i F(i,j)^2 / \epsilon_j - \epsilon_i$, onde q_i é a ocupação do orbital doador, e ϵ_i a energia de cada NBO e F_{ij} é o elemento fora da diagonal da matriz de Fock.

2.2. Compostos carbonílicos α -heterossustituídos

O grupo de pesquisas do Professor Paulo R. Olivato iniciou o estudo conformacional de compostos carbonílicos na década de 70. Através de uma abordagem multidisciplinar que envolve as espectroscopias no infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética nuclear e fotoeletrônica, além de cálculos teóricos (mecânica molecular, *ab initio*, DFT), já foram estudados diversas classes de compostos carbonílicos: cetonas, ésteres, tioésteres, e amidas, contendo no carbono alfa substituintes tais como: flúor, bromo, iodo, metoxi, dimetilamino, selênio, fósforo e enxofre, sendo este último na forma de sulfetos, sulfóxidos e sulfonas, os quais foram exaustivamente revistos em teses do grupo^{23,24}.

Esta isomeria ocorre pela rotação da ligação simples entre o carbono carbonílico e o carbono- α substituído. Assim, a posição relativa entre a ligação carbono-heteroátomo (C-X) e a carbonila definem os confôrmeros ou rotâmeros.

O confôrmero *cis* (*sin-periplanar*), geralmente mais polar, é favorecido por solventes polares, isto é, sua população relativa aumenta com o aumento da polaridade do solvente em detrimento da população relativa dos confôrmeros *gauche* e *trans* (*sin*-ou *anti-clinal* e *anti-periplanar*, respectivamente), o que indica uma considerável repulsão entre os dipolos da carbonila e da ligação carbono-heteroátomo no confôrmero *cis*.

Um espectro de infravermelho de um composto carbonílico α -heterossustituído normalmente apresenta duas bandas de estiramento de carbonila (ν_{CO}). A banda de frequência mais alta é atribuída geralmente ao confôrmero *cis* (*sin-periplanar*), devido ao efeito indutivo do substituinte e ao efeito de Campo Repulsivo (repulsão entre os dipolos) que fazem aumentar a ordem de ligação da carbonila e sua frequência de estiramento. A banda de menor frequência é atribuída ao confôrmero *gauche*, no qual a interação σ_{CX}/π^*_{CO} , conhecida como interação hiperconjugativa, tem um efeito oposto daqueles causados pelo efeito indutivo do substituinte e efeito de repulsão dipolar.

²³ Bueno, E. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – São Paulo, **1996**.

²⁴ Oike, F. Tese de Doutorado, Instituto de Química – São Paulo, **1992**.

As interações eletrônicas que ocorrem entre os orbitais π_{CO} e σ^*_{CX} , π^*_{CO} e σ_{CX} nos confômeros *gauche* não podem ocorrer nos *cis* e *trans* devido à ortogonalidade dos orbitais nestes dois últimos confômeros. Estas interações eletrônicas, que se dão pela sobreposição parcial dos orbitais, estabilizam os rotâmeros *gauche*, e percebe-se de forma geral, um aumento da população deste confômero com a aproximação entre os níveis de energia σ_{CX} e π^*_{CO} e de π_{CO} e σ^*_{CX} . Estas interações fazem diminuir a densidade eletrônica na carbonila e, por conseqüência, causam uma diminuição de sua ordem de ligação e conseqüentemente de sua freqüência.

Em 1992, Oike²⁵ efetuou o estudo conformacional e das interações eletrônicas das seguintes séries: $H_2C(SO_nR)C(O)NEt_2$, sendo $n = 0, 1$ e 2 e $R = Me, Et, i-Bu, i-Pr, t-Bu$, e $R^1R^2C(SO_nEt)C(O)NEt_2$, [$n = 0, 1$ e 2 e $R^1 = H, R^2 = Me$ e $R^1 = R^2 = Me$]. Este estudo foi realizado através das espectroscopias no infravermelho, ressonância magnética nuclear, ultravioleta e cálculos de mecânica molecular.

O autor, baseando-se na análise dos dados de ν_{CO} no infravermelho em conjunto com cálculos de mecânica molecular constatou a existência de isomeria *cis/gauche*, entre os quais a *gauche* é de maior estabilidade relativa em solvente apolar. A partir destes resultados o autor sugeriu uma maior participação da interação hiperconjugativa (σ_{C-S}/π^*_{CO}) do que a π_{CO}/σ^*_{C-S} nas 2-alquiltio-acetamidas e o inverso para as 2-alquilsulfinil-acetamidas. Para as 2-alquilsulfonil-acetamidas esta interações ocorreriam em menor extensão.

Martins, Rittner e Olivato²⁶ realizaram a investigação conformacional das *N,N*-dietilacetamidas 2-heterossubstituídas [OMe, NMe₂, Cl, Br, SMe, Set e I] através da espectroscopia no infravermelho. Os autores observaram um duplete na região da carbonila em tetracloreto de carbono e clorofórmio, com exceção da 2-iodo-*N,N*-dietilacetamida para a qual apenas uma banda foi constatada. A partir do efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas de estiramento da carbonila, os autores sugeriram a existência de isomeria conformacional *cis/gauche*. Foi constatado ainda que a isomeria *cis/gauche* das acetamidas era mais deslocada para a conformação *gauche* do que as acetonas 2-heterossubstituídas, fato que foi justificado devido a maior repulsão entre os dipolos $C^{\delta+}=O^{\delta-}$ e $C^{\delta+}-X^{\delta-}$ nas acetamidas na conformação *cis*, o que favorecia a conformação *gauche*.

Os autores também verificaram que a população da conformação *cis* diminuía à medida que o tamanho do substituinte aumentava. Adicionalmente, os autores observaram um abaixamento da freqüência da conformação *gauche* para todos os compostos, com exceção

²⁵ Oike, F. Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo, 1992.

²⁶ Martins, M. A. P.; Rittner, R.; Olivato, P. R. *Spectrosc. Lett.* 1981, 14 (7), 505.

das 2-cloro e 2-bromo-*N,N*-dietilacetamidas. Os abaixamentos de freqüência das *N,N*-dietilacetamidas 2-heterossubstituídas foi maior que o das correspondentes acetonas, o que foi interpretado como sendo resultado de uma maior repulsão estérica entre *N*-Etila e o substituinte na conformação *gauche* das acetamidas.

Em 1989, Olivato, Guerrero e Martins²⁷, com o intuito de verificar o efeito do substituinte em *para*, efetuaram o estudo das α -feniltio-acetonas *para*-substituídas (NH₂, OMe, Me, H, Cl, NO₂), através da análise da vibração de estiramento da carbonila no infravermelho.

Os autores baseados no efeito do solvente nas bandas de estiramento da carbonila sugeriram a existência de isomeria conformacional *cis/gauche*, sendo a conformação *gauche* a de maior estabilidade relativa. Foi constatado que passando de substituintes atraentes para doadores de elétrons a freqüência da carbonila da conformação *gauche* diminui progressivamente em relação a 2-etiltioacetona, enquanto na conformação *cis* ocorre apenas uma ligeira alteração na freqüência variando-se o substituinte em *para*.

O discreto efeito do solvente constatado nestes compostos, assim como a pequena variação da freqüência na conformação *cis* foi atribuída, como decorrente da ocorrência simultânea dos efeitos de Campo (F) e Indutivo (I) que agiam em oposição, cancelando-se reciprocamente.

A diminuição progressiva da população *gauche* indo-se de substituintes atraentes a doadores de elétrons foi justificada por um aumento progressivo na estabilização da conformação *gauche* devido à ocorrência das interações hiperconjugativas: σ_{C-S}/π^*_{CO} e n_S/π^*_{CO} .

Recentemente, McLeod, Johnston e Pinto²⁸, investigaram o efeito do substituinte e do solvente no equilíbrio conformacional de 2-fenilselono-cicloexanonas 4'-substituídas (4' = NMe₂, OMe, Me, H, F, Cl, CF₃ e NO₂) através da espectroscopia de RMN de ¹H. Os autores determinaram o equilíbrio conformacional em solventes de polaridade crescente pela comparação da meia largura dos sinais do hidrogênio H-2 com compostos modelos contendo o grupo isopropil na posição 4. Os deslocamentos químicos não foram utilizados para os cálculos de população relativa devido aos resultados inconsistentes.

Foi observado que quanto maior o poder doador de elétrons do grupo em 4' mais deslocado está o equilíbrio para a conformação *axial*, comportamento que foi justificado pela maior ocorrência das interações n_S/π^*_{CO} e σ_{C-S}/π^*_{CO} quando o substituinte é doador de

²⁷ Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Martins, E. A. L. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1989**, 44, 9.

²⁸ McLeod, R. G.; Johnston, B. D.; Pinto, M. *Isr. J. Chem.*, **2000**, 40, 307.

elétrons. A análise dos valores de J_{C2-H2} dos compostos modelo levou os autores a sugerir que devido a quase invariabilidade destes acoplamentos variando os substituintes em 4', a interação predominante seria n_{Se}/π^*_{CO} .

Neste mesmo ano, Samoshin, Kudryavtsev, Yartseva, Lutsenko e Zefirov²⁹, estimaram as populações axial/equatorial de algumas cicloexanonas 2-alquil(aril)tio substituídas [alquil = ciclo- C_6H_{11} ; CH_2COOH ; aril = fenila(C_6H_4); *o*- $NO_2-C_6H_4$; 2-benzotiazolil. Neste trabalho foram utilizados os valores médios de meia largura do sinal de H-2 de compostos modelo parecidos com os da série estudada, publicados anteriormente por Basso³⁰ e Ozbal³¹. Segundo os autores, o único derivado da série que apresentou preferência pela conformação *equatorial* em solvente apolar foi a α -(2-benzotiazolil-tio)-cicloexanona, e também não apresentou efeito do solvente na população relativa, fato que foi justificado considerando uma atração eletrostática entre o substituinte e a carbonila.

Ozbal e Zajac³¹, em 1979 fizeram o estudo do equilíbrio conformacional das: 2-fenoxi(OC_6H_5), 2-feniltio(SC_6H_5), 2-fenilsulfonil($SO_2C_6H_5$), 2-fenilsulfinil(SOC_6H_5) e 2-fenilseleno(SeC_6H_5)-cicloexanonas, em solventes de polaridade crescente, através de RMN de H. Os autores não especificaram qual foi o diastereoisômero estudado no caso da 2-fenilsulfinil-cicloexanona e resumidamente indicaram que indo-se de OC_6H_5 para SC_6H_5 ou SeC_6H_5 a porcentagem da conformação *axial* aumenta. Adicionalmente, verificaram que a porcentagem da população *axial* da 2-fenilsulfinilcicloexanona era menor que as observadas para a sulfona e sulfeto, entretanto os autores não apresentaram nenhuma explicação para este comportamento.

Em 1993, Basso, Kaiser, Rittner e Lambert³⁰ realizaram um estudo conformacional de diversas cicloexanonas 2-substituídas (F, Cl, Br, I, MeO, MeS, NMe₂, MeSe e Me) através do método de Eliel, em clorofórmio. Para a maioria dos compostos estudados os autores utilizaram pelo menos cinco observáveis experimentais diferentes e constataram que a proporção da conformação *axial* aumenta de 17% na 2-fluor-cicloexanona para 88% na 2-iodo-cicloexanona. Estes resultados foram considerados resultado da repulsão estérica, polar e eletrônica do átomo de halogênio grande (iodo) com a carbonila na conformação equatorial. Da forma semelhante a 2-metiltio-cicloexanona apresentou uma população da conformação *axial* de 85%.

²⁹ Samoshin, V. V.; Kudryavtsev, K. B.; Yartseva, I. V.; Lutsenko, A. I.; Zefirov, N. S. *Russ. J. Org. Chem.*, **2000**, 36(9), 1279.

³⁰ Basso, E. A.; Kaiser, C.; Rittner, R.; Lambert, J. B. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7865.

³¹ Ozbal, H.; Zajac, W. W. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 50, 4821.

Fraser e Faibish³², em 1995, baseados em cálculos de mecânica molecular e efeito do solvente nas populações relativas calculadas por RMN de ¹H, sugeriram que era desnecessário considerar as interações orbitales n_X/π^*_{CO} e σ_{C-X}/π^*_{CO} para explicar a preferência pela conformação da 2-metilíio-cicloexanona. Os autores concluíram que somente as interações de van der Waals entre o substituinte e a carbonila na conformação equatorial são o motivo desta preferência.

Recentemente³³, a preferência conformacional e as interações orbitales das 2-*N,N*-dimetilacetamidas 2-substituídas (F, Cl, Br e I) foi analisada por infravermelho (diversos solventes) e cálculos teóricos (B3LYP), juntamente com análise de NBO. Os autores verificaram que a conformação *gauche* da 2-flúor-*N,N*-dimetilacetamida é a mais estável no gás e em solvente apolar, porém a conformação *cis* predomina em solvente polar. Para os demais compostos da série a preferência pela conformação *gauche* foi observada no gás e nos demais solventes, entretanto, a 2-bromo-*N,N*-dimetilacetamida apresentou maior preferência pela conformação *gauche* que a 2-iodo-*N,N*-diacetamida, resultado que não era concordante com as interações orbitales σ_{C-X}/π^*_{CO} e n_X/π^*_{CO} que geralmente estabilizam a conformação *gauche*. A análise dos dados de NBO esclareceu as observações experimentais, indicando a ocorrência da interação $\pi^*_{CO}/\sigma^*_{C-X}$ que era cerca de 17 kcal/mol maior para a 2-bromo-*N,N*-dimetilacetamida.

Faria, Donnici e Lopes³⁴, em 2003 realizaram um estudo teórico das 2-feniltio-cicloexanonas, 2-fenilsulfinil-cicloexanonas e 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas através de cálculos semi-empíricos PM3. Genericamente, para as três séries de compostos os autores constataram a preferência em média de 68% pela conformação *axial* e verificaram que considerando o efeito do substituinte e as interações eletrostáticas, o substituinte atraente de elétrons aumenta ambas as interações, atrativas e repulsivas, já o grupo doador de elétrons minimiza ambas as interações.

A polarização da carbonila e o efeito do substituinte levaram os autores a sugerir a predominância de interações repulsivas entre o átomo de enxofre e a carbonila.

Recentemente³⁵, Trapp e colaboradores realizaram um estudo conformacional teórico de ambos os diastereoisômeros ($C_R S_S / C_S S_R$) e ($C_R S_R / C_S S_S$) da 2-fenilsulfinil-cicloexanona por meio de cálculos B3LYP em diferentes bases [6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p)]. Os autores concluíram que a base 6-31+G(d) era suficiente para o estudo conformacional em

³² Fraser, R. R.; Faibish, N. C. *Can. J. Chem.*, **1995**, 73, 88.

³³ Martins, C. R.; Rittner, R.; Tormena, C. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2005**, 728, 79.

³⁴ Faria, L. E.; Donnici, C. L.; Lopes, J. C. D. *Int. J. Quantum Chem.*, **2003**, 95, 313.

³⁵ Trapp, M. L.; Wojcik, J. F.; Zajac, W. W.; Pinto, B. M. *Can. J. Chem.*, **2006**, 84, 685.

questão e a partir destes cálculos verificaram que o diastereoisômero de configuração $C_R S_R / C_S S_S$ apresentou a conformação *axial* como sendo de maior estabilidade, já o diastereoisômero $C_R S_S / C_S S_R$ apresentou a conformação *equatorial* como de maior estabilidade. Numa tentativa de justificar a preferência pela conformação *equatorial* do diastereoisômero ($C_R S_S / C_S S_R$), os autores, estranhamente se embasaram na ocorrência da interação orbitalar n_S / π^*_{CO} , que para eles deve ocorrer fortemente nas conformações *equatoriais* e apenas na conformação *axial* de maior estabilidade do diastereoisômero ($C_R S_R / C_S S_S$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo Conformacional das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas

Na Tabela 2 são apresentados os valores das freqüências de estiramento e as porcentagens relativas das intensidades dos componentes das bandas da carbonila (ν_{CO}) obtidas por meio do método de deconvolução computacional, na transição fundamental, em solventes de polaridade crescente (ϵ = permissividade relativa, constante dielétrica)¹ (*n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN) e na região do primeiro harmônico em CCl₄, das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**1-6**). Nesta mesma Tabela estão incluídos para fins comparativos os dados da *N,N*-dietilacetamida (**7**) (composto de referência).

Pode-se observar na Tabela 2, que em *n*-hexano as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas **1** e **2** apresentam apenas uma banda simétrica enquanto os compostos **3-6** apresentam um dubleto sobreposto, sendo o componente de menor freqüência o mais intenso, com uma freqüência próxima daquelas observadas para os compostos **1** e **2**. Em tetracloreto de carbono e clorofórmio observa-se um dubleto para todos os compostos da série (**1-6**), já em acetonitrila estes compostos apresentam apenas uma banda. Analisando a Tabela 2 também é possível verificar que, com o aumento da polaridade do solvente, os compostos **3-6** apresentam um aumento progressivo da intensidade do componente do dubleto de maior freqüência em relação ao componente de menor freqüência, resultando no desaparecimento do componente de menor freqüência em acetonitrila.

A Figura 3 ilustra o efeito do solvente na banda de estiramento da carbonila (deconvoluída) no infravermelho, para a 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida (**3**). O efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas sugere a existência de isomeria conformacional, entretanto, é necessário analisar outra região do espectro para dar suporte a esta proposta. A constatação de um dubleto na região do 1º harmônico da carbonila em CCl₄, tendo freqüências com valores duas vezes às da transição fundamental, com anarmonicidade de aproximadamente 15 cm⁻¹ e de intensidades relativas muito próximas às observadas na transição fundamental é uma forte indicação de que o efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas está relacionado com a ocorrência de equilíbrio conformacional.

Pode-se constatar na Tabela 2 que a *N,N*-dietilacetamida (**7**) apresenta um dubleto em *n*-hexano, no qual, o componente de menor freqüência possui intensidade relativa menor que o componente em maior freqüência. Passando-se para CCl₄ observa-se um aumento da intensidade relativa do componente em menor freqüência e em CHCl₃ e CH₃CN observa-se uma única banda.

¹ Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd edition; VCH, 1990.

Tabela 2 - Frequências e intensidades relativas no IV das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**1-6**) em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental e na região do 1º harmônico.

Comp	Y	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄		CCl ₄				CHCl ₃		CH ₃ CN
		ν^a	P ^b	ν	P	ν^c	P	ν	P	ν
1	OMe	-		1657,7	15	3304,2	15	1638,5	38	1639,7
		1657,4		1646,5	85	3278,5	85	1628,7	62	-
2	Me	-		1657,4	16	3300,0	16	1638,0	40	1640,6
		1657,9		1647,0	84	3278,1	84	1630,4	60	-
3	H	1663,8	21	1657,4	17	3300,7	19	1639,4	40	1640,3
		1655,7	79	1647,0	83	3279,4	81	1631,5	60	-
4	Cl	1664,0	28	1657,0	25	3302,1	21	1639,9	42	1641,6
		1655,2	72	1646,9	75	3279,0	79	1632,5	58	-
5	Br	1664,9	29	1657,0	27	3301,9	23	1641,7	43	1641,5
		1655,8	71	1646,6	73	3278,6	77	1632,0	57	-
6	NO ₂	1666,3	24	1657,5	31	3304,1	28	1641,8	66	1643,3
		1655,2	76	1646,6	69	3279,8	72	1633,4	34	-
7	- ^d	1666,5 (1663,8) ^e	74	1651,9 (1650,9) ^e	70	3300,5	16	-	-	-
		1655,2 (1656,2) ^e	26	1642,7 (1643,1) ^e	30	3281,2	84	1626,7		1637,4

^a Em cm⁻¹, ^b Intensidade de cada componente do dubleto analiticamente resolvido, expresso em porcentagem de absorbância, ^c 1º harmônico, ^d *N,N*-dietilacetamida, ^e Frequências corrigidas para o deslocamento causado por Ressonância de Fermi.

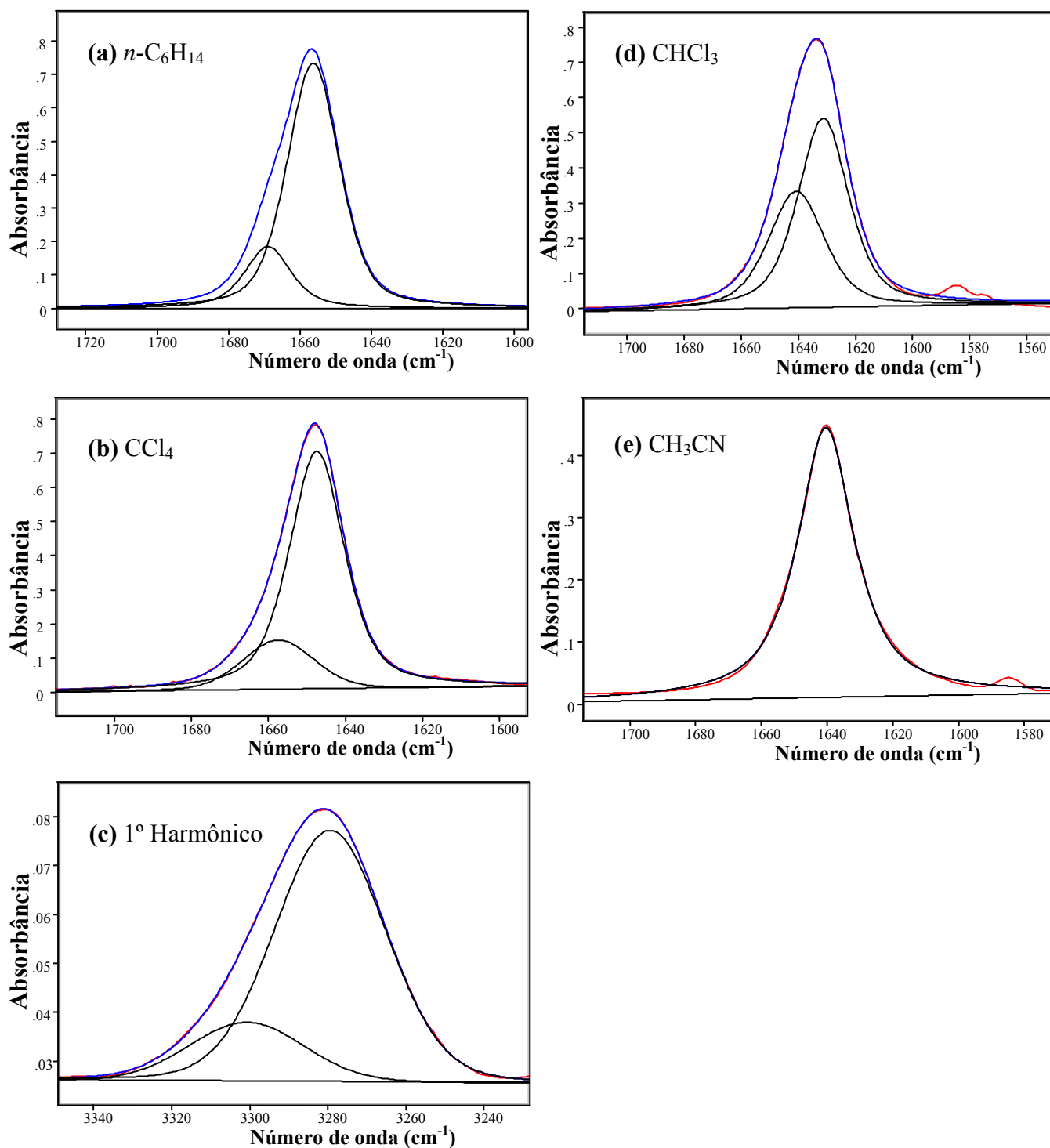


Figura 3 - Bandas de estiramento da carbonila, deconvoluídas, no infravermelho, da 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida (**3**) em: *n*-hexano (a), tetracloreto de carbono [fundamental (b) e primeiro harmônico (c)], clorofórmio (d) e acetonitrila (e).

Contudo, na região do primeiro harmônico, em CCl_4 , constata-se um dubleto com intensidades relativas invertidas com relação às observadas na região fundamental. Estes resultados sugerem a ocorrência de ressonância de Fermi, entre o estiramento da carbonila na região fundamental e um harmônico ou uma banda de combinação de modos vibracionais de baixa frequência, semelhante ao observado recentemente para a *N,N*-dimetilacetamida². O desaparecimento do componente do dubleto de menor frequência em solventes de maior polaridade (CHCl_3 e CH_3CN) indica uma supressão da Ressonância de Fermi e sugere que a frequência desta banda de combinação ou harmônica sofre maior diminuição do que a frequência de estiramento da carbonila fundamental. O efeito do solvente na região da banda de estiramento da carbonila da *N,N*-dietilacetamida (7) pode ser visualizado na Figura 4.

Com a finalidade de dar subsídio à hipótese da ocorrência de Ressonância de Fermi e de investigar se este efeito vibracional estava relacionado aos modos vibracionais das metilenas do carbono α a carbonila, a *d*₃-*N,N*-dietilacetamida foi preparada e verificou-se no infravermelho uma mudança significativa em *n*-hexano, contudo em CCl_4 a alteração foi muito pequena (Figura 5). A substituição dos hidrogênios do carbono α deveria, em princípio, suprimir completamente a ressonância de Fermi, caso modos vibracionais envolvidos na Ressonância de Fermi contivessem estes átomos. No entanto, os resultados indicam que estes hidrogênios não são os únicos responsáveis e provavelmente os modos vibracionais das metilenas ligadas ao nitrogênio também devem estar relacionados à ressonância de Fermi.

Além disso, foram obtidos espectros no infravermelho da *N,N*-dietil-propionamida que apresentou apenas uma banda em todos os solventes, inclusive na região do primeiro harmônico em CCl_4 , não indicando a ocorrência de ressonância de Fermi. Dados estes que reforçam a ocorrência de ressonância de Fermi no caso da *N,N*-dietilacetamida (7).

Adicionalmente para a *N,N*-dietilacetamida (7) foram realizados cálculos *ab initio* em nível HF/6-31G(d,p) [otimizações e cálculos de frequência para confirmar que se trata de um mínimo], que forneceram duas conformações, *anti* e *sin*, tendo o átomo de nitrogênio do grupo [-C(O)-NR₂] planar (Tabela 3). A estabilidade da forma planar deste fragmento tem sido justificada utilizando-se a teoria do orbital molecular, pela ocorrência da deslocalização do par de elétrons do nitrogênio no sistema π da carbonila $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$.

² Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Yreijo, M. H.; Rittner, R.; Tormena, C. F. *J. Mol. Struct.* **2002**, 607 (2-3), 87.

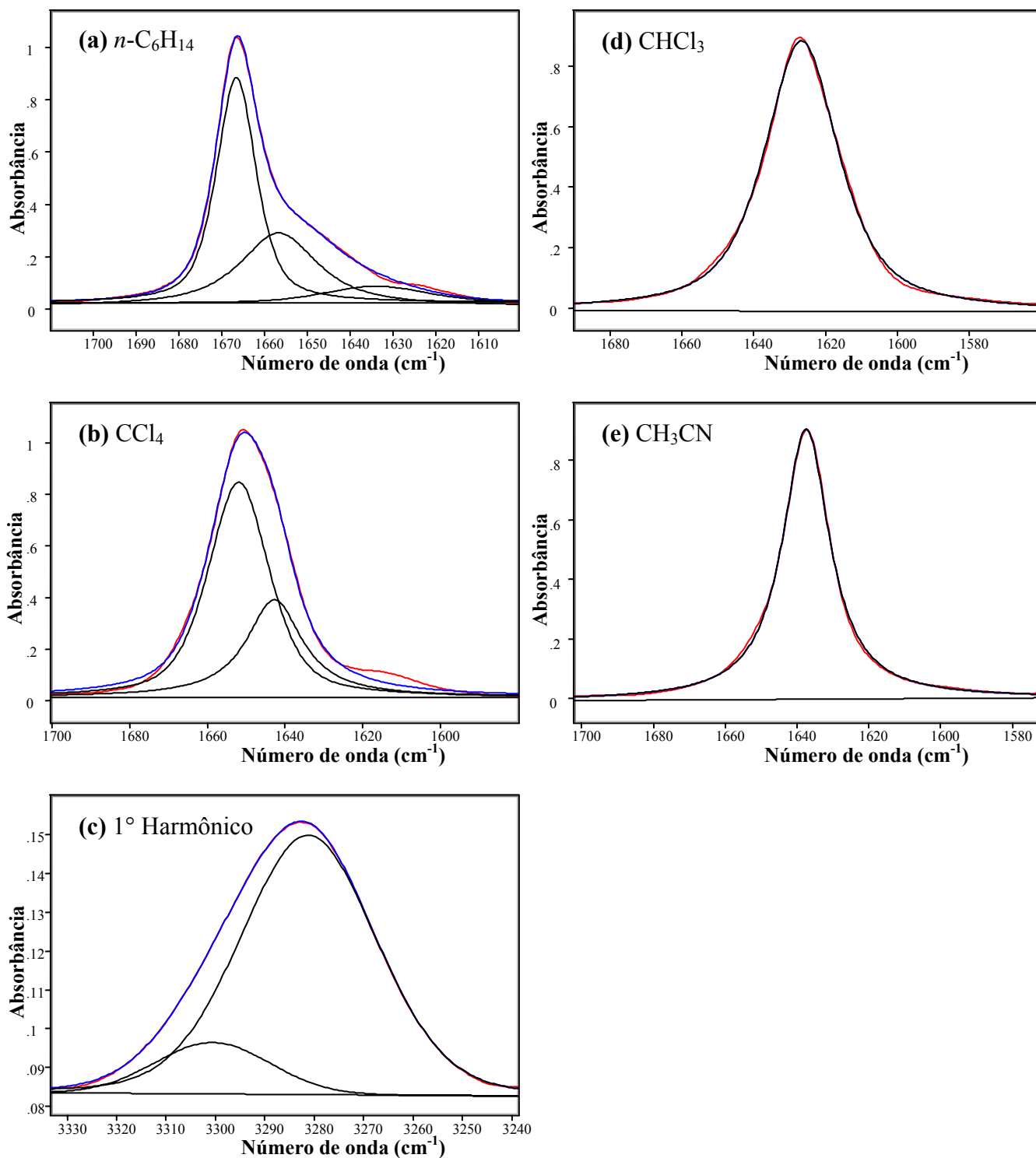


Figura 4 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da *N,N*-dietilacetamida (7) em: *n*-hexano (a), tetracloreto de carbono [fundamental (b) e primeiro harmônico (c)], clorofórmio (d) e acetonitrila (e).

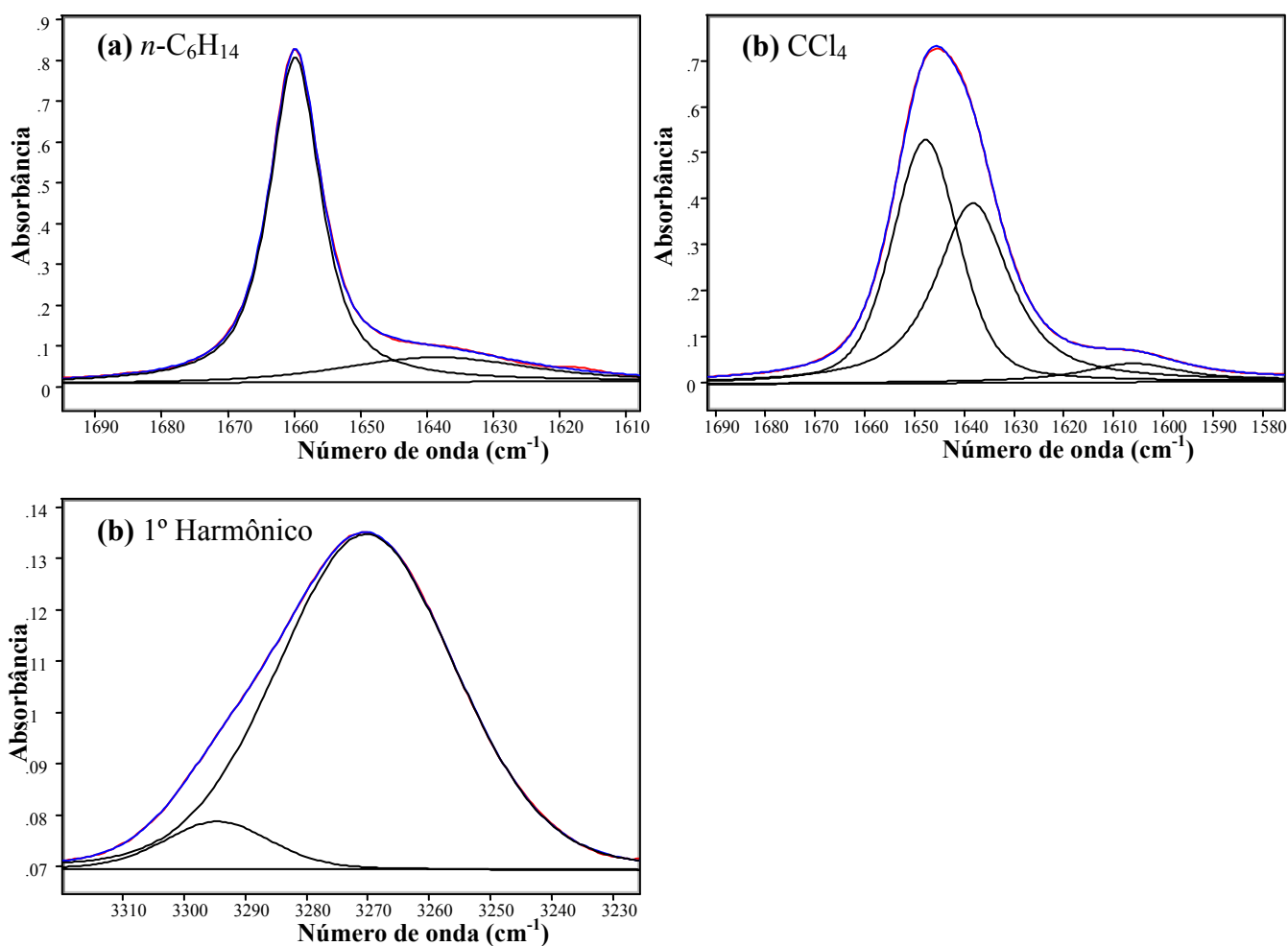


Figura 5 - Bandas de estiramento da carbonila, deconvoluídas, no infravermelho, da d_3 - N,N -dietilacetamida em: n -hexano (a), tetracloreto de carbono [fundamental (b) e primeiro harmônico (c)].

A conformação de menor energia na fase gasosa é a *anti*, na qual os grupos metila se encontram em lados opostos do plano da acetamida. A distribuição de Boltzmann forneceu 79% de preferência pela conformação *anti*, contudo, o momento de dipolo ($\mu \sim 3,94$ D) e a frequência ($\nu_{CO} \sim 1674$ cm^{-1}) são praticamente iguais para ambas as conformações, *anti* e *sin*. Portanto, estes resultados de cálculos reforçam a ocorrência de Ressonância de Fermi.

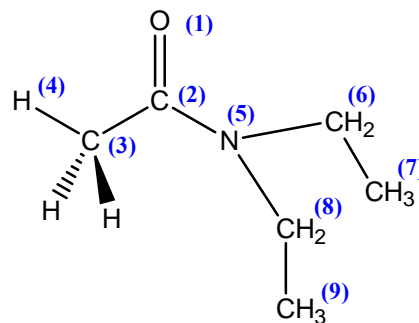
Considerou-se assim que o dubleto observado para a N,N -dietilacetamida é devido à Ressonância de Fermi e as frequências dos componentes do dubleto em $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ e CCl_4 foram corrigidas para o deslocamento causado pela Ressonância de Fermi utilizando a equação³: $\nu = [(v_1 + v_2)/2 \pm (v_1 - v_2)/2][(\rho - 1)/(\rho + 1)]$, na qual ν é a frequência corrigida, v_1 e v_2 são as frequências observadas e ρ é a razão entre as intensidades de absorção das duas bandas observadas.

³ Colthup, N. B. *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, Boston, 3rd ed, 1990.

Tabela 3 - Energia relativa, população relativa, momento de dipolo, ângulos diedros selecionados ($^{\circ}$), frequências (ν_{CO} , cm^{-1}) e distâncias interatômicas (\AA) obtidos por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) da *N,N*-dietilacetamida (7).

Comp.	Conf. ^a	E ^b	P(%) ^c	μ	ν^{d}	Ângulos Diedros ^{e,f}				Distâncias Interatômicas			
						θ	θ'	ω	ω'	O(1)···H(3,5) ^{g,h}	Δl^i	O(1)···H(4,6) ^{g,h}	Δl^i
7	<i>anti</i> ^j	0	78,8	3,95	1674,9	0,16	-178,1	-84,6	-97,0	2,397	-0,32	2,814	0,10
	<i>sin</i> ^j	0,77	21,2	3,93	1674,0	-0,20	-177,1	76,5	-105,5	2,466	-0,25	2,619	-0,10

^a Atribuição da conformação; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c População relativa em porcentagem; ^d Fator de escala de 0,87; ^e $\theta = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N-C}(3)$, $\theta' = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N-C}(5)$, $\omega = \text{C}(2)\text{-N-C}(3)\text{-C}(4)$, $\omega' = \text{C}(2)\text{-N-C}(5)\text{-C}(6)$; ^f O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário; ^g Soma dos raios de van der Waals = 2,72 \AA ; ^h Refere-se ao contato entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio; ⁱ Diferença entre a distância entre átomos não ligados e a soma dos raios de van der Waals; ^j *sin* e *anti* referem-se as metilas do grupo *N,N*-dietil-carboxamida abaixo (ou acima) do plano $[-\text{C}(\text{O})\text{N}]$ ou uma metila acima e outra abaixo do plano, respectivamente.



Na Tabela 4 encontram-se os dados de carga atômica (População de Mülliken) de átomos selecionados para os compostos **3** e **7**. Comparando-se as conformações *sin* e *anti*, obtidas por HF, observa-se que a conformação *sin* é desestabilizada em relação à *anti*, devido a interação eletrostática repulsiva (Efeito de Campo Repulsivo) entre os hidrogênios positivamente carregados das metilas H(4) ou H(6) (0,16 e), entre os quais a distância interatômica é praticamente igual a soma dos raios de van der Waals (2,40 Å). Nota-se ainda que na conformação *anti* a distância entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio H(3) (2,39 Å) é menor que a soma dos raios de van der Waals (2,72 Å) e é ligeiramente menor do que a mesma distância na conformação *sin* (2,466 Å), indicando que a conformação *anti* é mais estabilizada por esta interação eletrostática do que a conformação *sin* (Tabela 3, Figura 6).

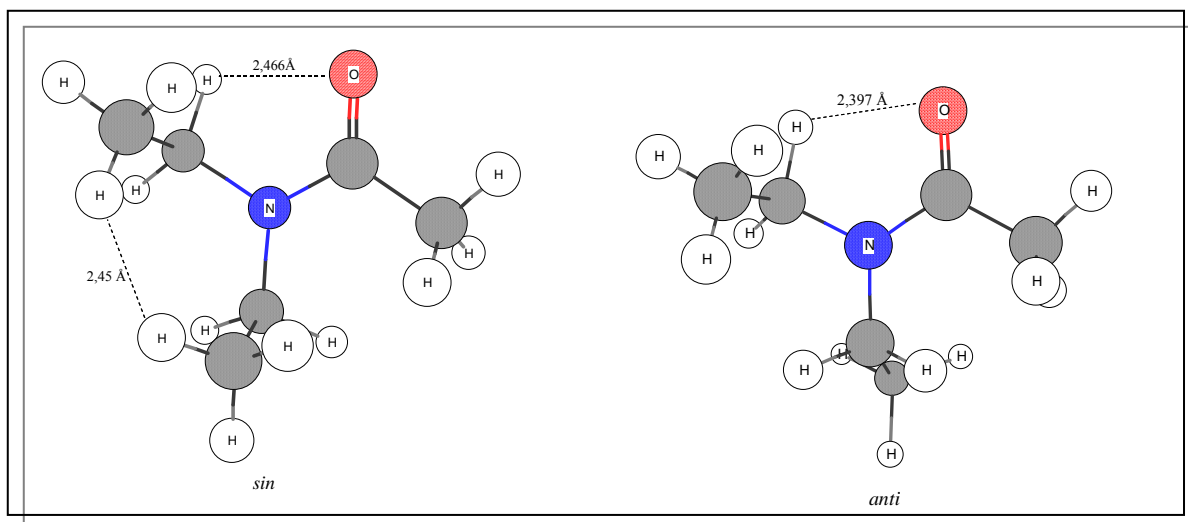


Figura 6 - Conformações *sin* e *anti*, obtidas por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p).

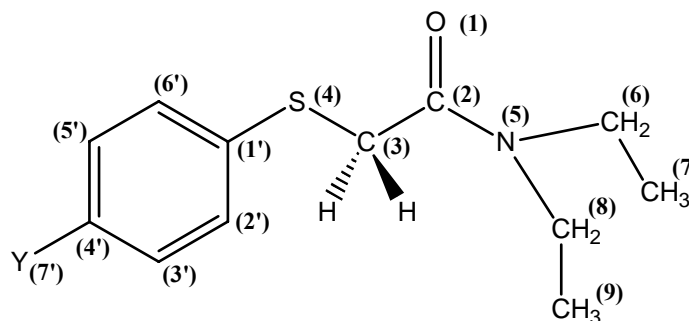
Com a finalidade de verificar as conformações de menor energia para a série (**1-6**) e considerando-se resultados anteriores⁴ obtidos para compostos semelhantes, que indicaram a preferência pelas conformações *gauche* e *cis*, foram efetuados cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para a molécula isolada da 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida (**3**), como um derivado representativo da série de sulfetos estudada.

⁴ Jones, D.; Modelli, A.; Olivato, P. R.; Dal Colle, M.; Palo, M.; Distefano, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1994**, 1651.

Tabela 4 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para *N,N*-dietilacetamida (7) e para a 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida 3.

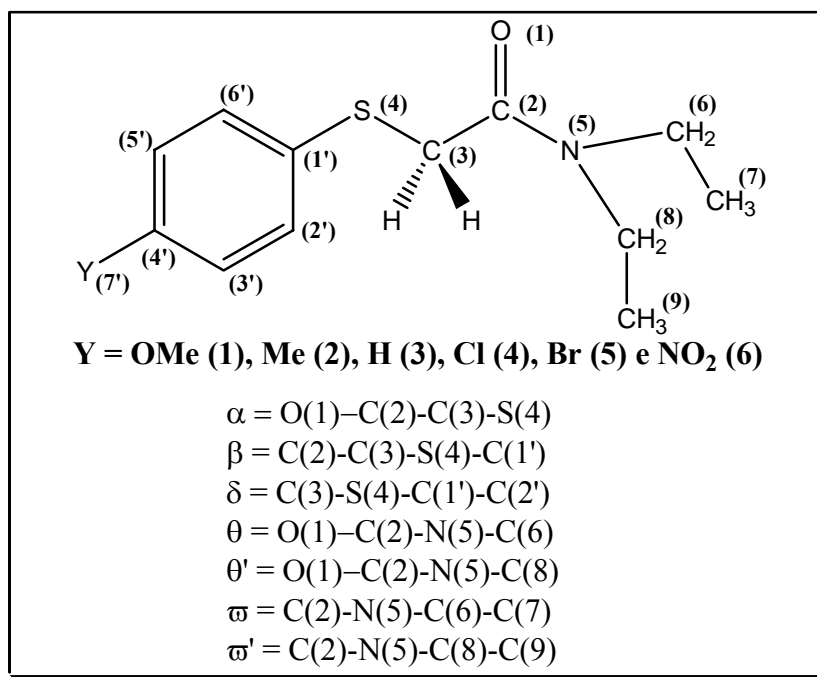
Comp.	Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S(4) _[SO]	N(6)	H _{[Ph](2',6')} ^a	H _{[CH₂](7,9)} ^a	H _{[CH₃](8,10)}
3	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,632	0,792	0,175	-0,689	0,207	0,162	0,147
	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,609	0,784	0,198	-0,693	0,207	0,161	0,148
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,631	0,791	0,176	-0,684	0,206	0,155	0,153
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,608	0,783	0,198	-0,689	0,205	0,155	0,152
7	<i>anti</i>	-0,622	0,747	-	-0,685	-	0,161	0,146
	<i>sin</i>	-0,621	0,747	-	-0,688	-	0,153	0,154

^a Referem-se às cargas dos hidrogênios na fenila, metilena e metila que estão mais próximos do oxigênio carbonílico.



Primeiramente foi feita uma avaliação da conformação *gauche*, e sabendo-se antecipadamente, a partir dos resultados dos cálculos realizados para a *N,N*-dietilacetamida, que o fragmento (*N,N*-dietila) da molécula sofre isomeria *anti/sin*, iniciou-se a busca pela conformação *anti*.

Para a conformação *anti* o grupo S-fenila pode girar no sentido horário ou anti-horário em relação a carbonila (ângulo α , Esquema 1). Observa-se que quando o grupo S-fenila gira no sentido anti-horário a energia relativa é ligeiramente menor. Passando para o ângulo β , existe a possibilidade de a fenila girar de modo a se afastar completamente da carbonila e das etilas [por exemplo: o confômero *gauche*₂(*anti*)], ou pode girar de modo a se afastar das etilas e manter contato com o oxigênio carbonílico [*gauche*₁(*anti*)], ou ainda se aproximar de ambos: das etilas e da carbonila, conformação na qual já é possível prever a repulsão e diminuição da estabilidade (Figura 7). Dentre estas alternativas verificou-se que a conformação *gauche*₁(*anti*), que aparenta certa atração entre o hidrogênio *orto* da fenila com o oxigênio carbonílico é a de maior estabilidade relativa.



Esquema 1

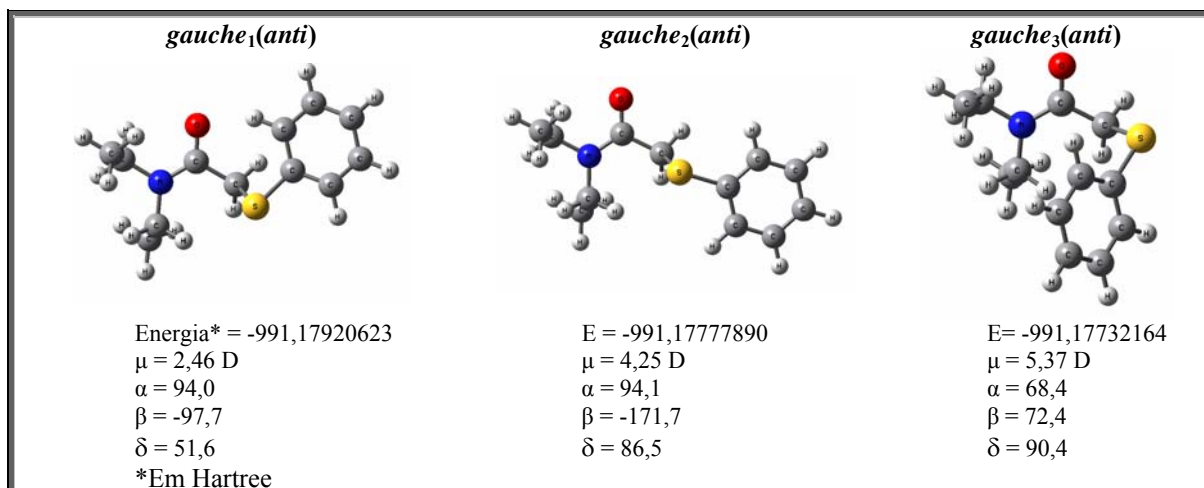


Figura 7 – Possibilidades conformacionais para a conformação *gauche(anti)*.

Como as etilas podem assumir duas conformações *anti* ou *sin*, foram analisadas também as possibilidades conformacionais para o confômero *sin*. Primeiramente o grupo S-fenila gira para a direção oposta a das etilas [*gauche*₁(*sin*)] (Figura 8) e sendo esta a possibilidade de maior estabilidade em relação aquela em que ambos os grupos giram para o mesmo lado, a busca seguiu variando o ângulo β da mesma forma como descrito para as conformações *gauche*₂(*anti*) e *gauche*₃(*anti*), resultando nas conformações *gauche*₂(*sin*) e *gauche*₃(*sin*).

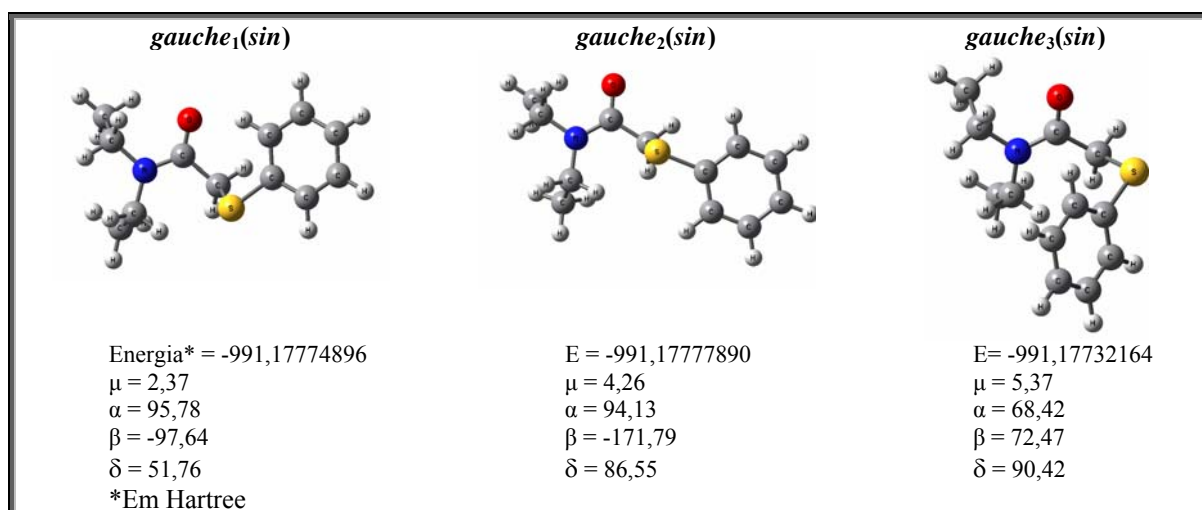


Figura 8 – Possibilidades conformacionais para a conformação *gauche(sin)*.

De forma semelhante, para a conformação *cis* foram verificadas as possibilidades para *anti* e *sin* (Figuras 9 e 10), em que a fenila gira no sentido horário [ângulo $\beta \sim -74$, $cis_1(anti)$], e quando a fenila gira no sentido anti-horário [$cis_2(anti)$], e ainda quando a fenila gira e fica em oposição ângulo β de $-177,62$.

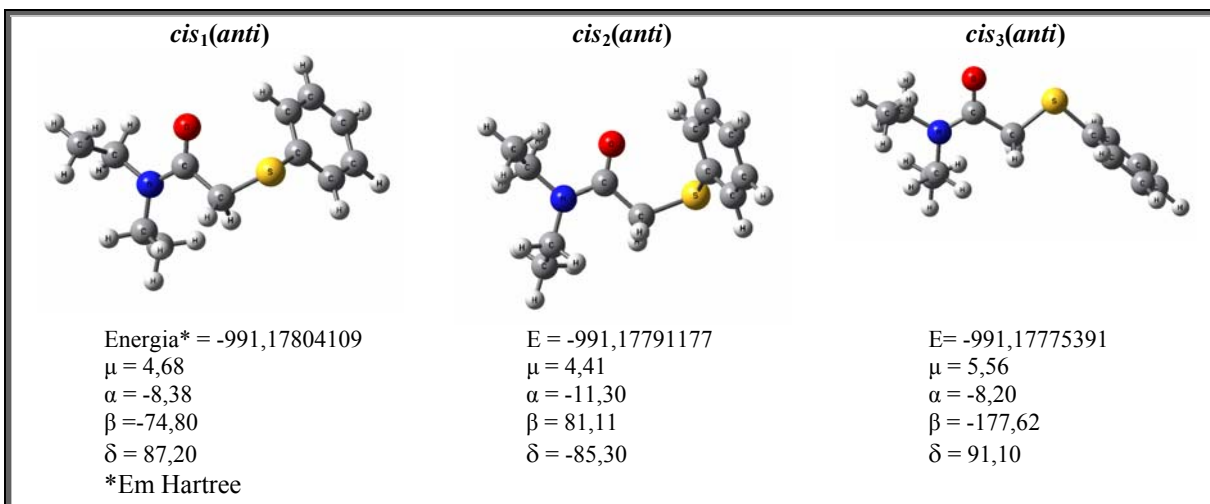


Figura 9 – Possibilidades conformacionais para a conformação *cis(anti)*.

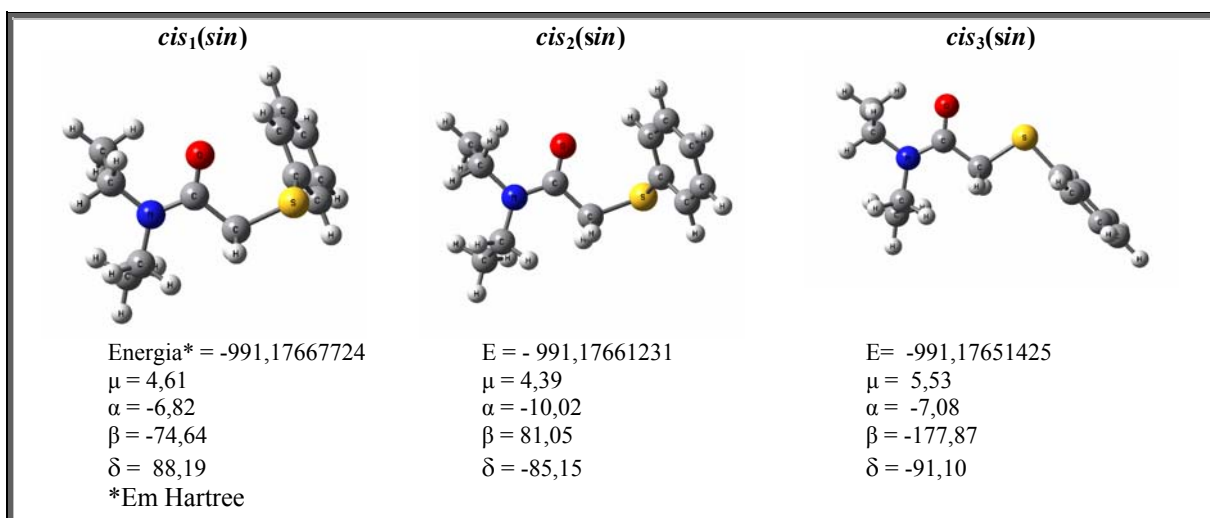


Figura 10 - Possibilidades conformacionais para a conformação (*anti*).

A partir dos resultados dos cálculos HF/6-31G(d,p), foram selecionadas as duas conformações de maior estabilidade relativa e as de frequências degeneradas foram desconsideradas, ou seja, a $gauche_1(anti)$ e a $cis_1(anti)$ e também foram incluídas as respectivas conformações *sin* de cada conformação. Estas geometrias foram utilizadas como entrada para os cálculos *ab initio* de otimização para os compostos **1** (*p*-OMe) e **6** (*p*-NO₂), como derivados representativos dos substituintes doadores e atraentes de elétrons.

Na Tabela 5 encontram-se os dados de energia relativa, momento de dipolo, população relativa, frequências e ângulos diedros otimizados para os diferentes confôrmeros *cis(c)* e *gauche(g)* de maior estabilidade relativa de **1**, **3** e **6**, juntamente com os dados da geometria obtida por difração de raios-X do composto **4**.

Os dados dos cálculos HF indicaram duas conformações principais para a molécula isolada, onde a *gauche*₁(*anti*) é a de maior estabilidade relativa e a *cis*₁(*anti*) a segunda conformação mais estável. Verifica-se na Tabela 5 que a mudança conformacional de *anti* para *sin* afeta a estabilidade relativa da molécula, contudo, semelhantemente ao que ocorre com a amida de referência (**7**) o momento de dipolo e a frequência ν_{CO} sofrem alterações insignificantes. Os ângulos e comprimentos de ligação no fragmento [-C(O)NEt₂] praticamente não se alteraram comparando-se as conformações (*gauche* e *cis*) com os dados da *N,N*-dietilacetamida.

Contrariamente aos resultados experimentais em solventes de baixa constante dielétrica, verifica-se que a molécula isolada em HF, quando com substituinte atraente de elétrons (**1**) apresenta uma maior população relativa da conformação *gauche* em relação ao derivado **6** com substituinte doador de elétrons (Tabela 5).

Tabela 5 - Energia relativa (E, kcal/mol), população relativa (P, %), momento de dipolo (μ , D), frequências (ν_{CO} , cm^{-1}) e ângulos diedros ($^{\circ}$) obtidos para os para os diferentes conformêros *cis(c)* e *gauche(g)* dos compostos **1**, **3** e **6** por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) e os dados da geometria obtida por raios-X para 4-Cl-PhSCH₂C(O)NEt₂ (**4**).

Comp.	Y	Conf. ^a	E	P(%) ^b	μ	ν^c	Ângulos diedros ^d						
							α	β	δ	θ	θ'	ω	ω'
1	OMe	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	56	1,63	1659,9	91,56	-90,28	74,55	0,11	-175,56	-84,82	-96,93
		<i>c₁(anti)</i>	0,46	25,5	4,22	1671,4	-8,18	-73,51	88,78	0,35	-177,93	-84,46	-96,57
		<i>g₂(sin)</i>	0,89	12,4	1,59	1659,8	93,51	-88,06	76,27	0,19	-174,66	76,71	-104,40
		<i>c₂(sin)</i>	1,32	6,1	3,13	1671,2	-6,74	-73,44	89,44	0,50	-176,68	76,47	-103,78
3	H	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	63	2,46	1656,8	94,03	-97,77	51,66	-0,64	-176,49	-84,25	-97,26
		<i>c₁(anti)</i>	0,73	18,5	4,68	1672,3	-8,38	-74,80	87,20	0,39	-177,80	-84,51	-96,49
		<i>g₂(sin)</i>	0,91	14	2,37	1655,9	95,78	-97,64	51,76	-0,51	-175,14	76,97	-106,03
		<i>c₂(sin)</i>	1,58	4,5	4,61	1672,1	-6,84	-74,64	88,19	0,54	-176,67	76,45	-103,67
6	NO₂	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	73,4	8,34	1654,7	94,96	-91,59	33,00	-0,58	-177,30	-84,57	-96,43
		<i>c₁(anti)</i>	1,22	15,1	7,28	1668,8	-5,18	-74,81	85,00	0,08	-178,47	-84,53	-96,50
		<i>g₂(sin)</i>	0,94	9,3	8,27	1653,6	96,66	-91,35	32,82	-0,40	-176,14	76,76	-104,61
		<i>c₂(sin)</i>	2,10	2,2	7,28	1668,8	-3,96	-74,49	86,59	0,16	-177,18	76,54	-104,28
4	Cl	<i>c(anti)</i>	raios X	-	-	2,5(5)	175,1(2)	-155,0(3)	5,4(6)	-174,8(4)	-89,6(6)	-97,8(5)	

^a Atribuição da conformação (Figuras 7-10); ^b Fração molar de cada conformêro em porcentagem; ^c Fator de escala = 0,87; ^d α = O(1) – C(2) – C(3) – S(4), β = C(2) – C(3) – S(4) – C(1'), δ = C(3) – S(4) – C(1') – C(2'), θ = O(1) – C(2) – N(5) – C(6), θ' = O(1) – C(2) – N(5) – C(8), ω = C(2) – N(5) – C(6) – C(7), ω' = C(2) – N(5) – C(8) – C(9); ^e O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.

Estes resultados indicaram que em relação ao efeito do substituinte os cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) não forneceram resultados concordantes com os resultados experimentais. Na busca por resultados mais conclusivos, as mesmas conformações obtidas por HF foram utilizadas como entrada para a otimização das geometrias por cálculos B3LYP/6-31G(d,p).

Os dados de energia relativa, momento de dipolo, população relativa, frequências e ângulos diedros obtidos por B3LYP/6-31G(d,p) para os diferentes confôrmeros *cis(c)* e *gauche(g)* de maior estabilidade relativa de **1**, **3** e **6** encontram-se na Tabela 6. Comparando-se os resultados dos cálculos HF e B3LYP (Tabelas 5 e 6, respectivamente), verifica-se que são diferentes em relação ao efeito do substituinte na estabilidade relativa e também obtém-se uma ligeira alteração em relação à geometria otimizada.

A primeira observação em relação ao substituinte é a aproximação nos valores das porcentagens da população *gauche* em B3LYP para os três compostos 4'-substituídos, ou seja, as populações relativas obtidas por B3LYP para os derivados **1**, **3** e **6** tornaram-se mais parecidas, embora a conformação *gauche*₁(*anti*) ainda seja maior para os derivados **3** e **6**. Verifica-se nas Tabelas 5 e 6 que a maior mudança em relação a população relativa foi observada para o composto **1**, que passou de uma população relativa de 56% em HF para 71% em B3LYP.

Em relação à geometria, no caso dos cálculos HF, comparando-se a conformação *gauche* de maior estabilidade dos compostos **1** e **6** verifica-se, por exemplo, que o ângulo γ para o derivado **6** é de 33°, o que é cerca de 55% menor do que o mesmo ângulo para a molécula com substituinte doador de elétrons. Já por B3LYP, verifica-se que este ângulo (γ) é cerca de 19% menor, ou seja, a diferença não é tão elevada como em HF, indicando que o método B3LYP forneceu geometrias mais semelhantes entre os diferentes substituintes.

Deve-se observar na Tabela 6, que a conformação *cis* de maior estabilidade relativa para o derivado **6** em B3LYP é a *cis*₃(*anti*) com ângulo γ de -177,4, ou seja, a fenila fica preferencialmente na conformação que facilita a interação de um par de elétrons do átomo de enxofre com o anel da fenila devido ao forte poder atraente de elétrons (conjugação ou ressonância) do grupo *para*-NO₂, conforme representado na Figura abaixo.

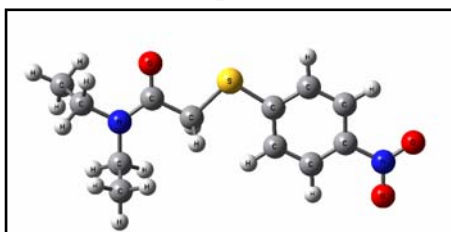


Figura 11 - Conformação *cis*₃(*anti*) de maior estabilidade para o derivado **6**.

Tabela 6 - Energia relativa (E, kcal/mol), população relativa (P, %), momento de dipolo (μ , D), frequências (ν_{CO} , cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) otimizados para os diferentes conformêros *cis(c)* e *gauche(g)* dos compostos **1**, **3** e **6** por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) e os dados da geometria obtida por raios-X para 4-Cl-PhSCH₂C(O)NEt₂ (**4**).

Comp.	Y	Conf. ^a	E	P(%) ^b	μ	ν^c	Ângulos diedros ^d						
							α	β	δ	θ	θ'	ω	ω'
1	OMe	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	71,19	2,12	1646,2	95,31	-92,88	40,25	-0,48	-176,39	-85,92	-97,43
		<i>c₁(anti)</i>	1,38	6,90	4,39	1661,2	-3,29	-76,50	79,80	0,26	-178,54	-85,36	-96,77
		<i>g₂(sin)</i>	0,76	19,64	2,09	1642,9	97,89	-91,86	38,80	-0,63	-177,68	77,92	-101,06
		<i>c₂(sin)</i>	2,04	2,25	4,27	1660,6	-2,58	-76,28	82,56	0,25	-179,41	76,93	-100,98
3	H	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	74,6	2,81	1647,2	96,86	-90,14	31,42	-0,61	-177,04	-86,44	-96,55
		<i>c₁(anti)</i>	1,99	2,6	4,60	1661,7	-2,56	-78,60	73,12	0,53	-179,09	-86,48	-96,37
		<i>g₂(sin)</i>	0,72	21,9	2,75	1643,8	99,55	-89,14	30,97	-0,29	-178,15	77,53	-100,93
		<i>c₂(sin)</i>	2,69	0,80	4,55	1659,9	-1,38	-78,73	74,33	0,27	-179,82	77,04	-99,79
6	NO₂	<i>g₁(anti)</i> ^f	0	74,8	8,50	1646,4	98,6	-82,6	19,72	-0,49	-177,8	-85,9	-96,0
		<i>c₁(anti)</i>	-	-	8,43	1654,3	19,8	-86,4	44,12	0,84	177,2	-86,7	-91,5
		<i>c₃(anti)</i>	2,10	2,2	8,42	1660,9	6,2	177,9	-177,4	-0,11	179,3	87,0	96,6
		<i>g₂(sin)</i>	0,72	22,3	8,47	1644,3	100,8	-81,7	18,46	-0,28	-179,8	77,9	-96,7
		<i>c₃(sin)</i>	2,83	0,63	8,39	1660,3	6,0	176,8	-177,7	-0,10	178,3	86,0	97,6
4	Cl	<i>c(anti)</i>	-	-	-	-	2,5(5)	175,1(2)	-155,0(3)	5,4(6)	-174,8(4)	-89,6(6)	-97,8(5)

^a Atribuição da conformação (Vide Esquema 1); ^b Fração molar de cada conformêro em porcentagem; ^c Fator de escala = 0,95; ^d α = O(1) – C(2) – C(3) – S(4), β = C(2) – C(3) – S(4) – C(1'), δ = C(3) – S(4) – C(1') – C(2'), θ = O(1) – C(2) – N(5) – C(6), θ' = O(1) – C(2) – N(5) – C(8), ω = C(2) – N(5) – C(6) – C(7), ω' = C(2) – N(5) – C(8) – C(9)

Os diferentes resultados obtidos por HF e B3LYP podem ser entendidos com base no efeito de correlação eletrônica, que é melhor descrito por B3LYP, ou seja, o efeito do substituinte pelos cálculos em B3LYP apresentou resultados mais concordantes com dados experimentais.

Apesar das diferenças observadas, os resultados dos cálculos HF e B3LYP são razoavelmente concordantes entre si. Os cálculos B3LYP forneceram comprimentos de ligação ligeiramente maiores que os HF isto leva a uma maior repulsão da fenila em relação a carbonila, repulsão esta que é maior para o derivado **1**. O ângulo α que define a conformação segue a mesma tendência em ambos os métodos HF e B3LYP, ou seja, aumenta indo do grupo doador de elétrons ao atraente de elétrons, mas é cerca de 5° maior por B3LYP.

Considerando-se que as conformações *gauche* (*anti* e *sin*) possuem menor momento de dipolo ($\mu \sim 2,41$ D) e menor frequência ($\sim 1656,3$ cm^{-1}) calculados em relação às conformações *cis* (*anti* e *sin*) (vide Tabelas 5 e 6) pode-se inicialmente atribuir a banda observada no infravermelho em menor frequência à conformação *gauche*. Esta atribuição justifica-se também levando em consideração o efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas de estiramento da carbonila, observando-se que ao aumentar a constante dielétrica do solvente ocorre um aumento da intensidade da banda em maior frequência, ou seja, deve ocorrer uma preferência pela solvatação do confôrmero de maior polaridade.

Com a finalidade de confirmar esta atribuição, o efeito do solvente na geometria da 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida, foi investigado por cálculos HF/6-31G(d,p) utilizando o Campo de reação de Onsager. A escolha do método se deve ao menor tempo computacional dos cálculos HF em relação ao B3LYP. As geometrias otimizadas no vácuo foram então otimizadas incluindo os mesmos solventes utilizados experimentalmente. Os valores de energias relativas, população relativa e momento de dipolo, resultantes dos cálculos incluindo o efeito do solvente (*n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN) encontram-se na Tabela 7.

A inclusão do efeito do solvente, visivelmente afeta a distribuição da população relativa e em acetonitrila ocorre inclusive inversão da estabilidade relativa entre as conformações *gauche* e *cis*, passando a ser a *cis* de maior estabilidade relativa em acetonitrila, confirmando a elevada estabilização da conformação *cis* neste solvente (experimentalmente). Verifica-se em CH₃CN que o ângulo δ diminui de $51,6^\circ$ para $49,6^\circ$. A presença do solvente aumenta o momento de dipolo da conformação *cis* da 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida de 4,97 D em *n*-hexano para 5,49 D em acetonitrila.

Os resultados dos cálculos incluindo o efeito do solvente não são exatamente iguais aos resultados experimentais, fato este que pode ser atribuído a limitação do modelo, por utilizar uma cavidade esférica envolvendo a molécula.

Tabela 7 - Energias relativas (ΔE), população relativa (P) e momento dipolar (μ) obtidos através do método de solvatação de Onsager (otimização) em HF/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para a 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida.

Conf. ^a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
	ΔE^b	P ^c	μ^d	ΔE	P	μ	ΔE	P	μ	ΔE	P	μ
<i>g(anti)</i>	0	54	2,71	0	52	2,76	0	44	2,98	0,13	35	3,21
<i>c(anti)</i>	0,41	27,5	4,97	0,35	29	5,03	0,09	37	5,27	0	44	5,49
<i>g(sin)</i>	0,92	11,5	2,62	0,92	11	2,67	0,92	9	2,97	1,06	8	3,13
<i>c(sin)</i>	1,22	7	4,98	1,15	7,5	5,00	0,86	10	5,27	0,72	13	5,52

^a Atribuição conforme Esquema 1; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye.

Dessa forma as energias das conformações otimizadas no vácuo foram calculadas utilizando o modelo PCM (modelo do contínuo polarizável) em HF/6-31G(d,p). Os valores de energias relativas, população relativa e momento de dipolo, resultantes dos cálculos incluindo o efeito do solvente (PCM) (*n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN) encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Energias relativas (E), e população relativa (P), momento de dipolo (μ) otimizados através do método de solvatação de PCM em nível HF/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para a 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida.

Conf. ^a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄			CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
	ΔE^b	P ^b	μ^c	ΔE	P	μ	ΔE	P	μ	ΔE	P	μ
<i>g(anti)</i>	0	53,1	2,64	0	52,5	2,69	0,02	40,8	2,87	0,71	19,2	3,08
<i>c(anti)</i>	0,36	28,7	5,14	0,32	30,4	5,24	0	42,1	5,70	0	61,7	6,23
<i>g(sin)</i>	0,90	11,5	2,55	0,98	10,0	2,59	1,05	7,1	2,77	1,72	3,38	2,98
<i>c(sin)</i>	1,22	6,7	5,06	1,20	6,9	5,16	0,85	9,9	5,60	0,81	15,6	6,12

^a Atribuição conforme Esquema 1; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye.

Comparando os resultados das Tabelas 7 e 8, verifica-se que a maior alteração nas populações relativas ocorreu em acetonitrila, ou seja, passando de *n*-hexano para acetonitrila a população da conformação *gauche(anti)* passa de 53% para 19%. Deve-se observar ainda que o aumento no momento de dipolo da conformação *cis* é maior pelo método PCM que o método Onsager.

Embora as populações relativas obtidas pelos cálculos de solvatação não sejam exatamente iguais às observadas experimentalmente por infravermelho, os cálculos incluindo a solvatação confirmam a forte tendência de solvatação que a conformação *cis* possui em solvente de elevada constante dielétrica. Portanto, pode-se inferir que a única banda observada em acetonitrila (experimentalmente) indica que a conformação preponderante neste solvente é a *cis*, resultado de uma forte solvatação desta conformação o que contribui para a sua grande estabilização.

O elevado momento de dipolo da conformação *cis* em relação à conformação *gauche* parece ser o principal responsável pelo efeito do solvente, entretanto, embora os resultados experimentais para todos os derivados da série tenham apresentado um comportamento similar em relação ao efeito do solvente, a análise mais detalhada do momento dipolar do composto **6** (*p*-NO₂) nas Tabelas 5 e 6 revela que as conformações *gauche* e *cis* possuem momentos de dipolo muito parecidos. Este fato sugere que a polarizabilidade da molécula também exerce papel importante no efeito do solvente sobre a estabilidade relativa destas conformações. E ainda, a maior solvatação da conformação *cis* do composto **6** (*p*-NO₂) pode ser explicada pela maior polaridade que esta molécula possui em relação aos demais compostos da série.

Estes resultados teóricos e experimentais, indicando a maior preferência pela conformação *gauche* em fase gasosa e em *n*-hexano e tetracloreto de carbono são consistentes com as interações orbitales $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, n_S/π^*_{CO} , $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ que podem estabilizar esta conformação. A existência de apenas uma banda em *n*-hexano no caso dos compostos **1** e **2**, atribuída a conformação *gauche*, sugere a possibilidade de uma maior contribuição das interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, n_S/π^*_{CO} , pois o substituinte doador de elétrons favorece estas interações.

A análise dos orbitais naturais de ligação, NBO (*Natural Bond Orbital*), em B3LYP/6-31G(d,p) foi aplicada aos derivados **1**, **3** e **6** para que se fizesse uma comparação do efeito do substituinte em relação aos efeitos de deslocalização eletrônica. Os resultados de NBO da conformação *gauche* para os derivados **1**, **3** e **6** encontram-se na Tabela 9 e da conformação *cis* encontram-se na Tabela 10 e demonstram que a interação $n_N/\pi^*_{C=O}$ é a mais efetiva na estabilização da molécula. O valor da energia de estabilização da interação $n_N/\pi^*_{C=O}$ é cerca de 3,34 kcal/mol maior para o derivado que possui substituinte atraente de elétrons (*p*-NO₂).

A elevada ocupação do orbital $\pi^*_{C=O}$ (0,313) está em pleno acordo com resultados da análise NBO realizada recentemente para algumas *N,N*-dimetilacetamidas 2-substituídas⁵ por (X = F, Cl, Br e I), entretanto a interação entre $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, praticamente não se altera (~5,7 kcal/mol) com a mudança de substituinte na posição *para* na fenila. Portanto, esta interação que foi apontada como principal responsável pela elevada estabilização da conformação *gauche* da 2-bromo-*N,N*-dimetilacetamida, não pode justificar os dados experimentais no IV desta 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas.

Tabela 9 - Resultados da análise NBO para as conformações *gauche(anti)* das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
1	OMe	$n_N/\pi^*_{C=O}$	65,6	1,66765	0,31300
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,6	1,86705	0,07671
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,7	1,86705	0,02218
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	19,4	1,86705	0,07117
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,4	1,98591	0,02467
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	0,7	1,98591	0,02218
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,4	1,96813	0,31300
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	1,6	1,89703	0,31300
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	9,4	1,89703	0,38755
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	5,6	0,31300	0,02467
3	H	$n_N/\pi^*_{C=O}$	66,2	1,66673	0,31366
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,5	1,86596	0,07635
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	2,2	1,86596	0,02346
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	19,5	1,86596	0,07199
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,5	1,98524	0,02220
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	0,7	1,98524	0,02346
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,2	1,96978	0,31366
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	1,5	1,88218	0,31366
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	12,3	1,88218	0,38765
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	5,6	0,31366	0,02220
6	NO ₂	$n_N/\pi^*_{C=O}$	68,9	1,66541	0,31346
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	26,1	1,82261	0,07662
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	2,0	1,82261	0,02307
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,7	1,82261	0,07596
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,5	1,98592	0,02083
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	0,5	1,98592	0,02307
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,1	1,97034	0,31346
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	1,6	1,86144	0,31346
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	13,5	1,86144	0,37961
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	5,8	0,31346	0,02083

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

⁵ Martins, C. R.; Rittner, R.; Tormena, C. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 728, 79.

Comparando-se as energias de estabilização da conformação *gauche* dos compostos **1**, **3** e **6** constantes na Tabela 9, verifica-se que as interações $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ e $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ são ligeiramente maiores para o derivado *p*-NO₂, por outro lado, as interações $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$ e $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ são ligeiramente maiores para o derivado com substituinte doador de elétrons (*p*-OMe). Portanto, os grupos *p*-NO₂ e *p*-OMe agem em oposição e o balanço destas interações acaba por estabilizar a conformação *gauche* praticamente na mesma extensão, ou seja, a influência de um grupo atraente ou doador de elétrons na posição *para* não consegue influenciar fortemente as interações orbitales que estabilizam a conformação *gauche* destas amidas.

Na Tabela 10 encontram-se as energias de estabilização da conformação *cis*₁ dos compostos **1**, **3** e **6**, e também da conformação *cis*₃ do derivado **6**. Comparando as interações das conformações *cis*₁ dos derivados **1**, **3** e **6** observa-se que as três interações de maior energia são praticamente iguais, apenas a interação $n_N/\pi^*_{C=O}$ é ligeiramente maior (~1 kcal/mol) para o derivado **6**. Entretanto a conformação *cis*₃ é a conformação *cis* de maior estabilidade relativa para o composto **6** (*p*-NO₂) e neste caso a interação $n_N/\pi^*_{C=O}$ é cerca de 3 kcal/mol maior do que as demais conformações *cis*₁. Deve-se observar ainda, que a conformação *cis*₃ apresenta uma interação: a $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-S}$ que ocorre apenas nesta conformação e nota-se ainda, que a interação de um par de elétrons do enxofre interage fortemente com o sistema π da fenila ($n_{(S)}/\pi^*_{C-C} = 21,9$ kcal/mol) devido ao poder atraente de elétrons do grupo nitro. A partir destes resultados constata-se que, genericamente, o grupo *p*-NO₂ é responsável por um aumento na estabilidade relativa da conformação *cis*₃, em relação a conformação *cis*₁ dos outros compostos da série.

Tabela 10 - Resultados da análise NBO para as conformações *cis(anti)* das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
1	OMe	$n_N/\pi^*_{C=O}$	68,3	1,68036	0,29986
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,8	1,86327	0,07854
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,8	1,86327	0,08596
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	0,8	1,97372	0,01624
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	0,6	1,98759	0,01624
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	6,1	1,92648	0,08596
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	4,1	1,92648	0,02763
3	H	$n_N/\pi^*_{C=O}$	68,3	1,67877	0,30112
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,8	1,86282	0,07842
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,9	1,86282	0,08669
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	0,9	1,97330	0,01770
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	0,6	1,98759	0,01770
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	5,9	1,92145	0,08669
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	3,7	1,92145	0,02659
6	NO₂	$n_N/\pi^*_{C=O}$	69,6	1,66933	0,31086
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,5	1,86321	0,07715
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,4	1,86321	0,08411
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,0	1,86321	0,02123
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	5,4	1,86744	0,08411
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	10,9	1,86744	0,38343
		6	NO₂(<i>cis</i>₃)	$n_N/\pi^*_{C=O}$	71,4
$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,7			1,85693	0,07679
$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,4			1,85693	0,06784
$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-S}$	1,9			1,81972	0,03192
$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	21,9			1,81972	0,40656

^aEnergia de deslocalização ($E^{(2)}$, kcal/mol)

Com estas informações, a análise das cargas de Mülliken para todos os compostos da série, apresentadas na Tabela 11, indicam que a estabilização das conformações *gauche* e *cis* possuem também um componente eletrostático. Em relação à conformação *cis*₃ do derivado **6**, verifica-se na Tabela 11, que a densidade de carga positiva no átomo de enxofre é cerca de 2,2 vezes maior do que em relação a densidade de carga no átomo de enxofre da conformação *cis*₁ para o composto **1**. A maior carga positiva no átomo de enxofre deve-se a interação $n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$ que é mais forte para este composto.

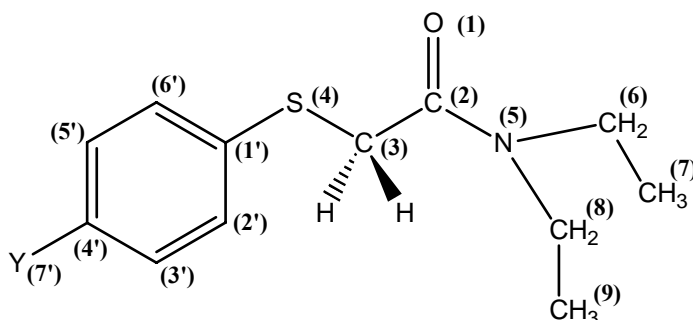
A conformação *cis*₃ de maior estabilidade apenas para o derivado **6** apresenta a distância entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}$ de 2,79 Å, cerca de 0,52 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals (Tabela 12). Esta conformação é estabilizada pela interação orbitalar $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-S}$ e

adicionalmente pela forte interação eletrostática entre estes átomos de cargas opostas, portanto, parece razoável admitir que é a estabilização desta conformação a responsável pelas diferenças observadas em *n*-hexano no infravermelho.

Tabela 11 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas **1**, **3** e **6**.

Comp.	Y	Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S(4) _[SO]	N(6)	Ho(2',6') ^a	H(6,8)	H(7,9)
1	OMe	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,525	0,606	0,112	-0,419	0,136	0,139	0,139
		<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,508	0,597	0,109	-0,425	0,140	0,138	0,139
		<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,524	0,606	0,114	-0,422	0,135	0,137	0,141
		<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,507	0,598	0,109	-0,428	0,138	0,135	0,141
3	H	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,521	0,607	0,124	-0,419	0,136	0,140	0,140
		<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,507	0,597	0,117	-0,424	0,140	0,139	0,139
		<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,520	0,606	0,125	-0,422	0,135	0,138	0,142
		<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,506	0,598	0,117	-0,428	0,140	0,136	0,140
6	NO₂	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,517	0,607	0,160	-0,418	0,149	0,139	0,143
		<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,504	0,598	0,165	-0,426	0,139	0,141	0,142
		<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,516	0,607	0,161	-0,422	0,148	0,140	0,142
		<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,502	0,598	0,169	-0,427	0,135	0,139	0,141
		<i>c</i> ₃ (<i>anti</i>)	-0,501	0,596	0,237	-0,428	0,116	0,145	0,139

^a Refere-se às cargas dos hidrogênios na fenila, metilena e metila que estão mais próximos do oxigênio carbonílico

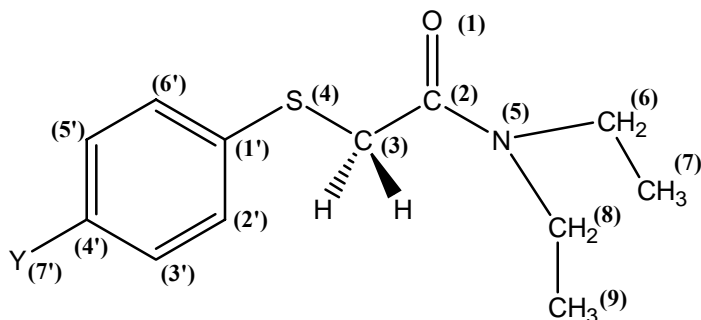


Os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_{CO}$) em relação à amida de referência (**7**) em *n*-hexano e tetracloreto de carbono para os rotâmetros *cis* e *gauche* encontram-se na Tabela 13. No caso da conformação *gauche* os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_g$) são negativos, ou seja, são menores do que a frequência observada para a *N,N*-dietilacetamida, em ambos os solventes e são quase constantes variando-se o substituinte em *para*. Já os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_c$) para o conformero *cis* são aproximadamente iguais ou maiores que zero em *n*-hexano e são positivos em tetracloreto de carbono.

Tabela 12 - Distâncias interatômicas selecionadas (Å) obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para as conformações de menor energia dos compostos **1**, **3** e **6** e as distâncias correspondentemente obtidas por raios-X para o composto **4**.

Comp.	Conf. ^a	O(1)···S ^b	ΔI^c	C(2)···S ^d	ΔI	O(1)···H(2'/6') ^e	ΔI	O(1)···H(6) ^e	ΔI	O(1)···H(7) ^e	ΔI	O(1)···C(2') ^f	ΔI
1	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,561	0,24	2,833	-0,66	2,300(153,0)	-0,42	2,371	-0,34	2,856	0,13	3,305	0,08
	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,049	-0,27	2,853	-0,64	2,408(127,9)	-0,31	2,375	-0,34	2,826	0,10	3,191	-0,02
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,588	0,26	2,839	-0,66	2,305(153,6)	-0,41	2,436	-0,28	2,637	-0,08	3,313	0,09
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,045	-0,27	2,853	-0,64	2,445(125,1)	-0,27	2,444	-0,27	2,621	-0,08	3,194	-0,03
3	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,584	0,26	2,843	-0,65	2,267(154,6)	-0,45	2,367	-0,35	2,873	0,15	3,281	0,06
	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,057	-0,26	2,858	-0,64	2,353(133,7)	-0,36	2,367	-0,35	2,857	0,13	3,200	-0,02
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,613	0,29	2,850	-0,65	2,280(155,2)	-0,44	2,440	-0,28	2,628	-0,09	3,297	0,07
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,054	-0,26	2,858	-0,64	2,357(132,7)	-0,36	2,443	-0,27	2,627	-0,09	3,194	-0,02
6	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,609	0,28	2,858	-0,64	2,207(152,5°)	-0,51	2,375	-0,34	2,859	0,13	3,208	-0,01
	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,068	-0,25	2,856	-0,64	2,246(140,9)	-0,47	2,361	-0,35	2,851	0,13	3,162	-0,06
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,632	0,31	2,863	-0,63	2,221(152,5)	-0,50	2,438	-0,28	2,648	-0,07	3,223	0
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,046	-0,27	2,856	-0,64	2,302(139,3)	-0,41	2,458	-0,26	2,609	-0,11	3,203	-0,01
6	<i>c</i> ₃ (<i>anti</i>)	2,792	-0,52	2,715	-0,78	5,371	2,65	2,378	-0,34	2,890	0,17	5,476	2,25
	<i>c</i> ₃ (<i>sin</i>)	2,791	-0,52	2,714	-0,78	5,472	2,75	2,475	-0,24	2,899	0,17	5,476	2,25
4		2,714(3)	-0,60	-	-	raios X		2,417(97°)	-0,31	-	-	-	-

^a Designação da conformação, ^b Soma dos raios de van der Waals (Σr_{vdW}) = 3,32 Å, ^c Diferença de distância entre átomos não ligados e o Σr_{vdW} ; ^d Σr_{vdW} = 3,5 Å, ^e Σr_{vdW} = 2,72 Å, ^f Σr_{vdW} = 3,22 Å, ^f Refere-se ao contato entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio mais próximo: da fenila, metila e metilena.



Estes dados de deslocamentos de frequência fornecem resultados muito importantes, já que analisando apenas as populações relativas em *n*-hexano leva-se a interpretação de que as interações orbitales $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ (hiperconjugativa) e n_N/π^*_{CO} é a preponderante no caso dos compostos com substituintes doadores de elétrons que possuem uma população 100% *gauche* neste solvente. Entretanto, a observação de deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_g$) negativos quase constantes para a conformação *gauche*, são plenamente concordantes com as interações orbitales acima citadas.

Tabela 13 - Deslocamentos de frequência^a das conformações *cis* $\Delta\nu_c$ e *gauche* $\Delta\nu_g$ das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4-substituídas **1-6** em *n*-hexano e CCl₄ e da 2-etiltio-*N,N*-dietilacetamida.

Comp.	Y	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄		CCl ₄	
		$\Delta\nu_c/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_g/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_c/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_g/\text{cm}^{-1}$
1	OMe	-	-6,4	+6,8	-4,4
2	Me	-	-5,9	+6,5	-3,9
3	H	0	-8,1	+6,5	-3,9
4	Cl	+0,2	-8,6	+6,1	-4
5	Br	+1,1	-8	+6,1	-4,3
6	NO ₂	+2,5	-8,6	+6,6	-4,3
Set		+0,4	-11,5	+6,6	-8,1

^a $\Delta\nu_c$ e $\Delta\nu_g$ referem-se a diferença: $\nu_{[Et_2NC(O)CH_2S(O)Ph-Y]} - \nu_{[Et_2NC(O)CH_3]}$ ^b, para os confôrmeros *cis* e *gauche*, respectivamente, ^b Composto de referência.

Em contraste às 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**1-6**), os deslocamentos de frequência das α -feniltio-acetonas *para*-substituídas (série A, Figura 12) em tetracloreto de carbono, aumentam gradativamente indo-se em *para* de substituintes atraentes a doadores de elétrons. Este comportamento das acetonas que difere das acetamidas **1-6** pode ser atribuído a forte interação ($n_N/\pi^*_{C=O}$) das acetamidas, que resulta num aumento na densidade de carga no oxigênio carbonílico, favorecendo a maior contribuição da interação de transferência de carga π_{CO}/σ^*_{C-S} na conformação *gauche* das acetamidas do que nas acetonas (A).

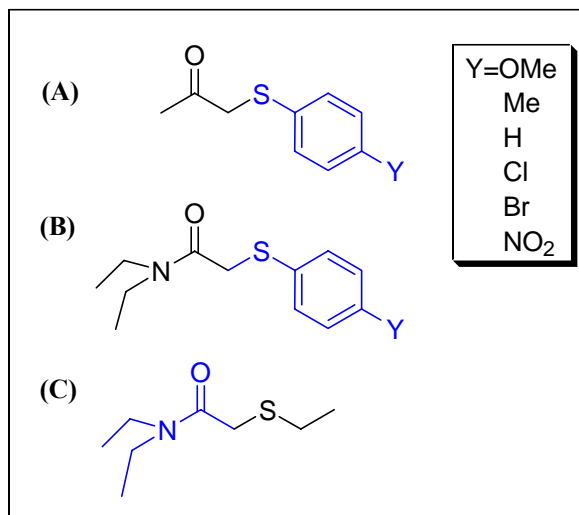


Figura 12 - Comparação da estrutura das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas com compostos fragmentos semelhantes.

Para fins comparativos, os deslocamentos de frequência da 2-etiltio-*N,N*-dietilacetamida⁶ (C, Figura 12), em *n*-hexano e tetracloreto de carbono, foram calculados utilizando os valores corrigidos da amida de referência da Tabela 2. A 2-etiltio-*N,N*-dietilacetamida (C) também apresentou equilíbrio conformacional *cis/gauche* e portanto na Tabela 13 são apresentados os deslocamentos de frequência *cis* e *gauche*. Considerando-se primeiramente a conformação *gauche*, verifica-se que substituir o grupo em α , S-etila por S-fenila faz com que o deslocamento de frequência seja menor ($\sim 3,5 \text{ cm}^{-1}$) devido ao maior efeito indutivo do grupo S-fenila. Contudo, na conformação *cis* o deslocamento de frequência é maior apenas para o composto **6** em *n*-hexano e praticamente não varia em CCl₄, indicando que a conformação *cis* é menos sensível ao efeito indutivo do a conformação *gauche* e que apenas o substituinte *para*-NO₂ afeta levemente a frequência da conformação *cis* quando comparado aos demais substituintes.

Da mesma forma como realizado para a conformação *gauche*, os deslocamentos de frequência da conformação *cis* das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas foram comparados com os deslocamentos de frequência das 2-feniltio-acetonas 4'-substituídas (série A, Figura 12) em CCl₄. Nesta comparação verifica-se que os $\Delta\nu_{cis}$ das acetamidas **1-6** é cerca de $5,5 \text{ cm}^{-1}$ menor do que os $\Delta\nu_{cis}$ das 2-feniltio-acetonas 4'-substituídas e no caso das acetonas os $\Delta\nu_{cis}$ mudam apenas 3 cm^{-1} variando o substituinte em *para*. O menor deslocamento de frequência positivo da conformação *cis* no caso da 2-etiltio-*N,N*-dietilacetamida e das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas (**1-6**) em comparação com as acetonas

⁶ Martins, M.; Rittner, R.; Olivato, P. R. *Spectroc. Lett.* **1981**, 14, 505.

pode ser atribuído à ocorrência da interação orbitalar preponderante $n_N/\pi^*_{C=O}$ que apesar de aumentar a densidade de carga no átomo de oxigênio também propicia maior atração eletrostática com o átomo de enxofre.

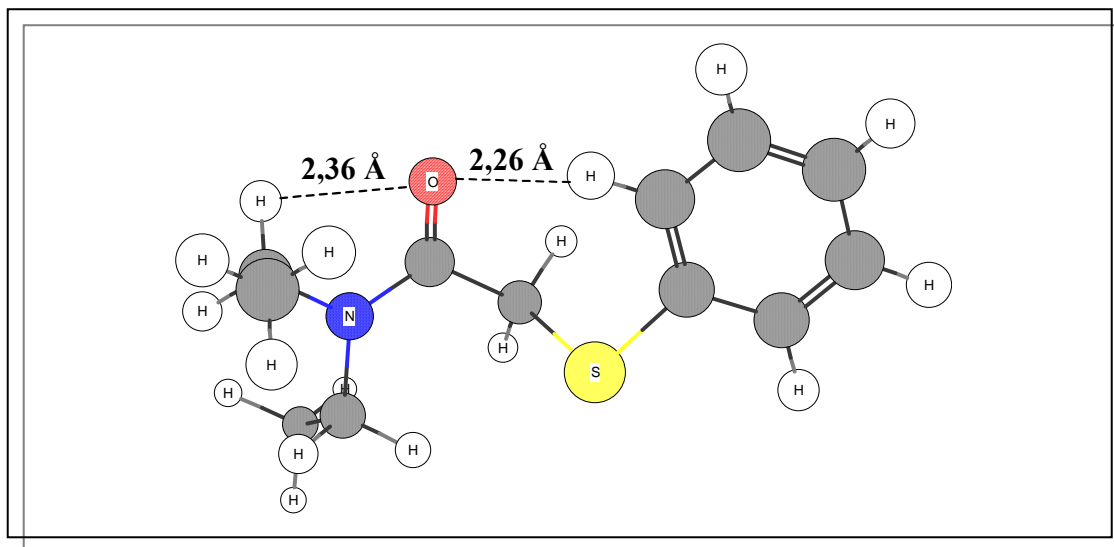


Figura 13 - Representação da conformação *gauche(anti)* do composto **3** obtida por cálculo B3LYP.

Analisando as geometrias das conformações obtidas pelos cálculos B3LYP, constata-se que em ambos os conformêros, *cis* e *gauche* de todos os compostos da série, ocorre um contato curto entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio *orto* (H-*orto*, H8 ou 12) da fenila (Tabela 11) interação eletrostática (ligação de hidrogênio), no entanto, na conformação *gauche* as distâncias entre $O_{(CO)}$ e o H-*orto* de 0,42 Å para **1**, 0,45 Å para **3** e 0,52 Å para **6** menores do que a soma dos raios de van der Waals, indicam que a atração eletrostática entre estes átomos é maior quanto maior o poder atraente de elétrons do grupo em *para*. As distâncias entre estes átomos seguem a mesma ordem observada para a carga no átomo de hidrogênio [0,136 e (**1**); 0,136 e (**3**); 0,149 e (**6**)], conforme Tabela 11.

Na conformação *cis* a interação entre $O_{(CO)}$ e o H-*orto* também ocorre, mas é menos intensa provavelmente devido a proximidade entre o oxigênio carbonílico e o carbono *orto*, que possuem densidade de carga negativa, levando a uma certa repulsão. Portanto, verifica-se que esta interação é mais forte na conformação *gauche* e contribui para a maior estabilização desta conformação e o ângulo γ , que define a disposição da fenila em relação carbonila, é aparentemente definido por esta interação eletrostática (ligação de hidrogênio).

As conformações cis_1 de maior estabilidade relativa para os compostos **1** e **3**, resultante dos cálculos B3LYP, apresentam praticamente a mesma distância entre o oxigênio carbonílico e o átomo de enxofre, $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}$, que é cerca de 0,26 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals. Adicionalmente, o átomo de hidrogênio *orto* (0,140 e) encontra-se a 2,35 Å do átomo de oxigênio carbonílico (-0,507 e), contribuindo para a estabilização da conformação cis_1 .

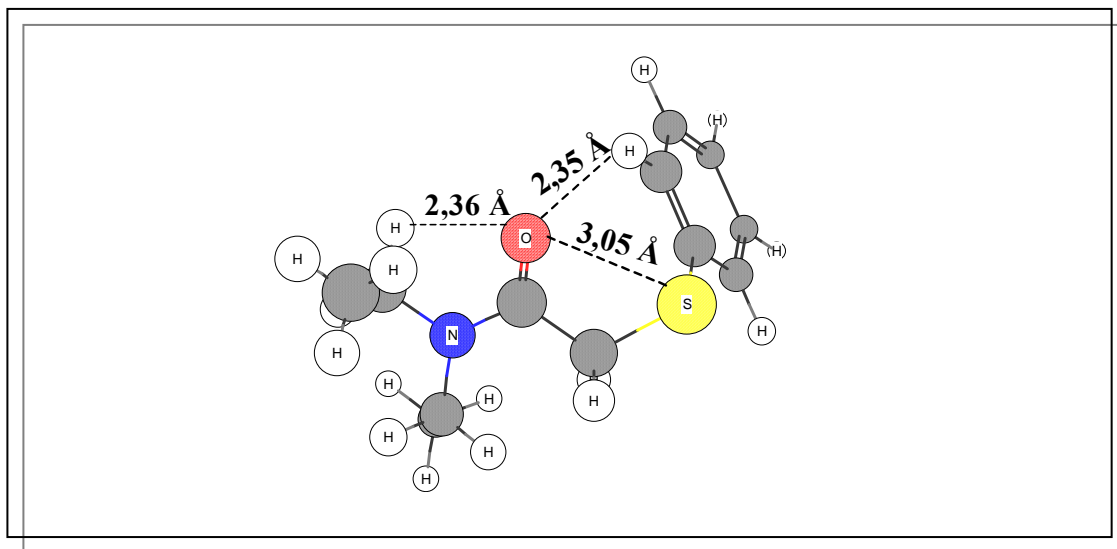


Figura 14 - Representação da conformação $cis_1(anti)$ do composto **3**, obtida por cálculos B3LYP.

No estado sólido o composto **4** assume a conformação $cis(anti)$, na qual o ângulo α é de 2,5° e em relação ao fragmento $[-C(O)-NR_2]$ e as etilas assumem a conformação *anti*. Nesta conformação a distância interatômica entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}$, de 2,71 Å é cerca de 0,61 Å menor do que soma dos raios de van der Waals, seguindo a mesma tendência geométrica resultante dos cálculos B3LYP (conformação cis_3). Os ângulos da geometria no estado sólido se comparados com aqueles da molécula da 2-4'-nitro-feniltio-*N,N*-dietilacetamida resultante dos cálculos, praticamente não se alteram, levando inclusive a um encurtamento na distância entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio metilênico do carbono *s-cis* (2,41 Å, Tabela 5).

As moléculas de 2-(4'-cloro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamidas se ordenam em infinitas cadeias de dímeros, interligados por uma dupla ligação de hidrogênio entre os hidrogênios H(C1) [hidrogênio ligado ao carbono α a carbonila] e H(C3) [hidrogênio metilênico ligado ao carbono *s-trans* em relação a carbonila] com o mesmo átomo de oxigênio (Oa)(carbonílico), conforme Figura 10. A distância interatômica entre $Oa_{(C=O)} \cdots H-C3$ (2,69 Å, 133°) é cerca de

0,03 Å menor que a soma dos raios de van der Waals e a distância entre $Oa_{(C=O)} \cdots H-C1$ (2,29 Å, 151°) é 0,42 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals.

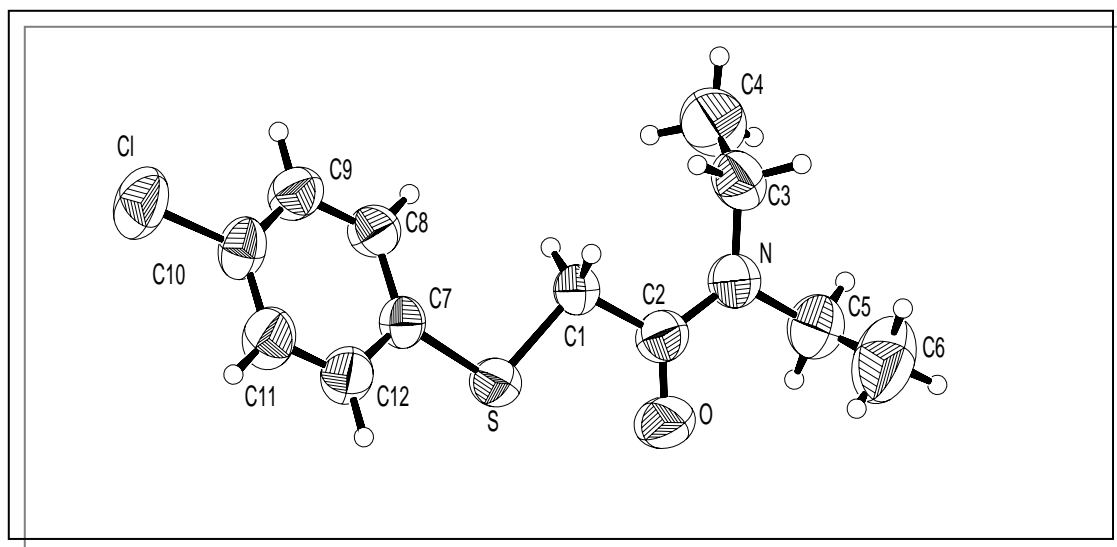


Figura 15 - Estrutura obtida por difração de raios-X (Visão ORTEP) da 2-(4'-cloro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida **4**.

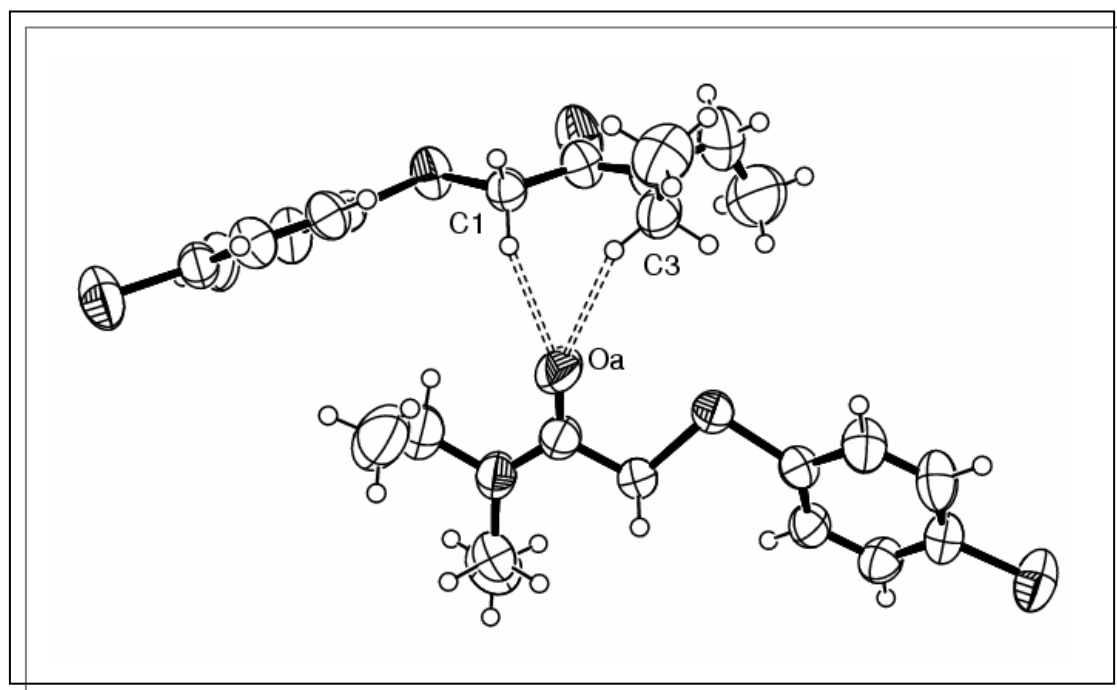


Figura 16 - Representação da interação intermolecular obtida por difração de raios-X para a 2-(4'-cloro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida **4**

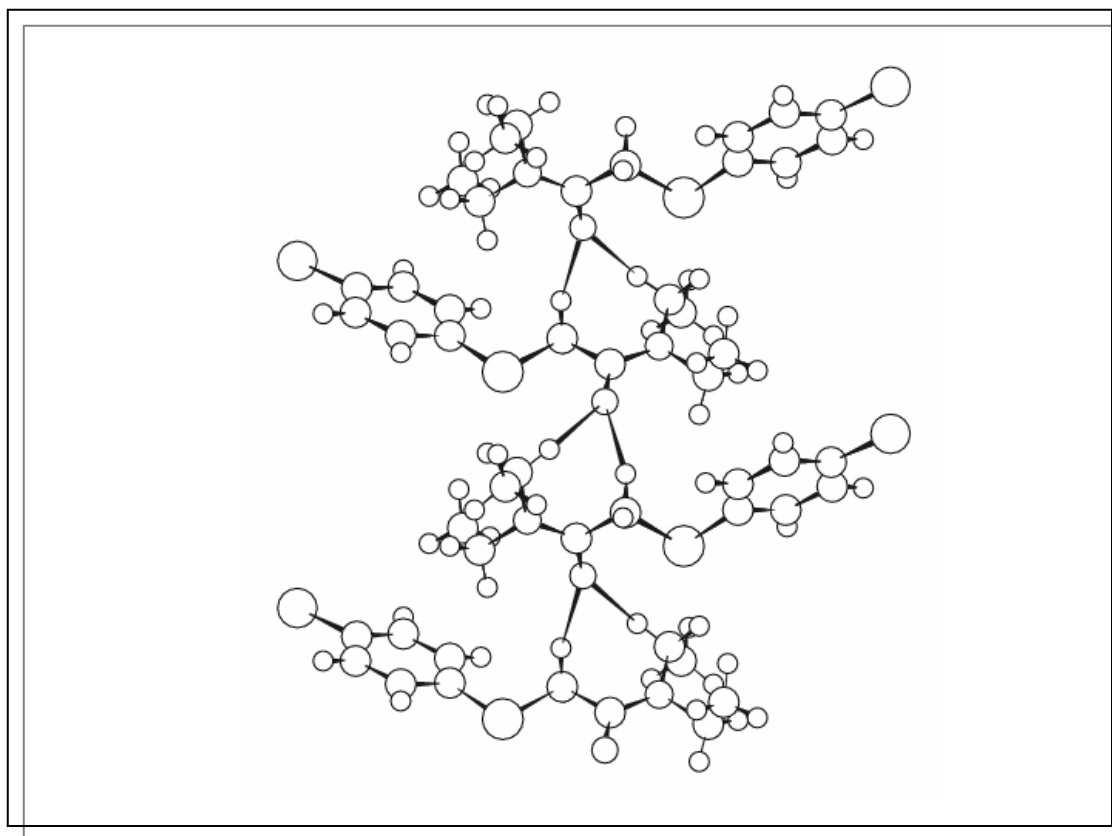


Figura 17 - Representação das interações intermoleculares que se repetem conectando as moléculas da 2-(4'-cloro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida 4.

3.2. Estudo Conformacional das 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas¹

Os valores das frequências de estiramento da banda da carbonila ($\nu_{C=O}$) na transição fundamental, em solventes de polaridade crescente² (*n*-C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN) e na região do primeiro harmônico em CCl₄, das 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**8-13**) são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Frequências de estiramento da carbonila (ν , cm⁻¹) das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**8-13**) em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental e na região do 1^o harmônico.

Comp.	Y	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	CCl ₄		CHCl ₃	CH ₃ CN
		ν^a	ν	ν^b	ν	ν
8	OMe	1653,3	1644,2	3273,1	1634,7	1639,3
9	Me	1651,9	1644,5	3273,6	1634,7	1639,0
10	H	1652,6	1644,8	3274,1	1635,1	1639,6
11	Cl	1651,1	1644,2	3273,1	1635,1	1639,0
12	Br	1651,2	1644,3	3273,9	1635,2	1639,0
13	NO ₂	- ^c	1644,7	3274,2	1636,4	1640,0
7	-	1663,8	1650,9	-	1626,7	1637,4

^a Em cm⁻¹, ^b 1^o Harmônico, ^c Composto pouco solúvel neste solvente.

Em todos os solventes analisados na transição fundamental constatou-se uma única banda simétrica, bem como uma quase invariabilidade da frequência de estiramento da carbonila variando-se os substituintes em *para* (Figura 18). Na região do primeiro harmônico (em CCl₄) também se constatou uma única banda simétrica, com anarmonicidade de cerca de 15 cm⁻¹. Estes resultados sugerem que as 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas existem em solução numa única conformação estável.

¹ Olivato, P. R.; Vinhato, E.; Rodrigues, A.; Zukermn-Schpector, J.; Rittner, R.; Dal Colle, M. *J. Mol. Struct.* 827, 25, 2007.

² Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd edition; VCH, 1990.

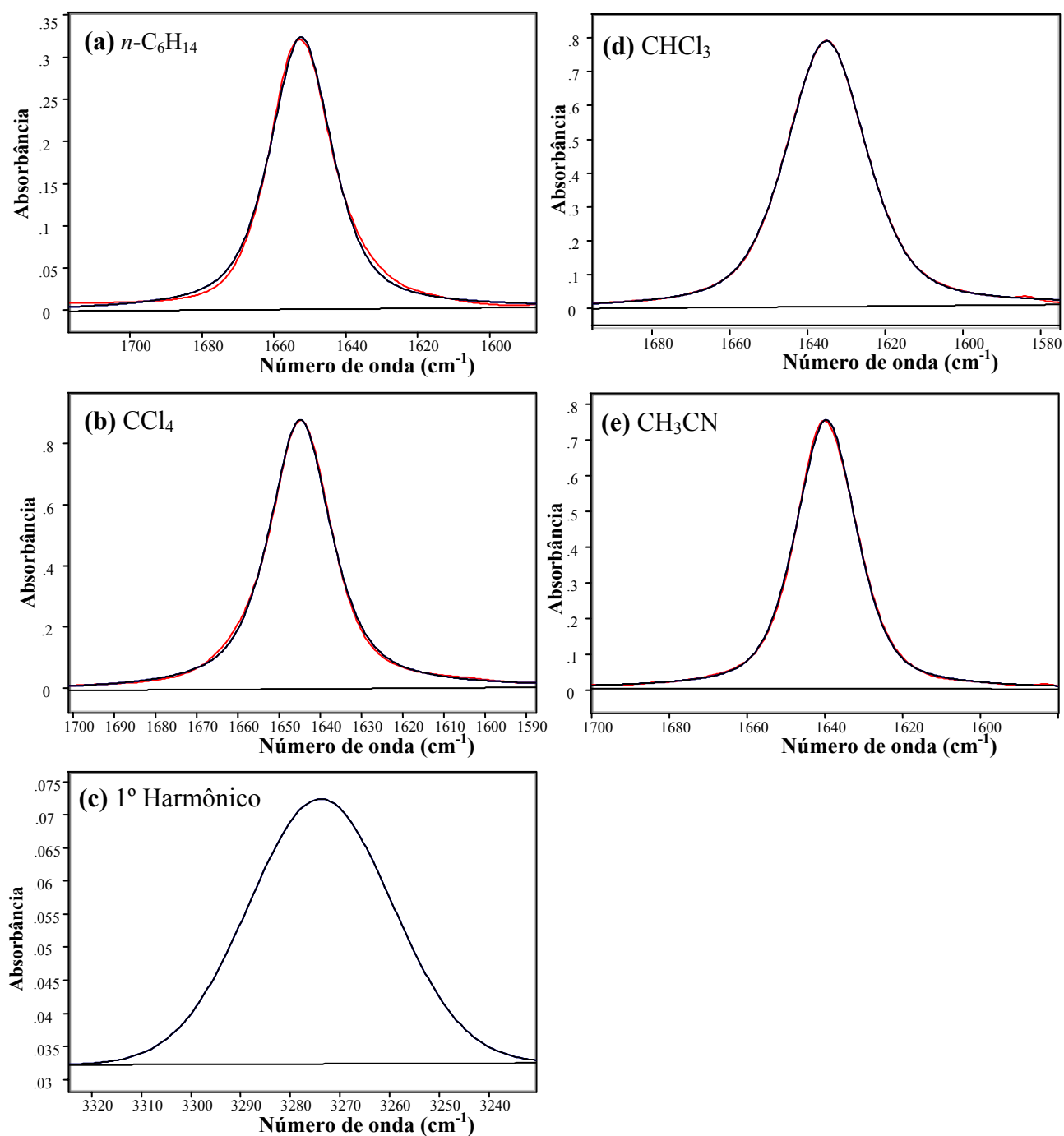


Figura 18 - Bandas de estiramento da carbonila, deconvoluídas, no infravermelho, da 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida (**10**) em: *n*-hexano (a), tetracloreto de carbono [fundamental (b) e primeiro harmônico (c)], clorofórmio (d) e acetonitrila (e).

Para estimar a geometria ou as geometrias das conformações de maior estabilidade na fase gasosa, foram feitos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para o composto **10** (2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida), como um derivado representativo da série. De forma semelhante àquela

descrita para os cálculos *ab initio* da 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida foi realizada uma investigação das conformações *cis* e *gauche* de maior estabilidade para a 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida (**10**).

A Tabela 15 apresenta os valores dos principais ângulos diedros obtidos para as distintas conformações para o composto **10** e também inclui os dados do composto **13** obtidos por difração de raios-X.

Os cálculos indicaram a existência de dois confômeros *cis* e dois confômeros *gauche*, entre os quais o *cis*₁(*anti*) é o de maior estabilidade seguido pelo *cis*₂(*sin*), já os confômeros *gauche*₁(*anti*) e *gauche*₂(*sin*) possuem estabilidade relativa muito menor do que os confômeros *cis* resultando numa população relativa muito pequena (~6%). Da mesma forma como foi observado para as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas, a isomeria *anti/sin* não influencia a polaridade nem a frequência calculada, e não se observam grandes alterações nos comprimentos de ligação e nem nos ângulos em relação a amida de referência (**7**). Os ângulos (α , β , γ e δ) que definem a conformação *cis* praticamente não se alteram de *cis*₁ em relação a *cis*₂ e conforme mencionado acima, as frequências das conformações *cis* são degeneradas.

A hipótese da existência de uma única conformação em solução está de acordo com estes resultados de cálculos, indicando uma grande estabilidade da conformação *cis*.

Analisando os dados apresentados na Tabela 15, verifica-se que as geometrias das conformações *cis*₁(*anti*) e *cis*₂(*sin*) possuem a distância interatômica entre o oxigênio carbonílico carregado negativamente (-0,63 e) e o enxofre carregado positivamente (1,07 e) $O_{(C=O)} \cdots S_{(S=O)}$ cerca de 0,4 Å menor que a soma dos raios de van der Waals (Tabela 16, Figura 19). Este arranjo entre os átomos de oxigênio e enxofre indica que a atração é preponderante ao invés da repulsão e provavelmente é resultado da interação intramolecular Coulombica e de transferência de carga $n_{O(CO)}/\sigma^*_{(SO)}$.

Para averiguar a extensão das interações orbitales nas conformações *cis*(*anti*) e *gauche*(*anti*), foram realizados cálculos NBO em B3LYP/6-31G(d,p). A utilização do método B3LYP se deve ao fato de que para as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas este foi o método de escolha e se pretende comparar as séries de sulfetos, sulfóxidos e sulfonas.

Na Tabela 18, verifica-se que a principal interação orbitalar para ambas as conformações é a $n_N/\pi^*_{C=O}$, que é 2,06 kcal/mol maior na conformação *cis*₁(*anti*). A geometria da conformação *gauche*₁(*anti*) igualmente aos sulfetos permite a ocorrência das interações $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C3-S}$, $\sigma_{C3-S}/\pi^*_{C=O}$ e $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C3-S}$ que não ocorrem na conformação *cis*.

Tabela 15 - Energia relativa (E, kcal/mol), população relativa (P, %), momento de dipolo (μ , D), frequências (ν_{CO} , cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) otimizados para os diferentes conformeros *cis(c)* e *gauche(g)* da $\text{PhS(O)CH}_2\text{C(O)NEt}_2$ (**10**) por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) e os dados da geometria obtida por raios-X para 4- NO_2 - $\text{PhSCH}_2\text{C(O)NEt}_2$ (**13**).

Comp.	Conf. ^a	E	P(%) ^b	μ	ν^c	Ângulos Diedros ^{d,e}								
						α	β	δ	γ	θ	θ'	ω	ω'	ϕ
10	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	0,0	75,2	6,04	1651,7	-10,7	-74,6	88,9	176,6	0,37	-177,9	-84,9	-96,3	11,0
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	0,85	18,1	5,97	1651,6	-9,0	-74,6	89,8	176,5	0,50	-176,4	76,8	-104,3	11,1
	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	1,53	5,8	1,32	1662,6	-91,8	52,9	77,2	-58,8	0,00	-177,7	-96,3	-84,5	-5,3
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	2,60	0,9	1,34	1662,6	-92,2	53,8	78,2	-58,0	0,22	-176,5	76,2	-102,6	-5,2
13	<i>q-g(anti)</i>		raios-X		-	51,8(4)	178,9(3)	-106,2	69,1(3)	69,1(3)	-176,9(4)	88,1(5)	96,4(5)	2,3(3)

^a Esquema de numeração (Figura abaixo); ^b Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^c Fator de escala = 0,87; ^d $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)\text{-C}(1')$, $\gamma = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}(4)\text{-O}(2)$, $\delta = \text{C}(3)\text{-S}(4)\text{-C}(1')\text{-C}(2')$, $\theta = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(6)$, $\theta' = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(8)$, $\omega = \text{C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)$, $\omega' = \text{C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(8)\text{-C}(9)$, $\phi = \text{C}(2')\text{-C}(1')\text{-S-O}(2)$; ^e O sinal negativo refere-se a definição do ângulo diedro no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.

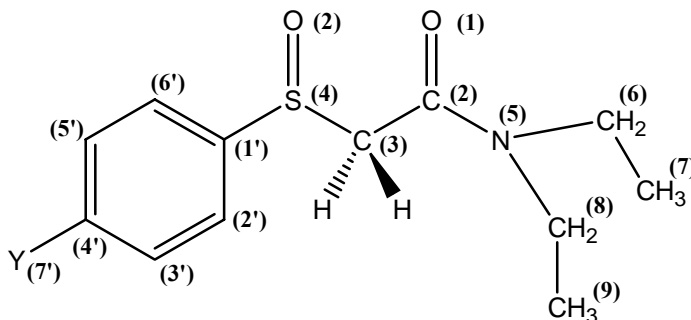


Tabela 16 - Distâncias interatômicas selecionadas (Å) obtidas por cálculos HF para as conformações de menor energia do composto **10** e as distâncias correspondentes obtidas por raios-X para o composto **13**.

Comp.	Conf. ^a	O(1)···S(4) ^b	Δl^c	C(2)···O(10) ^d	Δl	O(1)···H(2',6') ^{e,f}	Δl	O(1)···H(7,9)	Δl	O(1)···H(8,10)	Δl
10	<i>c(anti)</i>	2,924	-0,40	3,949	0,72	2,504	-0,22	2,401	-0,32	2,827	0,10
	<i>c(sin)</i>	2,915	-0,40	3,948	0,72	2,504	-0,22	2,464	-0,26	2,639	-0,08
	<i>g(anti)</i>	3,509	0,19	3,241	0,02	3,902	1,18	2,394	-0,33	2,807	0,08
	<i>g(sin)</i>	3,512	0,19	3,236	0,02	3,867	1,14	2,461	-0,25	2,613	-0,11
13	<i>q-g(a)</i> ^g	2,978(3)	-0,34	3,128(5)	-0,09	2,37	-0,34	2,30	-0,42	3,12	0,40

^a Denominação da conformação, ^b Soma dos raios de van der Waals = 3,32 Å, ^c Diferença entre a distância entre os átomos não ligados e a soma de seus respectivos raios de van der Waals, ^d Soma dos raios de van der Waals = 3,22 Å, ^e Soma dos raios de van der Waals = 2,72 Å, ^f Refere-se ao contato entre o oxigênio carbonílico e o átomo de hidrogênio mais próximo (fenila, metileno ou metila), ^g Conformação *quase-gauche(anti)* obtida por raios X.

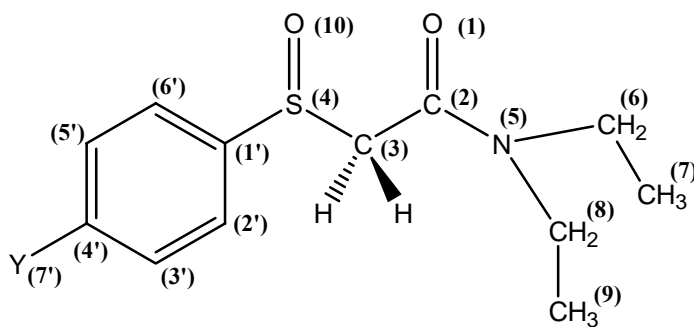


Tabela 17 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos HF/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida (**10**).

Comp.	Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S(4) _[SO]	O(10) _[SO]	N(5)	H _{[orto](2',6')} ^a	H _{[CH₂](6,8)} ^a	H _{[CH₃](7,9)} ^a
10	<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,628	0,778	1,071	-0,810	-0,689	0,207	0,163	0,147
	<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,627	0,778	1,071	-0,810	-0,693	0,207	0,157	0,150
	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,618	0,797	1,019	-0,799	-0,684	0,206	0,179	0,146
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,618	0,796	1,018	-0,799	-0,689	0,205	0,171	0,151

^a Refere-se às cargas dos átomos de hidrogênio localizados na fenila, metilena e metila que se encontram mais próximos do oxigênio carbonílico.

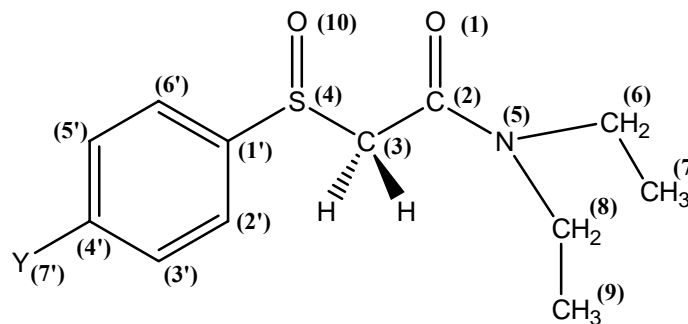
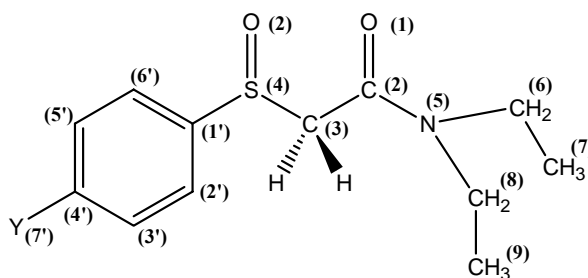


Tabela 18 - Resultados da análise NBO para as conformações *gauche(anti)* e *cis(anti)* da 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
<i>gauche</i>		$n_N/\pi^*_{C=O}$	70,54	1,66080	0,32520
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,26	1,86492	0,07769
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	21,03	1,86492	0,07068
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C3-S}$	3,09	1,98384	0,14812
		$\sigma_{C3-S}/\pi^*_{C=O}$	3,68	1,95820	0,32520
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C3-S}$	13,03	0,32520	0,07068
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C3-S}$	16,01	1,87461	0,14812
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C1'}$	10,01	1,87461	0,13363
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C6'-H}$	3,11	1,87461	0,01885
		$n_S/\pi^*_{C1'-C2'}$	2,20	1,96070	0,02266
<i>cis</i>		$n_N/\pi^*_{C=O}$	72,60	1,66499	0,32006
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,22	1,86842	0,07803
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	19,88	1,86842	0,06379
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$	0,95	1,86842	0,01771
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2'-H}$	0,72	1,86842	0,01708
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C3-S}$	12,23	1,87395	0,13171
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C1'}$	12,82	1,87395	0,13860
		$n_S/\pi^*_{C1'-C2'}$	2,27	1,97009	0,02274

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)



A grande estabilidade da conformação *cis*₁(*anti*) deve estar relacionada as duas principais interações que ocorrem nesta conformação que são a forte interação eletrostática e de transferência de carga [$n_{O(CO)}/\sigma^*_{(SO)}$], juntamente com a interação eletrostática (ligação de hidrogênio) e orbitalar $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2'-H}$.

Deve-se observar ainda, que a grande estabilização da conformação *cis* pode ser entendida comparando-se estes resultados com resultados de dois estudos realizados anteriormente de 2-

fenilsulfinilacetonas 4'-substituídas (4' = OMe, Me, H, Cl, Br e NO₂)³ (A, Figura 20) e 2-fenilsulfinil-acetofenonas 4'-substituídas^{4,5} (B, Figura 20) que indicaram a existência de isomeria conformacional *cis/gauche*. Em relação aos resultados experimentais constatou-se que a população *cis* aumenta passando da série (A) para a série (B) e seguindo nesta linha de comparação, nas acetamidas passa a ser a conformação completamente preponderante em todos os solventes analisados.

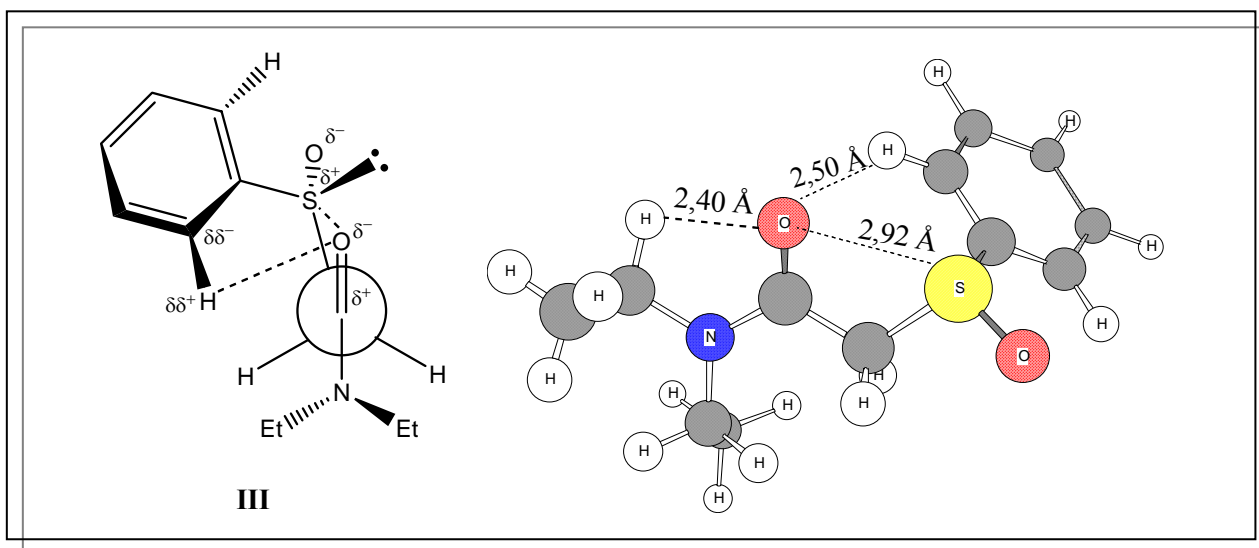


Figura 19 - Conformação *cis(anti)* de maior estabilidade obtida por cálculos HF/6-31G(d,p) para o composto **10**.

Nesta comparação deve-se focalizar na diferença entre a densidade de carga do oxigênio carbonílico da acetona e das acetamidas, já que o fragmento ligado ao carbono 2 é exatamente o mesmo nas 3 séries de compostos. Como no caso da série (B) também foram feitos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para a 2-metilsulfinil-acetofenona, é interessante verificar que a conformação *cis* desta acetofenona é muito parecida com a conformação *cis*₁ da sulfinilacetamida em relação aos ângulos α , β , γ e δ . Portanto comparando os valores das cargas para átomo de oxigênio carbonílico e o átomo de enxofre da conformação *cis*, observam-se que nesta série de

³ Bueno, E. *Dissertação de Mestrado*, USP-SP, **1996**.

⁴ Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Rittner, R. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2000**, 156, 255.

⁵ Olivato, P. R.; Mondino, M. G.; Yreijo, M. H.; Wladislaw, B.; Bjorklund, M. B.; Marzorati, L.; Distefano, G.; Dal Colle, M.; Bombieri, G.; Del Pra, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 109, **1998**.

sulfinilacetamidas a densidade de carga no oxigênio carbonílico é cerca de (0,08 e) [Tabela 17] maior que nas α -sulfinilacetofenonas.

Este comportamento das acetonas que difere das acetamidas **8-13** pode ser atribuído a forte conjugação ($n_N/\pi^*_{C=O}$) das acetamidas, que resulta num aumento na densidade de carga no oxigênio carbonílico, aliado a elevada afinidade eletrônica do enxofre no sulfóxido favorecendo a forte contribuição da interação eletrostática entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ e de transferência de carga $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S=O}$ na conformação *cis* das acetamidas.

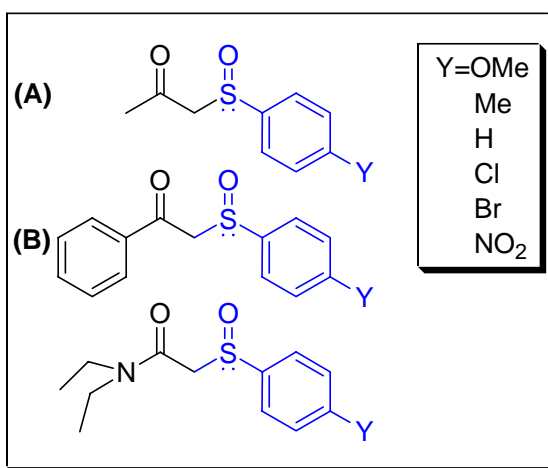


Figura 20 - Comparação da estrutura das 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas com compostos fragmentos semelhantes.

Adicionalmente, observa-se que na conformação *cis*, o oxigênio ligado ao enxofre encontra-se na direção oposta ao oxigênio carbonílico, que possui o contato curto (2,92 Å) com o enxofre (Figura 19). Esta geometria tem sido observada⁶ em estruturas de raios-X como preferencial, nestes casos em que ocorre esta interação entre oxigênio e enxofre.

Além disso, nesta conformação os valores de carga dos átomos de hidrogênio(*orto*) e do oxigênio carbonílico, e as distâncias interatômicas entre estes, indicam a importância da interação eletrostática (atrativa) na conformação *cis* (c_1 e c_2) entre um dos hidrogênios *orto* (H-*orto*) da fenila carregado positivamente (0,21 e) e o oxigênio carbonílico (- 0,63 e) (Tabela 17). A distância interatômica entre o $O_{C=O}$ e H-*orto* para a conformação *cis* é 2,50 Å, cerca de 0,22 Å

⁶ Bernardi, F.; Csizmadia, I. G.; Mangini, A. *Organic Sulfur Chemistry Theoretical and Experimental Advances* **1985**, pp. 191-245.

menor do que a soma dos raios de van der Waals, contribuindo assim para a estabilização da conformação *cis*. As conformações: *gauche* (g_1 e g_2) obtidas por cálculos HF, possuem a distância entre o átomo de carbono carbonílico, carregado positivamente (0,80 e), e o oxigênio do enxofre (-0,80 e) praticamente igual a soma dos raios de van der Waals (Tabela 16), indicando uma pequena estabilização através da interação eletrostática $O_{(SO)} \cdots C_{(C=O)}$. Embora a conformação *gauche* destes sulfóxidos, analogamente aos sulfetos, possa ser estabilizada pelas interações orbitales entre $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$, $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, os resultados teóricos e experimentais indicam que a forte estabilização da conformação *cis* é dominante em relação a estas interações.

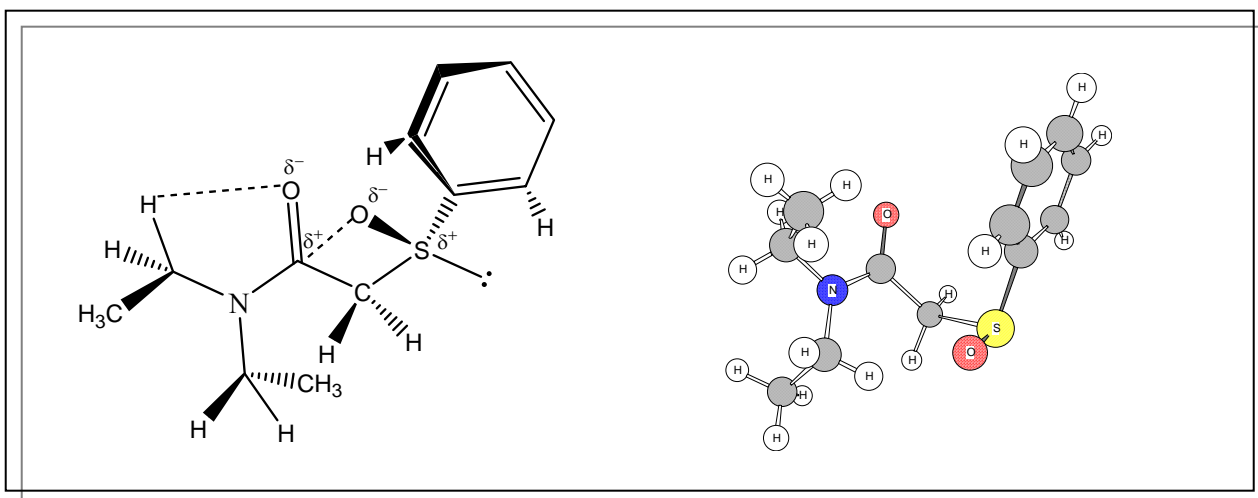


Figura 21 - Conformação *gauche(anti)* de maior estabilidade obtida por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p).

Observa-se que os ângulos ϕ de $-5,3^\circ$ para a conformação $gauche_1(anti)$ e de $11,0^\circ$ para a conformação $cis_1(anti)$ obtidos no cálculo HF indicam uma quase coplanaridade da fenila em relação ao grupo S=O, fato este que pode ser associado a leve ocorrência da interação (n_S/π^*_{C1-C2}) do par de elétrons do enxofre com o sistema π do anel benzênico e também $n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C1}$, associadas as interações $n_{O(SO)}/\sigma^*_{C6-H}$ (transferência de carga) e eletrostática entre o átomo de hidrogênio *orto* (+0,207 e) e o átomo de oxigênio ligado ao enxofre (-0,810 e) [Tabela 16]. Desta forma pode-se atribuir a preferência pela conformação com ângulo γ de aproximadamente 88° para a conformação *cis* e 78° para a conformação *gauche* a estas interações $n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C1}$.

Os deslocamentos de frequência da carbonila ($\Delta\nu_{cis}$) para os compostos **8-12**, em *n*-hexano em relação à amida de referência (7), apresentados na Tabela 19, são negativos, cerca de

12 cm⁻¹ menores do que a frequência da amida **7** e praticamente não variam conforme se altera o substituinte na posição *para*. Estes deslocamentos de frequência negativos reforçam as explicações sobre a elevada estabilidade da conformação *cis*, e indicam que a ocorrência da interação Coulombica e de transferência de carga ($n_{O(C=O)}/\pi^*_{S(=O)}$) são preponderantes sobre o efeito indutivo ($-I\sigma$) do grupo fenilsulfinila ($\sigma = 0,52$)⁷. Quando ocorrem estas interações entre $O_{(C=O)} \cdots S_{(S=O)}$ a ordem de ligação C=O tende a diminuir, levando a uma diminuição da frequência da carbonila.

Tabela 19 - Deslocamentos de frequência da carbonila ($\Delta\nu_{cis_{C=O}}$) das 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas em *n*-hexano em relação a amida de referência **7**.

Comp.	Y	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	CCl ₄
		$\Delta\nu_{co}^a$	$\Delta\nu_{co}^a$
8	OMe	-10,5	-6,7
9	Me	-11,9	-6,4
10	H	-11,2	-6,1
11	Cl	-12,7	-6,7
12	Br	-12,6	-6,6
13	NO ₂	-	-6,2

^a $\Delta\nu$ refere-se a diferença: $\nu_{(Y-PhS(O)CH_2C(O)NEt_2)} - \nu_{(CH_3C(O)NEt_2)}$ [frequência corrigida para o deslocamento causado por Ressonância de Fermi, Tabela 14]

Estes resultados indicam que a grande densidade de carga no oxigênio carbonílico destas amidas, resultante da conjugação das acetamidas, aliada ao fato de o enxofre do sulfóxido possuir uma maior afinidade eletrônica do que o sulfeto faz com que a conformação *cis* seja muito estabilizada em fase gasosa e também em solução.

No estado sólido o composto **13** assume a conformação *sin-clinal*(quase-*gauche*), ou seja o ângulo α é de 51,8 ° e o fragmento [-C(O)-NR₂] assume a conformação *anti*. Esta conformação no estado sólido é estabilizada por duas interações intramoleculares. A primeira entre

⁷ Hansch, C.; Leo, A. *Substituents Constants for the Correlation Analysis Chemistry and Biology*, John Wiley and Sons, New York, **1979**.

$O_{(CO)} \cdots S_{(SO)}$, entre os quais a distância interatômica é 2,97 Å, cerca de 0,34 Å menor do que soma dos raios de van der Waals e a segunda entre $O_{(SO)} \cdots C_{(CO)}$ (3,12 Å), cerca de 0,1 Å menor que a soma dos raios de van der Waals. As moléculas da 2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-*N,N*-dietilacetamidas se ordenam em infinitas cadeias de dímeros centro-simétricos, interligadas por interações entre H-*orto*...O=C (ligações de hidrogênio) [H2'i...O1 e O1ii...H2'] em um dímero e entre o oxigênio do grupo *p*-NO₂ e o hidrogênio do carbono α (metileno) [H3b...O3i e O3...H3bi] em outro dímero, representados na Figura 22.

É interessante observar a semelhança entre esta conformação do derivado **13** e a conformação da α-(*para*-nitrofenilsulfinil)-*para*-metoxi-acetofenona obtida por raios-X⁸, em que o ângulo α é de -51,1°, ou seja, também assume uma conformação quase-*gauche* e ainda nota-se que o grupo sulfinila e fenila, do composto **13**, são praticamente coplanares, com ângulo φ de 2,3°, similarmente a acetofenona (5,3°). Esta coplanaridade do grupo sulfinila com a fenila também foi observada para a molécula no gás e as mesmas interações que devem ocorrer no gás podem ser utilizadas para justificar a maior estabilização desta conformação coplanar no estado sólido e, além disso, o poder atraente de elétrons do grupo nitro deve favorecer a estabilização desta forma planar.

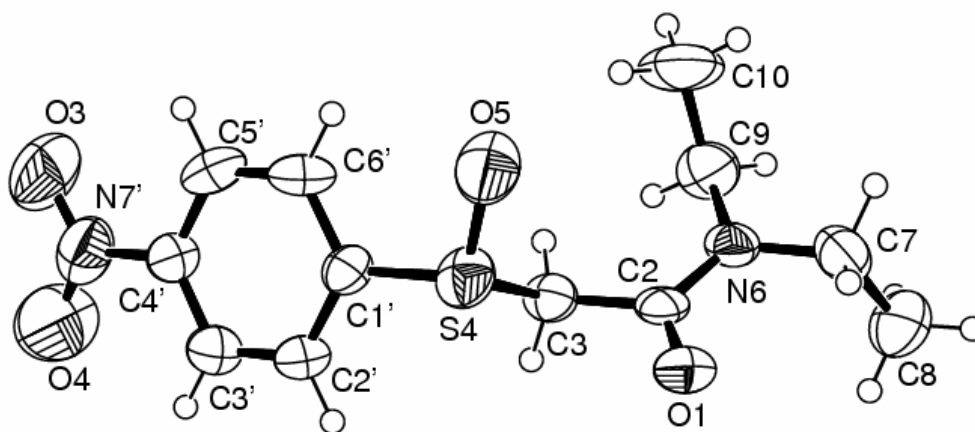


Figura 22. Estrutura de raios-X do composto **6** (visão ORTEP) indicando a numeração dos átomos. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade e os átomos de hidrogênio são esferas com raios arbitrários.

⁸ Olivato, P. R.; Guerrero, S. A.; Zukerman-Schpector, J. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2000**, B56, 112.

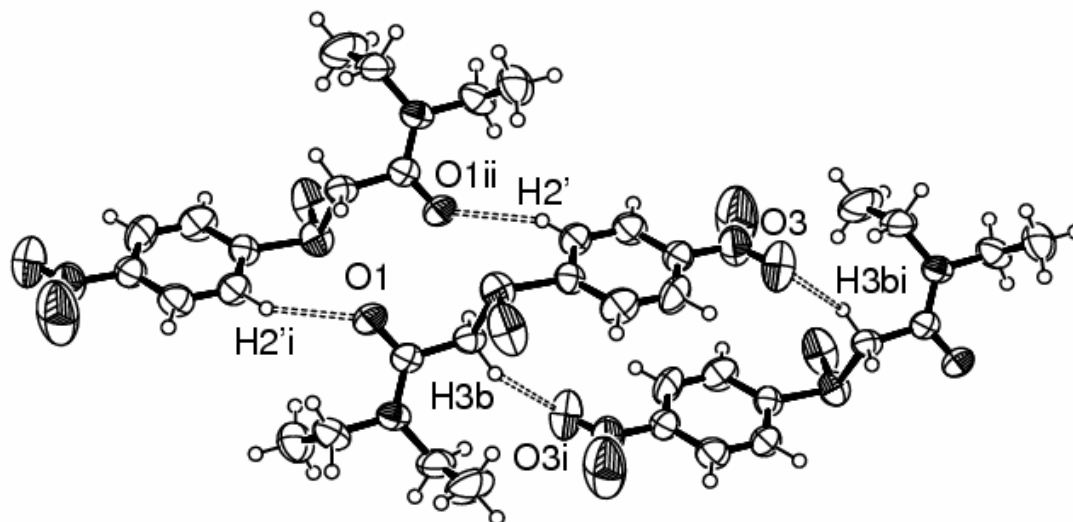


Figura 23. Representação das interações intermoleculares (linhas tracejadas) que unem os dímeros do composto **13** em cadeias infinitas.

3.3. Estudo Conformacional das 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas

A Tabela 20 apresenta os valores das frequências de estiramento e as porcentagens das intensidades relativas dos componentes das bandas da carbonila (ν_{CO}) analiticamente resolvidas, na transição fundamental, em solventes de polaridade crescente (CCl_4 , $CHCl_3$ e CH_3CN) e na região do primeiro harmônico em CCl_4 , das 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**14-19**).

Tabela 20 - Frequências (ν , cm^{-1}) e intensidades (P) no IV das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (**14-19**) em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental e na região do 1º harmônico.

Comp.	Y	CCl_4				$CHCl_3$		CH_3CN
		ν^a	P ^b	1ºharm. ^c	P	ν	P	ν
14	OCH ₃	1660,3	8,6	3306,5	7,4	1648,1	62,3	1649,1
		1651,3	91,4	3287,6	92,6	1638,8	37,7	
15	CH ₃	1660,2	8,9	3307,4	7,4	1649,1	58,1	1649,5
		1652,1	91,1	3289,6	92,6	1640,0	41,9	
16	H	1662,1	10,7	3310,0	2,9	1648,4	66,4	1650,0
		1652,5	89,3	3291,1	97,1	1639,9	33,6	
17	Cl	1662,1	6,8	3302,4	6,6	1648,0	77,9	1649,8
		1652,6	93,2	3290,4	93,4	1638,7	22,1	
18	Br	1660,7	6,1	3305,9	2,9	1648,3	73,7	1649,8
		1652,4	93,9	3290,6	97,1	1639,1	26,3	
19	NO ₂	-	-	-	-	1648,0	80,2	1649,8
		1652,6	-	3290,1	-	1640,9	19,8	

^a Em cm^{-1} , ^b Intensidade de cada componente do dubleto analiticamente resolvido, expresso em porcentagem de absorvância, ^c 1º Harmônico.

Para os compostos **14-18** constatou-se a existência de um dubleto em CCl_4 e $CHCl_3$ (no estado fundamental e também no primeiro harmônico em CCl_4), já em CH_3CN observou-se apenas uma banda. A Figura 24 ilustra o efeito do solvente nos componentes do dubleto de **15**.

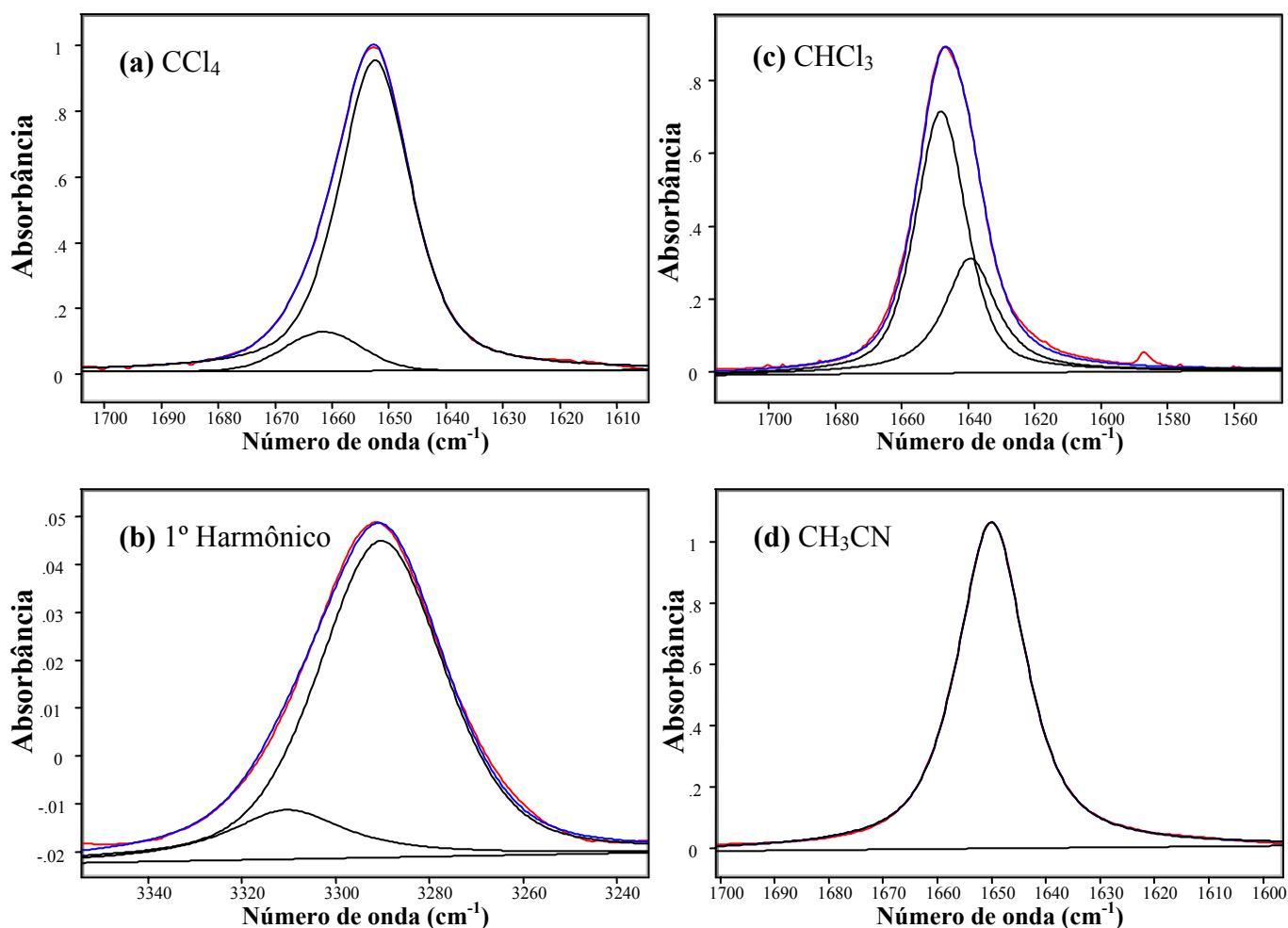


Figura 24 - Bandas de estiramento da carbonila no infravermelho, demonstrando o ajuste de curvas da 2-(4'-metil-fenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**15**) em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], clorofórmio (c) e acetonitrila (d).

A constatação de um duplete na região do primeiro harmônico em CCl₄, para os compostos **14-18**, cujas frequências são cerca de duas vezes aquelas da região fundamental, com anarmonicidade cerca de 20 cm⁻¹ e com intensidades próximas, sugere a existência de isomeria conformacional em solução para esta série de sulfonas.

Pode-se observar na Tabela 20, que com o aumento da polaridade do solvente, indo de CCl₄ para CHCl₃ ocorre um aumento na intensidade do componente do duplete de alta frequência resultando no desaparecimento do componente de menor frequência em CH₃CN para os compostos **14-18**.

O derivado **19** apresenta comportamento distinto, pois apenas em CHCl₃ observou-se um duplete, porém com intensidades relativas muito semelhantes aos demais compostos no mesmo solvente.

A existência de apenas uma banda para o composto **19** em CCl₄, não é um dado experimental suficiente para que se possa sugerir a ocorrência de efeito do substituinte na estabilidade das conformações destas sulfonas em solução. Esta afirmação se deve também ao fato de que, em clorofórmio, observa-se uma maior proporção da banda em maior frequência para o derivado **19** em relação aos demais compostos, fato que seria contraditório ao resultado em CCl₄, ou seja, em CCl₄ o favorecimento de apenas uma conformação e em clorofórmio um maior favorecimento de outra conformação. Portanto, o que se constata genericamente é um comportamento muito semelhante para todos os derivados da série em relação à população relativa.

Com a finalidade de esclarecer a geometria da conformação ou conformações mais estáveis dos compostos da série, semelhante ao que foi realizado para as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas, foram realizados cálculos *ab initio* na base HF/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida **16**, como um composto representativo da série.

Na Tabela 21 são relatados os valores relativos de energias, momento dipolar, ângulos diedros e porcentagem de cada confômero da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida (**16**), obtidos por cálculos *ab initio* em HF/6-31G(d,p). Nesta mesma Tabela encontram-se também os ângulos diedros da 2-(4'-cloro-fenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**17**), obtidos por difração de raios-X.

Os resultados dos cálculos em HF indicaram que o composto **16** em fase gasosa existe predominantemente na conformação *gauche*, sendo que dois confômeros denominados *gauche*₁(*anti*) e *gauche*₁(*sin*); dois confômeros denominados *gauche*₂(*anti*) e *gauche*₂(*sin*). Além disso, existe um confômero *cis*(*anti*) de elevada energia e a conformação *cis*(*sin*) foi incluída para efeitos comparativos, embora possua energia relativa muito elevada em relação as demais conformações.

Os confômeros foram denominados desta forma, pois semelhante ao que ocorreu com as 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas e 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamida 4'-substituídas observa-se isomeria *anti/sin* que resultou em conformações de energia diferentes, mas com momento dipolar e frequências de ν_{CO} aproximadamente iguais.

Para verificar o efeito do substituinte foram feitos cálculos das conformações *anti* em HF/6-31G(d,p) para os compostos **14** e **19**, como derivados representativos dos grupos doadores e atraentes de elétrons, respectivamente. Os resultados destes cálculos encontram-se na Tabela 22.

Tabela 21 – Energia relativa (kcal/mol), população relativa (P, %), momento dipolar (μ /D), frequências de estiramento (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os conformeros *gauche* e *cis* da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida (**16**), obtidos por cálculo *ab initio* HF/6-31G(d,p) e os dados da geometria da conformação obtida por difração de raios-X da 2-(4'-clorofenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**4**).

Comp.	Conf. ^a	E	P ^b	μ	ν_{CO} ^d	Ângulos diedros ^c										
						α	β	γ	γ'	δ	θ	θ'	ω	ω'	ϕ	ϕ'
16	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	0	67,7	2,77	1663,8	81,6	-73,1	172,1	43,1	89,7	1,2	-171,7	-84,3	-97,5	-25,4	-157,3
	<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	0,86	15,9	3,69	1657,1	-65,7	75,2	-170,3	-41,9	-89,8	2,8	-179,5	-87,2	-89,1	-20,4	-152,2
	<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	1,04	11,5	2,77	1662,6	82,9	-72,7	172,6	43,6	88,9	1,6	-171,0	76,4	-103,9	-26,1	-158,1
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	1,84	3	3,69	1657,1	-64,0	75,7	-169,9	-41,5	-90,2	1,3	178,2	79,3	-85,9	-20,8	-152,4
	<i>cis</i> (<i>anti</i>)	2,25	1,5	6,88	1673,1	4,1	-61,7	-175,0	56,9	94,0	2,7	-179,5	-84,8	-95,3	-20,4	-152,1
	<i>cis</i> (<i>sin</i>)	3,11	0,3	6,89	1672,2	2,8	-61,1	176,6	57,6	94,3	1,2	-178,9	76,7	-105,7	-23,8	-155,4
17	raios-X	-	-	-	-	-86,5(2)	47,0(2)	162,3(2)	-69,1(2)		1,2(3)	-175,4(2)	92,2(3)	91,5(4)	-40,7(2)	-171,5(2)

^a Atribuição da conformação (Figura abaixo); ^b Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^c α =O(1)-C(2)-C(3)-S, β =C(2)-C(3)-S-C(1'), γ =C(2)-C(3)-S-O(3), γ' =C(2)-C(3)-S-O(2), δ =C(3)-S-C(1')-C(2'), θ =O(1)-C(2)-N-C(6), θ' =O(1)-C(2)-N-C(8), ω =C(2)-N(5)-C(6)-C(7), ω' =C(2)-N(5)-C(8)-C(9), ϕ =C(2')-C(1')-S-O(2), ϕ' =C(2')-C(1')-S-O(3); ^d Fator de correção = 0,87

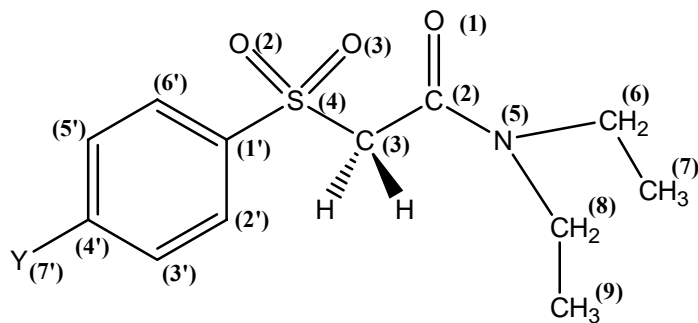
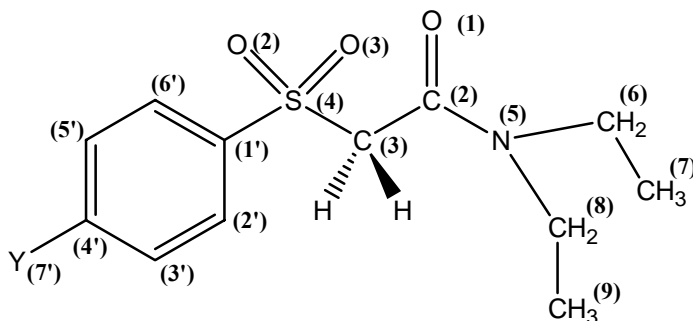


Tabela 22 – Energia relativa (kcal/mol), população relativa (P, %), momento dipolar (μ/D), frequências de estiramento (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os conformeros *gauche(anti)* e *cis(anti)* das 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas **14**, **16** e **19**, obtidos por cálculo *ab initio* HF/6-31G(d,p) e os dados da geometria da conformação obtida por difração de raios-X da 2-(4'-clorofenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**4**).

Comp.	Conf. ^a	E	P ^b	μ	ν_{CO} ^d	Ângulos diedros ^c										
						α	β	γ	γ'	δ	θ	θ'	ω	ω'	ϕ	ϕ'
OMe(14)	<i>g₁(anti)</i>	0	79,3	2,87	1662,7	81,4	-72,9	172,2	43,5	87,3	1,1	-171,4	-84,2	-97,6	-27,7	-159,6
	<i>g₂(anti)</i>	0,84	19	3,80	1656,0	-65,5	74,9	-170,4	-42,4	-87,4	2,8	-179,5	-87,2	-89,1	-17,7	-149,4
	<i>cis(anti)</i>	2,27	1,7	7,35	1672,5	4,2	-61,3	-174,7	57,4	92,1	-0,7	179,1	-84,7	-95,3	-26,0	-157,6
H(16)	<i>g₁(anti)</i>	0	79,6	2,77	1663,8	81,6	-73,1	172,1	43,1	89,7	1,2	-171,7	-84,3	-97,5	-25,4	-157,3
	<i>g₂(anti)</i>	0,86	18,7	3,69	1657,1	-65,7	75,2	-170,3	-41,9	-89,8	2,8	-179,5	-87,2	-89,1	-20,4	-152,2
	<i>cis(anti)</i>	2,25	1,8	6,88	1673,1	4,1	-61,7	-175,0	56,9	94,0	2,7	-179,5	-84,8	-95,3	-20,4	-152,1
NO ₂ (19)	<i>g₁(anti)</i>	0	69,1	6,16	1661,8	78,6	-72,3	173,3	43,4	90,4	1,7	-171,1	-84,7	-96,8	-24,7	-156,4
	<i>g₂(anti)</i>	0,55	27,2	6,97	1655,2	-62,0	73,4	-172,6	-43,2	-91,2	2,4	-179,6	-87,5	-88,5	-21,5	-153,5
	<i>cis(anti)</i>	1,73	3,7	8,09	1668,4	7,5	-61,4	-174,3	56,7	95,0	-0,8	178,4	-85,0	-94,7	-23,1	-154,3
17	raios-X	-	-	-	-	-86,5(2)	47,0(2)	162,3(2)	-69,1(2)	1,2(3)	-175,4(2)	92,2(3)	91,5(4)	-40,7(2)	-171,5(2)	

^a Atribuição da conformação (Figura abaixo); ^b Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^c $\alpha=\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{S}$, $\beta=\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{S}-\text{C}(1')$, $\gamma=\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{S}-\text{O}(3)$, $\gamma'=\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{S}-\text{O}(2)$, $\delta=\text{C}(3)-\text{S}-\text{C}(1')-\text{C}(2')$, $\theta=\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{N}-\text{C}(6)$, $\theta'=\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{N}-\text{C}(8)$, $\omega=\text{C}(2)-\text{N}(5)-\text{C}(6)-\text{C}(7)$, $\omega'=\text{C}(2)-\text{N}(5)-\text{C}(8)-\text{C}(9)$, $\phi=\text{C}(2')-\text{C}(1')-\text{S}-\text{O}(2)$, $\phi'=\text{C}(2')-\text{C}(1')-\text{S}-\text{O}(3)$; ^d Fator de correção = 0,87



A comparação dos dados experimentais (IV) com os resultados dos cálculos HF para a molécula isolada não permitiu uma atribuição segura das bandas, pois as frequências obtidas pelos cálculos (Tabela 21) indicam que poderia haver três conformações de frequências levemente diferentes uma da outra, todavia o que se observa experimentalmente em CCl₄ são apenas duas bandas com intensidades relativas muito diferentes.

Em princípio a banda de maior intensidade relativa em CCl₄ seria associada à conformação de maior preponderância no gás. Entretanto, o confômero *gauche*₁ obtido por cálculos HF que apresenta a maior estabilidade relativa e o menor momento dipolar, possui um valor de frequência (ν_{CO}) calculada maior em relação à conformação *gauche*₂.

Devido a esta dificuldade de correlação entre os dados experimentais e teóricos, foi feita a otimização das mesmas conformações obtidas por HF em B3LYP/6-31G(d,p). A Tabela 23 apresenta os valores otimizados de momento dipolar, energia relativa, frequência e principais ângulos diedros em B3LYP para as principais conformações da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida.

As otimizações das conformações em B3LYP resultaram numa população *gauche* ligeiramente maior para a 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida, contudo não solucionou o problema em relação à atribuição, pois a diferença de momento dipolar entre as conformações *gauche*₁ e *gauche*₂ diminuiu e as frequências continuaram sendo diferentes para as três conformações.

As conformações *gauche*₁ e *gauche*₂ são semelhantes, a diferença entre elas situa-se sobretudo no ângulo α , em que na *gauche*₁ o grupo fenilsulfonila gira no sentido anti-horário e na *gauche*₂ gira no sentido horário. A diferença no momento dipolar entre estas conformações em HF é de 0,92 D, contudo em B3LYP a diferença de polaridade entre as duas conformações cai para 0,41 D.

Para facilitar a compreensão dos resultados experimentais foram feitos então cálculos incluindo o efeito do solvente, modelo de solvatação Onsager e PCM. Optou-se por utilizar HF ao invés de B3LYP devido a semelhança nos resultados e menor custo computacional do cálculo HF.

A Tabela 24 apresenta os valores de energia relativa, momento dipolar e população relativa resultantes das otimizações pelo método Onsager em HF/6-31G(d,p) das conformações *gauche*₁, *gauche*₂ e *cis* na presença dos mesmos solventes utilizados nas medidas no infravermelho.

Tabela 23 – Energia relativa (kcal/mol), população relativa (%), momento dipolar (μ/D), frequências de estiramento (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os conformêros *gauche* e *cis* da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida (**16**), obtidos por cálculo B3LYP/6-31G(d,p) e os dados da geometria da conformação obtida por difração de raios-X da 2-(4'-clorofenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**17**).

Comp.	Conf. ^a	E	P ^b	μ	ν_{CO}	Ângulos diedros ^c										
						α	β	γ	γ'	δ	θ	θ'	ω	ω'	ϕ	ϕ'
16	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	0	55,81	2,64	1742,71	86,22	-65,71	179,85	49,56	90,36	1,93	-173,46	-86,07	-96,64	-24,33	-156,87
	<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	0,53	22,87	3,05	1732,14	-72,75	75,53	-170,45	-40,59	-83,40	1,30	178,67	-86,95	-93,06	32,01	164,38
	<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	0,85	13,10	2,68	1739,17	86,61	-66,34	179,35	49,09	87,95	2,21	-175,12	77,28	-97,12	-26,78	-159,78
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	1,18	7,63	2,66	1729,38	-77,44	76,23	-169,70	-39,54	-85,04	-0,12	177,52	76,30	-99,84	30,22	162,63
	<i>cis</i> (<i>anti</i>)	2,89	0,42	6,50	1748,18	3,94	-62,63	-175,39	55,29	91,85	-0,51	179,02	-86,02	-95,58	-25,79	-158,18
	<i>cis</i> (<i>sin</i>)	3,54	0	6,48	1745,7	5,53	-62,83	-175,63	55,12	91,64	-0,88	179,21	77,29	102,93	-26,07	-158,41
17	raios-X	-	-	-	-86,5(2)	47,0(2)	162,3(2)	-69,1(2)		1,2(3)	-175,4(2)	92,2(3)	91,5(4)	-40,7(2)	-171,5(2)	
					89,5	-47,4	-162,6	68,6	-79,2	-1,1	176,9	-84,3	-93,6	33,9	164,5	

^a Atribuição da conformação (Figura abaixo); ^b Fração molar de cada conformêro em porcentagem; ^c $\alpha=\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta=\text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(1')$, $\gamma=\text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(3)$, $\gamma'=\text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(2)$, $\delta=\text{C}(3)\text{-S-C}(1')\text{-C}(2')$, $\theta=\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N-C}(6)$, $\theta'=\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-N-C}(8)$, $\omega=\text{C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)$, $\omega'=\text{C}(2)\text{-N}(5)\text{-C}(8)\text{-C}(9)$, $\phi=\text{C}(2')\text{-C}(1')\text{-S-O}(2)$, $\phi'=\text{C}(2')\text{-C}(1')\text{-S-O}(3)$.

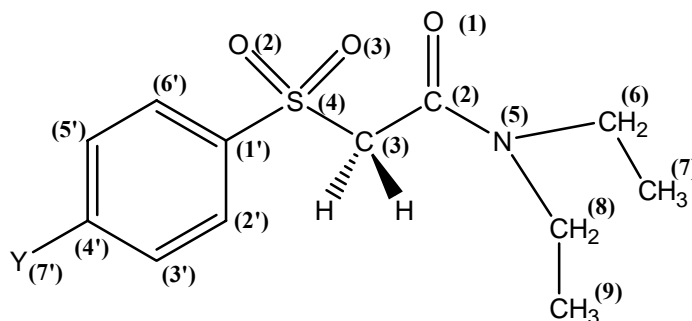


Tabela 24 - Energias relativas, população relativa e momento dipolar obtidos através do método de solvatação de Onsager em nível HF/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para o derivado **16**.

Conf.	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
	E ^a	P(%) ^b	μ ^c	E	P(%)	μ	E	P(%) ^b	μ
<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	0	60	3,04	0	50	3,24	0,04	31,6	3,44
<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	0,73	17,5	4,12	0,63	17	4,47	0,56	13,1	4,93
<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	1,01	11	3,09	0,97	9,5	3,34	0,98	6,4	3,60
<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	1,38	5,8	7,50	0,78	13,2	7,92	0	33,7	8,46
<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	1,64	3,7	4,24	1,47	4	4,66	- ^d	-	-
<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	2,01	2	7,63	1,22	6,3	8,15	0,48	15	8,67

^a Energia relativa em kcal/mol; ^b População relativa em porcentagem; ^c Momento dipolar em Debye; ^d Converte na *c*₂(*sin*).

Os resultados dos cálculos incluindo o efeito do solvente (Onsager) apontaram poucas mudanças na geometria da conformação *gauche*₁ e *cis*. A conformação *gauche*₂(*anti*) apresentou pequena variação nos parâmetros geométricos em CCl₄, o ângulo α passou de -65,7° em CCl₄ para -60,8° em CHCl₃ e para -57,2° em CH₃CN. E a conformação *gauche*₂(*sin*) convergiu na conformação *cis*(*sin*) em acetonitrila.

No caso dos cálculos PCM apenas a energia foi calculada e as respectivas alterações no momento dipolar. Os resultados destes cálculos (Tabela 25) possuem diferenças muito pequenas em relação aos resultados dos cálculos de solvatação Onsager, a diferença está relacionada ao fato de que a otimização em Onsager da conformação *g*₂(*sin*) resultou na conformação *c*₂(*sin*).

Estes resultados de cálculos (Onsager e PCM) não reproduzem os resultados experimentais, mas sugerem um pronunciado efeito de solvatação na estabilidade relativa da conformação *cis* e também indicam que a conformação *gauche*₂ tende a diminuir o ângulo α passando para solvente de maior constante dielétrica.

Tabela 25 - Energias relativas, população relativa e momento dipolar obtidos através do método de solvatação PCM em nível HF/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para o derivado 16.

Conf.	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₃ CN		
	E ^a	P(%) ^b	μ ^c	E	P(%) ^b	μ	E	P(%) ^b	μ
<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	0	59,2	3,03	0	49,6	3,20	0,01	33,8	3,35
<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	0,73	17	4,05	0,61	17,5	4,32	0,45	16	4,5
<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	0,94	12	3,02	0,97	9,6	3,18	1,01	6,2	3,31
<i>c</i> ₁ (<i>anti</i>)	1,27	6,9	7,55	0,68	15,6	8,02	0	34,4	8,52
<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	1,84	2,6	4,11	1,72	2,7	4,41	1,67	2,1	4,71
<i>c</i> ₂ (<i>sin</i>)	1,96	2,1	7,56	1,37	4,9	8,02	0,89	7,5	8,51

^a Energia relativa em kcal/mol; ^b População relativa em porcentagem; ^c Momento dipolar em Debye.

Assim, com base no efeito do solvente nas intensidades das bandas da carbonila deconvoluída, juntamente com os respectivos resultados dos cálculos PCM e Onsager, e considerando-se que a soma das populações relativas dos confôrmeros *gauche*₁ e *gauche*₂ em CCl₄ (cálculos de solvatação) resulta numa população de aproximadamente 92%, atribuiu-se ao componente do duplete de maior freqüência no infravermelho à conformação *cis* (μ = 3,69 D) e ao componente do duplete em menor freqüência às conformações *gauche*₁ (μ = 2,77 D) e *gauche*₂ (que no IV possuem freqüências degeneradas).

Portanto, em fase gasosa e em solução de tetracloreto de carbono as conformações *gauche*₁ e *gauche*₂ de menor polaridade são preponderantes, e com o aumento da polaridade do solvente ocorre a solvatação da conformação de maior polaridade a *cis*, que passa a ser preponderante em clorofórmio e a única conformação observada em acetonitrila.

A preferência pela conformação *gauche* por estas 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas no gás e em solução de CCl₄ pode ser entendida pela análise NBO.

Pode-se verificar na Tabela 26, que as geometrias das conformações *gauche* da mesma forma como nos sulfetos, propiciam a ocorrência das interações π*_{CO}/σ*_{C-SO₂}, π_{CO}/σ*_{C-SO₂} e π*_{C=O}/σ*_{C-SO₂}. Estes resultados de NBO indicam que o menor ângulo α da conformação *gauche*₂ leva a uma pequena diminuição nestas interações, diminuição esta que afeta a estabilidade relativa da conformação *gauche*₂ e faz com que a *gauche*₁ tenha maior estabilidade.

Adicionalmente, as interações $n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$ e $n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$ também favorecem a estabilização das conformações da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida.

Tabela 26 - Resultados da análise NBO para as conformações: *gauche*₁(*anti*), *gauche*₂(*anti*) e *cis*(*anti*) da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Conf.	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
3	<i>gauche</i> ₁	$n_N/\pi^*_{C=O}$	68,83	1,65597	0,32342
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,39	1,86630	0,07754
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,21	1,86630	0,06945
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{C-S}$	15,94	1,82327	0,21102
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{S-C}$	12,86	1,82327	0,19890
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,53	1,98545	0,21102
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	3,22	1,95928	0,32342
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	11,58	0,32342	0,21102
	<i>gauche</i> ₂	$n_N/\pi^*_{C=O}$	70,96	1,65170	0,32993
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,14	1,86634	0,07779
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,57	1,86634	0,06715
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{C-S}$	13,51	1,82414	0,21323
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{S-C}$	14,82	1,82414	0,19740
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	1,98	1,98712	0,21323
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	2,99	1,95838	0,32993
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	10,54	0,32993	0,21323
	<i>cis</i>	$n_N/\pi^*_{C=O}$	70,86	1,67121	0,31047
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-N}$	24,56	1,86345	0,07839
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,82	1,86345	0,07216
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{C-S}$	14,14	1,82593	0,20990
		$n_{O(SO_2)}/\sigma^*_{S-C}$	13,55	1,82593	0,20240

^a Energia de deslocalização em kcal/mol

Considerando-se a geometria conformação *gauche*₁, constata-se ainda que um dos oxigênios ligados ao enxofre, carregado negativamente (-0,704 e) encontra-se a 3,00 Å do carbono carbonílico (carregado positivamente, +0,786 e), ou seja, a distância entre $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ é menor do que a soma dos raios de van der Waals ($\Delta l = 0,22$ Å). Além disso, observa-se que o oxigênio carbonílico (-0,622 e) está localizado a 3,34 Å do átomo de enxofre (+1,534 e), que é quase igual a soma dos raios de van der Waals para estes átomos (3,32 Å). Estes encurtamentos nas distâncias entre átomos de cargas opostas não ligados covalentemente

propiciam a ocorrência da interação Coulombica entre $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$ e $O^{\delta+}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta-}_{(SO_2)}$ que também age estabilizando a conformação *gauche*₁.

Adicionalmente, na conformação *gauche*₁ observa-se que o hidrogênio da metilena (do grupo -NEt₂) (+0,160 e) está localizado a 2,63 Å (cerca de 0,1 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals) de distância do mesmo oxigênio do enxofre (-0,704 e) que se aproxima do carbono carbonílico, levando a uma interação eletrostática atrativa que se soma na estabilização da conformação *gauche*₁.

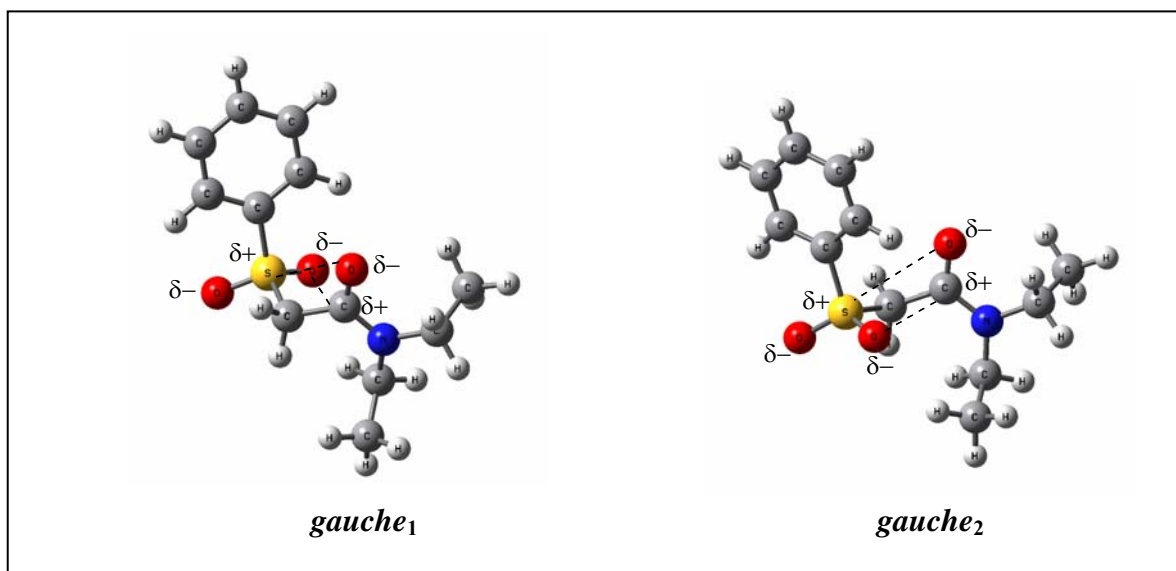


Figura 25 - Representação das conformações *gauche*₁ e *gauche*₂ resultantes dos cálculos HF.

De forma semelhante à conformação *gauche*₁ a geometria da conformação *gauche*₂ apresenta encurtamentos nas distâncias entre $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ e $O^{\delta+}_{(CO)} \cdots S^{\delta-}_{(SO_2)}$ (Tabela 27), na qual a distância entre o oxigênio de SO₂ e o carbono carbonílico é 0,20 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals; e a distância entre o oxigênio carbonílico e o átomo de enxofre é 0,13 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals.

Tabela 27 - Distâncias interatômicas selecionadas^a obtidas por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida (**16**) e dados da 2-(4'-cloro-fenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**4**) obtidos por difração de raios-X.

Comp.	Conf.	O(1)···S	O(2)···C(2)	O(1)···H(2'/6')	O(1)···H(6)	O(1)···O(10/11)
16	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	3,348	3,002	3,100	2,408	3,658
	<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	3,362	3,013	3,102	2,464	3,687
	<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	3,188	2,981	2,818	2,376	3,405
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	3,173	2,980	2,809	2,407	3,376
	<i>cis</i> (<i>anti</i>)	3,004	3,212	2,609	2,391	3,069
17	raios-X	3,381(2)	3,247(2)	-	2,40(99,3°)	-
	ΣvdW	3,32	3,22	2,72	2,72	3,04

^aEm Angstrom (Å)

A geometria da conformação *cis* também apresenta encurtamentos entre o O^{δ-}_{CO}···S^{δ+}_{SO2} [3,00 Å] e entre O^{δ-}_{SO2}···C^{δ+}_{CO} [3,21 Å], entretanto um dos oxigênios, com carga (-0,678 e), ligado ao átomo de enxofre encontra-se a 3,06 Å do átomo de oxigênio carbonílico (-0,609 e) levando conseqüentemente a uma repulsão (efeito de campo repulsivo), resultando assim num aumento da ordem de ligação da carbonila, resultando num aumento da freqüência desta conformação em relação às conformações *gauche*₁ e *gauche*₂. Nesta conformação observa-se ainda que a distância entre o oxigênio carbonílico (-0,608 e) e o hidrogênio *orto* da fenila (+0,222 e) é menor que a soma dos raios de van der Waals indicando que esta interação eletrostática contribui na estabilização da conformação *cis*.

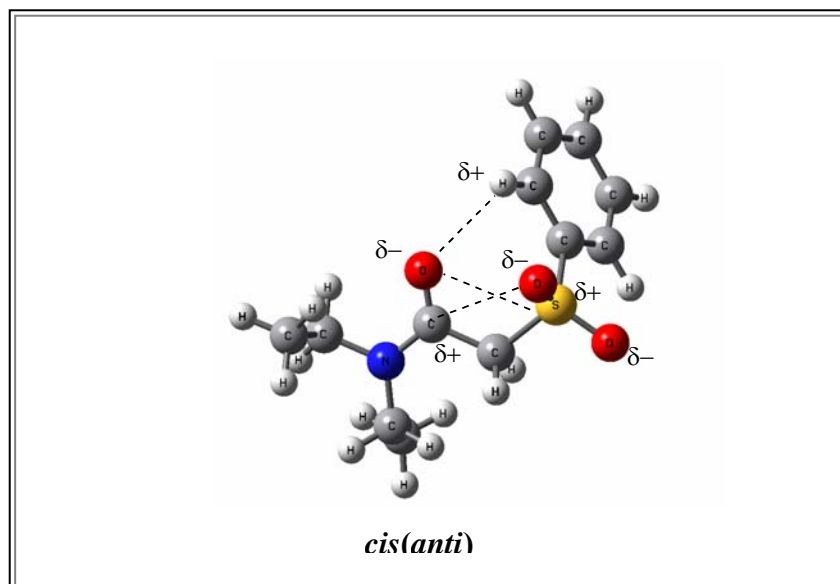
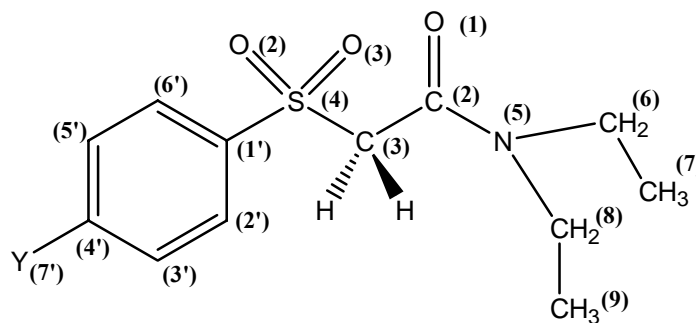


Figura 26 - Representação da conformação *cis(anti)* resultante dos cálculos HF.

Tabela 28 - Cargas (e) de átomos selecionados obtidas por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para PhS(O)₂CH₂C(O)NEt₂ **16**.

Comp.	Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S(4) _[SO₂]	O(10) _[SO₂]	O(11) _[SO₂]	N(6)	H _{[o](2',6')} ^a	H _{[CH₂](7,9)} ^a	H _{[CH₃](8,10)} ^a
16	<i>g</i> ₁ (<i>anti</i>)	-0,622	0,786	1,534	-0,704	-0,690	-0,684	0,203	0,161	0,143
	<i>g</i> ₂ (<i>anti</i>)	-0,629	0,802	1,536	-0,698	-0,695	-0,692	0,207	0,166	0,158
	<i>g</i> ₁ (<i>sin</i>)	-0,622	-0,783	1,534	-0,703	-0,689	-0,690	0,203	0,155	0,151
	<i>g</i> ₂ (<i>sin</i>)	-0,629	0,803	1,536	-0,698	-0,695	-0,700	0,207	0,159	0,158
	<i>cis</i> (<i>anti</i>)	-0,608	0,805	1,570	-0,707	-0,678	-0,702	0,222	0,164	0,151
	<i>cis</i> (<i>sin</i>)	-0,608	0,805	1,570	-0,707	-0,678	-0,707	0,222	0,161	0,154

^a Refere-se às cargas dos átomos de hidrogênio localizados na fenila, metilena e metila que se encontram mais próximos do oxigênio carbonílico.



Analisando os valores dos deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) das 2-(4'-fenilsulfonyl)-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas em relação à *N,N*-dietilacetamida (7), apresentados na Tabela 29, constata-se um pequeno aumento de frequência (ν_{CO}) para a conformação *gauche*₁ e *gauche*₂ e um aumento de cerca de 10 cm⁻¹ na frequência (ν_{CO}) no caso do conformero *cis*. Estes valores discretamente positivos de $\Delta\nu_{\text{CO}}$ para a conformação *gauche* sugerem que o efeito indutivo -I do grupo arilsulfonyl [$\sigma_1(\text{SO}_2\phi) = 0,57$]¹ que tende a aumentar a frequência de ν_{CO} , está praticamente sendo anulado devido as interações orbitales $\pi_{\text{CO}}/\sigma^*_{\text{C-SO}_2}$ e $\sigma_{\text{C-SO}_2}/\pi^*_{\text{CO}}$, e interação eletrostática e de transferência de carga $\text{O}^{\delta-}_{\text{CO}}\cdots\text{S}^{\delta+}_{\text{SO}_2}$ e $\text{O}^{\delta-}_{\text{SO}_2}\cdots\text{C}^{\delta+}_{\text{CO}}$ que operam no sentido de diminuir a frequência da carbonila, ou seja, agem em oposição.

Tabela 29 – Deslocamentos de frequências de estiramento da carbonila ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) das conformações *gauche*₁ e *cis* das 2-(4'-fenilsulfonyl)-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas (14-19) em relação à *N,N*-dietilacetamida, em CCl₄.

Comp.	Y	CCl ₄	
		Confômero	$\Delta\nu$
14	OMe	<i>gauche</i>	+0,4
		<i>cis</i>	+9,4
15	Me	<i>gauche</i>	+1,3
		<i>cis</i>	+9,3
16	H	<i>gauche</i>	+1,6
		<i>cis</i>	+11,2
17	Cl	<i>gauche</i>	+1,7
		<i>cis</i>	+11,2
18	Br	<i>gauche</i>	+1,6
		<i>cis</i>	+9,8
19	NO ₂	<i>gauche</i>	+1,7
		<i>cis</i>	-

^aEm cm⁻¹; ^bReferem-se a ν_{CO} de 4'-Y- ϕ -S(O)₂-CH₂-C(O)-N(Et)₂ - CH₃-C(O)-N(Et)₂; ν_{CO} de CH₃-C(O)-N(Et)₂ = 1650,9 cm⁻¹.

Os valores bem maiores de deslocamento de frequência positivos obtidos para a conformação *cis* estão em concordância com a ocorrência do efeito de campo repulsivo entre os oxigênios $\text{O}^{\delta-}_{(\text{CO})}$ e $\text{O}^{\delta-}_{(\text{SO}_2)}$, associado ao efeito indutivo do grupo arilsulfonyl que provocam o

¹ Hansch, C.; Leo, A. *Substituents Constants for the Correlation Analysis Chemistry and Biology*, John Wiley and Sons, New York, 1979.

aumento da frequência da carbonila, e em menor extensão agindo de forma contrária estão as interações entre $O^{\delta-}_{(CO)} \rightarrow S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e $O^{\delta-}_{(SO_2)} \rightarrow C^{\delta+}_{(CO)}$.

Deve-se notar que os resultados obtidos para as α -fenilsulfonilacetonas² *para*-substituídas, já indicava 18 % da conformação *cis* em CCl₄ e cerca de 52% de preferência pela conformação *cis* em acetonitrila. Fazendo uma comparação com os dados das 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas constata-se que as acetamidas são bem mais sensíveis ao efeito do solvente, tendência esta que está de acordo com a interação $n_N \rightarrow \pi^*_{CO}$, que faz com que a densidade de carga no oxigênio carbonílico seja maior que nas acetonas.

A geometria obtida para a 2-(4'-cloro-fenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (17) no estado sólido (por difração de raios-X) apresenta-se na conformação *gauche* com ângulo α de -86,5° cerca de 14° maior do que o mesmo ângulo observado para a conformação *gauche*₂. Contudo o ângulo β é de 47° fazendo com que o grupo sulfonila fique mais afastado da carbonila e, portanto não se observam as mesmas interações entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ e $C^{\delta+}_{(CO)} \cdots O^{\delta-}_{(SO_2)}$ constatadas para a conformação *gauche*₂ resultante dos cálculos HF. No estado sólido um dos átomos de oxigênio ligado ao enxofre encontra-se a 3,24 Å do carbono carbonílico, ou seja, ligeiramente maior que soma dos raios de van der Waals, mas muito próximo deste valor.

As moléculas são estabilizadas na rede cristalina por interações intermoleculares (ligações de hidrogênio) C-H \cdots O entre o hidrogênio *orto* da fenila e o oxigênio carbonílico, conforme representado na Figura 28.

A mesma geometria foi observada para a 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida³ publicada em 1998, indicando que no estado sólido o substituinte cloro na posição *para* não afeta a conformação da molécula nem as interações que estabilizam a rede cristalina. A Figura 27 apresenta a geometria da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida.

Interessante constatar, que a estrutura de raios-X da 2-(4'-cloro-fenilsulfonil)-acetona apresenta-se na conformação *cis*, entretanto o ângulo β é de 180°, o que faz com que os dois oxigênios do grupo fenilsulfonila fiquem apontados na direção do oxigênio carbonílico e a uma distância de 3,16 Å e 3,18 Å do átomo de carbono, cerca de 0,05 Å menor que a soma dos raios de van der Waals. Além disso, a distância entre o átomo de oxigênio carbonílico e o átomo de enxofre é de 2,89 Å, 0,43 Å menor que a soma dos raios de van der Waals. Esta geometria sugere

² Bueno, E. *Dissertação de Mestrado*, USP-SP, 1996.

³ Céard, S.; Gaumet, V.; Roche, D.; Métin, J. Madesclaire, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1998, C54, 12, IUC 9800067.

que nestas acetonas a estabilização na rede cristalina juntamente com as interações atrativas entre $O^{\delta-}_{CO} \cdots S^{\delta+}_{SO_2}$ e $O^{\delta-}_{SO_2} \cdots C^{\delta+}_{CO}$ são predominantes em relação a possível repulsão entre o oxigênios do grupo sulfonila e o oxigênio carbonílico, que se encontram muito próximos na conformação *cis*.

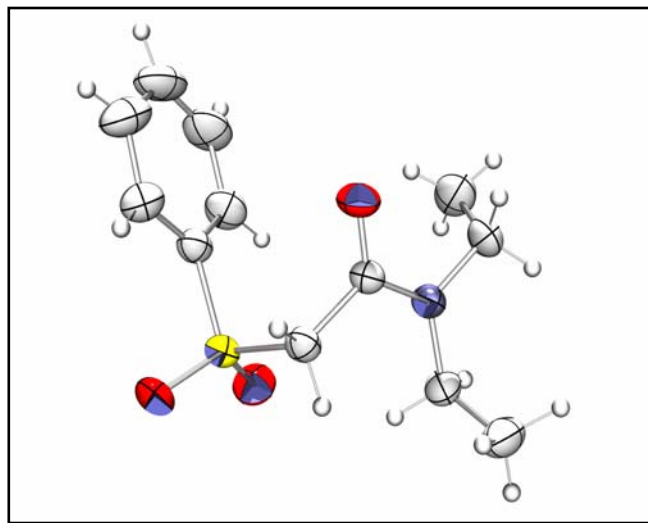


Figura 27 - Representação da estrutura de raios-X da 2-fenilsulfonil-*N,N*-dietilacetamida

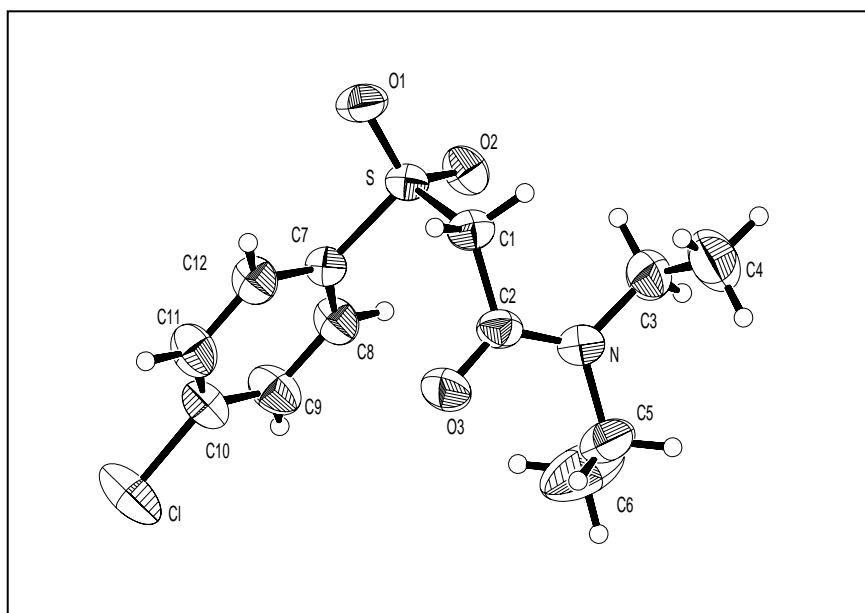


Figura 28 – Estrutura de monocristal (visão ORTEP) do composto **17** apresentando a numeração dos átomos. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

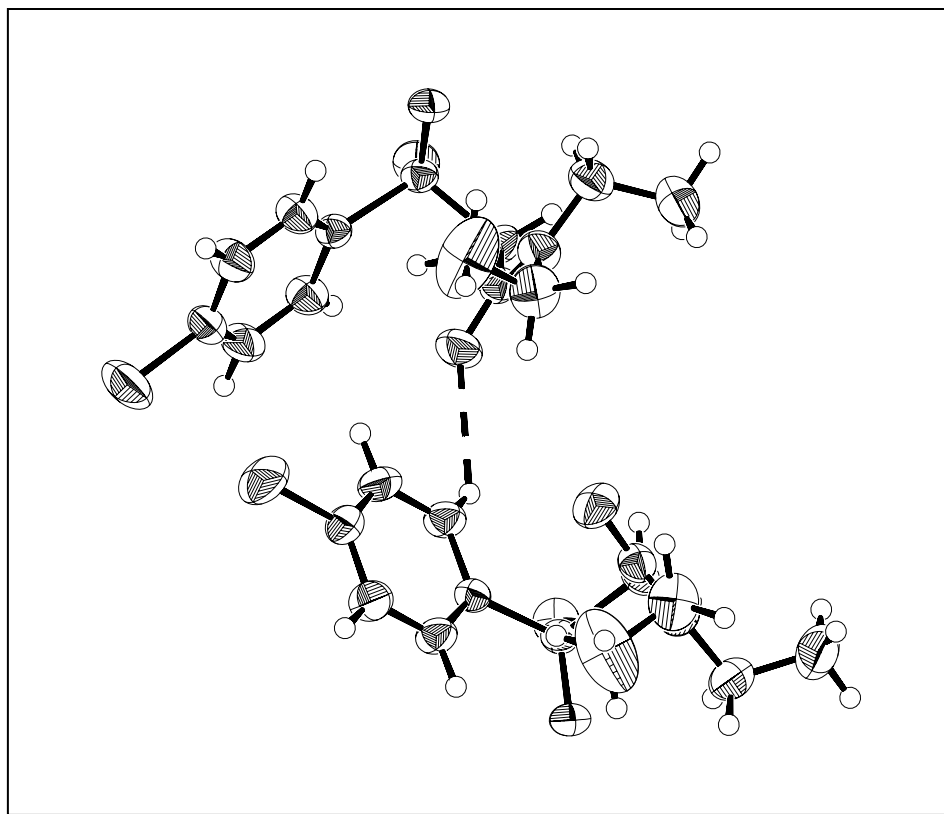


Figura 29 - Estrutura dimérica (visão ORTEP) da 2-(4'-cloro-fenilsulfonyl)-*N,N*-dietilacetamida (**17**).

3.4. Isomeria conformacional das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas

Neste capítulo que trata do estudo conformacional das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas, a nomenclatura utilizada para denominar as conformações não será a mesma dos capítulos anteriores. O substituinte ligado ao carbono 2 das cicloexanonas pode ocupar a posição *axial* ou *equatorial*, que se referem às conformações *gauche* e *cis*, respectivamente, portanto para promover a rápida visualização da conformação será utilizada a nomenclatura *axial* e *equatorial*.

Os valores das frequências de estiramento da carbonila encontram-se na Tabela 30, bem como as porcentagens das intensidades dos componentes das bandas da carbonila (ν_{CO}) após deconvolução e ajuste de curvas, na transição fundamental em solventes de polaridade crescente (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 e CH_3CN) e na região do primeiro harmônico em tetracloreto de carbono e diclorometano para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (**20**, **21** e **22**). Nesta mesma Tabela encontram-se ainda as frequências de estiramento da cicloexanona que é o composto de referência.

Para todos os compostos da série, pode-se observar na Tabela 30 a existência de um dubleto em todos os solventes (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 e CH_3CN) na região fundamental e também na região do primeiro harmônico em tetracloreto de carbono e diclorometano.

Ainda na Tabela 30, para todos os compostos da série, verifica-se que com o aumento da polaridade do solvente, ou seja, indo de CCl_4 a CH_3CN , ocorre um aumento na intensidade do componente do dubleto de alta frequência, e para os derivados **21** e **22** o componente de menor intensidade em CCl_4 passa a ser o de maior intensidade em CH_3CN . A Figura 30 ilustra esta inversão de intensidade das bandas para o composto **22**.

O comportamento do derivado **20**, o qual possui um substituinte doador de elétrons (OMe), difere dos demais compostos (**21** e **22**), pois ao aumentar a polaridade do solvente a proporção dos componentes do dubleto no IV, varia menos que os outros compostos da série, não ocorrendo inversão nas intensidades das bandas em acetonitrila.

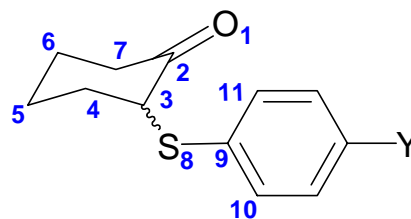
A existência de um dubleto na região do primeiro harmônico em CCl_4 e CH_2Cl_2 para todos os compostos, cujas frequências são cerca de duas vezes às da região fundamental, com anarmonicidade de aproximadamente 20 cm^{-1} e com intensidades relativamente próximas, sugere a existência de isomeria conformacional em solução para esta série de sulfetos.

Como para esta série de compostos foram preparados os derivados *cis* e *trans*-2-(feniltio)-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas para fazer o estudo conformacional por ressonância magnética nuclear, por analogia as bandas de ν_{CO} da *cis*-2-(4'-nitro-feniltio)-4-*t*-butilcicloexanona, pode-se atribuir a banda de mais alta frequência ao conformero *equatorial* e a banda de menor frequência a conformação *axial* dos compostos **20**, **21** e **22**.

Tabela 30 - Frequências e intensidades no IV das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (**20**, **21** e **22**), em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental e na região do 1º harmônico.

Comp.	Y	CCl ₄				CHCl ₃		CH ₂ Cl ₂				CH ₃ CN	
		v ^a	P ^b	v ^c	P	v	P	v	P	v ^c	P	v	P
20	OCH ₃	1720,0	27	3420,1	25	1711,7	40	1712,4	48	3406,3	48	1713,7	48
		1709,4	73	3400,2	75	1701,0	60	1702,7	52	3388,4	52	1705,5	52
21	H	1721,2	19	3430,2	16	1710,7	45	1712,1	48	3406,7	49	1713,4	58
		1711,3	81	3406,4	84	1702,4	55	1704,5	52	3390,8	51	1707,2	42
22	NO ₂	1724,5	19	3431,4	22	1715,9	51	1716,9	53	3414,8	55	1716,8	68
		1713,3	81	3407,3	78	1706,3	49	1708,5	47	3398,2	45	1709,7	32
Cicloexanona ^d		1717,2	-	-	-	1704,4	-	1705,2	-	-	-	1708,1	-

^aEm cm⁻¹; ^bIntensidade de cada componente do dupletto analiticamente resolvido, expresso em porcentagem de absorvância; ^c1º Harmônico; ^dComposto de referência.



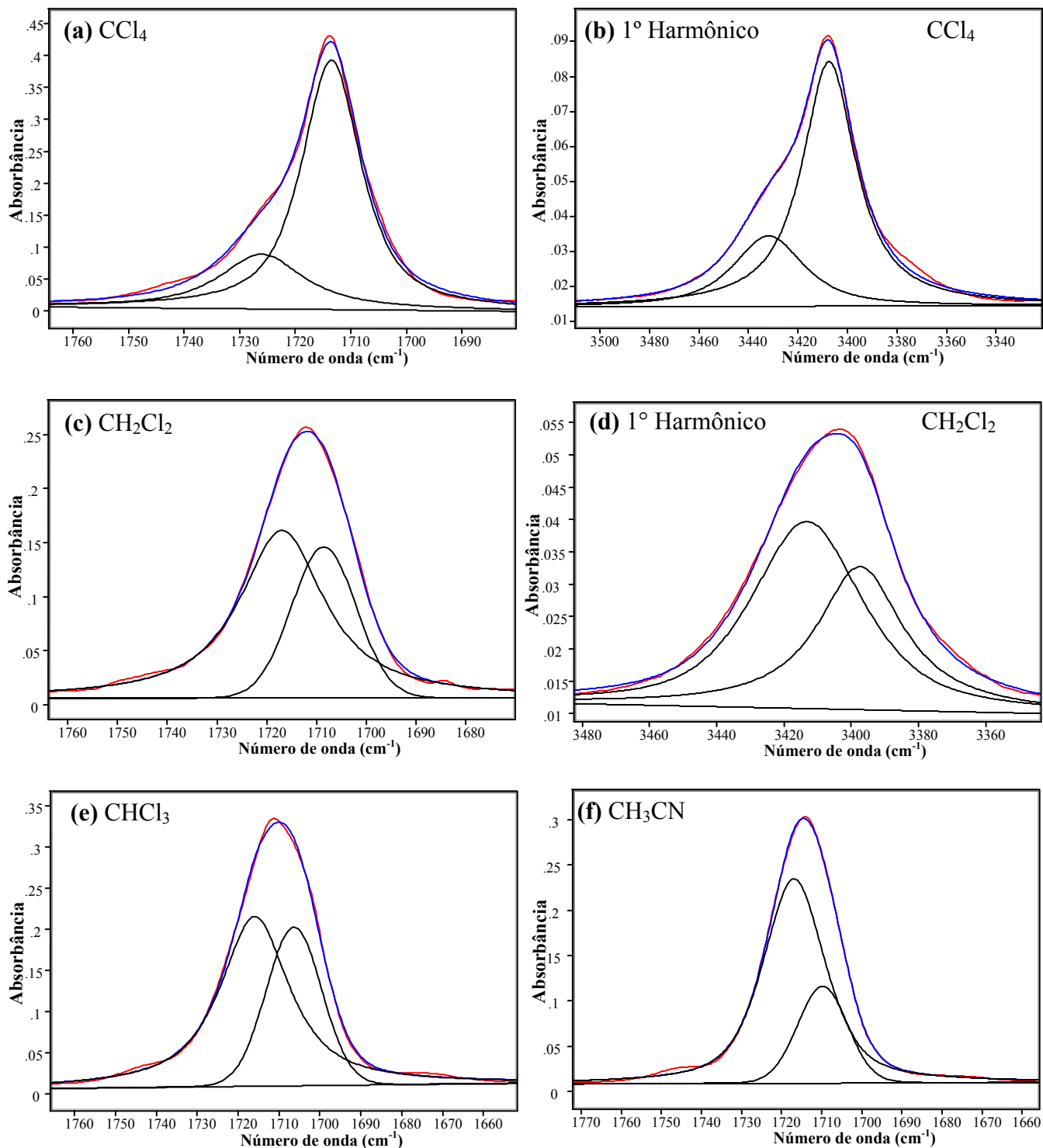
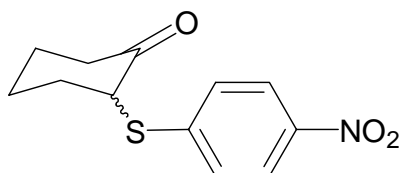
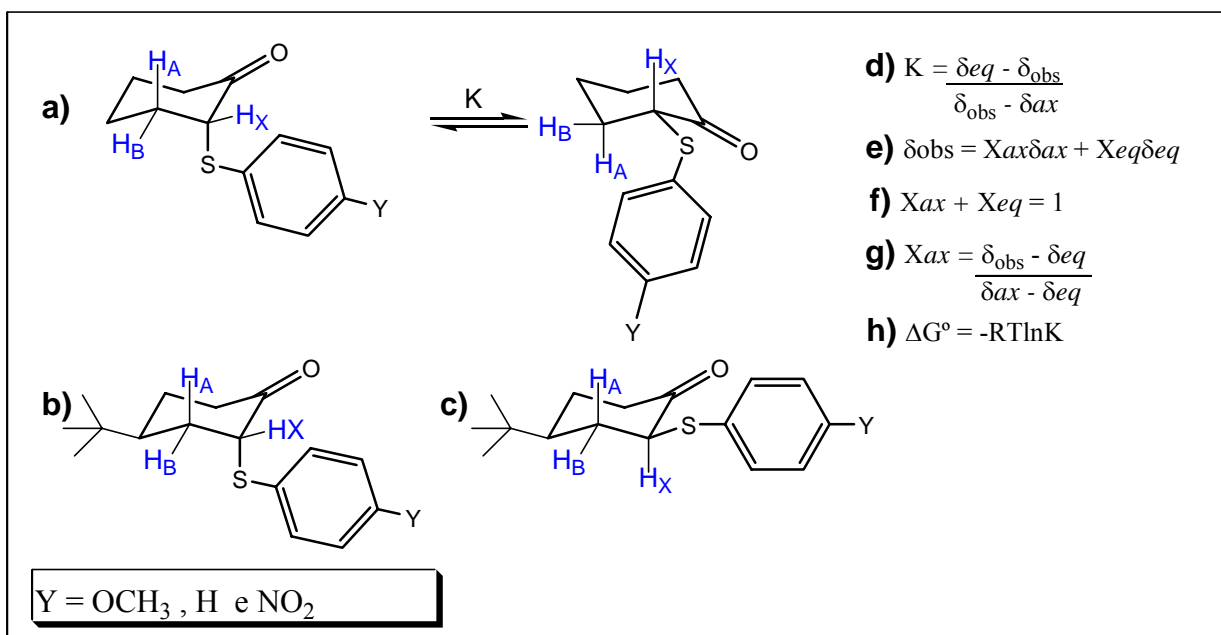


Figura 30 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da 2-(4'-nitro-feniltio)-cicloexanona (**22**) em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], diclorometano [fundamental (c) e primeiro harmônico (d)], clorofórmio (e) e acetonitrila (f).

A partir desta atribuição verifica-se na Tabela 30, que a proporção do conformero *axial* é cerca de 10% maior para os compostos **21** e **22**, em tetracloreto de carbono, porém passando para solvente de maior polaridade os derivados **21** e **22** sofrem inversão das populações relativas pelo efeito do solvente, enquanto o derivado **20** ainda apresenta preferência pela conformação *axial* em acetonitrila.

O equilíbrio conformacional das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas também foi avaliado utilizando RMN de ^1H (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio). Para empregar esta técnica utilizou-se o método de Eliel^{1,2}, que se baseia na análise das constantes de acoplamento vicinais entre os hidrogênios do carbono 2 e do carbono 3 e ainda na análise dos deslocamentos químicos do hidrogênio do carbono 2 ($\delta\text{H-2}$) (Esquema 2). O hidrogênio do carbono 2 é desblindado em relação aos demais hidrogênios do anel da cicloexanona e pode ser analisado como a porção X de um sistema ABX.



Esquema 2 - a) Interconversão rápida que fornece o δ_{obs} (H-2) e $J_{2,3}$, b) Composto modelo da conformação axial, c) Composto modelo da conformação equatorial, d) Equação de Eliel em termos de deslocamento químico, e h) Equação de Gibbs.

Neste método utilizam-se as *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas como modelos que fornecem os dados de deslocamento químico e constante de acoplamento quando o substituinte ocupa a posição *axial* [(b), ver Esquema 2] e quando ocupa a posição *equatorial* [(c), Esquema 2], e para isto assume-se que o grupo 4-*t*-butila não

¹ Eliel, E. L.; Allinger, N. L.; Angyal, S. J.; Morrison, G. A. *Conformational Analysis*; Interscience: New York, NY, 1965.

² Eliel, E. L. *Chem. Ind.* 1959, 568.

introduz uma perturbação no sistema. O fato de que diversos estudos^{3,4,5} utilizando estes derivados 4-*t*-butílicos tiveram resultados satisfatórios indica que esta suposição é válida.

Como os deslocamentos químicos do hidrogênio do carbono 2 dos dois diastereoisômeros *cis* e *trans* das 2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas não são coincidentes, os espectros de RMN de ¹H foram obtidos para a mistura binária.

Os valores dos deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento para o hidrogênio do C-2 das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (**20**, **21** e **22**) e das 2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**23-28**) encontram-se na Tabela 31, para soluções à 0,04M (diluição infinita para evitar associação entre as moléculas de soluto) em CCl₄, CDCl₃, CD₂Cl₂ e CD₃CN. Substituindo os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento, nas equações do Esquema 2, obtém-se a estimativa da fração molar do isômero *axial* no equilíbrio, e consecutivamente do isômero *equatorial*.

No caso do composto **20**, o sinal do hidrogênio 2 encontra-se parcialmente encoberto pelo singlete dos hidrogênios do grupo *p*-metoxila (em CDCl₃), e portanto foi necessário fazer uma estimativa dos valores do deslocamento químico e da constante de acoplamento. As constantes de acoplamento (J) utilizadas foram calculadas utilizando a separação entre as linhas terminais, isto fornece a soma dos acoplamentos do hidrogênio do carbono 2 com os hidrogênios do carbono 3 (3_{ax} e 3_{eq}) e também acoplamentos pequenos a longa distância (acoplamento “W” com o hidrogênio do carbono 6 e com o hidrogênio do carbono 4) e também foram utilizadas apenas as constantes de acoplamento do hidrogênio do carbono 2 com os hidrogênios do carbono 3 (3_{ax} e 3_{eq}), que seria (J_{AX} + J_{BX}).

A preferência conformacional das 2-feniltiocicloexanonas 4'-substituídas obtida a partir do método de Eliel (Tabela 31) é análoga aos resultados obtidos por infravermelho, porém, os valores de população *axial* utilizando os deslocamentos químicos em CCl₄ são cerca de 20% menores em comparação aos obtidos utilizando as constantes de acoplamento e infravermelho. Pode-se observar na Tabela 31 que os resultados obtidos em acetonitrila são aqueles que apresentam maior concordância entre si, ou seja, comparando as populações obtidas por infravermelho, por RMN de ¹H utilizando deslocamento químico e utilizando as constantes de acoplamento.

³ Pan, Y.; Slothers, J. B. *Can. J. Chem.* **1967**, 2943.

⁴ Basso, E. A.; Kaiser, C.; Rittner, R.; Lambert, J. B. *J. Org. Chem.* **1993**, 58,7865.

⁵ Mcleod, R. G.; Johnston, B. D.; Pinto, B. M. *Isr. J. Chem.* **2000**, 40, 307.

Tabela 31 - Deslocamentos químicos (δ) dos hidrogênios H-C(2) e constantes de acoplamento das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (**obs**) e das *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**eq-*t*** e **ax-*t***).

Y	Solvente	δ (ppm)					J^b					$(J_{AX} + J_{BX})$				
		δ_{eq-t}	δ_{ax-t}	δ_{obs}	%ax	ΔG^{oa}	J_{eq-t}	J_{ax-t}	J_{obs}	%ax	ΔG^o	J_{eq-t}	J_{ax-t}	J_{obs}	%ax	ΔG^o
OCH₃	CCl ₄	3,54	3,42	3,47	58	0,19	19,10	8,20	10,85	75	0,65	17,68	6,45	9,75	70	0,51
	CDCl ₃	3,76 ^c	3,57	3,65	57	0,16	- ^d	8,48	12,65	-	-	- ^d	6,49	9,83	-	-
	CD ₂ Cl ₂	3,78 ^c	3,54	3,65	54	0,09	- ^d	8,57	13,40	-	-	- ^d	6,56	12,02	-	-
	CD ₃ CN	3,98	3,57	3,76	53	0,06	19,65	8,80	14,30	50	0,00	18,52	6,52	-	-	-
H	CCl ₄	3,73	3,61	3,66	58	0,19	17,58	8,45	11,00	72	0,55	17,54	6,24	9,65	70	0,51
	CDCl ₃	3,94	3,75	3,83	58	0,19	19,20	8,85	13,10	59	0,21	18,10	6,65	11,83	55	0,12
	CD ₂ Cl ₂	3,99	3,73	3,84	57	0,16	19,55	9,05	13,85	54	0,09	18,25	6,73	12,17	53	0,07
	CD ₃ CN	4,20	3,76	3,99	47	-0,07	19,75	9,20	15,00	45	-0,11	18,62	6,84	13,64	42	-0,19
NO₂	CCl ₄	3,93	3,80	3,85	61	0,26	19,20	9,05	11,70	73	0,58	18,11	6,62	10,40	67	0,42
	CDCl ₃	4,14	3,95	4,03	58	0,19	19,50	9,25	13,60	57	0,16	18,41	6,83	12,10	55	0,12
	CD ₂ Cl ₂	4,20	3,97	4,08	52	0,04	19,50	9,60	14,80	47	-0,07	18,50	6,89	13,4	44	-0,14
	CD ₃ CN	4,45	4,06	4,32	33	-0,42	19,60	9,50	16,50	31	-0,47	18,65	6,95	14,89	32	-0,44

^a Em kcal/mol a 298 K; ^b Calculado a partir das linhas terminais; ^c Sobreposição parcial do sinal com o sinal da metoxila em *para*, valor estimado; ^d Sobreposição parcial do sinal com o sinal da metoxila em *para*.

Ainda na Tabela 31, pode-se verificar que a diferença entre o deslocamento químico do hidrogênio axial (2ax) e o hidrogênio equatorial (2eq) em CCl_4 é de apenas 0,12 ppm, diferença esta que aumenta em solventes de maior polaridade, passando a ser de 0,41 ppm em CD_3CN (Figura 31). Quanto menor a diferença entre os deslocamentos químicos axial e equatorial maior é o erro no cálculo das populações já que a premissa da técnica exige que estes valores sejam suficientemente diferentes para que a técnica seja utilizada. Portanto em CCl_4 este deve ser o principal motivo que gera as diferenças observadas para as populações calculadas a partir dos deslocamentos químicos, e também o motivo de os resultados em acetonitrila serem mais concordantes.

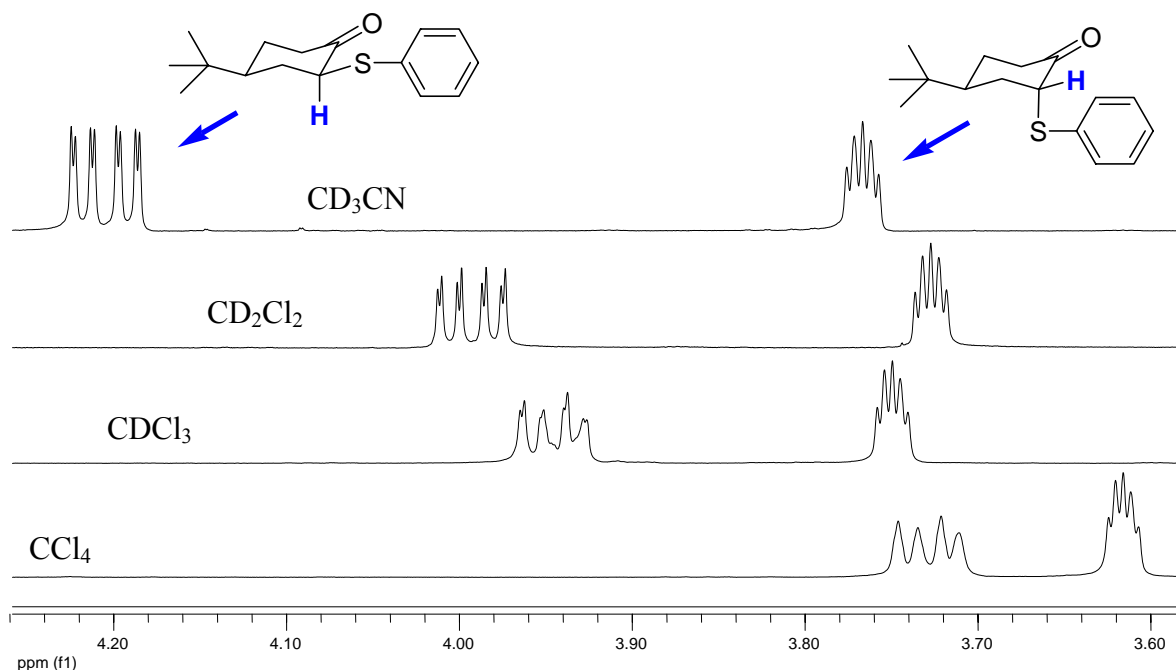


Figura 31 - Espectro de RMN de ^1H da mistura das *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região $\sim 4,30$ - $3,58$ ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2.

A análise dos resultados experimentais (IV- Tabela 30 e RMN- Tabela 31) em CCl_4 não permite sugerir alguma tendência em relação a preferência conformacional comparando os compostos com diferentes substituintes. Os dados de IV indicam certa preferência pela conformação axial em CCl_4 para os compostos **21** e **22**, entretanto por RMN utilizando os valores de deslocamentos químicos ocorre um erro devido a limitação da metodologia e utilizando as constantes de acoplamento os resultados são muito semelhantes para todos os composto da série.

O efeito do solvente na distribuição da população *axial/equatorial* fornece resultados mais sugestivos, pois se verifica um crescente aumento da população *equatorial* e total inversão populacional para o composto **22** que possui substituinte atraente de elétrons, passando de CCl₄ para CH₃CN. Contrariamente a distribuição da população do derivado **20** (OMe) não é tão fortemente afetada pelo efeito da polaridade do solvente.

Pode-se verificar na Tabela 31 e Figura 32, que o deslocamento químico de H-2 aumenta, indo-se de substituintes doadores a atraentes de elétrons, em todos os solventes analisados, seguindo o efeito normal do substituinte. O substituinte atraente de elétrons (*p*-NO₂) faz com que a densidade de carga no hidrogênio diminua atenuando assim a blindagem ao redor deste hidrogênio e contrariamente, o substituinte doador de elétrons age no sentido de aumentar a densidade de carga ao redor do hidrogênio H-2, deslocando o sinal para campo alto.

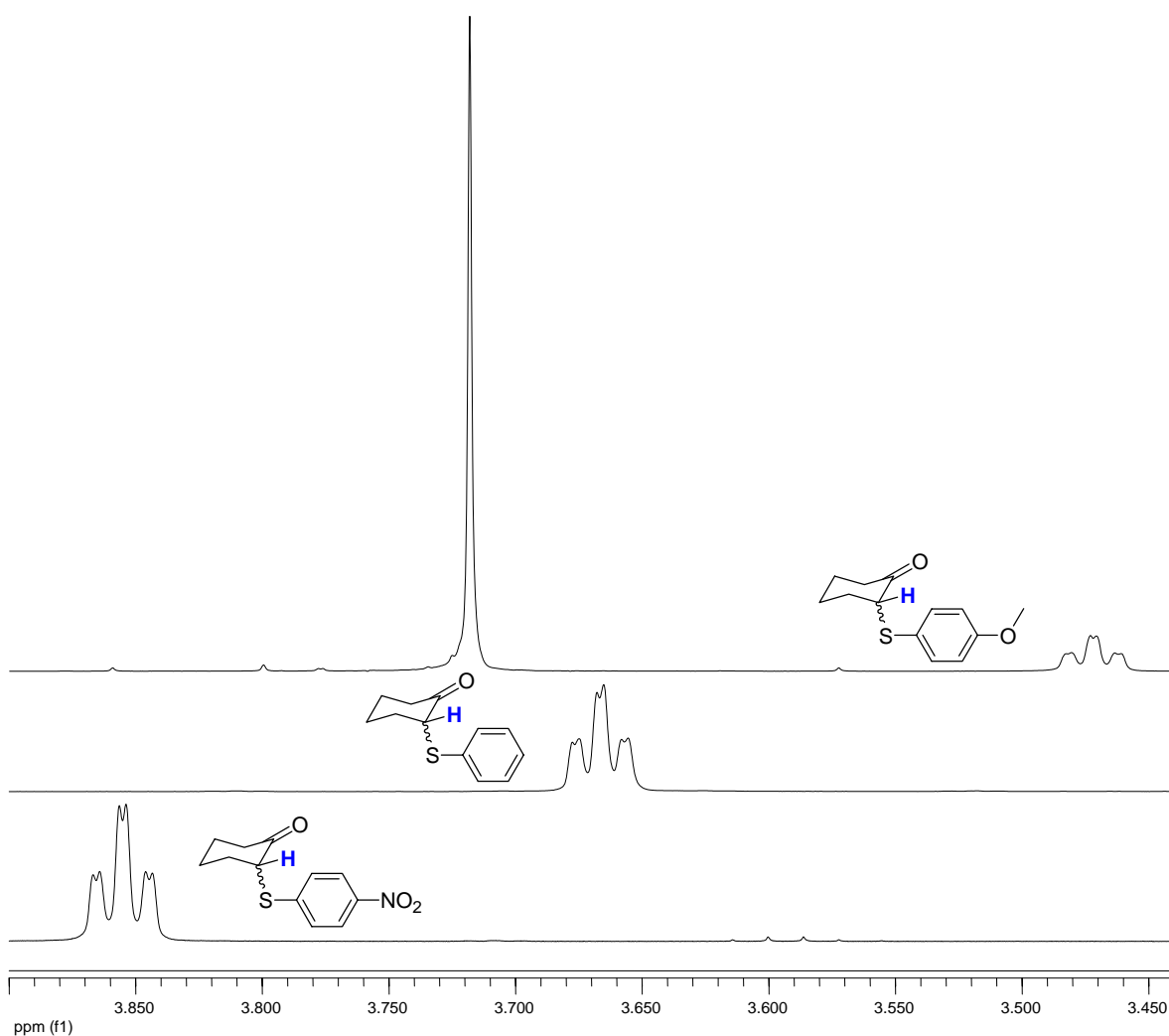


Figura 32 - Espectro de RMN de ¹H das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) em CCl₄, na região ~3,86-3,45 ppm, ilustrando o efeito do substituinte em 4' no deslocamento químico do hidrogênio do C-2.

Considerando-se ainda o deslocamento químico de H-2, mantendo o mesmo substituinte e variando o solvente, observa-se que quanto maior a constante dielétrica do solvente maior o deslocamento químico de H-2, exceto para o caso em que se compara o deslocamento químico em diclorometano e clorofórmio. Em alguns casos em diclorometano o deslocamento químico de H-2 é maior do que em clorofórmio indicando que neste solvente pode ocorrer uma interação específica (ligação de hidrogênio) entre solvente e o hidrogênio H-2.

Portanto, a partir destas observações, qualitativamente, analisando os espectros de RMN de ^1H em solventes de polaridade crescente, na região do H-2 é possível notar a alteração do sinal devido ao efeito do solvente na distribuição populacional destas cicloexanonas. Este efeito fica bem ilustrado para a 2-feniltio-cicloexanona na Figura 33.

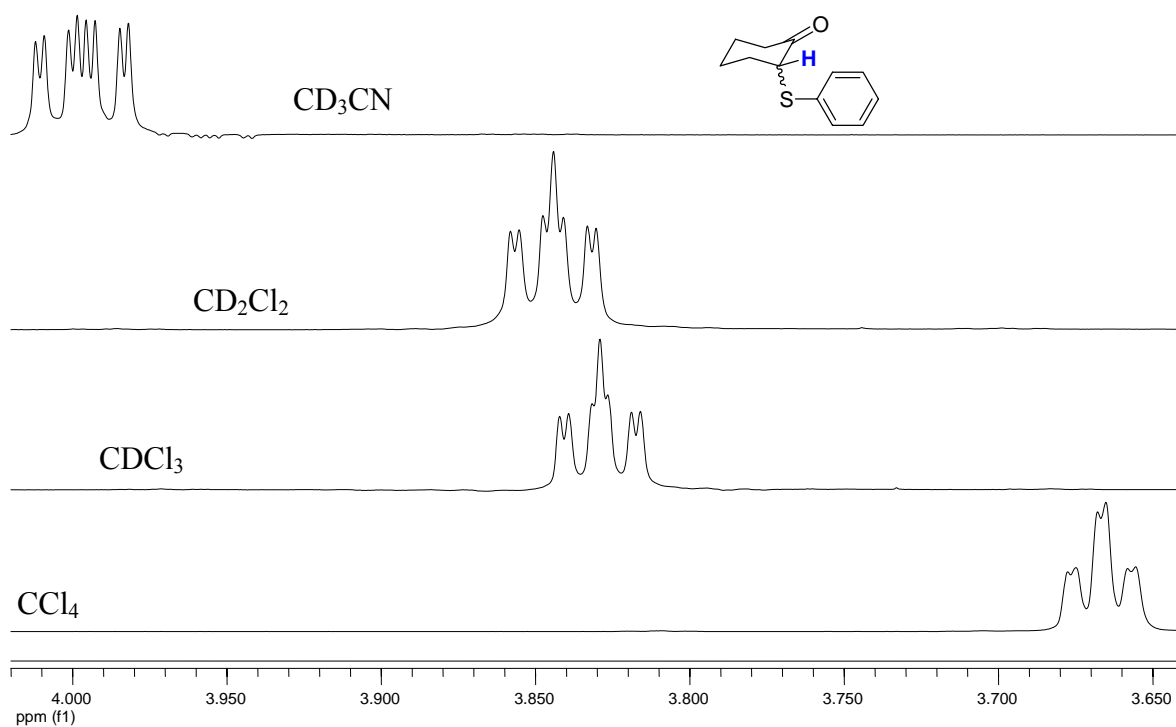


Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H da 2-feniltio-cicloexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região $\sim 4,20\text{-}3,60$ ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2 e o deslocamento do equilíbrio para a conformação *equatorial*.

Cálculos

Para realizar os cálculos teóricos para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas foram consideradas apenas as conformações cadeira para o anel da cicloexanona, na qual o substituinte no carbono 2 pode ocupar as posições *axial* e *equatorial*. Inicialmente, foram feitos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para a 2-feniltio-cicloexanona variando três possibilidades para a conformação *axial* e três para a conformação *equatorial*, conforme as Figuras 35 e 36.

Os ângulos diedros para as conformações das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas estão definidos conforme a Figura 34. Variando o ângulo β , foram consideradas três possibilidades e verificou-se que a conformação de *axial* de maior estabilidade é aquela em o grupo S-fenila se afasta do anel da cicloexanona (*axial*₁) evitando assim repulsão com os hidrogênios do anel da cicloexanona (*axial*₁, Figura 35). A conformação na qual o grupo S-fenila gira e se posiciona acima do anel da cicloexanona (*axial*₄) é de elevada energia em relação às demais e na distribuição de Boltzmann torna-se insignificante.

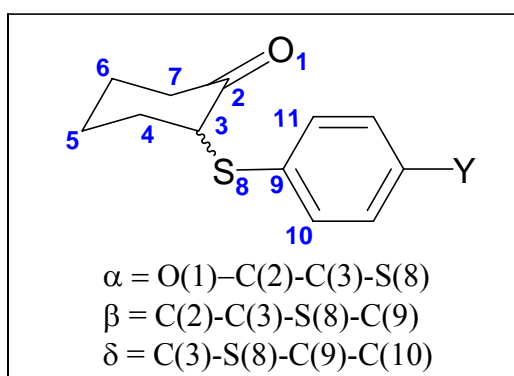


Figura 34 - Definição dos principais ângulos diedros ($^\circ$) para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas.

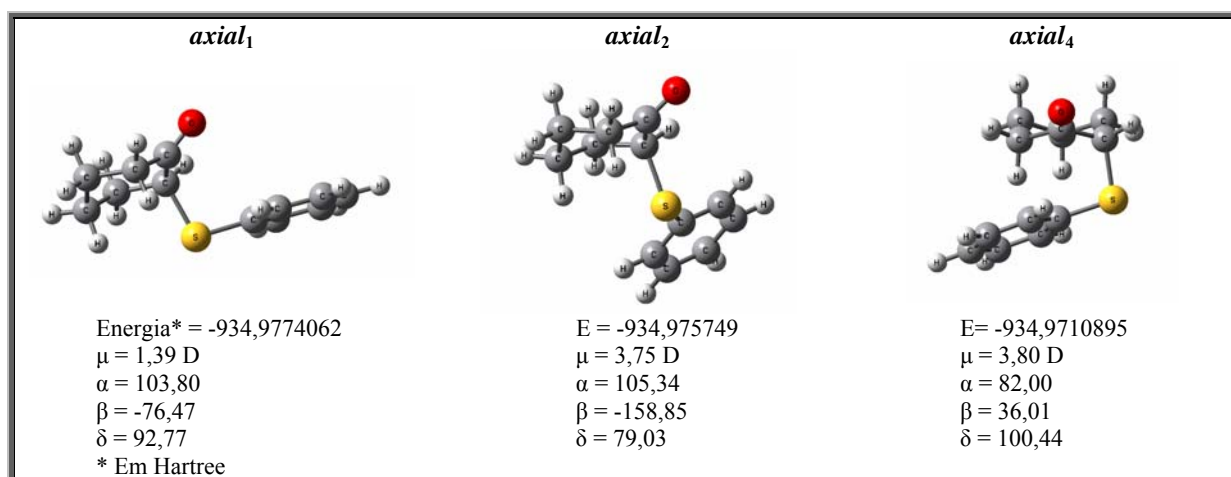


Figura 35 - Possibilidades conformacionais para a conformação *axial* calculadas por HF/6-31G(d,p).

No caso da conformação *equatorial*, da mesma forma, foram consideradas 3 possibilidades de rotação do ângulo β , conforme a Figura 36. Pode-se verificar na Figura 36 e também na Tabela 22 que a conformação *equatorial*₁ é a que possui a maior estabilidade relativa em relação às conformações *equatorial*₃ e *equatorial*₂.

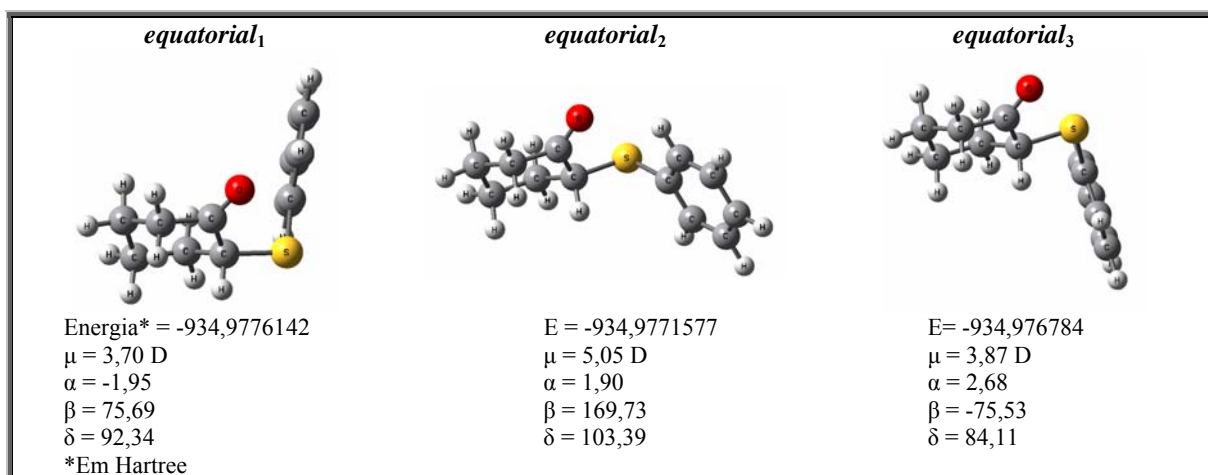


Figura 36 - Possibilidades conformacionais para a conformação *equatorial* calculadas por HF/6-31G(d,p).

Na seqüência foram feitos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para os derivados *para*-NO₂ e *para*-OMe. O substituinte metoxi em *para* tem duas possibilidades conformacionais de maior estabilidade, que são aquelas em que o substituinte possui ângulo diedro 0° (zero) ou 180°, conforme as estruturas da Figura 37. Durante a realização dos cálculos ambos os ângulos foram utilizados em todas as conformações mais estáveis e de acordo com cada conformação um deles forneceu uma conformação mais estável, portanto na Tabela 32 constam apenas as conformações mais estáveis obtidas e a informação sobre qual ângulo do grupo *p*-OMe é a mais estável e será encontrada no texto.

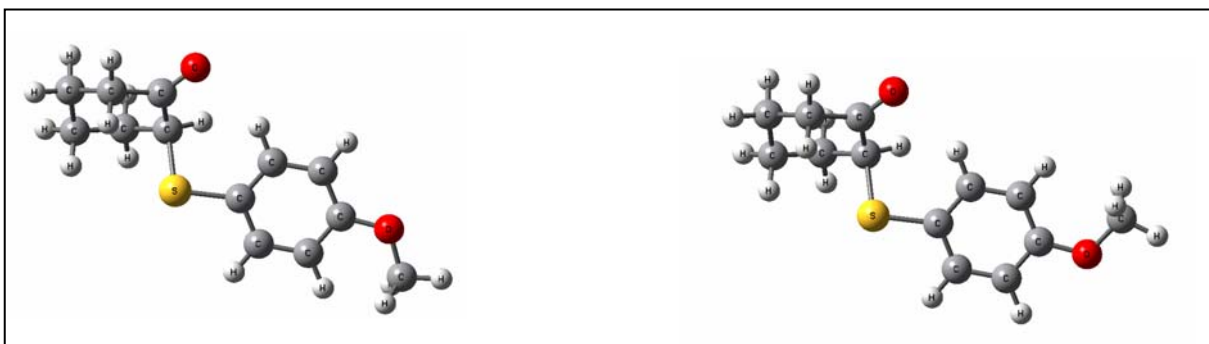


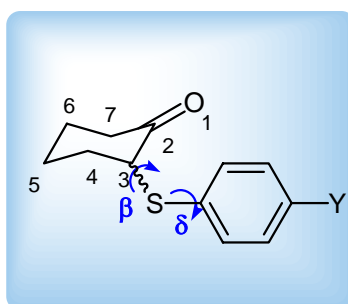
Figura 37 - Possibilidades conformacionais de maior estabilidade do grupo *para*-OMe.

A distribuição de Boltzmann obtida após as otimizações pelo método HF/6-31G(d,p) sem restrição de ângulos, resultou em 3 conformações *equatoriais* e 2 *axiais* para os compostos **20** (OMe) e **21** (H), sendo a conformação *equatorial* de maior estabilidade relativa. As otimizações para o composto **22** (NO₂) resultaram em 3 confôrmeros *axiais* e 3 *equatoriais* e semelhante aos demais derivados da série, o *equatorial* é o de maior estabilidade relativa. As freqüências destas conformações também foram calculadas e encontram-se na Tabela 32, juntamente com os dados das geometrias das conformações mais estáveis obtidas por HF/6-31G(d,p).

Tabela 32 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar, freqüência de $\nu_{C=O}$ e ângulos diedros selecionados para os confôrmeros das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Conf. ^a	E ^b	P ^c	μ^d	ν^e	Ângulos Diedros ^{f,g}		
							α	β	δ
20	OCH ₃	<i>eq</i> (1)	0	36,78	3,0	2018,3	-1,94	74,72	91,96
		<i>ax</i> (1)	0,13	29,22	0,97	2008,4	103,02	-77,23	91,56
		<i>eq</i> (2)	0,50	15,69	3,3	2017,1	2,45	-74,00	86,44
		<i>eq</i> (3)	0,55	14,42	5,5	2018,7	2,07	169,65	102,01
		<i>ax</i> (2)	1,33	3,86	3,3	2018,2	105,24	-158,99	82,63
21	H	<i>eq</i> (1)	0	33,6	3,70	2019,6	-1,95	75,69	92,34
		<i>ax</i> (1)	0,13	27	1,39	2010,3	103,8	-76,47	92,77
		<i>eq</i> (3)	0,28	20,7	5,05	2019,0	1,90	169,73	103,39
		<i>eq</i> (2)	0,52	14	3,87	2018,4	2,68	-75,53	84,11
		<i>ax</i> (2)	1,17	4,7	3,75	2019,3	105,34	-158,85	79,03
22	NO ₂	<i>eq</i> (1)	0	33,4	7,1	2019,3	-3,22	74,73	92,33
		<i>ax</i> (3)	0,04	30,8	7,4	2006,0	105,4	-89,69	28,66
		<i>eq</i> (2)	0,54	13,3	6,9	2018,5	4,03	-75,76	81,47
		<i>eq</i> (3)	0,63	11,5	5,1	2020,4	1,24	170,68	109,26
		<i>ax</i> (1)	0,71	10	6,8	2011,7	101,49	-74,52	95,89
		<i>ax</i> (2)	2,10	1	4,8	2022,4	104,92	-156,38	74,20
22	raios-x	-	-	-	-	8,5(3)	162,48	179,81	

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e Freqüência em cm⁻¹; ^f α = O(1)-C(2)-C(3)-S, β = C(2)-C(3)-S-C(10), δ = C(3)-S-C(10)-C(11); ^g O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



Comparando-se os resultados obtidos em HF para os diferentes substituintes em *para* verifica-se que quando o substituinte é atraente de elétrons (*p*-NO₂) a diferença de energia entre a conformação *eq*(₁) e *ax*(₃) é de apenas 0,04 kcal/mol. Como a otimização da conformação *ax*(₃) resulta na *ax*(₁) para os compostos **20** (OMe) e **21** (H), foi feito o cálculo apenas da energia desta conformação em HF/6-31G(d,p) e a diferença de energia entre *eq*(₁) e *ax*(₃) para o composto **21** (H) é de 2,84 kcal/mol e para o composto **20** (*p*-OMe) a diferença é de 23,65 kcal/mol. Estes dados de energia indicam que o grupo doador de elétrons desestabiliza fortemente esta conformação em HF, provavelmente devido a repulsão ente o hidrogênio *orto* da fenila e os hidrogênios do anel da cicloexanona e também com o oxigênio carbonílico.

Os resultados dos cálculos HF/6-31G(d,p) embora em fase gasosa indicam preferência pela conformação *equatorial* e não são concordantes com os resultados experimentais (IV e RMN) em CCl₄ que indicaram uma forte preferência pela conformação *axial*. Estes resultados de cálculos HF também são discordantes com os resultados obtidos recentemente para a 2-metiltio-cicloexanona⁶ (em B3LYP) e também para estes compostos por meio de cálculos semi-empíricos PM3⁷, conforme apresentado na revisão bibliográfica.

Em decorrência destes resultados discordantes com os resultados experimentais as mesmas geometrias provenientes dos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) foram re-otimizadas por B3LYP/6-31G(d,p) para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) [Tabela 33] e MP2/6-31G(d,p) para a 2-feniltio-cicloexanona (Tabela 35).

Os resultados dos cálculos B3LYP e MP2 (Tabelas 33 e 35) contrariamente aos dados de HF, indicaram maior estabilidade relativa da conformação *axial* e chama a atenção o fato de que a conformação *ax*(₃) de maior estabilidade por B3LYP não é mínimo por HF para os derivados **20** e **21**, mas é a segunda mais estável por HF no caso do derivado **22**. Conforme já mencionado, a tentativa de otimizar a geometria *ax*(₃) por HF no caso dos derivados **20** e **21**, resulta na conformação *ax*(₁).

Os resultados obtidos por B3LYP indicam que a conformação *ax*(₃) é a mais estável para todos os derivados da série, contudo, segue a mesma direção dos resultados em HF, que indicou maior preferência por esta conformação pelo composto com substituinte atraente de elétrons (*p*-NO₂). A diferença de energia entre as conformações *ax*(₃) e *ax*(₁) é muito pequena

⁶ Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Garcia, J. C.; Rittner, R.; Abraham, R. J.; Basso, E. A.; Santos, F. P.; Cedran, J. *C. J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 833.

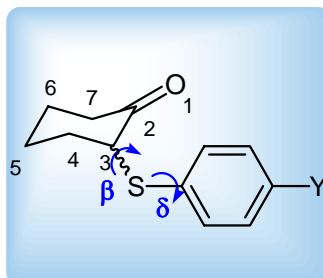
⁷ Faria, L. E.; Donnici, C. L.; Lopes, J. C. D. *Int. J. Quantum Chem.*, **2003**, 313.

no caso em que o substituinte é doador de elétrons e aumenta no caso do derivado **20**, passando a ser bem maior para o derivado **22**.

Tabela 33 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar, frequência de $\nu_{C=O}$ e ângulos diedros selecionados para os conformêros das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Conf. ^a	E ^b	P ^c	μ^d	ν^e	Ângulos Diedros ^{f,g}		
							α	β	δ
20	OCH ₃	<i>ax</i> (₃)	0	28,13	1,20	1797,4	101,5	-96,1	43,5
		<i>ax</i> (₁)	0,03	26,70	0,57	1799,3	100,6	-78,5	89,4
		<i>eq</i> (₁)	0,36	15,29	3,01	1815,9	-4,5	77,6	100,1
		<i>eq</i> (₃)	0,40	14,22	5,16	1812,9	1,5	170,7	102,6
		<i>eq</i> (₂)	0,55	11,07	3,23	1816,8	2,7	-75,0	82,7
		<i>ax</i> (₂)	1,07	4,55	3,22	1813,2	105,5	-158,2	83,4
21	H	<i>ax</i> (₃)	0	52,87	2,09	1799,0	102,8	-93,7	34,8
		<i>ax</i> (₁)	0,75	14,73	1,43	1799,7	101,6	-82,9	79,2
		<i>eq</i> (₃)	0,90	11,53	4,59	1812,7	1,2	170,5	105,3
		<i>eq</i> (₁)	0,96	10,43	3,49	1817,1	-3,9	78,8	101,6
		<i>eq</i> (₂)	1,14	7,64	3,63	1816,9	2,3	-77,1	79,1
		<i>ax</i> (₂)	1,74	2,80	3,41	1815,2	105,5	-159,2	74,9
22	NO ₂	<i>ax</i> (₃)	0	75,95	7,50	1800,0	104,6	-84,6	19,7
		<i>ax</i> (₁)	1,23	9,43	6,82	1801,0	100,7	-91,5	52,4
		<i>eq</i> (₄)	1,48	6,26	6,04	1816,0	0,7	170,2	163,0
		<i>eq</i> (₁)	1,58	5,23	7,30	1812,8	-11,0	85,2	134,7
		<i>eq</i> (₂)	1,89	3,13	6,80	1816,0	7,9	-80,2	58,9
22	raios-x	-	-	-	-	8,5(3)	162,48	179,81	

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformêro em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e Frequências não corrigidas em cm^{-1} ; ^f $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(10)$, $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(10)\text{-C}(11)$; ^g O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



A conformação *ax*(₃) de maior estabilidade relativa obtida por DFT possui um ângulo β que é em média -90° para todos os derivados **20**, **21** e **22**, ou seja, a fenila se afasta o máximo do anel da cicloexanona, já o ângulo δ difere muito se comparadas as conformações *ax*(₃)

obtidas para **20**, **21** e **22** por B3LYP. Quanto maior o poder atraente de elétrons (*p*-NO₂) menor é o ângulo δ e maior é a interação entre o hidrogênio *orto* da fenila com o oxigênio carbonílico, pois a distância entre C=O...H-*orto* é de 2,293 Å, cerca de 0,42 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals, já para o composto **20** esta distância é de 2,399 Å. As cargas (Tabela 34) de Mulliken nos átomos de oxigênio (-0,441 e) e H-*orto* (0,139 e) são opostas, indicando também um componente eletrostático no favorecimento desta conformação. Além disso, esta alteração no ângulo δ no caso do substituinte atraente de elétrons facilita a ocorrência da conjugação do par de elétrons do átomo de enxofre com o sistema π do anel, aumentando a estabilidade da forma quase planar.

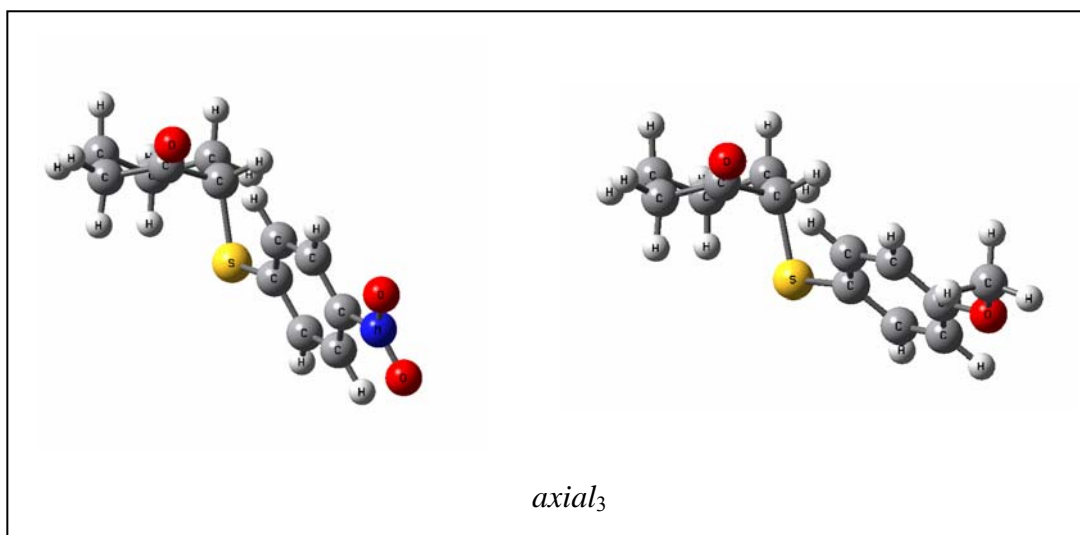
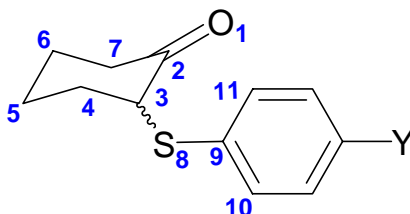


Figura 38 - Representação das conformações $ax_{(3)}$ para os compostos **22** e **20**, ilustrando a diferença do posicionamento da fenila.

Tabela 34 - Cargas de Mulliken (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas.

Comp.	Y	Conf.	O(1) _{CO}	C(2) _{CO}	S	H _{orto} ^a	H _{orto}	H(3)	H(7) _{ax}
20	OMe	<i>ax</i> ₍₃₎	-0,454	0,457	0,105	0,127	0,099	0,153	0,141
		<i>ax</i> ₍₁₎	-0,452	0,448	0,074	0,104	0,101	0,150	0,136
		<i>eq</i> ₍₁₎	-0,433	0,452	0,098	0,133	0,099	0,142	0,117
		<i>eq</i> ₍₃₎	-0,427	0,436	0,123	0,103	0,101	0,137	0,117
		<i>eq</i> ₍₂₎	-0,433	0,452	0,093	0,134	0,099	0,140	0,117
		<i>ax</i> ₍₂₎	-0,439	0,434	0,083	0,111	0,103	0,148	0,134
21	H	<i>ax</i> ₍₃₎	-0,449	0,457	0,117	0,127	0,097	0,154	0,141
		<i>ax</i> ₍₁₎	-0,453	0,451	0,080	0,108	0,101	0,153	0,138
		<i>eq</i> ₍₃₎	-0,426	0,437	0,129	0,104	0,099	0,138	0,117
		<i>eq</i> ₍₁₎	-0,431	0,451	0,104	0,133	0,099	0,143	0,117
		<i>eq</i> ₍₂₎	-0,431	0,453	0,100	0,135	0,099	0,142	0,118
		<i>ax</i> ₍₂₎	-0,437	0,434	0,092	0,110	0,103	0,149	0,134
22	NO ₂	<i>ax</i> ₍₃₎	-0,441	0,455	0,155	0,139	0,113	0,157	0,142
		<i>eq</i> ₍₄₎	-0,419	0,438	0,206	0,118	0,094	0,145	0,122
		<i>eq</i> ₍₁₎	-0,428	0,452	0,156	0,131	0,116	0,153	0,123
		<i>eq</i> ₍₂₎	-0,428	0,451	0,136	0,145	0,116	0,150	0,120

^a Refere-se às cargas dos hidrogênios na fenila que estão mais próximos do oxigênio carbonílico



Considerando-se a conformação *equatorial*, verifica-se em HF que a ordem de estabilidade das três conformações otimizadas não se altera comparando-se os resultados com diferentes substituintes em *para*. Já em B3LYP observa-se que existem diferenças nas conformações *equatoriais* de maior estabilidade para cada composto da série.

O composto **20** com substituinte doador de elétrons apresenta a conformação *eq*₍₁₎ como a de maior estabilidade, mas as diferenças de energia relativas entre esta conformação e as outras duas é pequena, fornecendo populações relativas quase iguais entre os três conformêmeros equatoriais.

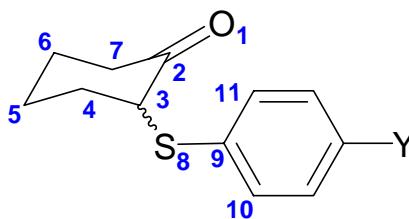
Os compostos **21** e **22** apresentam preferência pelas conformações *eq*₍₃₎ e *eq*₍₄₎, respectivamente, mas as energia relativas das outras conformações *equatoriais* também são muito parecidas com a *eq*₍₃₎ resultando numa distribuição das populações parecida para todas as conformações *equatoriais*.

Os resultados dos cálculos MP2/6-31G(d,p) (Tabela 35), semelhante ao B3LYP indicaram a preferência pela conformação *axial*, que embora ainda não seja compatível com os resultados experimentais, indica a sensibilidade deste sistema ao efeito de correlação eletrônica.

Tabela 35 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar e ângulos diedros (°) selecionados para os confôrmeros da 2-feniltio-cicloexanona obtidos por cálculos MP2/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Conf. ^a	E ^b	P ^c	μ^d	Ângulos Diedros ^{e,f}		
						α	β	γ
21	H	<i>ax</i> (1)	0	30,6	1,55	108,43	-50,59	112,31
		<i>eq</i> (2)	0,27	19,4	4,09	4,65	-78,00	83,44
		<i>eq</i> (3)	0,33	17,5	5,24	3,59	173,46	106,29
		<i>ax</i> (3)	0,34	17,3	2,32	107,55	-96,35	39,73
		<i>eq</i> (1)	0,65	10,2	3,81	2,32	70,83	84,04
		<i>ax</i> (2)	1,07	4,9	4,27	108,96	-172,69	74,59

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(10)$, $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(10)\text{-C}(11)$; ^f O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



As geometrias otimizadas através dos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para a 2-feniltio-cicloexanona foram utilizadas como entrada para a otimização das geometrias através do modelo do campo de reação de Onsager em B3LYP/6-31G(d,p). Neste método, o soluto ocupa uma cavidade esférica com raio a_0 fixo no interior do campo do solvente. O dipolo na molécula irá induzir o dipolo do meio, e o campo elétrico aplicado pelo dipolo do solvente irá interagir com o dipolo molecular, levando a uma estabilização da rede formada.

Os valores das energias relativas, população relativa e momentos de dipolo resultantes dos cálculos incluindo o efeito de solvatação encontram-se nas Tabelas 36 e 37. Verifica-se nestas Tabelas que a otimização da conformação *ax*(1) (introduzindo o solvente) leva esta conformação a se converter na conformação *ax*(3), e as demais conformações praticamente não se alteraram após a otimização em solvente. Este resultado sugere a possibilidade de a conformação *ax*(1) não ser estável em solução.

Os cálculos das energias relativas sem otimização de geometria e com otimização, indicam que a população relativa da conformação *ax*(3) diminui passando de CCl₄ para CH₃CN

pois a estabilidade relativa da conformação $eq_{(3)}$ aumenta em solventes de maior constante dielétrica, ou seja as conformações $ax_{(2)}$, $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ não apresentam alterações significativas na população relativa com a inclusão do solvente.

Tabela 36 - Energia relativa, população e relativa momento dipolar obtidos através do método de solvatação de Onsager (sp) em B3LYP/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para a 2-feniltio-cicloexanona.

Conf.	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₂ Cl ₂			CH ₃ CN		
	E ^a	P(%) ^b	μ ^c	E	P	μ	E	P	μ	E	P	μ
$ax_{(3)}$	0	40,9	2,26	0,04	32,6	2,38	0,23	27,1	2,44	0,42	22,7	2,50
$ax_{(1)}$	0,80	10,5	1,56	0,88	7,9	1,67	1,08	6,4	1,72	1,28	5,3	1,78
$eq_{(3)}$	0,33	23,2	4,95	0	35,3	5,20	0	39,9	5,31	0	46,2	5,44
$eq_{(1)}$	0,74	11,7	3,71	0,64	11,8	3,86	0,76	11,0	3,93	0,88	10,4	4,00
$eq_{(2)}$	0,81	10,4	3,92	0,63	12,1	4,11	0,70	12,1	4,21	0,78	12,2	4,31
$ax_{(2)}$	1,51	3,1	3,70	13,20	0	4,02	1,47	3,2	4,20	1,62	3,0	4,11

^aEnergia relativa em kcal/mol; ^bFração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^cMomento dipolar em Debye.

As magnitudes das energias relativas fornecidas pelos cálculos incluindo o solvente (Onsager) (Tabela 37) seguem a mesma tendência observada experimentalmente e supondo que apenas as duas conformações de maior estabilidade [$ax_{(3)}$ e $eq_{(3)}$] encontram-se em solução, a distribuição populacional *axial* seria de aproximadamente 65% em CCl₄, 50% em CHCl₃, 43% em CH₂Cl₂ e 35% em CH₃CN, que são concordantes com os resultados experimentais.

Tabela 37 - Energia relativa, momento dipolar e população relativa, obtidos através do método de solvatação de Onsager, otimizados em B3LYP/6-31G(d,p) em solventes de polaridade crescente para a 2-feniltio-cicloexanona.

Conf.	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₂ Cl ₂			CH ₃ CN		
	E ^a	P ^b	μ ^c	E	P	μ	E	P	μ	E	P	μ
$ax_{(3)}$	0	46,8	2,27	0,01	35,9	2,49	0,24	30,9	2,46	0,35	26,0	2,53
$ax_{(1)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$eq_{(3)}$	0,33	25,3	4,97	0	36,0	5,24	0	41,5	5,37	0	47,3	5,51
$eq_{(1)}$	0,73	12,8	3,74	0,64	12,1	3,92	0,76	11,5	3,99	0,88	10,6	4,07
$eq_{(2)}$	0,80	11,4	4,07	0,63	12,4	4,16	0,70	12,6	4,28	0,78	12,6	4,38
$ax_{(2)}$	1,50	3,5	3,79	1,39	3,4	4,06	1,49	3,3	4,20	1,59	3,2	4,35

^aEnergia relativa em kcal/mol; ^bFração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^cMomento dipolar em Debye.

A análise dos Orbitais Naturais de Ligação, NBO, foi aplicada às conformações das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas para se avaliar as principais interações estabilizadoras. Os resultados dos cálculos NBO (Tabelas 38 – 40) indicam que as interações mais intensas em todos os compostos da série são $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$ e $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$, compatível com interação através das ligações e não variam na série.

A interação $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ (hiperconjugativa) é a principal interação que estabiliza a conformação *axial*, seguida pela interação $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$. Ambas as interações, $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$, são mais efetivas para o composto com substituinte doador de elétrons (OMe) e diminuem conforme segue para os derivados **21** e **22**. A conformação *axial* também é estabilizada pela interação entre $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, porém neste caso o composto **22** é o que sofre maior estabilização por esta interação. A interação entre um dos pares de elétrons do átomo de enxofre e o sistema π da fenila é cerca de 95% maior para o derivado com substituinte atraente de elétrons do que em relação ao composto **20**.

Tabela 38 - Interações determinadas por NBO para as conformações $ax_{(3)}$ das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) em B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
20	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,47	1,98112	0,03906
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,47	1,95497	0,09486
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$	20,48	1,88899	0,05975
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$	20,99	1,88899	0,07505
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,12	1,88899	0,01914
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	3,21	1,88975	0,09486
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	8,84	1,88975	0,39022
21	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,52	1,98114	0,03523
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,17	1,95719	0,09303
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$	20,46	1,88795	0,05951
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$	21,03	1,88795	0,07580
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,48	1,88795	0,02044
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	2,99	1,87596	0,09303
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	11,74	1,87596	0,39032
22	NO₂	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,64	1,98055	0,03451
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,65	1,96066	0,08982
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$	20,25	1,88681	0,05850
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$	21,19	1,88681	0,07816
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,97	1,88681	0,02221
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	2,52	1,83998	0,08982
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C2}$	17,17	1,83998	0,38807

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

Os resultados de NBO para as conformações $ax_{(1)}$ e $ax_{(3)}$ diferem ligeiramente, pois no caso da conformação $ax_{(1)}$ a interação $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ é maior do que em relação a mesma interação da conformação $ax_{(3)}$. Por outro lado, a interação $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$ é ligeiramente maior na conformação $ax_{(3)}$ em relação a $ax_{(1)}$. Desta forma as conformações $ax_{(1)}$ e $ax_{(3)}$ são estabilizadas quase igualmente pela soma das interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$.

A maior estabilidade da conformação $ax_{(3)}$ em relação a $ax_{(1)}$ pode ser justificada pela interação orbitalar $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H}$ e atração eletrostática entre o átomo de oxigênio, por exemplo para **21** (-0,449 e) e o átomo de hidrogênio (+0,127 e), que ocorre apenas na conformação $ax_{(3)}$.

Estes resultados de NBO são coerentes com a maior estabilização da conformação *axial* para o derivado com substituinte doador de elétrons, pois as interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$ são ligeiramente maiores para este composto.

Tabela 39 - Interações determinadas por NBO para as conformações $ax_{(1)}$ das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H) em B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
20	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,62	1,98009	0,05010
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,83	1,94639	0,09522
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$	20,61	1,89070	0,06159
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$	21,63	1,89070	0,07472
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	3,00	1,92480	0,09522
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	5,16	1,92480	0,37701
21	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,62	1,97977	0,04583
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,68	1,94727	0,09495
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C6}$	20,53	1,89085	0,06123
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C2}$	21,70	1,89085	0,07520
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	3,07	1,92312	0,09495
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	4,50	1,92312	0,37676

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

A comparação dos resultados de NBO para as conformações $eq_{(1)}$, $eq_{(2)}$ e $eq_{(3)}$ (Tabela 40) indica que apenas na conformação $eq_{(3)}$ ocorre a interação $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$ e que esta interação é maior no caso em que o grupo nitro (atraente de elétrons) encontra-se em *para*.

As conformações $ax_{(3)}$ e $eq_{(3)}$ que possuem maior estabilidade relativa para o derivado **22** apresentam a interação $n_{(S)}/\pi^*_{C-C2}$ bem maior do que os demais derivados da série, sendo a principal interação responsável pela diferença no ângulo δ entre os compostos da série.

Deve-se observar ainda na Tabela 40, que as três diferentes conformações $eq(1)$ e $eq(2)$ para o derivado **22** apresentam a interação $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H-orto}$ que não ocorre nas mesmas conformações para os derivados **20** e **21**.

Tabela 40 - Interações determinadas por NBO para as conformações *equatoriais* das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	$eq(1)$	$eq(2)$	$eq(3)$
			E ^a	E	E
20	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	1,39	1,37	1,48
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,27
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	0,62	0,68	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	5,89	5,32	4,81
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	4,50	4,27	4,82
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$	2,14	-	2,54
21	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	1,39	1,36	1,49
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,30
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	0,64	0,75	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	5,79	5,21	4,90
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	4,18	4,10	4,62
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$	2,14	-	2,40
22	NO₂	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	1,49	1,28	1,44
		$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-Horto}$	1,11	0,89	-
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,48
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	0,55	1,10	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-C}$	5,05	4,65	4,55
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	10,04	6,92	19,59
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$	1,90	-	2,61

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

Analisando os valores de deslocamento de frequência ($\Delta\nu_{CO}$) em relação a cicloexanona, apresentados na Tabela 41, verifica-se que os deslocamentos de frequência são negativos para a conformação *axial*, ou seja, são menores que a frequência da cicloexanona. No caso da conformação *equatorial*, os deslocamentos de frequência são positivos, e quanto maior o poder atraente de elétrons do substituinte em para maior o deslocamento positivo.

Comparando-se os deslocamentos de frequência da conformação *axial* do composto **20** com o composto **22** verifica-se que o $\Delta\nu_{CO}$ negativo do derivado **20** é duas vezes maior que o $\Delta\nu_{CO}$ do derivado **22**. Os $\Delta\nu_{CO}$ mais negativos para o derivado **20** são concordantes com a maior participação das interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$ (NBO) neste composto, que estabilizam a conformação *axial* deste derivado mais fortemente do que no derivado **22**.

Estes $\Delta\nu_{\text{CO}}$ negativos para a conformação *axial* em todos os derivados da série estão plenamente concordantes com os resultados de NBO que indicaram a estabilização da conformação *axial* pelas interações $\sigma_{\text{C-S}}/\pi^*_{\text{C=O}}$, $n_{(\text{S})}/\pi^*_{\text{C=O}}$. A ocorrência destas interações promove uma diminuição no caráter de dupla ligação da carbonila com relação a ciclohexanona, diminuindo assim a frequência de estiramento da carbonila.

Os $\Delta\nu_{\text{CO}}$ *equatorial* mais positivos para o composto **22** são plenamente concordantes com o efeito indutivo atraente de elétrons do grupo *p*-NO₂. A carga positiva do enxofre no caso do derivado **22** (Tabela 41) torna-se bem maior em comparação com a dos derivados **20** e **21**, decorrente da forte interação $n_{(\text{S})}/\pi^*_{\text{C-C}}$ (Tabela 40) que ocorre no composto **22**.

Tabela 40 - Deslocamentos de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) das 2-feniltio-ciclohexanonas 4'-substituídas em relação a ciclohexanona.

Comp.	Y	Conformação	$(\Delta\nu_{\text{CO}})^{\text{a,b}}$	
			CCl ₄	
20	OCH ₃	<i>eq</i>		3
		<i>ax</i>		-8
21	H	<i>eq</i>		4
		<i>ax</i>		-6
22	NO ₂	<i>eq</i>		7
		<i>ax</i>		-4

^a Em cm⁻¹; ^b Refere-se a ν_{CO} de 2-(4'- ϕ -S)-ciclohexanona - ν_{CO} da ciclohexanona.

A 2-(4'-nitro-feniltio)-ciclohexanona cristaliza na conformação *equatorial* com ângulos diedros muito parecidos aos da conformação *eq*₍₄₎ de maior estabilidade resultante dos cálculos em B3LYP para este composto. No estado sólido também se observa um encurtamento de 0,5 Å na distância entre O_{CO}...S em relação a soma dos raios de van der Waals.

As moléculas são estabilizadas na rede cristalina por interações Coulombicas atrativas (ligações de hidrogênio) intermoleculares entre: C=O(1)···H-C(6) [d⁸ O(1)···C(6) = 3,624 (3) Å; d O(1)···H(6) = 2,69 Å; \angle^9 C(6)-H(6)···O(1) = 162,6°]; O(2)···H(2')-C(2') [d O(2)···C(2') =

⁸ Distância entre estes átomos.

⁹ Ângulo entre os átomos C-H···O

3,389 (3); $d\ O(2)\cdots H(2') = 2,71$; $\angle C(2')-H(2')\cdots O(2) = 130,3^\circ$; $O(1)\cdots H(4')-C(4')$ [$d\ O(1)\cdots C(4') = 3,416$ (1); $d\ O(1)\cdots H(4') = 2,71$; $\angle C(4')-H(4')\cdots O(1) = 133,5^\circ$].

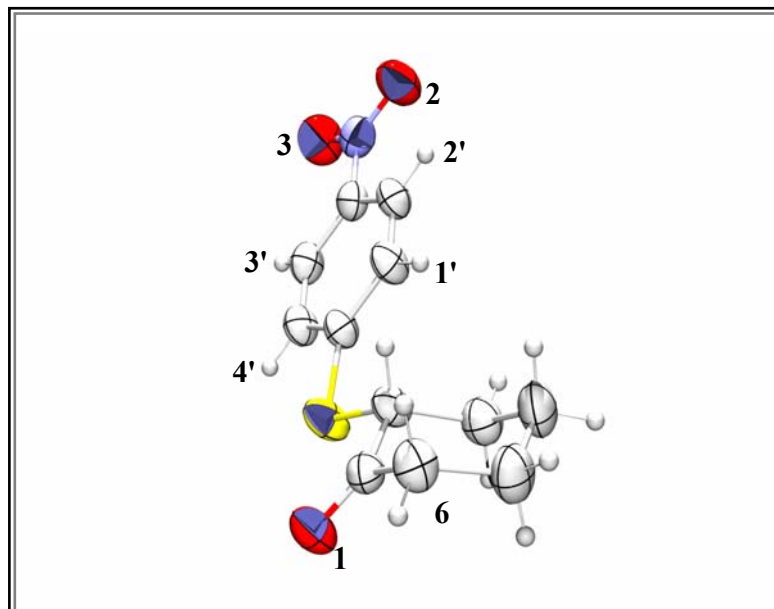


Figura 39 - Representação da conformação obtida por difração de raios-X para a 2-(4'-nitrofenil)tio-ciclohexanona (**22**).

3.5. Isomeria conformacional das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas

Na Tabela 42 encontram-se os valores das frequências de estiramento e as porcentagens das intensidades dos componentes das bandas da carbonila (ν_{CO}) após deconvolução e ajuste de curvas (“Curve Fitting”), na transição fundamental em solventes de polaridade crescente (CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 e CH_3CN) e na região do primeiro harmônico em tetracloreto de carbono e diclorometano das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (**29**, **30** e **31**).

Para todos os derivados da série, conforme a Tabela 42 constatou-se no IV, três bandas em tetracloreto de carbono, no estado fundamental e no primeiro harmônico. Em clorofórmio, diclorometano e acetonitrila foram observadas apenas duas bandas. Nesta mesma Tabela pode-se verificar que com o aumento da polaridade do solvente, ocorre um aumento na intensidade dos componentes do tripleto de maior frequência resultando numa inversão de intensidade em acetonitrila.

É possível constatar que no caso do derivado **31** o componente de alta frequência ($1728\text{ cm}^{-1} \nu_{CO}$) em tetracloreto de carbono possui intensidade maior do que para o derivado **29**. Também se verifica que o derivado **31** apresenta maior proporção do componente do dubleto de maior frequência em acetonitrila, quando comparado ao derivado **29**. O efeito do solvente e a diferença entre os compostos **29** e **31** ficam evidenciados nas Figuras 40 e 41.

A existência de um tripleto na região do primeiro harmônico em CCl_4 e CH_2Cl_2 , para todos os compostos da série, cujas frequências são cerca de duas vezes as do estado fundamental, com anarmonicidade de cerca de 20 cm^{-1} e com intensidades relativamente próximas as do estado fundamental sugere a existência de isomeria conformacional em solução para esta série de sulfonas.

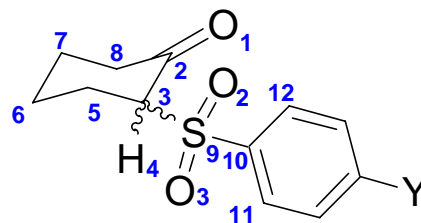
Da mesma forma que para as 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas, foram preparados os derivados 4-*t*-butílicos destas sulfonas (**32** – **37**). Como foi possível isolar a *cis*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanona, foram obtidos os espectros no infravermelho em solventes de polaridade crescente e após deconvolução e ajuste de curvas verificou-se que este composto apresenta duas bandas em CCl_4 e uma banda simétrica nos demais solventes.

Baseado nestes dados foi possível atribuir as duas bandas de maior frequência à conformação *equatorial* e a outra banda a conformação *axial*. A Figura 42 ilustra as bandas da *cis*-2-fenilsulfonil-4-*terc*-butilcicloexanona.

Tabela 42 - Freqüências e intensidades no infravermelho das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (**29**, **30** e **31**), em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental e na região do 1º Harmônico.

Comp.	Y	CCl ₄				CHCl ₃		CH ₂ Cl ₂				CH ₃ CN	
		ν^a	P ^b	1º Harm. ^c	P	ν	P	ν	P ^b	1º Harm. ^c	P	ν	P
29	OCH₃	1730,5	18	3445,2	17	-	-	-	-	-	-	-	-
		1721,1	19	3428,6	17	1723,2	47	1722,1	56,2	3426,2	53	1722,3	66
		1709,6	63	3403,3	66	1706,4	53	1707,2	43,8	3399,6	47	1708,6	34
30	H	1731,2	18	3441,1	16	-	-	-	-	-	-	-	-
		1722,3	12	3430,8	11	1724,0	44	1724,3	59	3428,3	58	1723,6	66
		1710,6	70	3405,3	73	1708,3	56	1709,8	41	3401,7	42	1711,6	34
31	NO₂	1728,2	28	3439,3	26	-	-	-	-	-	-	-	-
		1721,3	14	3430,2	14	1723,2	56	1724,4	62,5	3429,0	62,3	1723,1	74
		1710,1	58	3405,6	60	1708,4	44	1710,2	37,5	3402,3	37,7	1713,2	26
Cicloexanona		1717,2		-		1704,4		1705,2		-		1708,1	

^a Em cm⁻¹; ^b Intensidade de cada componente do dubleto analiticamente resolvido, expresso em porcentagem de absorbância; ^c 1º Harmônico.



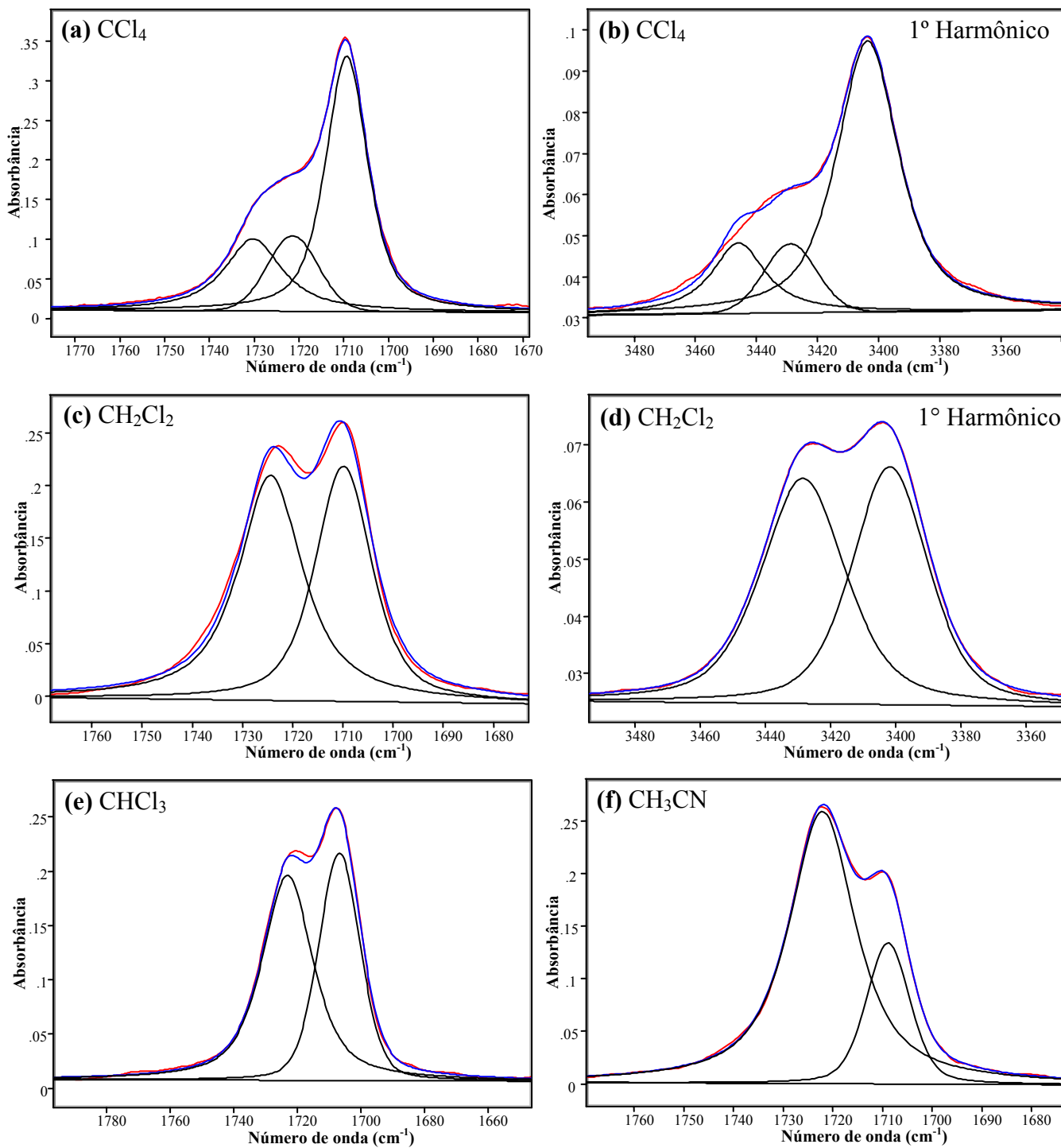
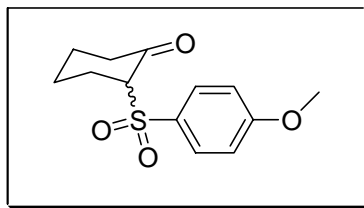


Figura 40 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da 2-(4'-metoxi-fenilsulfonyl)-cicloexanona (**29**) em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], diclorometano [fundamental (c) e primeiro harmônico (d)], clorofórmio (e) e acetonitrila (f).

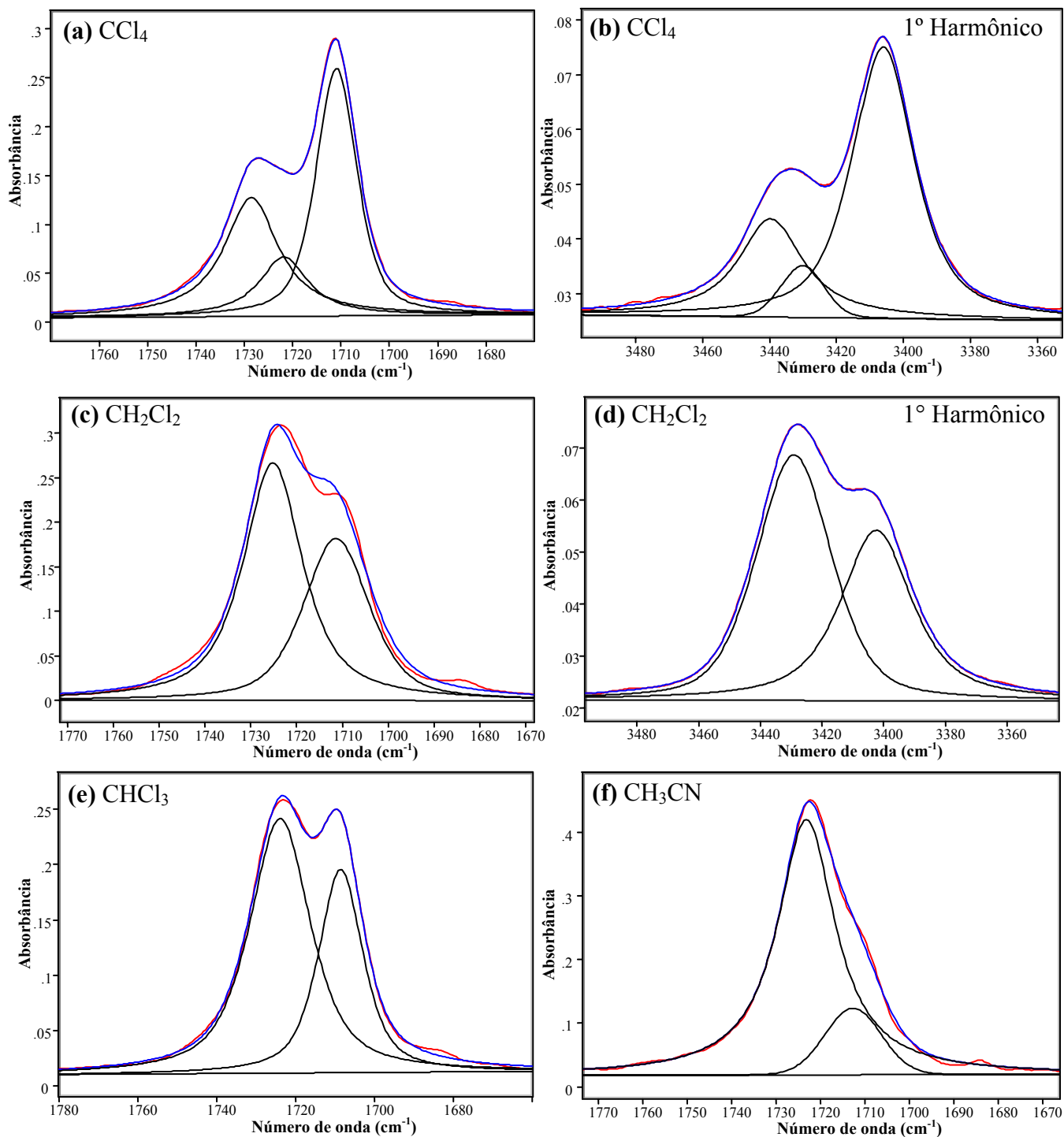
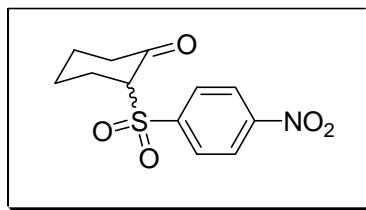


Figura 41 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona (**31**) em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], diclorometano [fundamental (c) e primeiro harmônico (d)], clorofórmio (e) e acetonitrila (f).

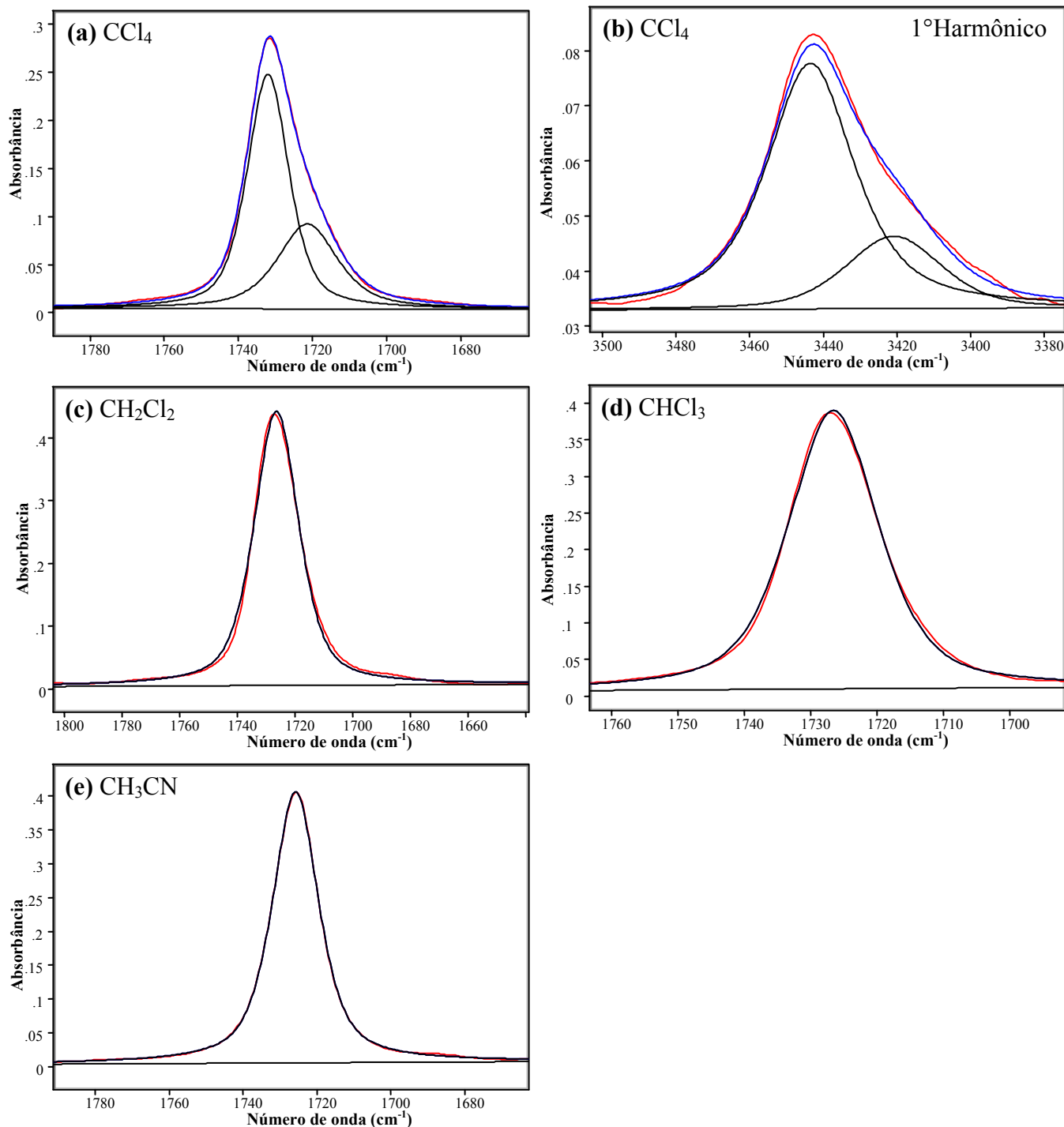
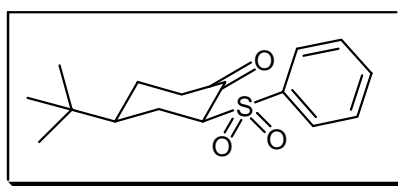
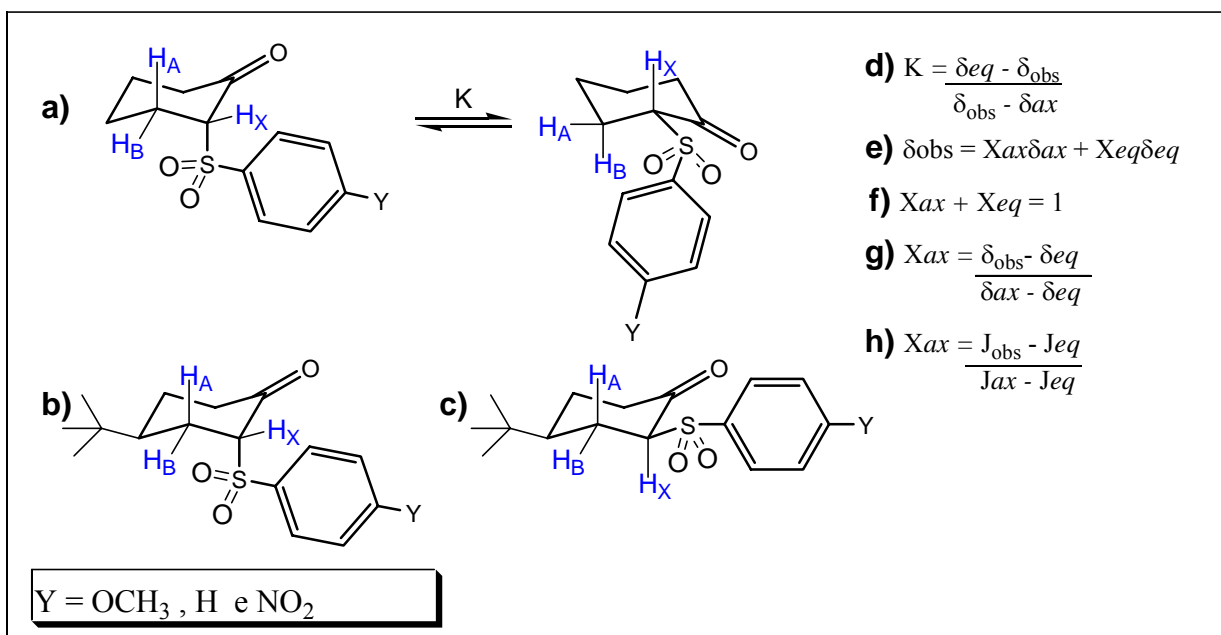


Figura 42 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da *cis*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanona em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], diclorometano (c), clorofórmio (e) e acetonitrila (f).

Tendo sido atribuídas as bandas, constata-se que as 2-fenilsulfonil-ciclohexanonas 4'-substituídas preferem a conformação *axial* (em média 66%) e as duas bandas observadas em maior frequência em CCl₄, correspondentes à conformação *equatorial* tornam-se degeneradas nos demais solventes. O efeito do substituinte na isomeria *axial/equatorial* é pronunciado se comparados os derivados *para*-OMe e *para*-NO₂, ou seja, observa-se que quanto maior o poder atraente de elétrons maior a população da conformação *equatorial*. Esta observação já é evidente apenas comparando-se as Figuras 40 e 41.

O estudo conformacional das 2-fenilsulfonil-ciclohexanonas 4'-substituídas também foi realizado por RMN de ¹H através do método de Eliel em solventes de polaridade crescente (CCl₄, CDCl₃, CD₂Cl₂ e CD₃CN). A Tabela 43 apresenta os valores da população relativa calculados utilizando os deslocamentos químicos, constantes de acoplamento (J_{AX} + J_{BX}) e constantes de acoplamento (J, utilizando as linhas terminais).



Esquema 3 - a) Interconversão rápida que fornece o δ_{obs} (H-2) e J, b) Composto modelo da conformação *axial*, c) Composto modelo da conformação *equatorial*, d) Equação de Eliel em termos de deslocamento químico, e h) Equação de Eliel em termos de constante de acoplamento.

Para o derivado **29** a utilização desta metodologia ficou incompleta devido a coincidência do sinal do hidrogênio H-2 com o sinal dos hidrogênios da metoxila em CDCl₃ e CD₃CN. Apesar disso os valores de deslocamento químico foram estimados e desta forma foi possível calcular a população relativa utilizando apenas este dado.

Tabela 43 - Deslocamentos químicos (δ) dos hidrogênios H-C(2) e constantes de acoplamento das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (**29** - **31**) [**obs**] e das *cis* e *trans*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**32** - **37**) [**eq-t** e **ax-t**].

Y	Solvente	δ (ppm)				J^b				$(J_{AX} + J_{BX})$			
		δ_{eq-t}	δ_{ax-t}	δ_{obs}	%ax	J_{eq-t}	J_{ax-t}	J_{obs}	%ax	J_{eq-t}	J_{ax-t}	J_{obs}	%ax
OCH₃	CCl ₄	3,65	3,52	3,55	76	18,31	8,12	9,70	84	19,21	9,63	10,84	86
	CDCl ₃	3,89	3,75 ^c	3,79	71	- ^c	9,80	12,40	-	- ^c	7,92	11,37	-
	CD ₂ Cl ₂	3,91	3,75	3,80	68	19,24	9,78	13,60	59	18,43	8,25	12,5	58
	CD ₃ CN	4,17 ^e	3,85	4,01	50	18,70	- ^c	14,69	-	17,82	- ^c	13,35	-
H	CCl ₄	3,65	3,52	3,56	69	18,41	8,09	9,64	85	19,27	9,72	10,99	86
	CDCl ₃	3,94	3,79	3,84	66	19,35	9,65	12,45	71	18,45	8,12	11,71	65
	CD ₂ Cl ₂	3,97	3,79	3,85	66	19,30	9,85	13,88	57	18,41	8,24	12,78	55
	CD ₃ CN	4,26	3,92	4,08	52	18,86	9,88	14,93	44	18,14	8,26	13,64	45
NO₂	CCl ₄	- ^c	- ^c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CDCl ₃	4,02	3,81	3,90	57	18,90	9,70	14,45	48	18,5	8,20	13,37	49
	CD ₂ Cl ₂	4,06	3,84	3,95	50	19,25	10,10	15,35	43	18,43	8,38	14,20	42
	CD ₃ CN	4,40	4,04	4,28	33	18,85	10,20	16,5	27	17,96	8,48	15,49	26

^a Em kcal/mol a 298 K ; ^b Calculado a partir das linhas terminais, ^c Sobreposição parcial do sinal com o sinal da metoxila em *para*; ^d Composto pouco solúvel neste solvente; ^e Valor estimado.

A preferência conformacional das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas obtida a partir do método de Eliel (Tabela 43) segue a mesma tendência dos resultados obtidos por infravermelho. Entretanto, os resultados obtidos por RMN de ^1H , utilizando deslocamento químico e constante de acoplamento, não apresentaram a mesma concordância observada para a série das 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas.

O valor de população *axial* utilizando os deslocamentos químicos em CCl_4 para o derivado **30** é cerca de 19% menor em comparação aos obtidos utilizando as constantes de acoplamento, por outro lado, são bem próximos dos valores obtidos por infravermelho. Pode-se observar na Tabela 43 que os resultados obtidos em acetonitrila são aqueles que apresentam melhor concordância entre si.

A menor concordância dos resultados desta série de sulfonas em relação às 2-feniltio-cicloexanonas 4'-substituídas pode ser atribuída à aproximação para espectro de primeira ordem que no caso destas sulfonas aumenta o erro no cálculo das populações.

Adicionalmente o cálculo das populações utilizando o deslocamento químico em CCl_4 também influencia nestas discordâncias acima mencionadas, ou seja, o fato de a diferença entre os deslocamentos químicos dos hidrogênios das *cis* e *trans*-2-fenilsulfonilcicloexanonas 4'-substituídas ser muito pequena em CCl_4 , resulta em erro no cálculo das populações neste solvente.

Apesar dos problemas relacionados à metodologia de cálculo por RMN de ^1H , a simples inspeção dos espectros de RMN de ^1H na região do hidrogênio do carbono 2 dos compostos **30** e **31** indica diferenças entre estes compostos. Por exemplo, pode-se observar nas Figuras 43 e 44 que especialmente em diclorometano e acetonitrila, o derivado **31** já apresenta o sinal de H-2 bem parecido com o da *cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona, enquanto para o composto **30** o sinal de H-2 ainda não se desdobrou completamente.

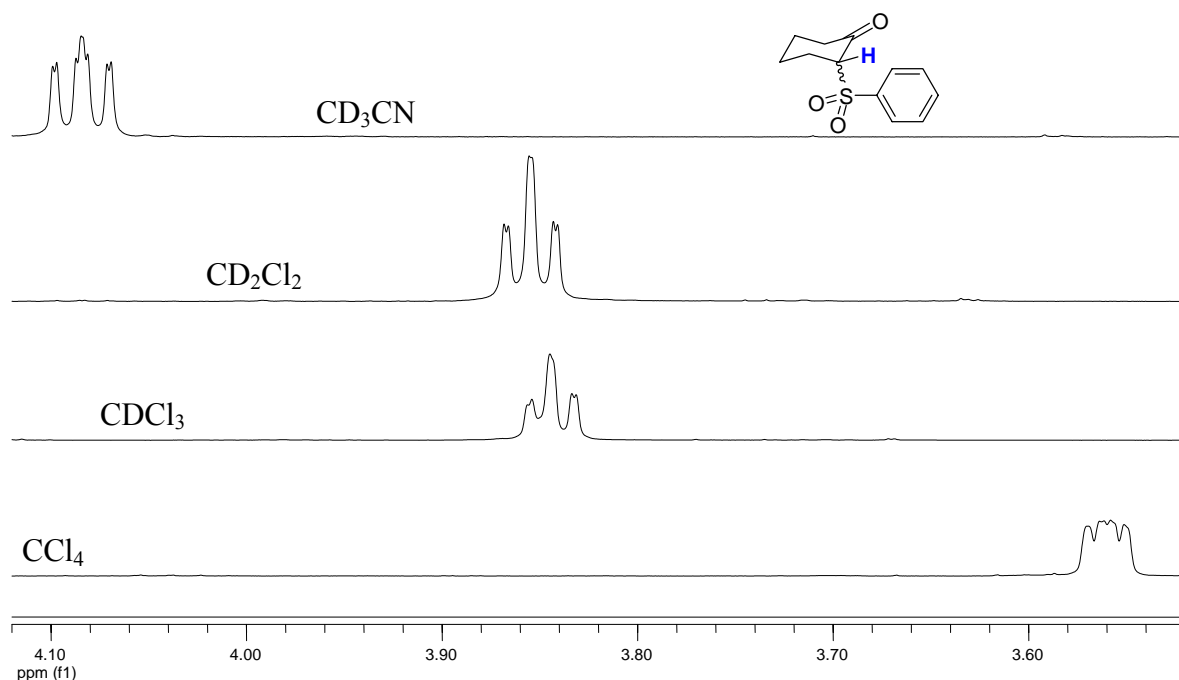


Figura 43 - Espectro de RMN de ¹H da 2-fenilsulfonyl-ciclohexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região ~4,20-3,40 ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2 e o deslocamento do equilíbrio para a conformação *equatorial*.

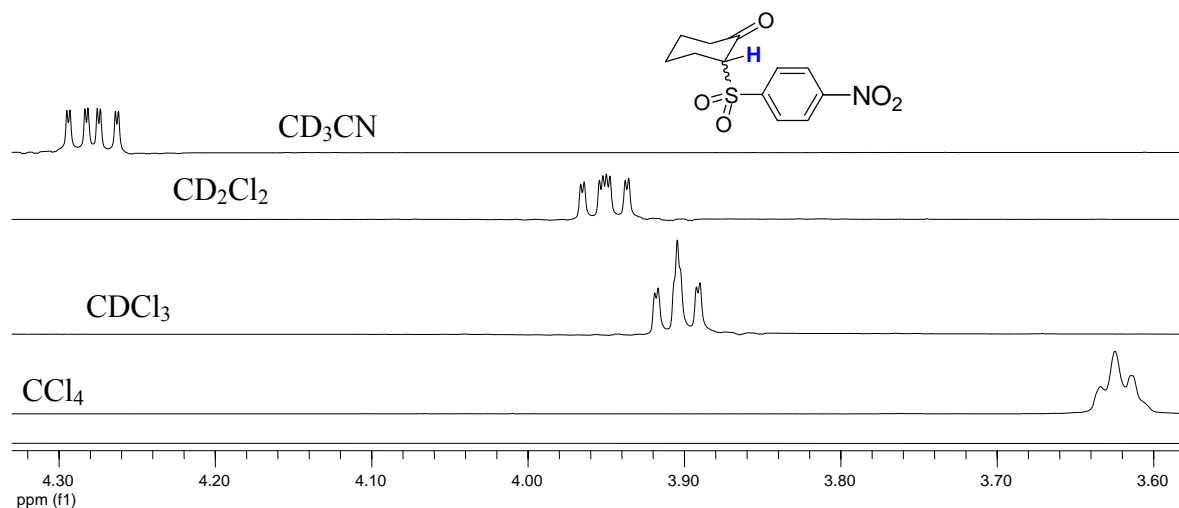


Figura 44 - Espectro de RMN de ¹H da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-ciclohexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região ~4,33-3,58 ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2 e o deslocamento do equilíbrio para a conformação *equatorial*.

Cálculos

Os cálculos teóricos para as 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas foram realizados apenas para as conformações cadeira para o anel da cicloexanona, na qual o substituinte no carbono 2 pode ocupar as posições *axial* e *equatorial*. Inicialmente, foram feitos cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfonil-cicloexanona variando três possibilidades para a conformação *axial* e três para a conformação *equatorial*, conforme a Figuras 46 e 47.

Os ângulos diedros para as conformações das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas estão definidos conforme a Figura 45.

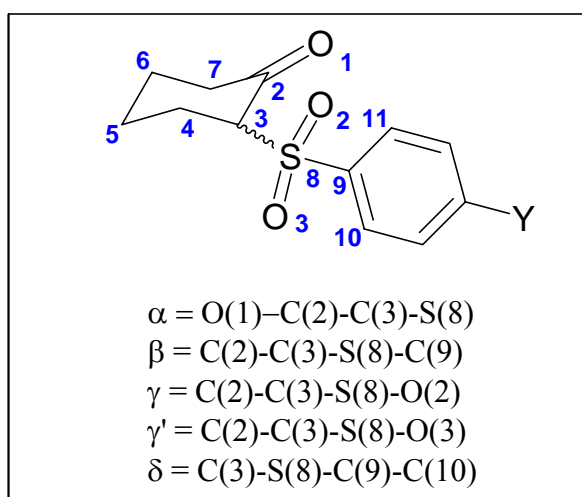


Figura 45 - Definição dos principais ângulos diedros para as 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas.

Variando o ângulo β , verificou-se que a conformação *axial* de maior estabilidade é aquela em o grupo SO_2 -fenila se afasta ao máximo do anel da cicloexanona (ax_1) evitando assim repulsão com os hidrogênios do anel da cicloexanona, e os oxigênios ligados ao enxofre encontram-se por cima do anel da cicloexanona. A conformação na qual o grupo SO_2 -fenila gira e a fenila se posiciona acima do anel da cicloexanona ($axial_3$) é de elevada energia em relação às demais e na distribuição de Boltzmann torna-se insignificante.

Para a conformação *equatorial* foram verificadas as 3 possibilidades (Figura 47) variando-se o ângulo β e similar ao resultado da conformação *axial* a conformação mais estável apresenta a fenila afastada do anel da cicloexanona.

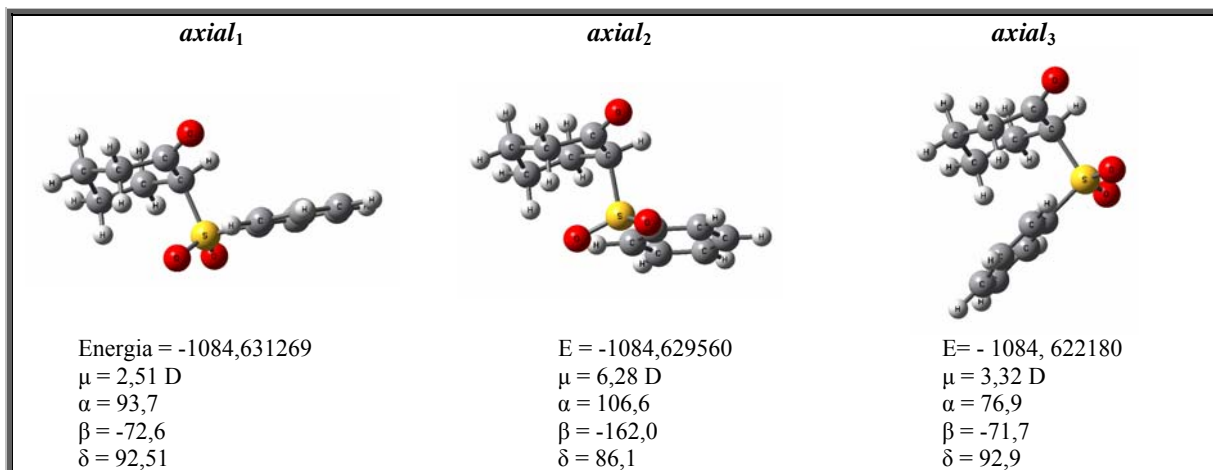


Figura 46 - Possibilidades conformacionais para a conformação *axial* calculadas por HF/6-31G(d,p).

A distribuição de Boltzmann obtida após as otimizações pelo método HF/6-31G(d,p) sem restrição resultou em 2 conformações *axiais* e 2 *equatoriais* para a 2-fenilsulfonil-cicloexanona, sendo a conformação *axial* a de maior estabilidade relativa. A partir deste resultado foram feitos também os cálculos para os compostos **29** e **31**. Os valores referentes às energias relativas, população relativa, momento de dipolo, freqüências e ângulos diedros calculados por HF para os compostos **29**, **30** e **31** encontram-se na Tabela 44.

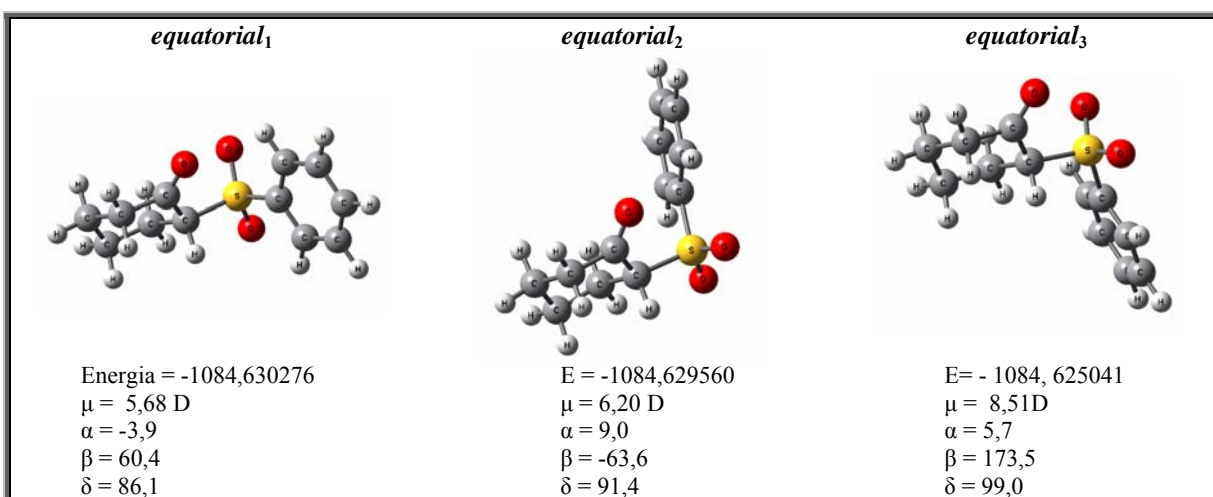


Figura 47 - Possibilidades conformacionais para a conformação *equatorial* calculadas por HF/6-31G(d,p).

As otimizações em HF para os compostos **29** e **31** resultaram em conformações muito semelhantes em termos de geometria, porém, comparando as estabilidades relativas obtidas para os três compostos (**29**, **30** e **31**) verifica-se que o composto com substituinte atraente de elétrons (*p*-NO₂) tende a favorecer a conformação *equatorial*. Esta diferença fica bem evidenciada comparando as diferenças de energia entre as conformações *ax*(₁) e *eq*(₁), o qual

para o derivado **29** a diferença de energia entre $ax_{(1)}$ e $eq_{(1)}$ é de 0,56 kcal/mol e já para o derivado **31** é de apenas 0,01 kcal/mol.

Deve-se observar ainda que as frequências calculadas e os momentos de dipolo para as conformações $ax_{(1)}$ para cada um dos três compostos da série são menores em relação as conformações *equatoriais* de seus respectivos compostos, em concordância com os resultados de infravermelho.

Genericamente os resultados dos cálculos HF são concordantes com os resultados experimentais, entretanto, para o composto **31** a população relativa da conformação *equatorial* é muito elevada em relação à população relativa observada experimentalmente por IV e RMN de ^1H em CCl_4 . Assim sendo, as geometrias de maior estabilidade, obtidas pelos cálculos em HF para os derivados **29**, **30** e **31** foram re-otimizadas em B3LYP/6-31G(d,p) e em MP2/6-31G(d,p) para o composto **30**.

Os dados de energias relativas, população relativa, momento de dipolo, frequências e ângulos diedros referentes às conformações de maior estabilidade resultantes dos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para os compostos **29**, **30** e **31** encontram-se na Tabela 45.

Para verificar se a introdução do grupo *t*-butila na posição 4 do anel da ciclohexanona introduz uma distorção muito grande no anel, foram feitos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para a *trans*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilciclohexanona [na conformação $ax_{(1)}$] e para a *cis*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilciclohexanona [nas conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$]. Os valores resultantes destes cálculos encontram-se na Tabela 45.

Comparando-se os resultados de cálculos HF e B3LYP verifica-se que em termos de geometria os resultados são equivalentes e diferem apenas em relação às energias relativas. A população relativa da conformação *axial* aumentou de 42% para 78% para o derivado **31** passando de HF para B3LYP, aumento este que é compatível com os resultados experimentais.

Apesar do cálculo HF não ter apresentado uma população relativa axial compatível com os dados experimentais, em ambos os métodos, HF e B3LYP ocorre um favorecimento da conformação *equatorial* para o composto com substituinte atraente de elétrons (*p*- NO_2).

Os cálculos realizados para os derivados *trans*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilciclohexanona [na conformação $ax_{(1)}$] demonstram que o grupo 4-*t*-butila introduz uma ligeira distorção no anel da ciclohexanona, fazendo com que o ângulo α passe de $93,4^\circ$ (sem 4-*t*-butila) para $91,9^\circ$, ou ainda, o ângulo σ passa de $37,2^\circ$ (sem 4-*t*-butila) para $38,2^\circ$.

Tabela 44 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar, frequência de ν_{CO} e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os conformêros das 2-fenisulfonil-ciclohexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos HF/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Conf. ^a	ΔE^b	P ^c	μ^d	ν_{CO}^e	Ângulos Diedros ^f						
							α	β	δ	γ	γ'	ϵ	ϵ'
29	OCH ₃	ax ₍₁₎	0	62,3	3,12	2010,3	93,0	-72,8	-88,2	42,2	172,5	-22,6	-153,9
		eq ₍₁₎	0,56	24,1	5,55	2022,8	-3,5	60,1	87,0	-57,8	173,6	-155,5	-24,3
		eq ₍₂₎	0,97	12,1	6,11	2024,5	8,8	-63,3	91,3	54,5	-177,6	-25,1	-156,2
		ax ₍₂₎	2,25	1,4	7,58	2027,3	106,7	-162,3	80,8	-47,7	82,4	-32,2	-163,2
30	H	ax ₍₁₎	0	65	2,51	2011,8	93,7	-72,7	92,5	42,8	172,9	-22,8	-153,9
		eq ₍₁₎	0,62	22	5,68	2023,9	-3,9	60,4	86,1	-57,5	173,7	-156,3	-25,2
		eq ₍₂₎	1,07	10	6,20	2025,9	9,0	-63,6	91,4	54,2	177,7	-25,2	-156,2
		ax ₍₂₎	2,13	2	6,28	2028,9	106,6	-162,0	81,5	-47,6	82,9	-31,5	-162,5
31	NO ₂	ax ₍₁₎	0	42	5,12	2011,9	91,0	-72,7	92,9	42,1	173,3	-22,3	-153,3
		eq ₍₁₎	0,01	41	7,11	2022,7	-5,5	59,8	85,5	-57,6	172,7	-156,8	-26,0
		eq ₍₂₎	0,56	16	7,13	2025,3	9,4	-62,4	92,1	54,7	-176,2	-24,5	-155,2
		ax ₍₂₎	2,65	0,5	4,56	2031,8	106,1	-160,8	81,5	-47,1	84,5	-31,6	-162,3
31		eq ₍₁₎	raios-X	-	-	-	-4,1(4)	60,55(19)	75,1	-56,6(2)	174,2	-37,7(2)	-166,7(9)
36		eq ₍₂₎ ^g	raios-X	-	-	-	-6,34	69,50	91,15	-48,02	175,6	-22,4	-150,7

^a Atribuição conforme figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformêro em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e Frequências não corrigidas em cm⁻¹; ^f α = O(1)-C(2)-C(3)-S, β = C(2)-C(3)-S-C(9), δ = C(3)-S-C(9)-C(10), γ = C(2)-C(3)-S-O(2), γ' = C(2)-C(3)-S-O(3), ϵ = O(2)-S-C(9)-C(10), ϵ' = O(3)-S-C(9)-C(10); ^g O carbono em que o enxofre está ligado é o 7.

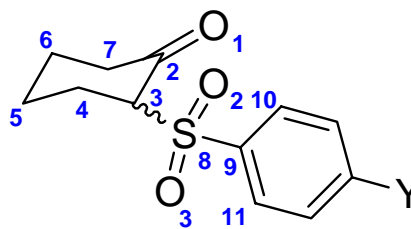
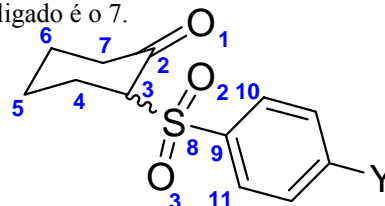


Tabela 45 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar, frequência de ν_{CO} e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os confôrmeros das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) e dados das geometrias das *trans*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanona [na conformação $ax_{(1)}$] e para a *cis*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanona [nas conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$].

Comp.	Y	Conf. ^a	ΔE^b	P ^c	μ^d	ν_{CO}^e	Ângulos Diedros ^f							
							α	β	δ	γ	γ'	ϵ	ϵ'	σ
29	OCH ₃	$ax_{(1)}$	0	89,0	3,03	1800,0	92,9	-73,1	90,7	42,0	172,8	-24,4	-156,4	38,5
		$eq_{(1)}$	1,74	4,7	5,18	1816,1	-4,7	61,2	89,4	-56,3	174,2	-153,6	-21,5	51,7
		$eq_{(2)}$	1,92	3,4	5,77	1817,9	5,5	-61,9	89,7	54,4	-175,5	-26,4	-158,5	53,8
		$ax_{(2)}$	2,05	2,7	6,38	1819,7	104,7	-167,5	83,5	-53,4	77,9	-29,3	-161,1	-
30	H	$ax_{(1)}$	0,00	88,3	2,18	1801,7	93,4	-72,8	91,5	42,1	173,2	-23,7	-155,6	38,2
		$eq_{(1)}$	1,68	5,1	5,13	1816,1	-4,9	61,3	89,0	-56,1	174,1	-22,0	-153,8	51,5
		$eq_{(2)}$	1,92	3,4	5,66	1818,6	5,7	-62,2	89,9	55,0	-175,6	-26,4	-158,3	53,9
		$ax_{(2)}$	2,00	2,9	5,77	1820,9	105,2	-165,2	81,7	-51,4	80,3	-31,1	-162,8	-
	$ax_{(3)}$	3,55	0,2	2,87	1808,4	77,4	-69,7	92,4	45,7	175,8	-21,9	-154,1	-	
	H	$ax_{(1)}$	-	-	2,08	1801,7	91,9	-76,4	88,6	38,5	169,7	-26,6	-158,3	37,2
		$eq_{(1)}$	-	-	5,07	1817,2	-6,9	63,1	89,3	-54,5	175,8	-21,7	-153,5	50,0
$eq_{(2)}$		-	-	5,91	1819,8	5,4	-62,8	88,8	54,4	-176,2	-27,4	-159,3	53,6	
31	NO ₂	$ax_{(1)}$	0,00	78,3	4,56	1801,2	90,9	-73,1	90,7	41,2	173,4	-24,5	-156,1	36,5
		$eq_{(1)}$	1,08	12,6	6,52	1815,2	-6,8	60,8	88,5	-56,0	173,3	-154,2	-22,7	50,6
		$eq_{(2)}$	1,38	7,5	6,60	1817,1	7,1	-61,8	90,2	54,8	-174,9	-26,1	-157,6	54,5
		$ax_{(2)}$	2,33	1,5	4,11	1823,9	104,4	-165,0	82,1	-51,7	81,1	-30,9	-162,3	-
31		$eq_{(1)}$	raios-X				-4,1(4)	60,55(19)	75,1(2)	-56,6(2)	174,2(17)	-37,7(2)	-166,7(9)	51,3(3)
36		$eq_{(2)}^g$	raios-X				-6,34	69,50	91,15	-48,02	175,6	-22,4	-150,7	-45,5(7)

^a Atribuição conforme figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e Frequências não corrigidas em cm^{-1} ; ^f $\alpha = O(1)-C(2)-C(3)-S$, $\beta = C(2)-C(3)-S-C(9)$, $\delta = C(3)-S-C(9)-C(10)$, $\gamma = C(2)-C(3)-S-O(2)$, $\gamma' = C(2)-C(3)-S-O(3)$, $\epsilon = O(2)-S-C(9)-C(10)$, $\epsilon' = O(3)-S-C(9)-C(10)$; $\sigma = C(4)-C(3)-C(2)-C(7)$; ^g O carbono em que o enxofre está ligado é o 7.



As geometrias resultantes dos cálculos B3LYP para a *cis*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanona [nas conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$] também indicaram uma ligeira distorção com a introdução do grupo 4-*t*-butila no anel da cicloexanona.

As distorções resultantes da introdução do grupo 4-*t*-butila podem ser parcialmente responsáveis pela dificuldade na obtenção nos dados para os cálculos das populações por RMN de ^1H , entretanto, comparando-se o ângulo σ da 2-fenilsulfonil-cicloexanona com o da 2-feniltio-cicloexanona verifica-se que na conformação *axial* de maior estabilidade, por exemplo, este ângulo é de $45,2^\circ$ para o sulfeto e $38,2^\circ$ para a sulfona. Esta diferença indica uma ligeira distorção do anel da cicloexanona devido a introdução do grupo fenilsulfonila que é muito mais volumoso que no caso do sulfeto. Já na conformação *equatorial* as diferenças neste ângulo para o sulfeto e a sulfona são menores, no sulfeto a conformação $eq_{(1)}$ $\sigma = 53,7^\circ$ e na sulfona $\sigma = 51,5^\circ$ para $eq_{(1)}$ e $\sigma = 53,9^\circ$ para $eq_{(2)}$.

Portanto, a partir destas observações acima, pode-se admitir que a menor correlação entre as metodologias experimentais e em especial a correlação dos dados obtidos por RMN de ^1H por constante de acoplamento e deslocamento químico, no caso das sulfonas, pode ser justificada pela distorção causada pelo próprio grupo fenilsulfonila e apenas uma pequena parcela a distorção causada pelo grupo 4-*t*-butila.

Em MP2 (Tabela 46) a preferência pela conformação $ax_{(1)}$ é de 87%, sendo praticamente a mesma porcentagem encontrada por B3LYP. A segunda conformação de maior estabilidade relativa passa a ser a $ax_{(2)}$, que por B3LYP era apenas a quarta conformação em estabilidade. O ângulo α é ligeiramente maior para a conformação $ax_{(1)}$ em MP2, o que sugere uma menor distorção do anel da cicloexanona.

Tabela 46 - Energia relativa, população relativa, momento dipolar e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os confôrmeros da 2-fenilsulfonil-cicloexanona (**30**) obtidos por cálculos MP2/6-31G(d,p).

Conf. ^a	ΔE^b	P ^c	μ^d	Ângulos Diedros ^e						
				α	β	δ	γ	γ'	ϵ	ϵ'
$ax_{(1)}$	0	87,4	2,54	96,2	-66,9	91,1	47,1	179,1	-23,5	-156,2
$ax_{(2)}$	1,60	5,8	6,87	105,6	-168,1	80,9	-54,3	78,1	31,6	-164,1
$eq_{(2)}$	1,87	3,7	6,57	8,0	-63,1	93,8	53,4	-176,1	-21,9	-154,7
$eq_{(1)}$	2,03	2,8	6,03	-0,9	59,3	82,1	-57,1	172,1	-161,7	-28,8

^a Atribuição conforme **Figura 45**; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye; ^e $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(9)$, $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$, $\gamma = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(2)$, $\gamma' = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(3)$, $\epsilon = \text{O}(2)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$, $\epsilon' = \text{O}(3)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$.

Com a finalidade de comparar os resultados experimentais com os teóricos foram feitos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) incluindo o efeito do solvente. Foram feitos dois tipos de cálculo utilizando o modelo de Onsager e PCM. No modelo de Onsager as 3 principais conformações resultantes dos cálculos B3LYP no gás foram otimizadas incluindo os mesmos solventes analisados experimentalmente. No caso do PCM apenas a energia foi calculada incluindo estes solventes.

Os resultados dos cálculos Onsager e PCM encontram-se nas Tabelas 47 e 48, respectivamente. Pode-se verificar que já em CCl₄ os resultados dos cálculos Onsager e PCM indicam uma diferença em relação a conformação *equatorial* de maior estabilidade. Pelo método de Onsager a conformação *eq*₍₁₎ continua sendo a mais estável, já por PCM é a conformação *eq*₍₂₎ que possui maior estabilidade relativa.

As geometrias resultantes da otimização incluindo o efeito do solvente não se alteraram, apenas o momento dipolar aumentou com o aumento da polaridade do solvente.

Tabela 47- Energias relativas, população relativa e momento dipolar, obtidos através do método de solvatação de Onsager em nível B3LYP/6-31G (d,p) em solventes de polaridade crescente para o derivado **30**.

Conf ^a .	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₂ Cl ₂			CH ₃ CN		
	E ^b	P ^c	μ ^d	E	P	μ	E	P	μ	E	P	μ
<i>ax</i> ₍₁₎	0	75,4	2,36	0	64,6	2,49	0	56,8	2,55	0	48	2,62
<i>eq</i> ₍₁₎	0,98	14,5	5,55	0,66	21,2	5,85	0,46	26,0	5,99	0,25	31,3	6,13
<i>eq</i> ₍₂₎	1,19	10,1	6,06	0,90	14,1	6,33	0,71	17,1	6,46	0,51	20,4	6,59

^a Atribuição conforme Figura 45; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye.

A maior população relativa da conformação *eq*₍₂₎ resultante do cálculo PCM é mais concordante com o resultado de infravermelho que indica uma banda de maior frequência e maior população relativa em CCl₄. Portanto, a banda de maior frequência pode ser atribuída a conformação *eq*₍₂₎ e a segunda banda de maior frequência a conformação *eq*₍₁₎.

As tendências observadas nos cálculos Onsager e PCM são concordantes com os resultados experimentais, mas o método PCM apresenta melhor concordância, pois em CH₃CN são as conformações equatoriais que possuem maior estabilidade relativa.

Pode-se admitir que em CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃CN as bandas de estiramento da carbonila do conformeros *equatoriais* passam a ser degeneradas. A soma das populações

obtidas de conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ por PCM é concordante com os dados experimentais (IV e RMN).

Tabela 48 - Energias relativas, população relativa e momento dipolar obtidos através do método de solvatação PCM em B3LYP/6-31G (d,p) em solventes de polaridade crescente para o derivado **30**.

Conf. ^a	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₂ Cl ₂			CH ₃ CN		
	E ^b	P ^c	μ ^d	E	P	μ	E	P	μ	E	P	μ
$ax_{(1)}$	0	72,6	2,52	0	45,2	2,79	0,03	32,8	2,93	0,32	22,8	3,09
$eq_{(1)}$	1,08	11,6	5,80	0,36	24,5	6,31	0,04	32,3	6,58	0	39,7	6,88
$eq_{(2)}$	0,90	15,7	6,35	0,23	30,3	6,82	0	34,9	7,04	0,03	37,5	7,27

^a Atribuição conforme Figura 45; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye.

A análise dos Orbitais Naturais de ligação, NBO, foi aplicada as principais conformações resultantes dos cálculos B3LYP para as 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas.

A principal interação observada nas conformações $ax_{(1)}$, $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ foi entre $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$, seguida pela interação $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$ que variam muito pouco comparando-se as 3 principais conformações e quase não varia comparando-se os compostos com diferentes substituintes em *para*.

As interações envolvendo os pares de elétrons de ambos os oxigênios de SO₂ são ligeiramente menores que as interações acima citadas, mas na seqüência são as mais importantes. Pode-se observar na Tabela 49 que na conformação $ax_{(1)}$ a interação $n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$ que é o oxigênio de SO₂ que se encontra-se bem próximo do carbono carbonílico é maior em cerca de 4 kcal/mol do que a mesma interação entre o outro oxigênio de SO₂ [$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$], que se encontra afastado do carbono carbonílico. Nas conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ as diferenças entre as interações $n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$ e $n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$ diminuem para aproximadamente 2 kcal/mol.

Apenas na conformação $ax_{(1)}$ ocorrem as interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$, sendo a primeira mais importante que a segunda. E ainda na conformação $ax_{(1)}$ ocorrem as interações entre $n_{O(O2)}/\sigma^*_{C7-H}$ e $n_{O(O3)}/\sigma^*_{C4-H}$ que ajudam a estabilizar esta conformação. Deve-se notar que nenhuma destas interações que ocorrem apenas na conformação $ax_{(1)}$ apresenta diferenças quando comparados os 3 compostos da série (**29**, **30** e **31**).

Tabela 49 - Interações determinadas por NBO para as conformações $ax_{(1)}$ das 2-fenilsulfonyl-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
29	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,72	1,98058	0,23184
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	3,84	1,94754	0,08868
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,64	1,89032	0,05815
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,65	1,89032	0,07488
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	17,07	1,82515	0,23184
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	11,91	1,82515	0,19195
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,54	1,82515	0,01547
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C4-H}$	0,63	1,81775	0,01453
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	12,93	1,81775	0,23184
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	15,50	1,81775	0,19195
30	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,73	1,98055	0,23009
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	3,82	1,94757	0,08828
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,76	1,88996	0,05867
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,63	1,88996	0,07530
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	17,31	1,82344	0,23009
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	11,86	1,82344	0,19753
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,55	1,82344	0,01544
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C4-H}$	0,63	1,81574	0,01451
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	12,83	1,81574	0,23009
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	15,87	1,81574	0,19753
31	NO₂	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,71	1,98042	0,22744
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	3,80	1,94764	0,08813
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,93	1,88917	0,05771
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,51	1,88917	0,07615
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	17,75	1,82059	0,22744
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	11,74	1,82059	0,20567
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,53	1,82059	0,01499
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C4-H}$	0,60	1,81251	0,01425
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	13,49	1,81251	0,22744
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	16,0	1,81251	0,20567

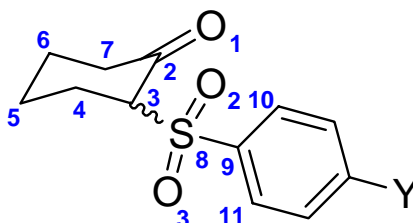
^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

Tabela 50 - Interações determinadas por NBO para as conformações *equatoriais* das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	<i>eq</i> (1)	<i>eq</i> (2)
			E ^a	E ^a
29	OMe	$\pi_{(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,52	1,43
		$\sigma_{C-H}/\pi^*_{(CO)}$	5,0	4,71
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	23,17	23,25
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	20,34	20,41
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	16,25	13,27
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	14,65	14,28
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	14,24	15,25
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	13,53	14,92
30	H	$\pi_{(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,53	1,43
		$\sigma_{C-H}/\pi^*_{(CO)}$	4,99	4,65
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	23,28	23,38
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	20,32	20,41
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	16,25	13,47
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	14,96	14,36
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	14,39	15,22
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	13,62	15,27
31	NO ₂	$\pi_{(CO)}/\sigma^*_{C-H}$	1,55	1,43
		$\sigma_{C-H}/\pi^*_{(CO)}$	5,05	4,52
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	23,30	23,46
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	20,14	20,25
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C3-S}$	16,68	13,97
		$n_{O(O2)}/\sigma^*_{C9-S}$	15,04	14,48
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C3-S}$	15,04	15,74
		$n_{O(O3)}/\sigma^*_{C9-S}$	13,46	15,26

^aEnergia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

Os deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{ax}$ em relação à cicloexanona em CCl₄ encontram-se na Tabela 51. No caso da conformação *ax*(1) os deslocamentos de frequência são negativos e são praticamente iguais para os 3 derivados da série. Os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_{eq}$) das duas conformações *equatoriais* são positivos e sugerem que na conformação *eq*(2) a repulsão entre O^{δ-}_(SO2) e O^{δ-}_(CO) é maior que na conformação *eq*(1), ou seja, quanto maior a repulsão maior é a ordem de ligação da C=O e maior a frequência.

Estes deslocamentos de frequência negativos para a conformação *ax*(1) são plenamente concordantes com os resultados de NBO que indicaram a ocorrência das interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ que abaixa a ordem de ligação da carbonila e por conseguinte promovem o abaixamento da frequência da carbonila.

Tabela 51 - Deslocamentos de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas em relação a cicloexanona.

Y	Comp.	Conformação	$(\Delta\nu_{\text{CO}})^{a,b}$
			CCl ₄
OCH ₃	29	<i>eq</i> (2)	+13,3
		<i>eq</i> (1)	+3,9
		<i>ax</i> (1)	-7,6
H	30	<i>eq</i> (2)	+14
		<i>eq</i> (1)	+5,1
		<i>ax</i> (1)	-6,6
NO ₂	31	<i>eq</i> (2)	+11
		<i>eq</i> (1)	+4,1
		<i>ax</i> (1)	-7,1

^a Em cm⁻¹; ^b Refere-se a ν_{CO} de 2-(4'- ϕ -SO₂)-cicloexanona - ν_{CO} da cicloexanona.

Analisando a geometria da conformação *ax*(1) verifica-se que a distância entre os átomos de O^{δ-}(SO₂) e C^{δ+}(CO), que possuem cargas opostas (Tabelas 52 - 53) é ~3,02 Å, cerca de 0,2 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals, indicando uma interação atrativa entre estes átomos, que contribui para a estabilização desta conformação.

Deve-se salientar que a embora a interação de transferência de carga $n_{\text{O}(\text{SO}_2)}/\pi^*_{\text{CO}}$ não tenha sido observada pelo método NBO, uma discreta transferência de carga já foi anteriormente constatada¹. Nos cálculos de NBO apenas as interações com energia maior ou igual a 0,5 kcal/mol são consideradas e portanto a transferência de carga deve possuir uma energia menor que 0,5 kcal/mol.

Adicionalmente, as distâncias entre O(2)···H(8) e O(3)···H(5) também são menores do que a soma dos raios de van der Waals e como estes átomos possuem cargas de sinal oposto, este encurtamentos também contribuem na estabilização da conformação *ax*(1).

¹ Dal Colle, M.; Bertolasi, V.; Palo, M.; Distefano, G.; Jones, D.; Modelli, A.; Olivato, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15001.

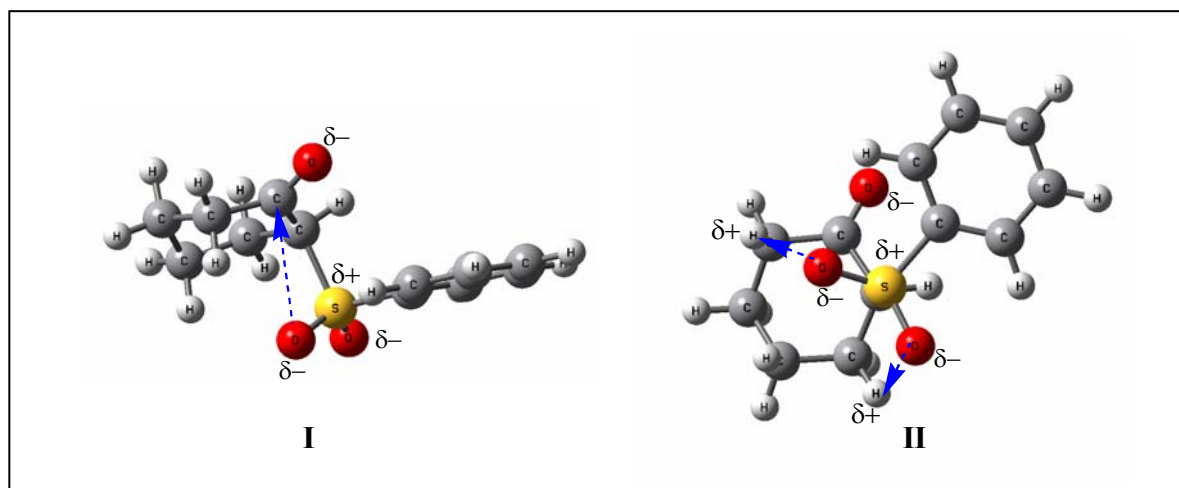


Figura 48 – Representação da conformação $ax_{(1)}$ de maior estabilidade relativa obtida por cálculos B3LYP (I, visualizando a interação entre $O_{SO_2} \cdots C_{CO}$ e II, com os hidrogênios do anel da cicloexanona).

Tabela 52 - Distâncias interatômicas obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas e da estrutura de raios-X dos derivados **31** e **36**.

Comp.	Conf.	Distâncias interatômicas ^b					
		O(1)···S	O(2)···C(2)	O(3)···C(2)	O(1)···H(12)	O(2)···H(8)	O(3)···H(5)
29	$ax_{(1)}$	3,48	3,03	3,99	3,21	2,50	2,49
	$eq_{(1)}$	3,07	3,24	4,01	2,60	-	2,61
	$eq_{(2)}$	3,08	3,21	4,01	2,53	-	2,56
30	$ax_{(1)}$	3,48	3,03	4,00	3,26	2,50	2,49
	$eq_{(1)}$	3,07	3,24	4,01	2,61	-	2,61
	$eq_{(2)}$	3,08	3,21	4,02	2,53	-	2,56
31	$ax_{(1)}$	3,44	3,01	3,99	3,14	2,54	2,59
	$eq_{(1)}$	3,05	3,24	4,01	2,60	-	2,63
	$eq_{(2)}$	3,07	3,22	4,02	2,51	-	2,57
31		3,00	3,1	3,94	2,58	-	2,55
36		2,99	3,08	3,95	2,60	-	2,56
	ΣvdW^2	3,32	3,22	3,22	2,72	2,72	2,72

^a Atribuição conforme Figura acima; ^b Em angstroms (Å)

Nas conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ verifica-se um encurtamento entre os átomos de cargas opostas $O^{\delta-}_{(SO_2)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ e entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO_2)}$ que estabilizam esta conformações, entretanto, nesta conformações os átomos O(CO) e O(SO2) que possuem mesma carga encontram-se muito próximos levando a uma repulsão e resultando numa frequência maior para a conformação *equatorial* em relação a *axial*, e ainda como a distância entre estes átomos

² Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.

é maior para a conformação $eq_{(1)}$ (3,13 Å), justifica-se a maior frequência apresentada pela conformação $eq_{(2)}$ (3,11 Å).

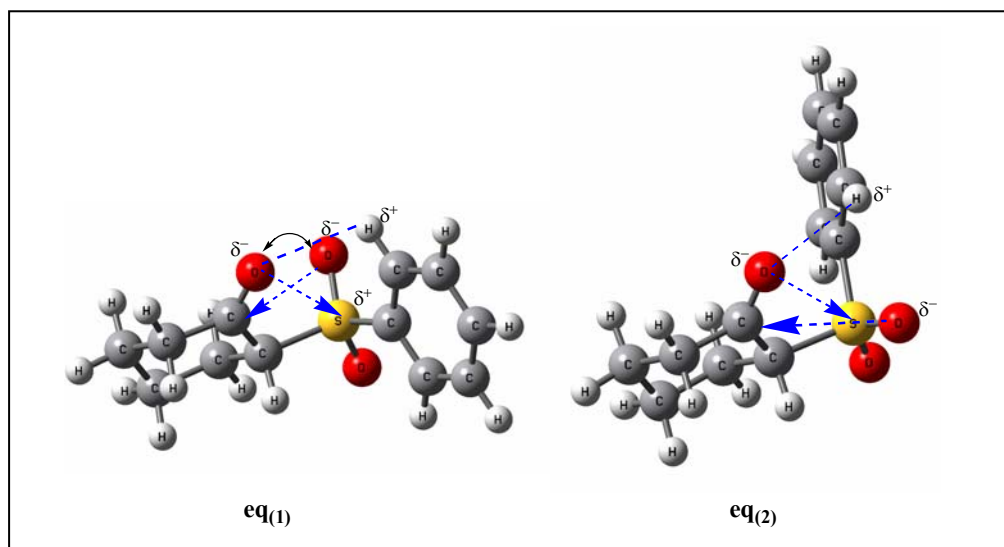
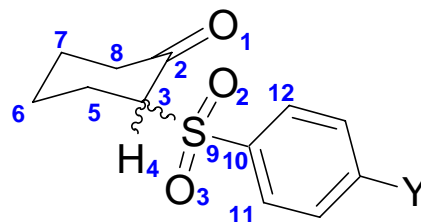


Figura 49 - Representação das conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ de maior estabilidade relativa obtidas por cálculos B3LYP.

Tabela 53 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para as 2-fenilsulfonil-ciclohexanonas 4'-substituídas **29**, **30** e **31**.

Comp.	Y	Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S _[SO₂]	O(2) _[SO₂]	O(3) _[SO₂]	Ho(11,12) ^a	H(8) ^a	H(4)
29	OMe	<i>ax</i> (1)	-0,445	0,439	1,148	-0,564	-0,552	0,130	0,162	0,164
		<i>eq</i> (1)	-0,429	0,451	1,164	-0,570	-0,547	0,147	0,120	0,155
		<i>eq</i> (2)	-0,429	0,449	1,164	-0,543	-0,573	0,149	0,124	0,171
30	H	<i>ax</i> (1)	-0,443	0,439	1,152	-0,562	-0,549	0,131	0,162	0,166
		<i>eq</i> (1)	-0,428	0,451	1,168	-0,543	-0,568	0,147	0,120	0,156
		<i>eq</i> (2)	-0,427	0,450	1,168	-0,539	-0,571	0,149	0,124	0,173
31	NO₂	<i>ax</i> (1)	-0,443	0,440	1,160	-0,556	-0,541	0,146	0,163	0,169
		<i>eq</i> (1)	-0,429	0,453	1,174	-0,536	-0,560	0,161	0,124	0,160
		<i>eq</i> (2)	-0,428	0,451	1,175	-0,539	-0,562	0,164	0,127	0,179



A 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona apresenta, no estado sólido, a conformação cadeira ligeiramente distorcida com o substituinte na conformação *equatorial* muito parecida com a $eq_{(1)}$ resultante dos cálculos. Nesta conformação ocorre a interação intramolecular $O(3)\cdots H-C(6)$ [d $O(3)\cdots C(6) = 3,227(3)$ Å; d $O(3)\cdots H(6) = 2,68$ Å; $\angle C(6)-H(6)\cdots O(3) = 103^\circ$].

As moléculas da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona são estabilizadas na rede cristalina por ligações de hidrogênio intermoleculares entre: $O(2)\cdots H-C(1)$ [d $O(2)\cdots C(1) = 3,185(3)$ Å; d $O(2)\cdots H(1) = 2,21$ Å; $\angle C(1)-H(1)\cdots O(2) = 169^\circ$]; $O(3)\cdots H(9)-C(9)$ [d $O(3)\cdots C(9) = 3,237(5)$; d $O(3)\cdots H(9) = 2,54$; $\angle C(9)-H(9)\cdots O(3) = 131^\circ$]; $O(1)\cdots H(11)-C(11)$ [d $O(1)\cdots C(11) = 3,172(6)$; d $O(1)\cdots H(11) = 2,58$; $\angle C(11)-H(11)\cdots O(1) = 122^\circ$].

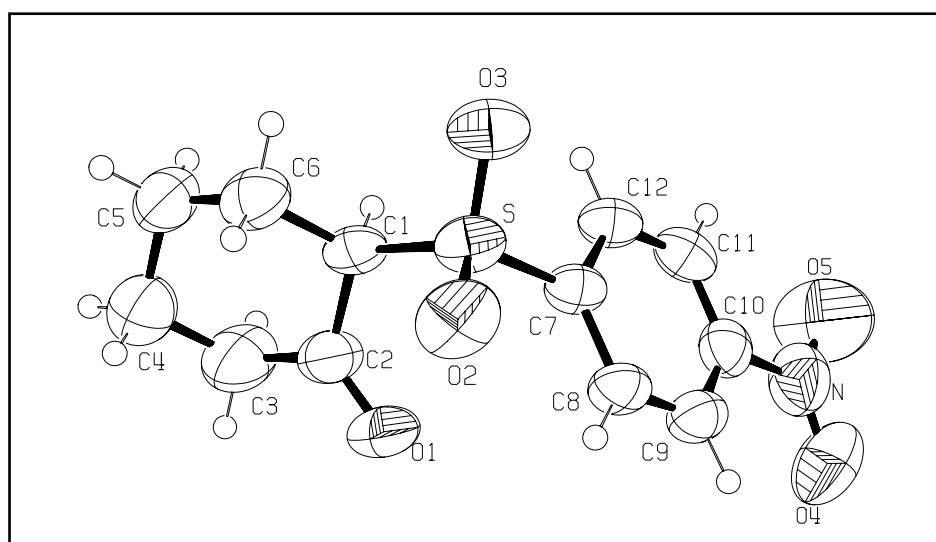


Figura 50 - Estrutura de monocristal obtida por difração de raios-X (Visão ORTEP) da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona (**31**).

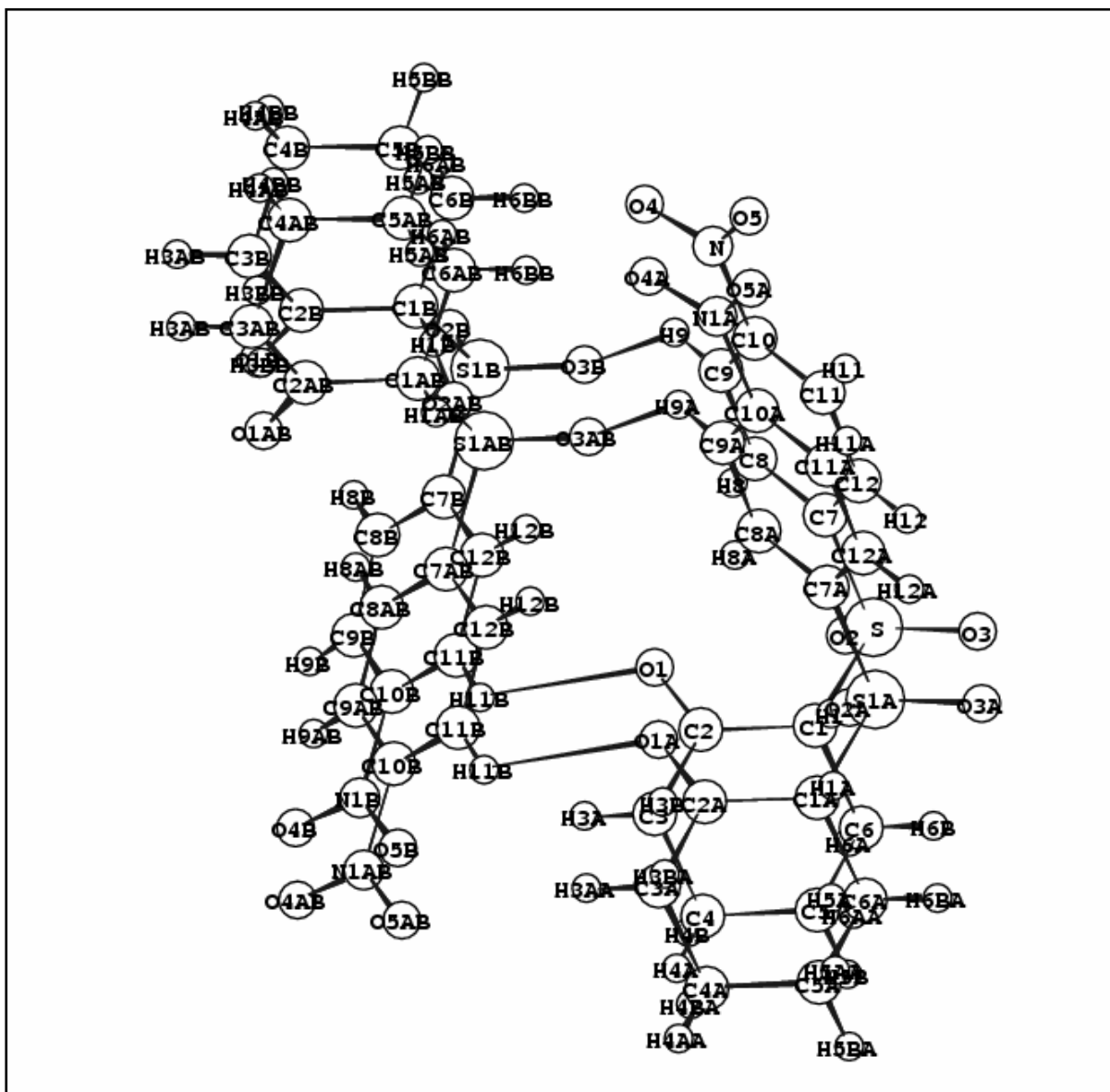


Figura 51– Representação das interações intermoleculares que se repetem conectando as moléculas da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-ciclohexanona (31).

A difração de raios-X da *cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-4-*t*-butilciclohexanona forneceu uma geometria em que o anel da ciclohexanona apresenta-se na conformação cadeira ligeiramente distorcida e o grupo SO₂-fenila na posição *equatorial* permanece numa conformação praticamente igual a da conformação *eq*(₂).

As moléculas da *cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-4-*t*-butilcicloexanona são estabilizadas na rede cristalina por ligações de hidrogênio intermoleculares entre: O(2)⋯H-C(1) [³d O(2)⋯C(1) = 3,442(5) Å; d O(2)⋯H(1) = 2,52 Å; ⁴∠C(1)-H(1)⋯O(2) = 156°]; O(1)⋯H(11)-C(11) [d O(1)⋯C(11) = 3,267(5); d O(1)⋯H(11) = 2,48; ∠C(11)-H(11)⋯O(1) = 177°]; O(1)⋯H(9)-C(9) [d O(1)⋯C(9) = 3,262(6); d O(1)⋯H(9) = 2,62; ∠C(9)-H(9)⋯O(1) = 126°].

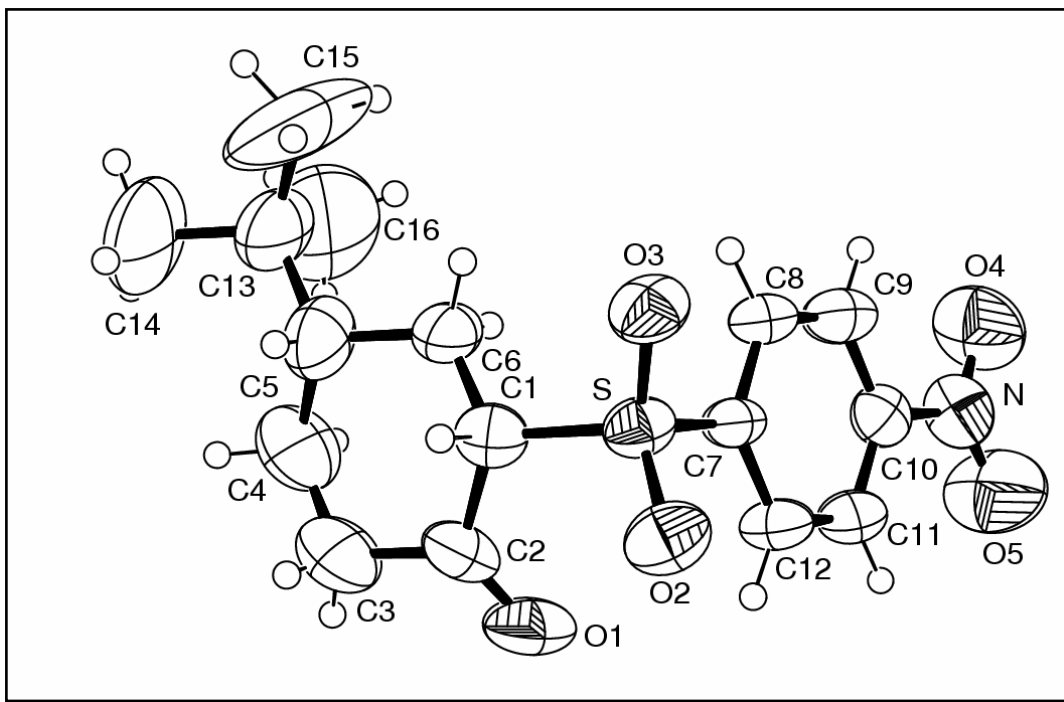


Figura 52 - Estrutura de monocristal obtida por difração de raios-X (Visão ORTEP) da *cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-4-*t*-butilcicloexanona (**36**).

³ Distância entre estes átomos.

⁴ Ângulo entre os átomos C-H⋯O

3.6. Isomeria conformacional das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas

As 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas, devido a quiralidade do átomo de enxofre e do átomo de carbono 2, podem existir como dois pares enantioméricos de diastereoisômeros $C_S S_R / C_R S_S$ e $C_S S_S / C_R S_R$, conforme representação na Figura abaixo.

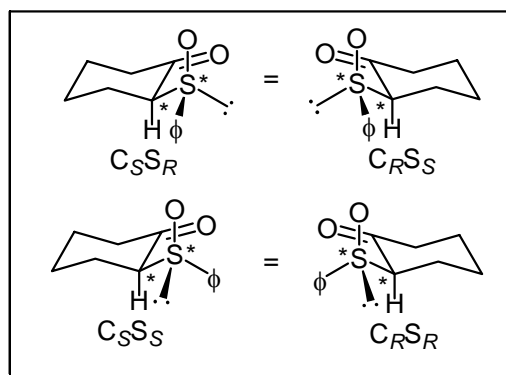


Figura 53 - Representação dos pares enantioméricos de diastereoisômeros da 2-fenilsulfinil-cicloexanona.

Como apenas o diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ foi isolado da mistura dos dois diastereoisômeros, o estudo conformacional por infravermelho foi realizado somente para este composto (Vide Parte Experimental).

Os valores das frequências de estiramento e as porcentagens das intensidades dos componentes das bandas da carbonila (ν_{CO}) analiticamente resolvidas, na transição fundamental, em solventes de polaridade crescente (ϵ = permissividade relativa, constante dielétrica)¹ (n -C₆H₁₄, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃CN) e na região do primeiro harmônico em CCl₄ e CH₂Cl₂, das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas ($C_S S_R / C_R S_S$) encontram-se na Tabela 54.

Todos os compostos da série apresentaram duas bandas em CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN e três bandas em CH₂Cl₂. Na região do primeiro harmônico em tetracloreto de carbono e diclorometano, as bandas possuem intensidades relativas muito parecidas com as bandas da região fundamental.

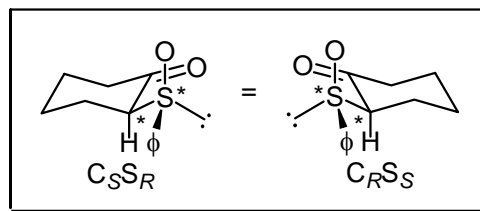
Verifica-se que com o aumento da polaridade do solvente, ocorre um aumento da intensidade do componente do dubleto de alta frequência, e para os derivados **38** e **39** o componente de menor intensidade em CCl₄ passa a ser o componente de maior intensidade em CH₃CN. A **Figura 54** ilustra esta inversão de intensidade das bandas para o composto **39**.

¹ Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd edition; VCH, 1990.

Tabela 54 - Frequências e intensidades no infravermelho das bandas correspondentes ao estiramento da carbonila das (C_SS_R/C_RS_S)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas, em solventes de polaridade crescente, na transição fundamental.

Comp.	Y	CCl ₄				CHCl ₃		CH ₂ Cl ₂				CH ₃ CN	
		v ^a	P ^b	1ºHarmônico	P	v	P	v	P	1ºHarmônico	P	v	P
38	OCH ₃	-	-	-	-	-	-	1723,3	8	3424,9	10	-	-
		1717,8	30	3416,8	26	1713,9	51	1711,4	51	3404,9	48	1712,1	68
		1708,8	70	3401,2	74	1707,5	49	1705,3	41	3395,6	42	1707,1	32
39	H	-	-	-	-	-	-	1721,0	9	3432,2	10	-	-
		1716,8	30	3422,3	27	1711,7	51	1711,7	54	3405,6	55	1713,1	65
		1708,9	70	3404,1	73	1708,2	49	1705,9	37	3396,6	35	1708,0	35
40	NO ₂	-	-	-	-	-	-	1725,7	9	3425,3	9	-	-
		1716,8	30	3412,2	33	1714,6	51	1713,3	53	3408,6	58	1711,9	
		1709,3	70	3398,9	67	1707,9	49	1707,4	38	3395,4	33	-	-
Cicloexanona ^c		1717,2		-		1704,4		1705,2		-		1708,1	

^aEm cm⁻¹; ^b Intensidade de cada componente do dubleto analiticamente resolvido, expresso em porcentagem de absorbância; ^c Composto de referência, não substituído na posição 2.



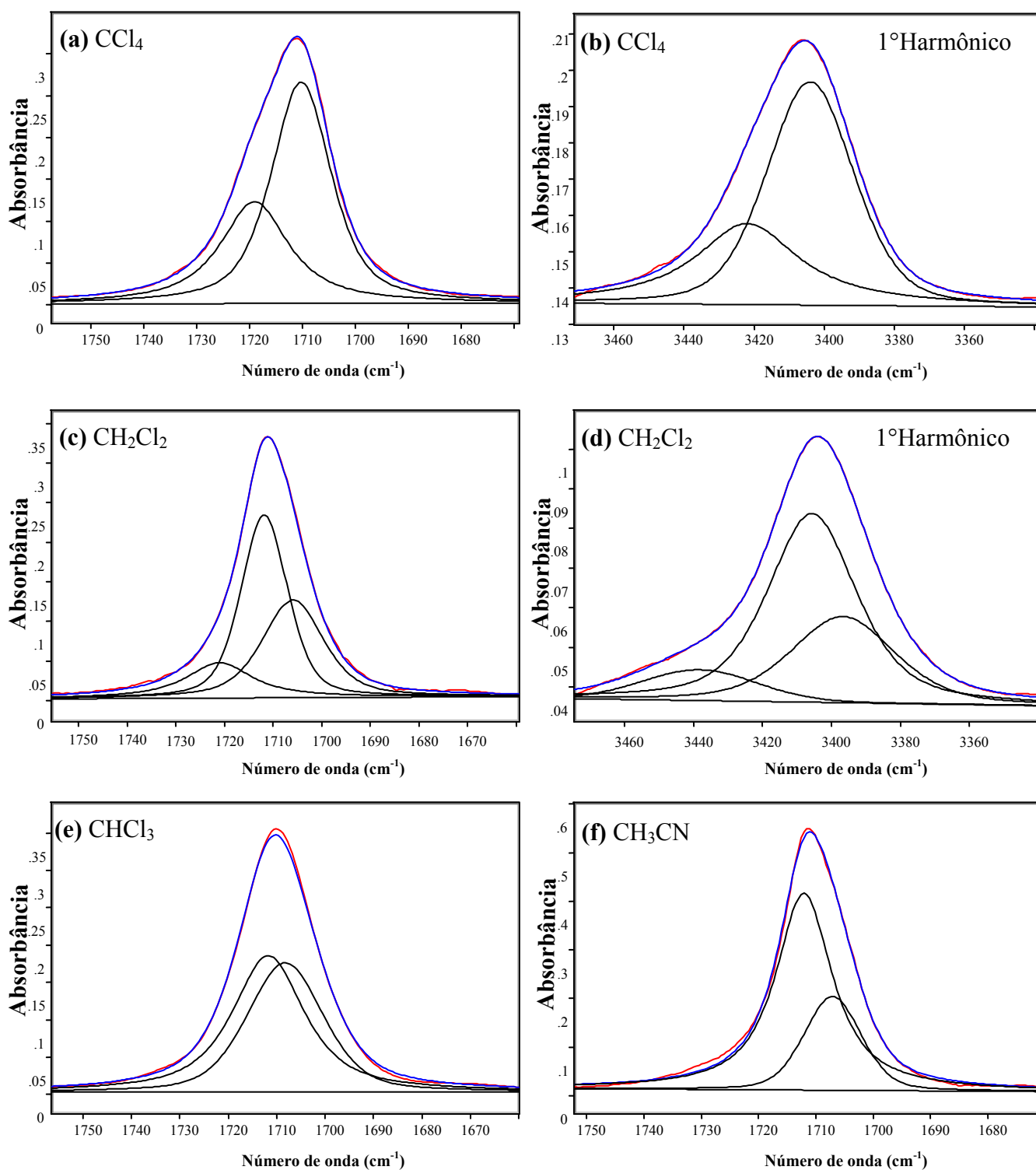


Figura 54 - Bandas de estiramento da carbonila, analiticamente resolvidas, no infravermelho, da ($C_S S_R/C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanona (**39**) em: tetracloreto de carbono [fundamental (a) e primeiro harmônico (b)], diclorometano [fundamental (c) e primeiro harmônico (d)], clorofórmio (e) e acetonitrila (f).

Deve-se observar na Tabela 54 que em diclorometano aparece uma pequena banda de frequência maior que as outras duas bandas e de menor intensidade relativa que as demais

bandas.

O efeito do solvente nas intensidades relativas das bandas de estiramento da carbonila no infravermelho das ($C_S S_R / C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas na região fundamental e conjuntamente com a análise na região do primeiro harmônico, em CCl_4 e CH_2Cl_2 , é indicativo de existência de isomeria conformacional em solução.

Em CCl_4 os três compostos da série não apresentaram diferenças entre si, em relação às frequências e populações relativas, entretanto, em CH_3CN o derivado **40** passa a ter uma única banda enquanto os compostos **38** e **39** ainda apresentam duas bandas. Por analogia as séries das 2-feniltio-cicloexanonas e 2-fenilsulfonyl-cicloexanonas 4'-substituídas pode-se em princípio atribuir a banda de maior frequência em CCl_4 a conformação *equatorial* e a banda de menor frequência a conformação *axial*.

Para realizar o estudo conformacional destas 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas por RMN de 1H , foram preparados os derivados 4-*t*-butílicos. Estes derivados foram preparados a partir da mistura das respectivas *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas, resultando portanto numa mistura de 4 pares enantioméricos de diastereoisômeros.

Para nenhum dos derivados da série foi possível separar estes 4 diastereoisômeros e procedeu-se às análises por RMN de 1H das misturas na tentativa de obter o estudo conformacional.

Na Figura 55 os sinais em $\sim 3,70$ ppm e $\sim 3,22$ ppm (CCl_4) são correspondentes aos estereoisômeros ($C_S S_S / C_R S_R$)-*cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona e ($C_S S_R / C_R S_S$)-*cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona. Esta atribuição de configuração relativa foi feita a partir da comparação dos resultados de RMN de 1H da mistura das ($C_S S_S / C_R S_R$)-*cis*-2-(4'-metil-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona e ($C_S S_R / C_R S_S$)-*cis*-2-(4'-metil-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona² juntamente com os dados de raios-X da ($C_S S_R / C_R S_S$)-*cis*-2-(4'-metil-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona.

Outra informação que confirma esta atribuição é a simples comparação com o espectro de RMN de 1H da mistura das ($C_S S_R / C_R S_S$) e ($C_S S_S / C_R S_R$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas, pois como o diastereoisômero ($C_S S_R / C_R S_S$) foi isolado e a estrutura de raios-X confirmou a configuração relativa, já se sabe que o sinal em campo mais alto em RMN de 1H se refere ao diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$, conseqüentemente o outro sinal se refere ao diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$.

² Wills, M.; Linney, I. D.; Lacy, C.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *Synlett*, **1991**, 11, 836.

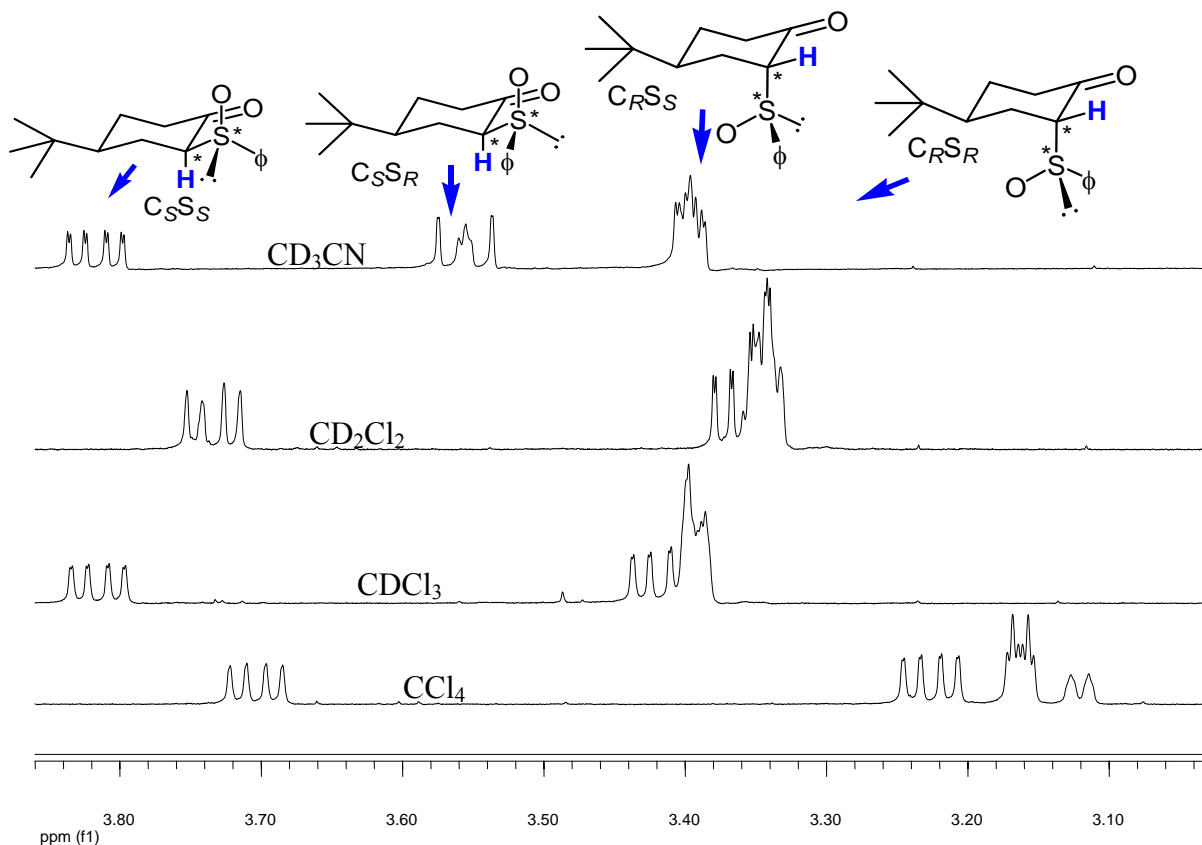


Figura 55 - Espectro de RMN de ^1H da mistura dos diastereoisômeros das *cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas em solventes de constante dielétrica crescente, na região $\sim 3,85$ - $3,00$ ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2.

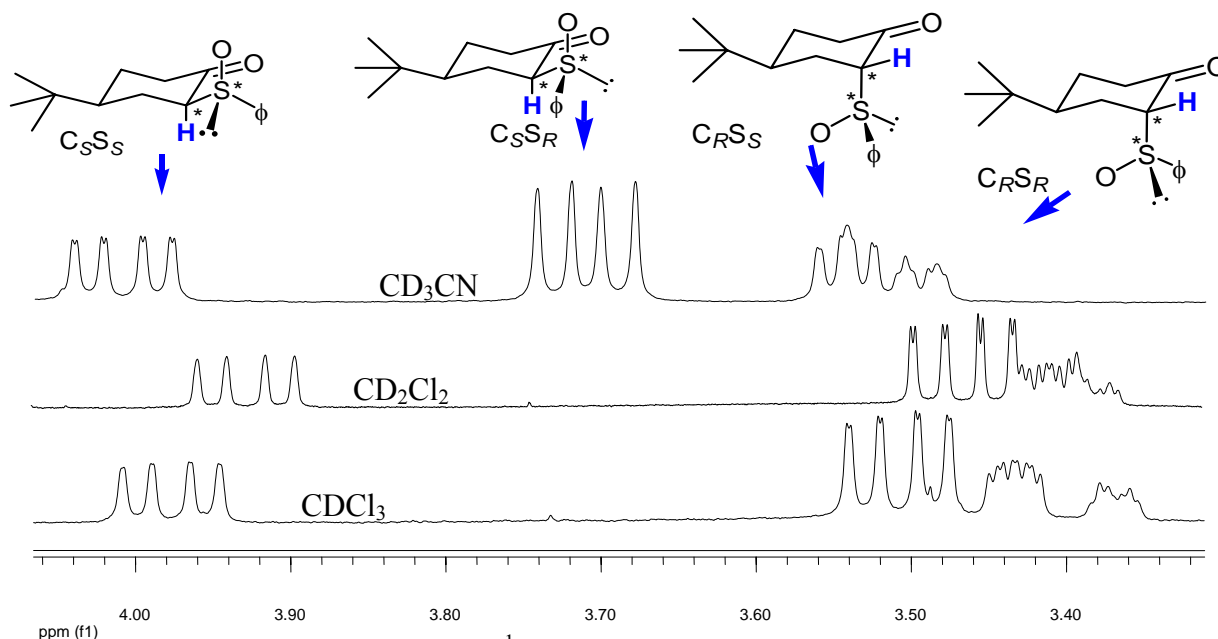


Figura 56 - Espectro de RMN de ^1H da mistura das *cis* e *trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região $\sim 4,30$ - $3,58$ ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2.

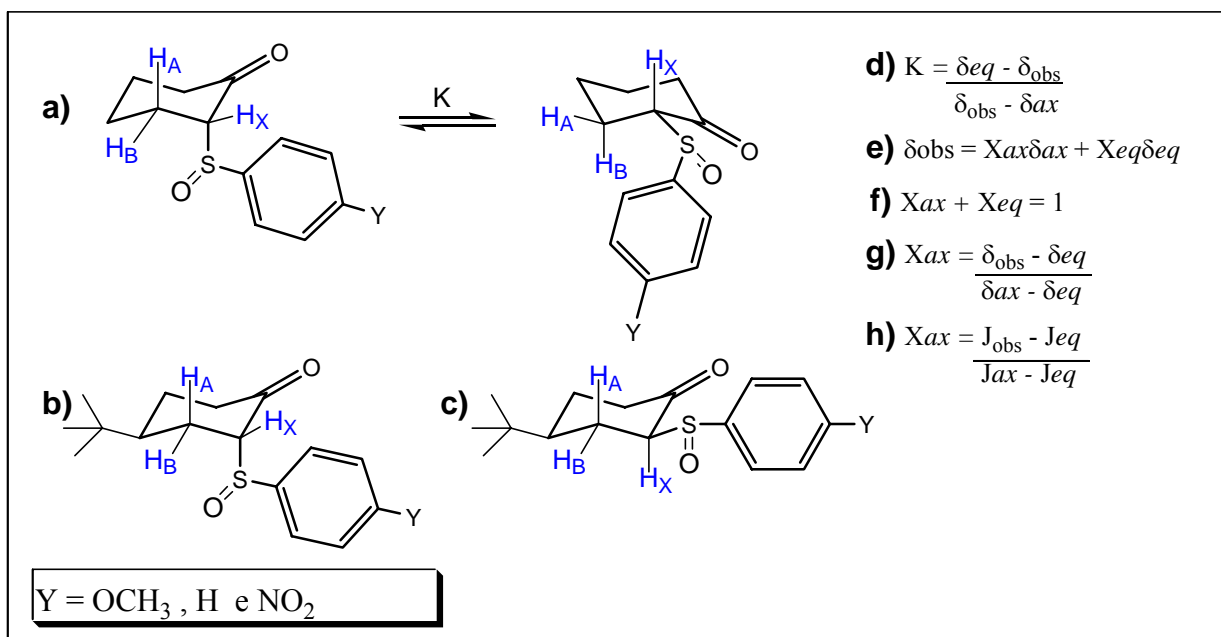
Deve-se observar na Figura 55 que o hidrogênio 2 da *cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butil cicloexanona do diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$ é fortemente desblindado em relação ao mesmo hidrogênio da *cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butil cicloexanona do diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$.

A atribuição dos deslocamentos químicos das *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas foi mais complicada. Inicialmente, devido à proximidade dos dois sinais já em CCl_4 e nos demais solventes há sobreposição dos sinais de ambos os diastereoisômeros *trans*, inclusive em $CDCl_3$ e CD_2Cl_2 ocorre sobreposição parcial com o sinal do H-2 da *cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona $C_S S_R / C_R S_S$.

Deve-se observar que a mistura das $(C_S S_S / C_R S_R)$ -*cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona, $(C_S S_R / C_R S_S)$ -*cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona, $(C_S S_S / C_R S_R)$ -*trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona e $(C_S S_R / C_R S_S)$ -*trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona apresentam sobreposição parcial dos sinais de H-2 apenas em CD_2Cl_2 (Figura 56).

A atribuição do sinal de H-2 das $(C_S S_S / C_R S_R)$ -*trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas e das $(C_S S_R / C_R S_S)$ -*trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona 4'-substituídas foi feita com base na comparação dos valores das constantes de acoplamento, pois o que se observa é que a constante de acoplamento do diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ é maior que a do diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$. Dessa forma, por exemplo, em CCl_4 , o sinal da $(C_S S_R / C_R S_S)$ -*trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona é aquele em 3,16 ppm, pois possui maior constante de acoplamento, e o sinal em 3,12 ppm corresponde a $(C_S S_S / C_R S_R)$ -*trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona.

Tendo sido feitas as atribuições foi possível realizar os cálculos das populações relativas utilizando o método de Eliel (Esquema 3). Primeiramente foram feitos os cálculos em CCl_4 para os compostos **38** e **39**, utilizando os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento. Os resultados dos cálculos de população relativa indicam certa concordância com os dados de infravermelho.



Esquema 3 - a) Interconversão rápida que fornece o δ_{obs} (H_X) e $J_{2,3}$, b) Composto modelo da conformação *axial*, c) Composto modelo da conformação *equatorial*, d) Equação de Eliel em termos de deslocamento químico, e, g) Equação de Eliel rearranjada para o cálculo da população *axial* utilizando deslocamento químico.

Na Figura 55 pode se observar que a utilização do deslocamento químico nos cálculos das populações relativas, pelo método de Eliel, não é possível em CDCl_3 e CD_2Cl_2 devido à coincidência dos sinais de H-2 da *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona e *cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butil cicloexanona para o diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$. Esta sobreposição deve estar relacionada à ocorrência de interação específica (ligações de hidrogênio) entre o H-2 e os solventes CDCl_3 e CD_2Cl_2 .

Os valores dos deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento para o hidrogênio H-2 das ($C_S S_S / C_R S_R$) e ($C_S S_R / C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (**38**, **39** e **40**) e das ($C_S S_S / C_R S_R$) e ($C_S S_R / C_R S_S$) *cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**41-46**) encontram-se na Tabela 55, para soluções a 0,04 M em: CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 e CD_3CN .

Na Tabela 55 foram incluídos os valores dos cálculos de populações utilizando deslocamentos químicos, as constantes de acoplamento [J e ($J_{AX} + J_{BX}$)]. Pode se observar que para o derivado **38** foi possível calcular a população relativa apenas em CCl_4 , CDCl_3 (apenas para o diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$) e em CD_3CN . Para o derivado **39** as populações relativas foram calculadas em CCl_4 e CD_3CN e para o derivado **40** em CDCl_3 , CD_2Cl_2 e CD_3CN .

Genericamente, constata-se na Tabela 55 que no caso do diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$

a diferença entre o deslocamento químico de H-2 dos compostos modelo 4-*t*-butílicos é em média para todos os solventes maior que 0,40 ppm. Esta diferença faz com que o erro no cálculo das populações relativas seja menor quando da utilização dos deslocamentos químicos.

No caso do diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ as diferenças entre os deslocamentos químicos das *cis* e *trans*-2-(fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas são bem menores, chegando a serem quase coincidentes em $CDCl_3$ e CD_2Cl_2 para o derivado **38**. Dessa forma o cálculo das populações relativas utilizando deslocamentos químicos, para este diastereoisômero, fica muito comprometida, restando apenas as constantes de acoplamento para verificar o equilíbrio conformacional.

O fato de a coincidência destes sinais de H-2 ocorrer nos solventes $CDCl_3$ e CD_2Cl_2 sugere a ocorrência de interações específicas (ligação de hidrogênio) deste H-2 com o solvente. Estas interações específicas, aparentemente ocorrem mais fortemente com o H-2 quando na posição *equatorial*, desblindando mais fortemente este hidrogênio e fazendo com que ocorra sobreposição.

Embora os cálculos das populações relativas dos dois diastereoisômeros envolvam um erro maior se compararmos com os mesmos cálculos para os sulfetos, é possível constatar na Tabela 55 que o diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$ apresenta cerca de 64% de preferência pela conformação *axial* em CCl_4 para os compostos **38** e **39**. Observa-se ainda que este diastereoisômero sofre um efeito do solvente muito pequeno para os derivados **38** e **39**, e uma pequena diminuição da população *axial* para o derivado **40** passando de $CDCl_3$ para CD_3CN .

Os cálculos de população relativa para o diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$ apresentaram uma concordância razoável entre si, ou seja, comparando os resultados obtidos utilizando os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento calculadas a partir das linhas terminais. O uso dos deslocamentos químicos em CCl_4 e CD_3CN , neste caso fornece resultados concordantes devido à adequada separação entre os deslocamentos químicos dos compostos modelo (*cis* e *trans*), que não é menor que 0,35 ppm.

Tabela 55 - Deslocamentos químicos (δ) dos hidrogênios H-C(2) e constantes de acoplamento [J e ($J_{AX} + J_{BX}$)] das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (**obs**) e das *cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (**eq-t** e **ax-t**, respectivamente).

Y	Conf.		δ				$(J_{AX} + J_{BX})$				J^a			
			δ_{eq-t}	δ_{ax-t}	δ_{obs}	%ax	Jeq-t	Jax-t	Jobs	%ax	Jeq-t	Jax-t	Jobs	%ax
OCH ₃	C _S S _S	CCl ₄	3,64	3,07	3,26	66	18,51	- ^b	12,52	-	18,51	8,83	12,52	62
		CDCl ₃	3,79	3,37	3,52	64	18,80	7,52	13,17	50	19,55	9,36	14,47	50
		CD ₂ Cl ₂	3,63	3,25	3,46	45	18,72	- ^b	12,91	-	18,72	- ^b	14,45	-
		CD ₃ CN	3,78	3,36	3,53	59	18,91	9,11	13,02	60	19,88	9,34	13,02	65
	C _R S _S	CCl ₄	3,19	3,12	3,15	57	19,26	7,2	13,27	49	19,97	9,04	14,64	49
		CDCl ₃	3,42	3,40	3,38	-	18,93	-	14,98	-	19,70	-	16,10	-
		CD ₂ Cl ₂	3,25	3,25	3,31	-	18,83	-	15,66	-	18,83	-	16,83	-
		CD ₃ CN	3,51	3,37	3,47	28	19,03	10,01	16,84	24	19,03	10,15	17,56	17
H	C _S S _S	CCl ₄	3,70	3,12	3,30	68	18,55	8,08	11,82	64	18,58	9,30	12,5	65
		CDCl ₃	3,81	3,40	3,55	61	18,73	-	13,29	-	19,59	-	14,64	-
		CD ₂ Cl ₂	3,73	-	3,49	-	18,88	-	14,21	-	18,88	-	-	-
		CD ₃ CN	3,81	3,39	3,57	57	18,81	-	13,20	-	19,92	10,42	13,20	70
	C _R S _S	CCl ₄	3,22	3,16	3,18	66	19,28	-	14,29	-	20,05	9,47	15,51	43
		CDCl ₃	3,42	3,40	3,38	-	19,47	-	15,55	-	20,18	-	16,77	-
		CD ₂ Cl ₂	3,36	-	3,33	-	19,14	-	16,69	-	-	-	-	-
		CD ₃ CN	3,55	3,39	3,53	13	18,91	-	17,55	-	19,51	10,42	18,30	13
NO ₂	C _S S _S	CCl ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CDCl ₃	3,97	3,36	3,68	47	17,94	7,77	13,97	39	19,17	8,92	13,97	50
		CD ₂ Cl ₂	3,92	3,38	3,66	48	18,81	8,05	14,39	41	18,81	9,55	14,40	47
		CD ₃ CN	4,00	3,49	3,75	49	18,84	7,68	14,23	41	19,68	9,21	15,43	41
	C _R S _S	CCl ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CDCl ₃	3,50	3,43	3,45	71	19,34	8,05	17,01	21	20,09	9,89	17,87	22
		CD ₂ Cl ₂	3,46	3,41	3,42	80	19,22	9,12	17,72	15	20,10	10,62	18,66	15
		CD ₃ CN	3,71	3,54	3,68	18	18,94	10,59	18,16	0,1	18,94	11,35	18,16	0,1

^a Calculado a partir das linhas terminais; ^b Dificuldade para calcular o ($J_{AX} + J_{BX}$)

O diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ apresenta forte efeito do solvente passando de 50% *axial* em CCl_4 para cerca de 15% em CD_3CN para os derivados **38** e **39**, e para o derivado **40** passa para 100% *equatorial* em CD_3CN . Estes resultados são concordantes com o efeito do solvente observado por infravermelho para este diastereoisômero.

Deve-se observar na Tabela 55, que os cálculos de população relativa utilizando os deslocamentos químicos para o diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ forneceram resultados discordantes em CCl_4 , provavelmente devido a pequena diferença entre os deslocamentos químicos das *cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas. Já em CD_3CN a concordância é melhor.

As Figuras 57 e 58 ilustram o efeito do solvente para os derivados **38** e **40**, respectivamente.

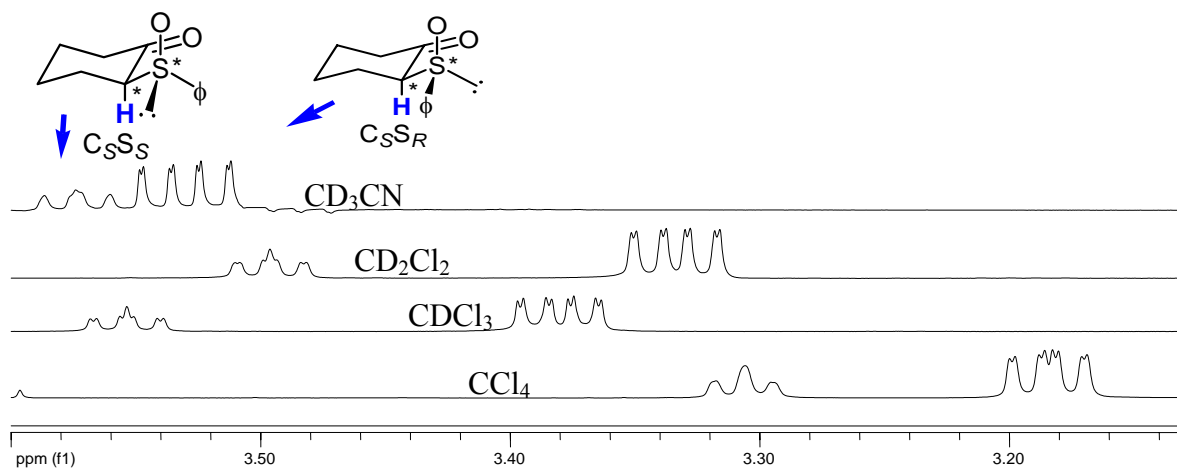


Figura 57 - Espectro de RMN de 1H da mistura de diastereoisômeros da 2-fenilsulfinil-cicloexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região ~3,80-3,30 ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2 e o deslocamento do equilíbrio para a conformação *equatorial*.

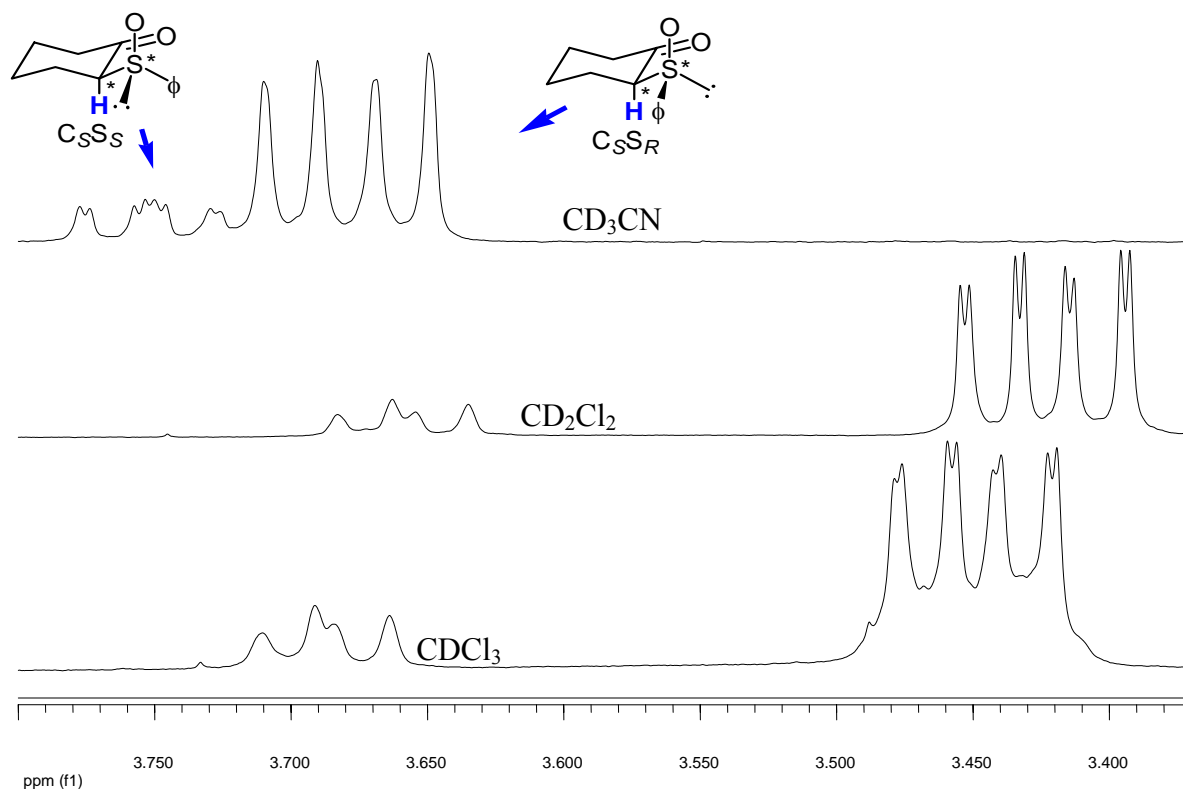


Figura 58 - Espectro de RMN de ^1H da mistura de diastereoisômeros da 2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-cicloexanona em solventes de constante dielétrica crescente, na região $\sim 3,80\text{-}3,30$ ppm, ilustrando o efeito do solvente no deslocamento químico do hidrogênio do C-2 e o deslocamento do equilíbrio para a conformação *equatorial*.

Cálculos

Os cálculos teóricos para os dois diastereoisômeros $C_S S_R/C_R S_S$ e $C_S S_S/C_R S_R$ das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas foram realizados para a conformação cadeira do anel da cicloexanona. Primeiramente foram feitos cálculos HF/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfinil-cicloexanona variando diversas possibilidades conformacionais e para cada conformação *axial* e *equatorial* serão indicadas as 3 principais de cada.

O esquema de numeração e definição dos principais ângulos diedros das diferentes conformações das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas, são apresentados na Figura 59.

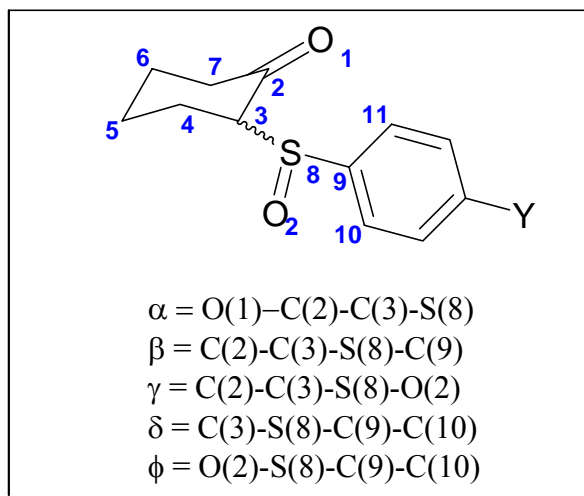


Figura 59 - Definição dos principais ângulos diedros para as conformações das 2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas.

Na Figura 60, verificam-se as três principais possibilidades conformacionais quando o substituinte encontra-se na posição *axial* para o diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$. Pode-se observar nesta Figura que a conformação *axial* de maior estabilidade relativa apresenta o oxigênio sulfinílico voltado para o interior do anel da cicloexanona.

Na Figura 61 constata-se que dentre as três possibilidades conformacionais para a posição *equatorial* do diastereoisômero ($C_S S_S / C_R S_R$), a conformação *equatorial*₁ é a de maior estabilidade relativa em HF, seguida pela *equatorial*₄.

Para o diastereoisômero ($C_S S_S / C_R S_R$), apenas as conformações *ax*₍₁₎ e *eq*₍₁₎ possuem energia relativa bem menor em relação as demais conformações, sendo a *eq*₍₁₎ a de maior estabilidade relativa em HF e portanto foram as únicas consideradas no cálculo da distribuição de Boltzmann.

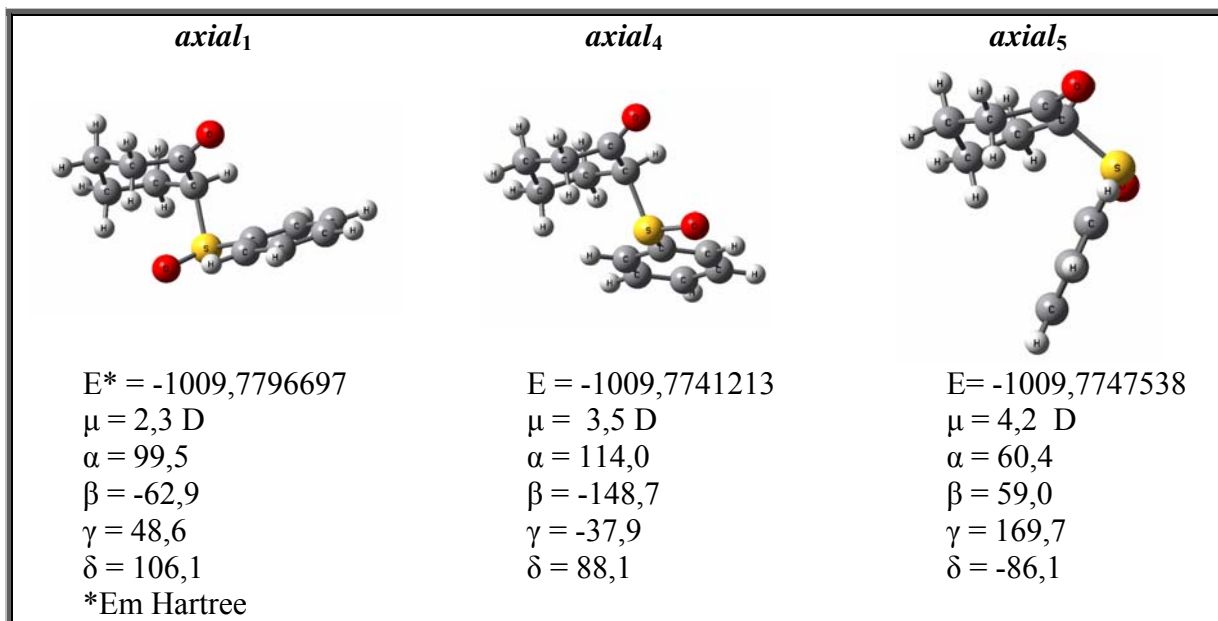


Figura 60 – Possibilidades conformacionais do diastereoisômero $C_5S_5/C_R S_R$ na conformação *axial*.

Para o outro diastereoisômero ($C_5S_R/C_R S_S$), também foram feitas otimizações considerando-se variações do ângulo β . Neste caso são duas conformações *axiais* e duas *equatoriais* as de maior estabilidade relativa e a *eq*(2) apresentou maior estabilidade relativa dentre estas.

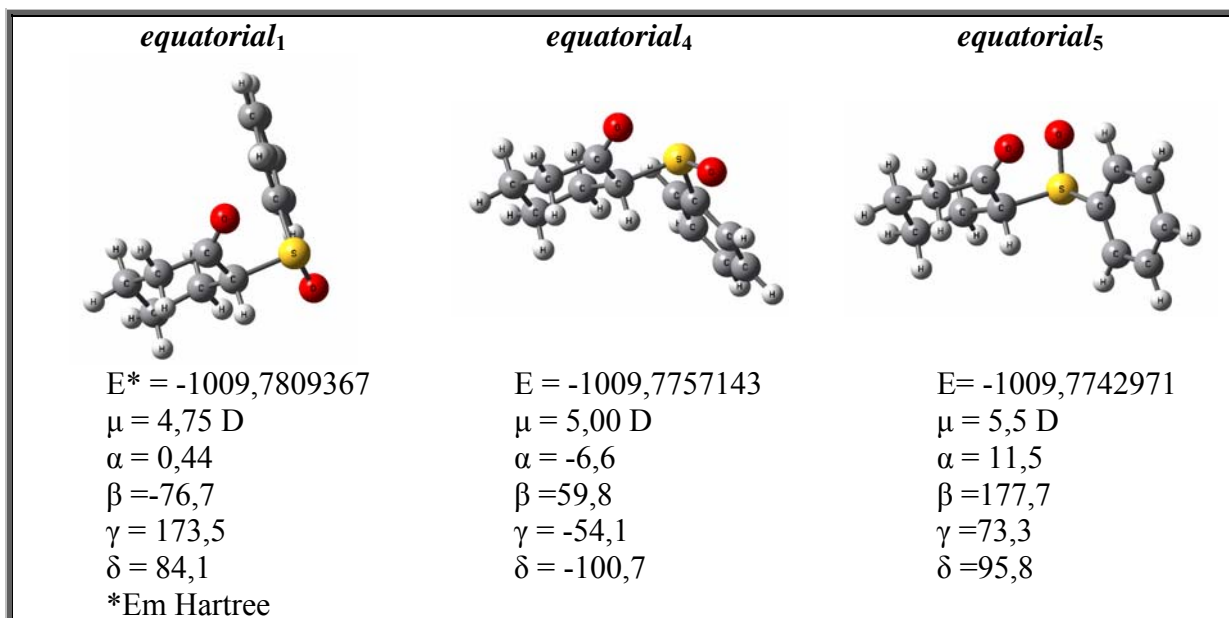


Figura 61 - Possibilidades conformacionais do diastereoisômero $C_5S_5/C_R S_R$ na conformação *equatorial*.

Na seqüência foram realizados cálculos HF/6-31G(d,p) nas mesmas conformações para as 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe e NO₂). A Tabela 56 apresenta os

valores dos principais ângulos diedros, energias relativas, momento dipolar e frequências de estiramento da carbonila para as conformações de maior estabilidade resultantes dos cálculos HF/6-31G(d,p).

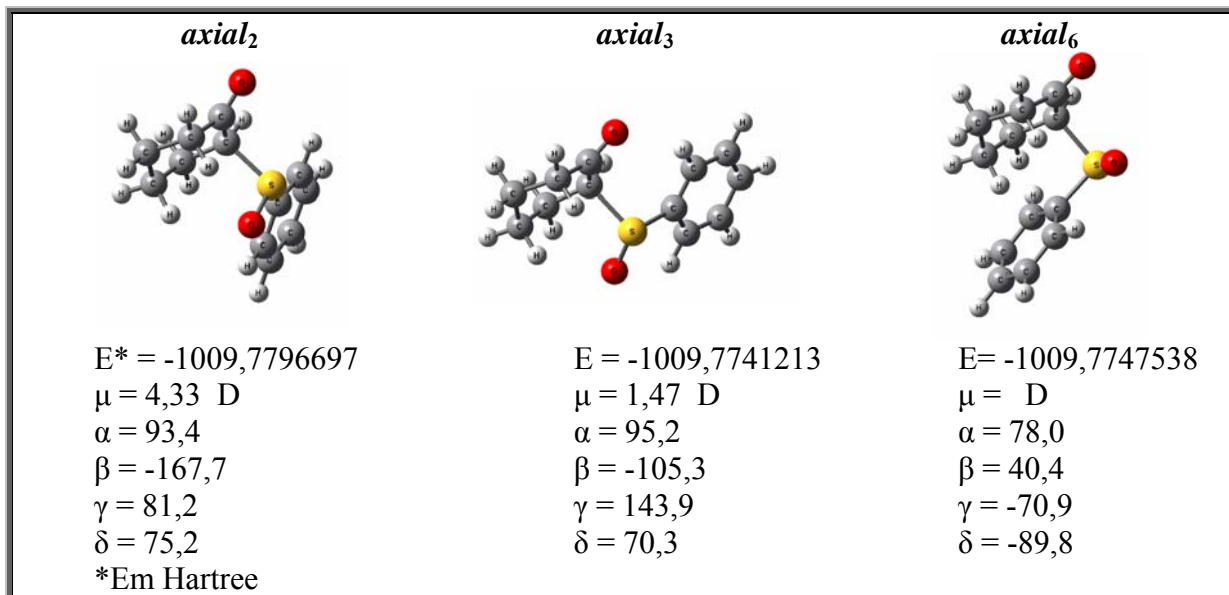


Figura 62 - Possibilidades conformacionais do diastereoisômero $C_5S_R/C_R S_S$ na conformação *axial*.

Na Tabela 56 constata-se em HF que o grupo composto **40** (*p*-NO₂) apresenta uma população *equatorial* cerca de 10% maior que no caso dos derivados **38** e **39**. Este aumento da população *equatorial* foi observado para ambos os diastereoisômeros.

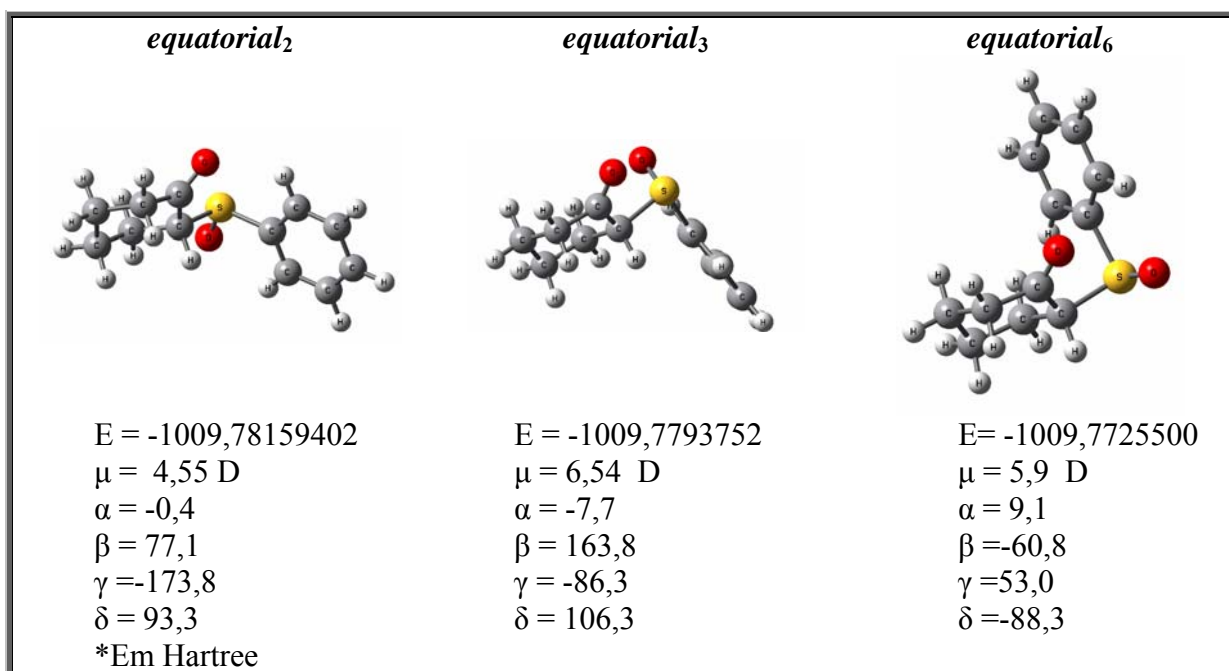
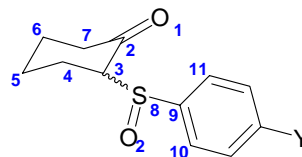


Figura 63 - Possibilidades conformacionais do diastereoisômero $C_5S_R/C_R S_S$ na conformação *equatorial*.

Tabela 56 – Energia relativa (kcal/mol), momento dipolar (μ /D), população relativa (%), frequências ν_{CO} (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os confôrmeros das 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos HF/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Config.	Conf.	E	μ	P ^b	ν	Ângulos diedros ^{c,d}					
								α	β	γ	δ	ϵ	
38	OMe	$C_R S_R$	$eq(1)$	0	4,77	78,4	2006,1	0,3	-75,7	174,4	84,8	-167,9	
			$C_S S_S$	$ax(1)$	0,76	1,24	21,6	2008,6	98,5	-64,1	47,4	104,0	-8,0
		$C_S S_R$	$eq(2)$	0	4,91	88,4	2006,0	-0,5	75,7	-175,1	91,3	-15,8	
			$C_R S_S$	$eq(3)$	1,56	6,55	6,3	2017,9	-7,5	164,0	-86,2	105,9	-3,4
			$C_S S_R$	$ax(2)$	1,75	5,17	4,6	2012,4	93,3	-167,9	81,1	75,9	-172,5
			$C_S S_R$	$ax(3)$	2,91	1,44	0,6	2012,0	95,2	-105,3	143,9	70,3	-178,5
39	H	$C_R S_R$	$eq(1)$	0	4,75	79,2	2006,5	0,4	-76,7	173,4	84,1	-168,5	
			$C_S S_S$	$ax(1)$	0,79	2,30	20,8	2010,0	99,5	-62,9	48,6	106,1	-6,1
		$C_S S_R$	$eq(2)$	0	4,55	86,3	2007,0	-0,4	77,1	-173,8	93,3	-13,7	
			$C_R S_S$	$eq(3)$	1,39	6,54	8,2	2018,0	-7,7	163,8	-86,3	106,3	-3,1
			$C_S S_R$	$ax(2)$	1,72	4,33	4,7	2013,0	93,4	-167,7	81,2	75,2	-173,1
			$C_S S_R$	$ax(3)$	2,82	1,47	0,7	2003,7	95,2	-105,3	143,9	70,3	-178,5
40	NO ₂	$C_R S_R$	$eq(1)$	0	6,40	89,2	2006,1	1,6	-76,8	173,77	82,5	-169,99	
			$C_S S_S$	$ax(1)$	1,25	6,15	10,8	2010,4	96,2	-63,5	47,4	108,1	-3,9
		$C_S S_R$	$eq(2)$	0	6,63	93,7	2005,8	-2,0	77,6	-173,7	95,7	-11,5	
			$C_R S_S$	$eq(3)$	1,74	5,61	4,9	2019,3	-7,7	164,1	-86,5	108,1	-1,4
			$C_S S_R$	$ax(2)$	2,74	4,70	0,9	2015,8	92,5	-168,2	80,75	76,2	-173,3
38	OMe	$C_S S_R$	$eq(3)$	raios-X	-	-	17,7(2)	-172,1(10)	77,4(11)	-86,5(13)	23,0(14)		
39	H	$C_R S_S$	$eq(3)$	raios-X	-	-	-5,4	170,9	-80	115,0	5,5		
40	NO ₂	$C_R S_S$	$eq(3)$	raios-X	-	-	2,3(3)	159,6(17)	-90,8(19)	112,5(12)	2,4(3)		

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^c α = O(1)-C(2)-C(3)-S, β = C(2)-C(3)-S-C(10), γ = C(2)-C(3)-S-O(2); δ = C(3)-S-C(9)-C(10); ϵ = O(2)-S-C(9)-C(10); ^d O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



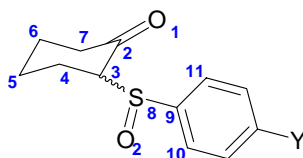
Os resultados dos cálculos HF indicaram a preferência pela conformação *equatorial* para ambos os diastereoisômeros e para todos os derivados da série, dados estes discordantes com os resultados experimentais que indicam preferência pela conformação *axial* em solvente apolar. Assim sendo, as geometrias de maior estabilidade, resultantes dos cálculos HF, foram utilizadas como entrada para otimização em B3LYP/6-31G(d,p) para todos os derivados da série (ambos os diastereoisômeros) e em MP2/6-31G(d,p) para a 2-fenilsulfinil-cicloexanona (ambos os diastereoisômeros).

As Tabelas 58 e 57 apresentam os valores dos principais ângulos diedros, energias relativas, momento dipolar e frequências de estiramento da carbonila para as conformações de maior estabilidade obtidas por B3LYP para os derivados **38**, **39** e **40**; e MP2 para o derivado **39**, respectivamente. As frequências não foram calculadas em MP2 devido elevado tempo computacional.

Tabela 57 - Energia (kcal/mol), momento dipolar (μ /D), população relativa (%) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os confôrmeros das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas-4'-substituídas obtidos por cálculos MP2/6-31G(d,p).

Y	Config.	Conf. ^c	E	μ	P ^d	Ângulos diedros ^{e,f}				
						α	β	γ	δ	ϵ
H	$C_S S_S^a$	<i>ax</i> (1)	0	1,70	91,2	105,3	-49,1	60,8	111,5	-0,77
	$C_R S_R$	<i>eq</i> (1)	1,38	4,99	8,8	-0,54	-76,5	174,7	83,4	4,99
	$C_R S_S^b$	<i>ax</i> (2)	0	4,88	41,5	97,4	-176,1	74,1	72,1	0,97
	$C_S S_R$	<i>eq</i> (2)	0,10	4,83	34,9	1,08	78,3	-173,1	94,4	-12,0
	$C_S S_R$	<i>eq</i> (3)	0,51	6,81	17,5	-6,20	166,9	-84,5	108,2	-0,19
	$C_R S_S$	<i>ax</i> (3)	1,13	1,48	6,1	95,5	-108,9	141,2	61,2	-11,9

^a Conformação representada para o enantiômero $C_S S_S$; ^b Conformação representada para o enantiômero $C_S S_R$; ^c Atribuição conforme Figura abaixo; ^d Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^e $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(10)$, $\gamma = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(2)$; $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; $\epsilon = \text{O}(2)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; ^f O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



Os resultados dos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) resultaram numa maior população relativa da conformação *axial* para o diastereoisômero $C_S S_S/C_R S_R$ e no caso do

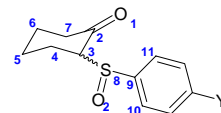
diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ a diferença de energia entre as conformações *axial* e *equatorial* diminui, contudo, a conformação *equatorial* continua sendo a de maior estabilidade relativa.

Em MP2 ambos os diastereoisômeros da 2-fenilsulfinil-ciclohexanona apresentaram preferência pela conformação *axial*, indicando a importância da correlação eletrônica nos cálculos das conformações destes sulfóxidos.

Tabela 58 - Energia (kcal/mol), momento dipolar (μ/D), população relativa (%), frequências ν_{CO} (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os conformeros das 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas 4'-substituídas obtidos por cálculos B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Config.	Conf.	E	μ	P	ν	Ângulos diedros					
								α	β	γ	δ	ϵ	
38	OMe	$C_S S_S$	<i>ax</i> (1)	0,00	1,05	73,9	1797,33	100,1	-59,4	51,8	109,7	-3,3	
		$C_R S_R$	<i>eq</i> (1)	0,62	4,35	26,1	1798,02	-1,5	-74,5	176,0	82,4	-170,5	
		$C_R S_S$	<i>eq</i> (2)	0	4,17	45,9	1796,17	-5,9	82,2	-168,8	101,5	-5,8	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (3)	0,33	1,84	26,2	1780,34	86,1	-108,6	141,2	63,6	173,9	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	0,49	5,12	19,8	1800,95	93,0	-170,9	78,7	75,0	-173,2	
		$C_S S_R$	<i>eq</i> (3)	1,03	5,83	8	1809,66	-10,2	161,2	-89,6	108,2	-0,8	
39	H	$C_S S_S$	<i>ax</i> (1)	0,00	1,76	69,6	1799,37	101,1	-57,93	53,2	111,8	-1,3	
		$C_R S_R$	<i>eq</i> (1)	0,49	4,26	30,4	1798,99	-1,21	-75,50	175,1	81,7	-171,2	
		$C_R S_S$	<i>eq</i> (2)	0,00	4,16	48,6	1797,16	-5,7	82,6	-168,5	100,9	-6,4	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (3)	0,36	1,47	26,2	1782,03	86,5	-109,4	140,4	63,3	173,7	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	0,66	3,97	15,8	1802,28	93,4	-169,8	79,8	74,1	-174,1	
		$C_R S_S$	<i>eq</i> (3)	0,97	5,66	9,3	1810,4	-9,2	161,9	-89,0	108,2	-0,76	
40	NO ₂	$C_R S_R$	<i>eq</i> (1)	0,00	6,02	53,8	1798,37	0,1	-75,7	175,24	81,13	-171,6	
		$C_S S_S$	<i>ax</i> (1)	0,09	5,59	46,2	1799,80	97,9	-60,34	112,36	50,50	-0,76	
		$C_R S_S$	<i>eq</i> (2)	0,00	6,35	71,1	1795,20	-6,8	82,7	-168,7	103,3	-4,4	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (3)	0,80	5,36	18,3	1782,12	84,4	-108,2	141,9	62,6	173,2	
		$C_R S_S$	<i>eq</i> (3)	1,38	5,15	6,9	1810,86	-10,2	162,3	-88,9	109,7	0,5	
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	1,76	2,75	3,6	1805,66	92,93	-168,5	81,5	72,9	-175,0	
38	OMe	$C_S S_R$	<i>eq</i> (3)	raios x			-	-	17,7(2)	-172,1(10)	77,4(11)	-86,5(13)	23,0(14)
39	H	$C_R S_S$	<i>eq</i> (3)	raios x			-	-	-5,4	170,9	-80	115,0	5,5
40	NO ₂	$C_R S_S$	<i>eq</i> (3)	raios x			-	-	2,3(3)	159,6(17)	-90,8(19)	112,5(12)	2,4(3)

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Fração molar de cada conformero em porcentagem; ^c $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(10)$, $\gamma = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(2)$; $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; $\epsilon = \text{O}(2)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; ^d O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



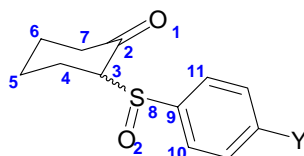
Comparando-se os ângulos da conformação $ax_{(3)}$ da 2-fenilsulfinil-ciclohexanona resultantes dos cálculos HF (Tabela 56), B3LYP (Tabela 58) e MP2 (Tabela 57) verifica-se que o ângulo α é de 95° em HF, 86° em B3LYP e 95° em MP2. Esta diferença inicialmente pode parecer pequena, mas é um indicativo de que no cálculo B3LYP a conformação $ax_{(3)}$ apresenta uma maior distorção no anel em relação aos cálculos HF e MP2.

Foram feitos então cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) para a 2-fenilsulfinil-ciclohexanona para verificar se os resultados se aproximariam mais dos resultados dos cálculos MP2/6-31G(d,p). Na Tabela 59 encontram-se os principais ângulos diedros, energias relativas, momento dipolar e frequências de estiramento da carbonila para as conformações de maior estabilidade da 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas resultantes dos cálculos B3LYP/6-311+G(d,p).

Tabela 59 - Energia (kcal/mol), população relativa (%), momento dipolar (μ /D), frequências ν_{CO} (cm^{-1}) e ângulos diedros ($^\circ$) selecionados para os confôrmeros das 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas-4'-substituídas obtidos por cálculos B3LYP/6-311+G(d,p).

Y	Config.	Conf. ^c	E	μ	P ^d	ν	Ângulos diedros ^{e,f}				
							α	β	γ	δ	ϵ
H	$C_S S_S^a$	$ax_{(1)}$	0	2,10	74,8	1762,7	100,7	-61,9	49,3	110,1	-2,9
	$C_R S_R$	$eq_{(1)}$	0,64	4,67	25,2	1771,6	1,3	-78,2	172,6	-104,2	2,6
	$C_R S_S^b$	$eq_{(2)}$	0	4,43	39	1770,7	-3,2	81,1	-170,4	99,3	-7,6
	$C_S S_R$	$ax_{(2)}$	0,20	4,07	27,7	1766,2	93,1	-166,1	84,0	-110,3	0,8
	$C_S S_R$	$ax_{(3)}$	0,22	1,26	26,7	1754,6	94,0	-104,1	146,3	70,9	-3,2
	$C_R S_S$	$eq_{(3)}$	1,04	6,11	6,6	1784,6	-10,1	161,4	-89,8	108,6	-0,2

^a Conformação representada para o enantiômero $C_S S_S$; ^b Conformação representada para o enantiômero $C_S S_R$; ^c Atribuição conforme Figura abaixo; ^d Fração molar de cada confôrmero em porcentagem; ^e $\alpha = \text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-S}$, $\beta = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-C}(10)$, $\gamma = \text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-S-O}(2)$; $\delta = \text{C}(3)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; $\epsilon = \text{O}(2)\text{-S-C}(9)\text{-C}(10)$; ^f O sinal negativo refere-se a definição do ângulo torcional no sentido horário e positivo no sentido anti-horário.



Os cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) forneceram resultados de geometria bem melhores em relação aos B3LYP/6-31G(d,p) pois o ângulo α da conformação $ax_{(3)}$ passou a ser de 94° , e a população relativa de conformação *axial* do diastereoisômero $C_S S_R/C_R S_S$ passou a ser de $\sim 54\%$ apesar de a conformação *axial* não ser a de maior estabilidade relativa, em B3LYP/6-311+G(d,p). A diferença de energia entre as conformações $eq_{(2)}$ e $ax_{(2)}$ diminuiu de 0,66

kcal/mol em B3LYP/6-31G(d,p) para 0,22 kcal/mol em B3LYP/6-311+G(d,p).

As frequências calculadas por B3LYP/6-311+G(d,p) para o diastereoisômero ($C_S S_R / C_R S_S$) são mais concordantes com os valores experimentais, ou seja, a frequência das conformações *equatoriais* é maior que a das conformações *axiais*. Em termos de população relativa, a soma das populações relativas das conformações $ax_{(2)}$ e $ax_{(3)}$ do diastereoisômero ($C_S S_R / C_R S_S$) resulta numa população relativa de conformeros *axiais* no gás de ~54%.

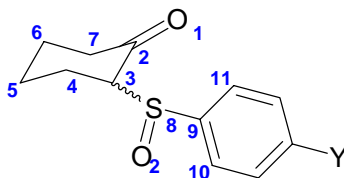
A partir de todos os cálculos realizados, constata-se que em termos de geometria o único que apresentou diferenças foi o B3LYP/6-31G(d,p), apenas para a conformação $ax_{(3)}$ e como os cálculos para os 3 derivados da série foram realizados apenas em HF/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p) os cálculos de NBO foram feitos em B3LYP/6-31G(d,p) para todos os derivados da série. A opção pelo método B3LYP deve-se ao fato de este leva em consideração uma parcela da correlação eletrônica.

Como os resultados de B3LYP/6-311+G(d,p) forneceram o melhor resultados em termos de população relativa e também em termos de geometria, as geometrias das conformações de maior estabilidade de ambos os diastereoisômeros da 2-fenilsulfinil-cicloexanona otimizadas por B3LYP/6-311+G(d,p) foram utilizadas como entrada para os cálculos incluindo o efeito do solvente PCM. Os valores de energia relativa, momento dipolar e porcentagem relativa resultantes deste cálculo encontram-se na Tabela 60.

Tabela 60 - Energias relativas (E, kcal/mol), momento de dipolo (μ , em Debye) e população relativa (P, %) obtidos através do método de solvatação de PCM em nível B3LYP/6-311+G(d,p) em solventes de polaridade crescente para o derivado **39**.

Comp.	Config.	Conf.	CCl ₄			CHCl ₃			CH ₂ Cl ₂			CH ₃ CN		
			E ^b	P(%) ^c	μ^d	E	P(%) ^b	μ	E	P(%) ^b	μ	E	P(%) ^b	μ
39	$C_S S_S^a$	$ax_{(1)}$	0	58,8	2,55	0	56,6	2,93	0	58,6	3,16	0	57,4	3,41
	$C_R S_R$	$eq_{(1)}$	0,21	41,2	5,33	0,16	43,4	5,78	0,20	41,4	5,99	0,17	42,6	6,22
	$C_R S_S^b$	$eq_{(2)}$	0	51,9	5,08	0	61	5,57	0	66,7	5,82	0	70,3	6,11
	$C_S S_R$	$ax_{(3)}$	0,80	13,4	1,48	1,18	8,2	1,65	1,42	6,02	1,75	1,67	4,1	1,85
	$C_S S_R$	$ax_{(2)}$	0,23	34,7	4,69	0,41	30,6	5,13	0,53	27,2	5,35	0,60	25,4	5,5

^a Atribuição conforme Figura abaixo; ^b Energia relativa em kcal/mol; ^c Fração molar de cada confômero em porcentagem; ^d Momento dipolar em Debye.



Os resultados dos cálculos PCM, Tabela 60, sugerem um efeito do solvente praticamente inexistente nas conformações do diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$, pois a população relativa da conformação axial passa de 58% em CCl_4 para 57% em CH_3CN . Estes resultados são concordantes com aqueles observados experimentalmente por RMN de 1H , que indicaram um efeito do solvente muito sutil no equilíbrio *axial/equatorial*.

Embora os cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) para o diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ não tenham fornecido resultados no gás completamente concordantes com os resultados experimentais, verifica-se na Tabela 60 que a população relativa da conformação equatorial passa de ~51% em CCl_4 para ~70% em CH_3CN .

Os cálculos incluindo o solvente sugerem que o diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$ possui uma conformação *axial* de elevada estabilidade e no caso do diastereoisômero $C_S S_R / C_R S_S$ a estabilidade da conformação axial não é tão grande.

A análise dos Orbitais Naturais de ligação, NBO, foi aplicada as principais conformações resultantes dos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para ambos os diastereoisômeros das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas e em B3LYP/6-311+G(d,p) para as conformações dos dois diastereoisômeros da 2-fenilsulfinil-cicloexanona.

Verifica-se na Tabela 61, que as interações orbitales mais importantes para a conformação $ax_{(1)}$ de todos os derivados da série são as: $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C_2-C_3}$, $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C_2-C_7}$ e $n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$. Dentre estas interações a $n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$ é cerca de 0,5 kcal/mol maior para o composto **38**, composto este que é o único da série que apresenta a interação entre $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$.

As interações $\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$ e $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ possuem valores muito parecidos para os três compostos da série e a ocorrência de uma maior população axial no caso do composto **38** em B3LYP/6-31G(d,p) pode se justificada pela ocorrência da interação $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ apenas nesta conformação.

No caso das conformações $ax_{(2)}$ e $ax_{(3)}$ das $(C_S S_R / C_R S_S)$ -2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO_2) por B3LYP/6-31G(d,p), verifica-se na Tabela 62 que a interação $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ ocorre para todos os derivados da série na conformação $ax_{(3)}$ e não ocorre na conformação $ax_{(2)}$. A ocorrência desta interação apenas na conformação $ax_{(3)}$ deve estar relacionada com a maior intensidade da interação $n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$ que estabiliza o orbital σ^*_{C-S} permitindo a ocorrência da interação $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$.

A comparação das interações que ocorrem apenas nas conformações *equatoriais* sugere que a maior estabilidade relativa da conformação $eq_{(2)}$ em relação a $eq_{(3)}$ pode ser justificada pelo conjunto de interações que ocorrem na $eq_{(2)}$. Por exemplo, as interações

$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$, $n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H\theta}$ e $n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$ ocorrem simultaneamente apenas na conformação $eq_{(2)}$.

Tabela 61 - Interações determinadas por NBO para as conformações $ax_{(1)}$ das $(C_S S_S/C_R S_R)$ -2-fenilsulfonil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO_2) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	E ^a	Ocupação do orbital doador	Ocupação do orbital receptor
38	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	3,05	1,98053	0,16767
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,01	1,94112	0,10057
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,61	1,88816	0,07503
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,76	1,88816	0,05853
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,55	1,95808	0,10057
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C(Ph)}$	2,53	1,95808	0,02281
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	17,3	1,87261	0,16767
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	9,95	1,87261	0,12694
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,92	1,87261	0,02024
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C5-H}$	0,74	1,87261	0,01651
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	6,88	0,10057	0,16767
39	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	3,09	1,98047	0,16426
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,81	1,94164	0,09961
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,77	1,88768	0,07565
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,75	1,88768	0,05842
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,55	1,95710	0,09961
		$n_{(S)}/\pi^*_{C9-C10}$	2,26	1,95710	0,02277
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	16,84	1,87147	0,16426
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	9,79	1,87147	0,13129
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,98	1,87147	0,02005
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C5-H}$	0,80	1,87147	0,01647
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	-	0,09961	0,16426
40	NO_2	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	3,10	1,98053	0,16217
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	4,89	1,93961	0,09809
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	22,65	1,88651	0,07646
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	19,60	1,88651	0,05797
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,53	1,95438	0,09809
		$n_{(S)}/\pi^*_{C9-C10}$	2,20	1,95438	0,02250
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	15,60	1,86917	0,16217
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	11,11	1,86917	0,13573
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C7-H}$	0,89	1,86917	0,01921
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C5-H}$	0,67	1,86917	0,01607
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	-	0,09809	0,16217

^a Energia de deslocalização ($E^{(2)}$, kcal/mol)

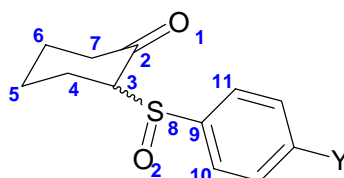


Tabela 62 - Interações determinadas por NBO para as conformações *axiais* das (C_SS_R/C_RS_S)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	<i>ax</i> (₃)			<i>ax</i> (₂)		
			E ^a	Doador	Receptor	E ^a	Doador	Receptor
38	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,76	1,97973	0,19152	2,53	1,98160	0,16524
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	7,29	1,93284	0,10670	5,94	1,94147	0,09316
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,09	1,89147	0,06509	22,15	1,88957	0,07120
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,05	1,89147	0,05937	19,93	1,88957	0,05893
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	0,92	1,89147	0,01831	-	1,88957	0,01431
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,51	1,97098	0,10670	-	1,96666	0,09316
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C(Ph)}$	1,96	1,97098	0,02184	2,57	1,96666	0,02333
		n_S/σ^*_{C-H}	0,62	1,97098	0,01347	-	1,96666	0,01321
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	21,78	1,87218	0,19152	16,12	1,87161	0,16524
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	12,38	1,87218	0,12598	10,19	1,87161	0,13050
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C3-H}$	0,66	1,87218	0,01867	0,59	1,87161	0,01707
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	9,09	0,10670	0,19152	-	0,09316	0,16524
39	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,76	1,97972	0,18864	2,54	1,98149	0,16252
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	7,20	1,93287	0,10538	5,91	1,94102	0,09202
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,26	1,89119	0,06550	22,28	1,88908	0,07162
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,06	1,89119	0,05924	19,93	1,88908	0,05888
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	0,93	1,89119	0,01850	-	1,88908	0,01440
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,52	1,96979	0,10538	-	1,96540	0,09202
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C(Ph)}$	2,00	1,96979	0,02214	2,36	1,96540	0,02301
		n_S/σ^*_{C-H}	0,60	1,96979	0,01358	-	1,96540	0,01302
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	21,40	1,87058	0,18864	15,64	1,87075	0,16252
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	12,38	1,87058	0,12992	10,82	1,87075	0,13448
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C3-H}$	0,61	1,87058	0,01842	0,61	1,87075	0,01701
		$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	8,92	0,10538	0,18864	-	0,09202	0,16252
40	NO ₂	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	2,74	1,97972	0,18681	2,56	1,98124	0,15996
		$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	6,99	1,93170	0,10379	5,71	1,94020	0,08952
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,21	1,89002	0,06641	22,68	1,88747	0,07313
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	19,93	1,89002	0,05854	19,85	1,88747	0,15855
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-Horto}$	1,26	1,89002	0,01971	-	1,88747	0,01426
		$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,52	1,96605	0,10379	-	1,96137	0,08952
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C(Ph)}$	2,14	1,96605	0,02190	2,23	1,96137	0,02262
		n_S/σ^*_{C-H}	0,63	1,96605	0,01345	-	1,96137	0,01443
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	20,69	1,86703	0,18681	14,46	1,86794	0,15996
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	12,26	1,86703	0,13353	12,32	1,86794	0,13891
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C3-H}$	0,63	1,86703	0,01820	0,57	1,86794	0,01667
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-Ho}$	0,53	1,86703	0,01860	0,51	1,86794	0,01921
$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	9,05	0,10379	0,18681	-	0,08952	0,15996		

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

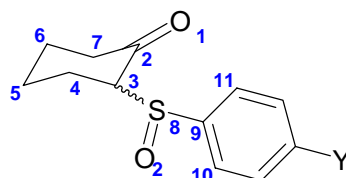


Tabela 63 - Interações determinadas por NBO para as conformações *equatoriais* das ($C_S S_S / C_R S_R$) e ($C_S S_R / C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas (OMe, H e NO₂) por B3LYP/6-31G(d,p).

Comp.	Y	Orbitais envolvidos	<i>eq</i> (1)	<i>eq</i> (2)	<i>eq</i> (3)
			E ^a	E	E
38	OMe	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C3-H}$	1,56	1,62	1,59
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	20,89	20,39	20,49
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	20,51	20,88	20,38
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$	0,64	0,78	-
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,00
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H_0}$	0,83	0,72	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C3-H}$	-	1,80	-
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	2,36	2,40	2,50
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	12,27	13,76	14,24
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	12,15	11,41	11,98
39	H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	1,55	1,62	1,59
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,50	20,38	20,54
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	21,00	20,95	22,41
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$	0,63	0,78	-
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,05
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H_0}$	0,85	0,71	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$	-	1,78	-
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	2,23	2,32	2,32
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	11,99	13,44	13,85
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	12,73	11,99	12,63
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-H_0}$	0,56	-	0,51
40	NO₂	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-H}$	1,56	1,60	1,60
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,36	20,20	20,38
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-C}$	20,98	20,90	20,66
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$	0,68	0,84	-
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C}$	-	-	1,18
		$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C-H_0}$	0,97	0,91	-
		$n_{(S)}/\sigma^*_{C-H}$	-	1,77	-
		$n_{(S)}/\pi^*_{C-C}$	2,13	2,17	2,29
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	10,91	12,64	12,96
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	14,28	13,28	13,92
		$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-H}$	0,66	0,55	0,56

^a Energia de deslocalização ($E^{(2)}$, kcal/mol)

Apesar de a conformação $ax_{(1)}$ resultante dos cálculos B3LYP/6-311+G(d,p) não ter apresentado diferenças significativas em relação a geometria calculada em B3LYP/6-31G(d,p), pode se observar na Tabela 64 - 65 que os resultados de NBO em B3LYP/6-311+G(d,p) indicam a ocorrência da interação $\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$ para o composto **39**. Em relação aos cálculos B3LYP/6-31G(d,p) esta é a única interação que não havia sido observada, as demais interações seguem a mesma tendência resultante de B3LYP/6-31G(d,p).

Tabela 64 - Interações determinadas por NBO para as conformações *axiais* das ($C_S S_S/C_R S_R$) e ($C_S S_R/C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-ciclohexanonas 4'-substituídas por B3LYP/6-311+G(d,p).

Comp.	Orbitais envolvidos	$ax_{(1)}$	$ax_{(3)}$	$ax_{(2)}$
		E ^a	E	E
H	$\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	3,29	3,14	2,82
	$\sigma_{C-S}/\pi^*_{C=O}$	5,18	7,06	6,08
	$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C3}$	21,18	19,40	20,59
	$n_{O(CO)}/\sigma^*_{C2-C7}$	18,79	19,24	19,08
	$n_{(S)}/\pi^*_{C=O}$	0,59	-	-
	$n_{(S)}/\pi^*_{C-C(Ph)}$	2,86	2,47	2,79
	$n_{O(SO)}/\sigma^*_{C-S}$	16,15	19,84	15,33
	$n_{O(SO)}/\sigma^*_{S-C}$	9,21	11,22	9,52
	$\pi^*_{C=O}/\sigma^*_{C-S}$	8,16	11,20	-

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)

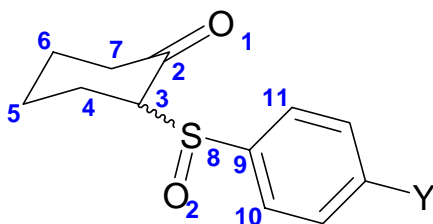
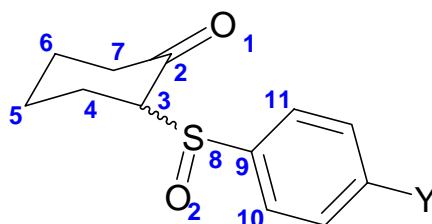


Tabela 65 - Interações determinadas por NBO para as conformações *equatoriais* das ($C_S S_S / C_R S_R$) e ($C_S S_R / C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas por B3LYP/6-311+G(d,p).

Comp.	Orbitais envolvidos	<i>eq(1)</i>	<i>eq(2)</i>	<i>eq(3)</i>
		E ^a	E	E
H	$\pi_{C=O} / \sigma^*_{C3-H}$	1,90	1,90	1,92
	$n_{O(CO)} / \sigma^*_{C2-C3}$	20,07	20,07	21,44
	$n_{O(CO)} / \sigma^*_{C2-C7}$	19,77	19,72	19,96
	$n_{O(CO)} / \sigma^*_{C-Horto}$	1,05	0,69	-
	$n_{O(CO)} / \sigma^*_{S-O}$	0,75	0,87	-
	$n_{O(CO)} / \sigma^*_{S-C9}$	-	-	1,28
	$n_{(S)} / \pi^*_{C-C(Ph)}$	2,71	2,88	2,77
	$n_{O(SO)} / \sigma^*_{C-S}$	11,12	11,98	13,09
	$n_{O(SO)} / \sigma^*_{S-C}$	11,60	11,28	11,49
	$n_{O(SO)} / \sigma^*_{C10-H}$	0,63	0,54	0,62

^a Energia de deslocalização (E⁽²⁾, kcal/mol)



Os deslocamentos de frequência $\Delta\nu_{ax}$ em relação a cicloexanona em CCl_4 encontram-se na Tabela 66. No caso da conformação *axial* os deslocamentos de frequência são negativos e são praticamente iguais para os 3 derivados da série. Os deslocamentos de frequência ($\Delta\nu_{eq}$) da conformação *equatorial* são aproximadamente zero para todos os derivados da série.

Estes deslocamentos de frequência negativos para a conformação *axial* são plenamente concordantes com os resultados de NBO que indicaram a ocorrência das interações $\sigma_{C-S} / \pi^*_{C=O}$ e $\pi_{C=O} / \sigma^*_{C-S}$ que promovem o abaixamento da ordem de ligação da carbonila e conseqüentemente abaixa a frequência da carbonila.

Tabela 66 - Deslocamentos de frequência de estiramento da carbonila ($\Delta\nu_{\text{CO}}$) das ($C_S S_R/C_R S_S$)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas em relação a cicloexanona.

Y	Comp.	Conformação	$(\Delta\nu_{\text{CO}})^{a,b}$	
			CCl ₄	
OCH ₃	38	<i>eq</i> ₍₂₎ / <i>eq</i> ₍₃₎	+0,6	
		<i>ax</i> ₍₂₎ / <i>ax</i> ₍₂₎	-8,4	
H	39	<i>eq</i> ₍₂₎ / <i>eq</i> ₍₃₎	-0,4	
		<i>ax</i> ₍₂₎ / <i>ax</i> ₍₂₎	-8,3	
NO ₂	40	<i>eq</i> ₍₂₎ / <i>eq</i> ₍₃₎	-0,4	
		<i>ax</i> ₍₂₎ / <i>ax</i> ₍₂₎	-7,9	

^a Em cm^{-1} ; ^b Refere-se a ν_{CO} de 2-(4'- ϕ -S)-cicloexanona - ν_{CO} da cicloexanona.

Analisando a geometria da conformação *ax*₍₁₎ da ($C_S S_S/C_R S_R$)-2-fenilsulfinil-cicloexanona verifica-se que não ocorrem muitas alterações passando de HF para B3LYP e MP2. Por exemplo, utilizando os dados em B3LYP/6-31G(d,p) verifica-se que o átomo de oxigênio (-0,634 e) ligado ao átomo de enxofre encontra-se a 3,22 Å do átomo de carbono carbonílico (0,454 e), a uma distância igual a soma dos raios de van der Waals (Tabelas 68 e 70). Nesta conformação o oxigênio sulfinílico se posiciona sobre o anel da cicloexanona (Conforme Figura 64), ficando assim a 2,41 Å do átomo de hidrogênio axial (0,155 e) ligado ao carbono 7 e a 2,55 Å do átomo de hidrogênio axial (0,148 e) do carbono 5. Estas distâncias curtas entre átomos de cargas opostas indicam que nesta conformação a atração Coulombica também favorece a estabilização desta conformação, em conjunto com as interações orbitales $\pi_{\text{C=O}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$, $\sigma_{\text{C-S}}/\pi^*_{\text{C=O}}$, $n_{\text{O(SO)}}/\sigma^*_{\text{C7-H}}$, $n_{\text{O(SO)}}/\sigma^*_{\text{C5-H}}$, $n_{\text{S}}/\pi^*_{\text{C=O}}$, $n_{\text{O(SO)}}/\sigma^*_{\text{C-S}}$.

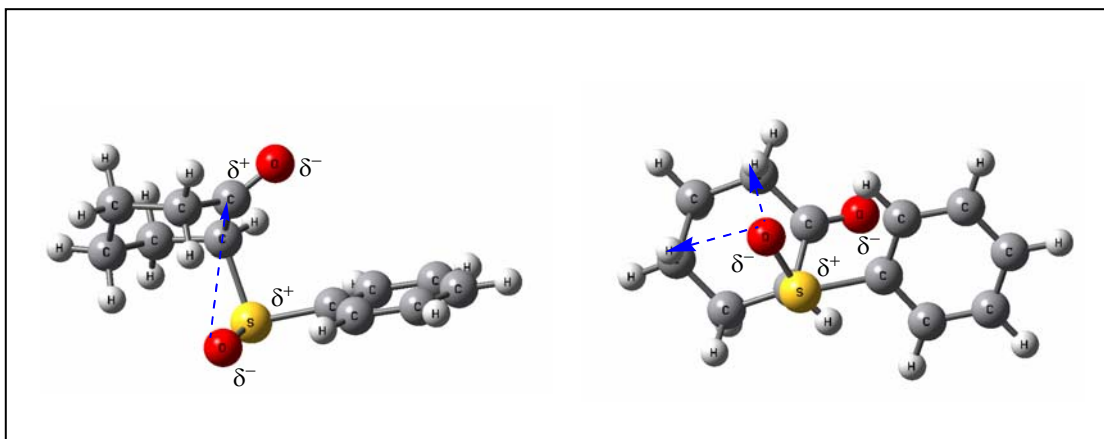


Figura 64 – Representação das interações que estabilizam a conformação *ax*₍₁₎ da ($C_S S_S/C_R S_R$)-2-fenilsulfinil-cicloexanona, indicando as interações que estabilizam esta conformação em B3LYP/6-31G(d,p).

Apesar de as conformações $ax_{(1)}$ pertencerem ao diastereoisômero ($C_S S_S / C_R S_R$), em termos de energia relativa esta conformação é a mais estável que todas as demais conformações *axiais* de ambos os diastereoisômeros em HF, B3LYP e MP2. Esta diferença de estabilidade deve estar relacionada com o fato de que a configuração relativa do diastereoisômero $C_S S_S / C_R S_R$ permite uma conformação $ax_{(1)}$ em que as interações orbitais sejam favorecidas e também permite uma menor repulsão da fenila com o anel da ciclohexanona.

Na geometria da conformação $ax_{(2)}$ o oxigênio ligado ao átomo de enxofre também encontra-se sobre o anel da ciclohexanona, entretanto, neste caso a fenila está bem mais próxima do anel da ciclohexanona. A distância entre o átomo de oxigênio (-0,636 e) sulfinílico e o hidrogênio do carbono 5 (0,142 e) é de 2,45 Å, e não se observa encurtamento entre os átomos de oxigênio do enxofre e o carbono carbonílico.

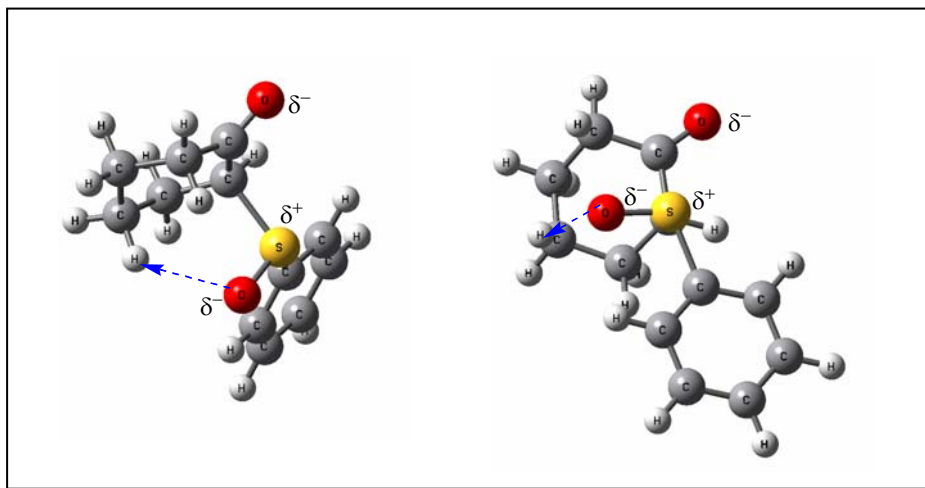


Figura 65 – Representação das interações que estabilizam a conformação $ax_{(2)}$ da ($C_R S_S / C_S S_R$)-2-fenilsulfinil-ciclohexanona.

As cargas de Mulliken resultantes dos cálculos HF, B3LYP e MP2 seguem a mesma tendência, sendo o resultado de MP2 para o derivado **39**, muito semelhante às cargas em HF. As cargas em B3LYP são ligeiramente menores, mas em termos proporcionais seguem as mesmas tendências. Portanto, serão apresentados apenas os valores das cargas em HF e B3LYP/6-31G(d,p) para todos os derivados da série, nas Tabelas 67 e 68.

A geometria da conformação $ax_{(3)}$ foi a que apresentou maior alteração na geometria, especialmente no ângulo α . Portanto, os resultados mais concordantes em termos de geometria para esta conformação, foram aqueles dos cálculos HF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) e B3LYP/6-311+G(d,p). Nesta conformação o ângulo C(4)-C(3)-C(2)-C(7) é de 30,9° em B3LYP/6-31G(d,p) e passa a ser de 36° em B3LYP/6-311+G(d,p) e 38° em MP2/6-31G(d,p).

Estes valores indicam que esta conformação apresenta uma deformação no anel da cicloexanona, pois o ângulo C(4)-C(3)-C(2)-C(7) para a conformação $ax_{(2)}$ é de 41° em B3LYP/6-311+G(d,p) e da $ax_{(1)}$ é de 45° em B3LYP/6-311+G(d,p).

A ligeira deformação no anel da cicloexanona na conformação $ax_{(3)}$ pode ser um dos fatores responsáveis pelos resultados pouco concordantes de RMN de ^1H para o diastereoisômero ($C_S S_R / C_R S_S$). Os encurtamentos entre átomos de cargas opostas (atração Coulombica) observados para a conformação $ax_{(2)}$ não ocorrem na conformação $ax_{(3)}$, por outro lado verificou-se por NBO em B3LYP/6-31G(d,p) que a interação entre $\pi^*_{C=O} / \sigma^*_{C-S}$ é preponderante na conformação $ax_{(3)}$.

Tabela 67 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos HF/6-31G(d,p) para as 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas 4'-substituídas **38**, **39** e **40**.

Comp.	Y		Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S _[SO₂]	O _[SO]	Ho ^a	H(7) ^a	H(3)	H(5)
38	OMe	<i>C_RS_R</i>	<i>eq</i> (1)	-0,534	0,546	1,073	-0,818	0,207	0,163	0,188	0,135
		<i>C_SS_S</i> ^a	<i>ax</i> (1)	-0,522	0,549	1,026	-0,809	0,206	0,188	0,192	0,162
		<i>C_RS_S</i>	<i>eq</i> (2)	-0,532	0,537	1,078	-0,818	0,206	0,162	0,183	0,136
		<i>C_SS_R</i>	<i>eq</i> (3)	-0,509	0,540	1,095	-0,807	0,212	0,165	0,169	0,133
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (2)	-0,519	0,521	1,045	-0,806	0,212	0,175	0,192	0,170
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (3)	-0,519	0,516	1,025	-0,802	0,208	0,161	0,206	0,134
39	H	<i>C_RS_R</i>	<i>eq</i> (1)	-0,533	0,546	1,074	-0,818	0,209	0,164	0,190	0,135
		<i>C_SS_S</i> ^a	<i>ax</i> (1)	-0,520	0,548	1,027	-0,805	0,205	0,187	0,194	0,163
		<i>C_RS_S</i> ^b	<i>eq</i> (2)	-0,530	0,537	1,081	-0,815	0,206	0,163	0,185	0,136
		<i>C_RS_S</i>	<i>eq</i> (3)	-0,509	0,540	1,095	-0,804	0,210	0,166	0,171	0,134
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (2)	-0,518	0,521	1,045	-0,803	0,211	0,175	0,194	0,170
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (3)	-0,530	0,528	1,033	-0,794	0,210	0,163	0,209	0,146
40	NO₂	<i>C_RS_R</i>	<i>eq</i> (1)	-0,534	0,547	1,088	-0,805	0,225	0,168	0,196	0,141
		<i>C_SS_S</i> ^a	<i>ax</i> (1)	-0,519	0,548	1,043	-0,797	0,225	0,187	0,197	0,161
		<i>C_RS_S</i> ^b	<i>eq</i> (2)	-0,531	0,539	1,095	-0,467	0,225	0,168	0,188	0,141
		<i>C_RS_S</i>	<i>eq</i> (3)	-0,506	0,542	1,110	-0,794	0,228	0,170	0,174	0,139
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (2)	-0,518	0,521	1,045	-0,803	0,211	0,175	0,194	0,170
		<i>C_SS_R</i>	<i>ax</i> (3)	-0,530	0,528	1,033	-0,794	0,210	0,163	0,209	0,146

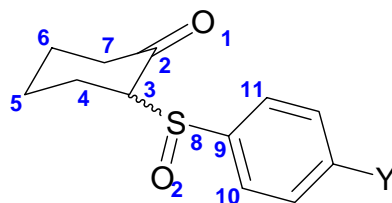


Tabela 68 - Cargas (e) de átomos selecionados, obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) para as 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas **38**, **39** e **40**.

Comp.	Y		Conf.	O(1) _[CO]	C(2) _[CO]	S _[SO₂]	O _[SO]	Ho(11,12) ^a	H(7) ^a	H(4,5)
38	OMe	C _S S _S ^a	<i>ax</i> (1)	-0,448	0,454	0,780	-0,637	0,130	0,156	0,147
			<i>eq</i> (1)	-0,446	0,450	0,814	-0,663	0,133	0,125	0,155
		C _R S _R	<i>eq</i> (2)	-0,444	0,446	0,817	-0,656	0,133	0,123	0,154
			<i>ax</i> (3)	-0,456	0,441	0,788	-0,628	0,133	0,136	0,164
		C _S S _R	<i>ax</i> (2)	-0,443	0,428	0,799	-0,640	0,135	0,152	0,149
			<i>eq</i> (3)	-0,427	0,446	0,835	-0,647	0,134	0,118	0,142
39	H	C _S S _S ^a	<i>ax</i> (1)	-0,446	0,454	0,784	-0,634	0,131	0,155	0,148
			<i>eq</i> (1)	-0,446	0,451	0,817	-0,659	0,133	0,125	0,157
		C _R S _S ^b	<i>eq</i> (2)	-0,443	0,447	0,820	-0,653	0,133	0,123	0,156
			<i>ax</i> (3)	-0,454	0,441	0,790	-0,625	0,133	0,136	0,165
		C _S S _R	<i>ax</i> (2)	-0,441	0,428	0,801	-0,636	0,135	0,151	0,142
			<i>eq</i> (3)	-0,425	0,445	0,837	-0,644	0,134	0,117	0,142
40	NO₂	C _R S _R	<i>eq</i> (1)	-0,445	0,451	0,831	-0,650	0,150	0,133	0,163
			<i>ax</i> (1)	-0,450	0,442	0,798	-0,627	0,147	0,157	0,153
		C _R S _S ^b	<i>eq</i> (2)	-0,443	0,448	0,833	-0,643	0,150	0,127	0,159
			<i>ax</i> (3)	-0,422	0,448	0,803	-0,617	0,149	0,139	0,167
		C _S S _R	<i>eq</i> (3)	-0,422	0,448	0,851	-0,635	0,150	0,134	0,145
			<i>ax</i> (2)	-0,435	0,428	0,815	-0,627	0,151	0,151	0,154

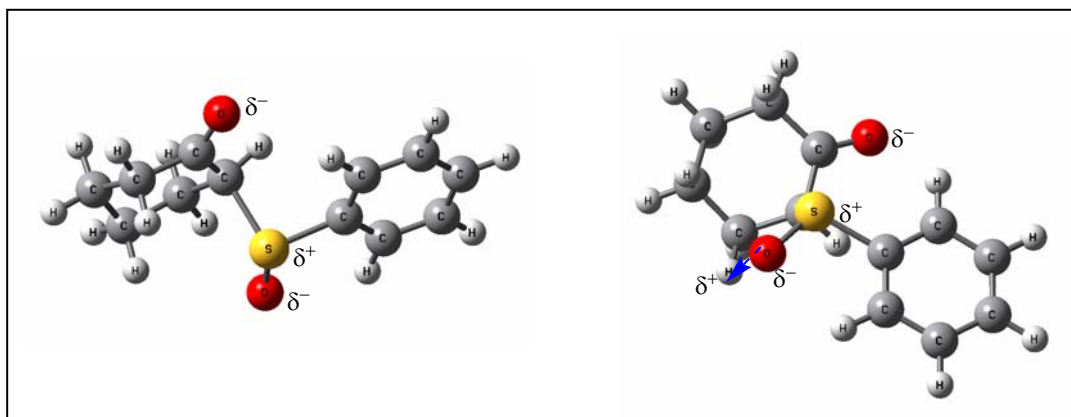


Figura 66 – Representação da conformação ax_3 indicando as interações que estabilizam esta conformação.

As conformações *equatoriais* de maior estabilidade relativa de ambos os diastereoisômeros $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ apresentam em comum o fato de o oxigênio ligado ao átomo de enxofre ficar em oposição em relação ao oxigênio carbonílico (*anti-periplanar*), entretanto a conformação $eq_{(2)}$ possui estabilidade maior que o $eq_{(1)}$ devido a proximidade da fenila com o anel da cicloexanona na conformação $eq_{(1)}$. Para o composto **39**, por exemplo, a distância entre o oxigênio carbonílico ($-0,446$ e) e o átomo de enxofre ($0,817$ e) na conformação $eq_{(1)}$ é de $3,03$ Å e na conformação $eq_{(2)}$ a distância entre $O^{\delta-}_{(CO)} \cdots S^{\delta+}_{(SO)}$ é de $2,97$ Å. Estas distâncias estão em concordância com os resultados de NBO que indicaram a ocorrência da interação entre $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-O}$ nestas duas conformações.

Adicionalmente, em ambas as conformações $eq_{(1)}$ e $eq_{(2)}$ a distância entre o oxigênio carbonílico e o hidrogênio *orto* da fenila encontram a uma distância menor do que a soma dos raios de van der Waals. Para a $eq_{(1)}$ a distância entre H-*orto* ($0,133$ e) e $O_{(CO)}$ (é de $3,03$ Å e para $eq_{(2)}$ é de $2,97$ Å).

Já a conformação $eq_{(3)}$ apresenta o oxigênio sulfinílico próximo do carbono carbonílico a uma distância de $3,47$ Å em B3LYP/6-31G(d,p) (Tabela 70), e como consequência os átomos de oxigênio sulfinílico e carbonílico ficam a uma distância de $3,41$ Å. O menor valor das cargas do oxigênio carbonílico ($-0,425$ e) e do oxigênio sulfinílico ($-0,644$ e) sugere a ocorrência de repulsão entre estes átomos. Nesta conformação verifica-se que a distância entre o oxigênio carbonílico ($-0,425$ e) e o enxofre ($0,837$ e) de cerca $2,86$ Å é $0,46$ Å menor que a soma dos raios de van der Waals, indicando que a tração eletrostática entre estes átomos também favorece a estabilização desta conformação juntamente com a interação orbitalar entre $n_{O(CO)}/\sigma^*_{S-C9}$.

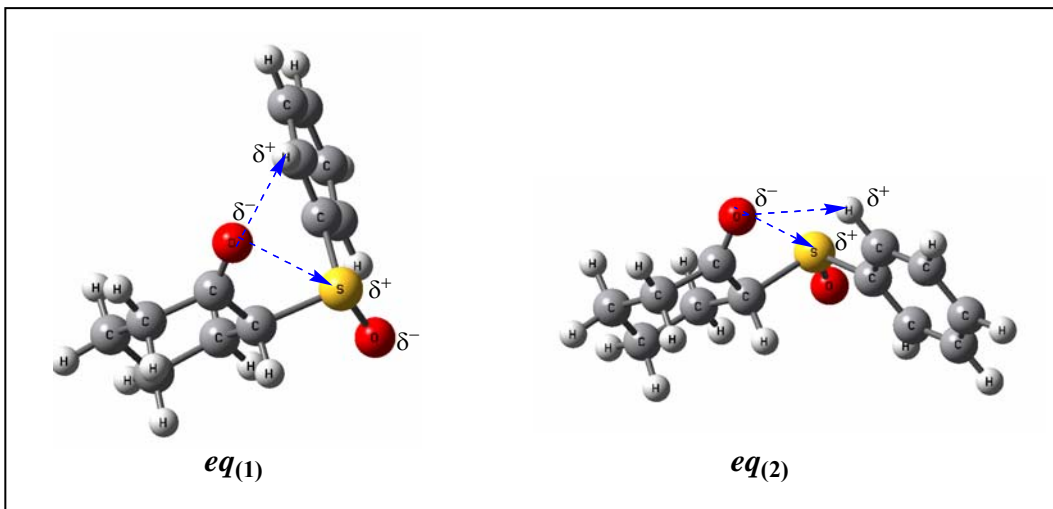


Figura 67 – Representação das conformações $eq(1)$ e $eq(2)$ indicando as interações que estabilizam esta conformação.

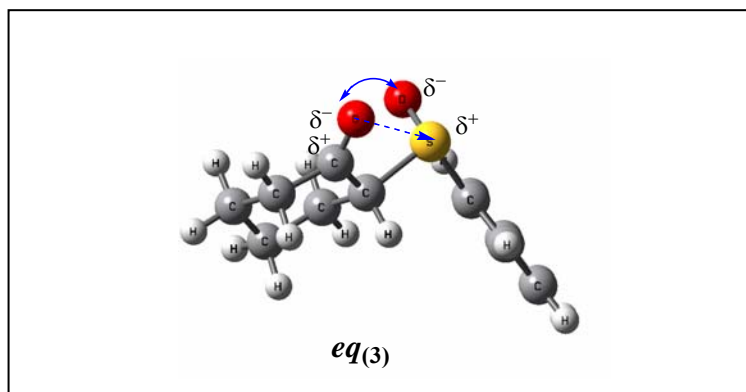
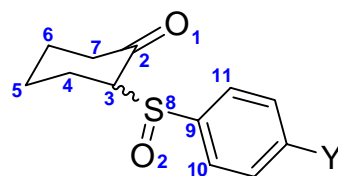


Figura 68 – Representação das conformações $eq(3)$ indicando as interações que estabilizam esta conformação.

Tabela 69 - Distâncias interatômicas obtidas por cálculos HF/6-31G(d,p) das 2-fenilsulfinil-ciclohexanonas 4'-substituídas e da estrutura de raios-X dos derivados **38** – **40**.

Comp.	Y	Conf.		Distâncias interatômicas ^b							
				O(1)···S	O(2)···C(2)	O(2)···H(3)	O(1)···H(12)	O(2)···H(7)	O(2)···H(5,4)	H(12)···H(3)	O(1)···O(2)
38	OMe	$C_R S_R^a$	$ax_{(1)}$	3,528	3,084	3,534	3,708	2,473	2,630	2,762	3,955
			$C_S S_S^a$	$eq_{(1)}$	2,983	3,968	2,705	2,392	6,032	5,091	3,079
		$C_S S_R^b$	$eq_{(2)}$	2,958	3,968	3,115	2,548	2,845	2,538	3,070	4,370
			$C_R S_S$	$ax_{(3)}$	3,429	3,883	3,237	2,701	4,022	2,457	2,987
		$C_S S_R$	$ax_{(2)}$	3,393	3,321	3,533	4,480	2,810	2,485	2,612	4,244
		$C_S S_R$	$eq_{(3)}$	2,867	3,374	3,522	4,688	4,646	2,482	2,714	3,418
39	H	$C_R S_R^a$	$ax_{(1)}$	3,539	3,105	3,538	3,795	2,479	2,631	2,692	3,989
			$C_S S_S^a$	$eq_{(1)}$	2,986	3,968	2,695	2,442	6,030	5,079	4,386
		$C_S S_R^b$	$eq_{(2)}$	2,960	3,970	3,118	2,511	6,033	4,967	3,118	4,369
			$C_R S_S$	$ax_{(3)}$	3,428	3,881	3,239	2,691	4,038	2,439	2,977
		$C_S S_R$	$ax_{(2)}$	3,392	3,323	3,535	4,440	2,800	2,489	2,612	4,246
		$C_S S_R$	$eq_{(3)}$	2,863	3,373	3,521	4,652	4,643	2,538	2,678	3,417
40	NO₂	$C_R S_R^a$	$ax_{(1)}$	3,494	3,080	3,531	3,752	2,514	2,651	2,638	3,922
			$C_S S_S^a$	$eq_{(1)}$	2,979	3,970	2,701	2,395	6,040	2,657	3,103
		$C_S S_R^b$	$eq_{(2)}$	2,947	3,971	3,114	2,448	6,032	2,535	3,177	4,358
			$C_S S_R$	$ax_{(2)}$	3,393	3,321	3,536	4,443	2,803	2,489	2,612
				$eq_{(3)}$	2,844	3,371	3,519	4,642	4,648	2,542	2,637
38	OMe			2,813	3,235	3,457	4,620	-	-		3,282
39	H										
40	NO₂			2,874	3,443	3,441				2,543	3,448
	ΣvdW³			3,32	3,22	2,72	2,72	2,72	2,72	2,40	3,04

^a Atribuição conforme figura abaixo; ^b Em angstroms (Å)



³ Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.

Tabela 70 - Distâncias interatômicas obtidas por cálculos B3LYP/6-31G(d,p) das 2-fenilsulfinil-cicloexanonas 4'-substituídas e da estrutura de raios-X dos derivados **38** - **40**.

Comp.	Y	Conf.		Distâncias interatômicas ^b						
				O(1)···S	O(2)···C(2)	O(2)···H(3)	O(1)···H(12)	O(2)···H(7)	O(2)···H(5,4)	O(1)···O(2)
38	OMe	$C_R S_R^a$	<i>ax</i> (1)	3,596	3,201	3,626	3,919	2,406	2,572	4,117
			<i>eq</i> (1)	3,025	4,034	2,780	2,381	6,145	2,641	4,454
		$C_S S_R^b$	<i>eq</i> (2)	2,977	4,027	2,987	2,413	5,557	2,531	4,415
			$C_R S_S$	<i>ax</i> (3)	3,380	3,921	3,334	2,515	4,233	2,366
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	3,443	3,363	3,616	4,578	2,728	2,464	4,294
		$C_S S_R$	<i>eq</i> (3)	2,894	3,467	3,581	4,625	4,633	2,492	3,538
39	H	$C_R S_R^a$	<i>ax</i> (1)	3,608	3,223	3,628	4,014	2,418	2,559	4,155
			$C_S S_S^a$	<i>eq</i> (1)	3,030	4,036	2,771	2,375	6,114	2,652
		$C_S S_R^b$	<i>eq</i> (2)	2,978	4,027	2,992	2,415	6,098	2,528	4,415
			$C_R S_S$	<i>ax</i> (3)	3,378	3,915	3,343	2,523	4,117	2,369
		$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	3,442	3,376	3,615	4,508	2,752	2,458	4,309
		$C_S S_R$	<i>eq</i> (3)	2,891	3,472	3,582	4,618	5,396	2,507	3,522
40	NO₂	$C_R S_R^a$	<i>ax</i> (1)	3,573	3,201	3,626	3,950	2,441	2,603	4,097
			$C_S S_S^a$	<i>eq</i> (1)	3,016	4,036	2,777	2,343	5,734	2,669
		$C_S S_R^b$	<i>eq</i> (2)	2,962	4,028	3,003	2,353	5,553	2,548	4,403
			$C_S S_R$	<i>ax</i> (2)	3,428	3,393	3,615	4,460	2,802	2,474
			<i>eq</i> (3)	2,866	3,456	3,588	4,612	5,351	2,500	3,505
38	OMe			2,813	3,235	3,457	4,620	-	-	3,282
39	H									
40	NO₂			2,874	3,443	3,441				3,448
	$\Sigma v d W^4$			3,32	3,22	2,72	2,72	2,72	2,72	3,04

^a Atribuição conforme figura acima; ^b Em angstroms (Å)⁴ Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.

As estruturas de raios-X das: 2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-cicloexanona, 2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-cicloexanona e 2-fenilsulfinil-cicloexanona apresentam-se na conformação $eq_{(3)}$ no com o anel da cicloexanona ligeiramente distorcido. A distância intramolecular entre os átomos $S^{\delta+}_{(SO)} \cdots O^{\delta-}_{(CO)}$ é em média de 2,84 Å, cerca de 0,48 Å menor do que a soma dos raios de van der Waals e a distância entre $O^{\delta-}_{(SO)} \cdots C^{\delta+}_{(CO)}$ é de 3,23 Å, praticamente igual a soma dos raios de van der Waals.

As moléculas da 2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-cicloexanona são estabilizadas na rede cristalina por interações Coulombicas (ligações de hidrogênio) intermoleculares entre: $O(2) \cdots H-C(1)$ [$d^5 O(2) \cdots C(1) = 3,256 (3)$ Å; $d O(2) \cdots H(1) = 2,47$ Å; $\angle^6 C(6)-H(6) \cdots O(1) = 136,7^\circ$]; $O(2) \cdots H(3)-C(3)$ [$d O(2) \cdots C(3) = 3,323 (3)$; $d O(2) \cdots H(3) = 2,58$; $\angle C(3)-H(3) \cdots O(2) = 132,6^\circ$]; $O(1) \cdots H(11)-C(11)$ [$d O(1) \cdots C(11) = 3,500 (1)$; $d O(1) \cdots H(11) = 2,58$; $\angle C(11)-H(11) \cdots O(1) = 167,3^\circ$].

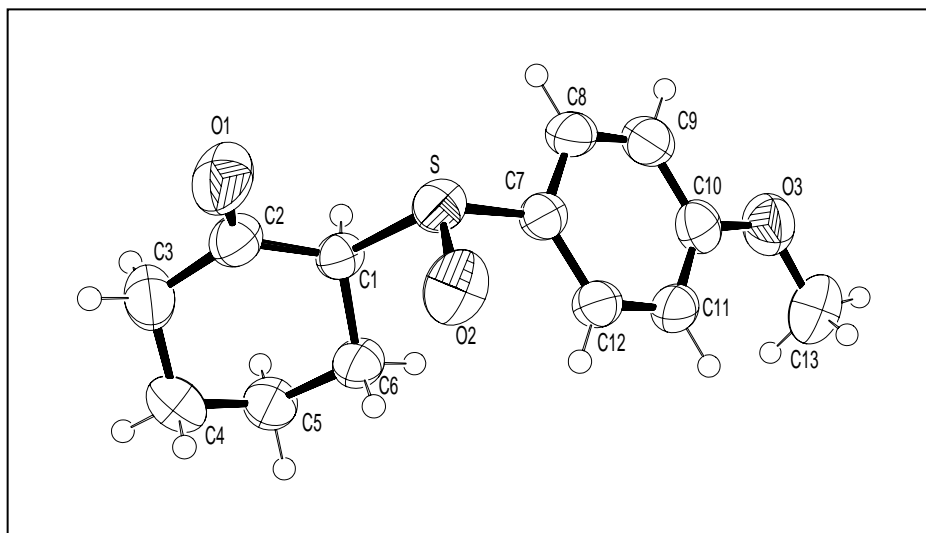


Figura 69 - Estrutura obtida por difração de raios-X (Visão ORTEP) da 2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-cicloexanona.

As moléculas da 2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-cicloexanona estão conectadas na rede cristalina por interações Coulombicas (ligações de hidrogênio) do tipo $C-H \cdots O$: $O(2) \cdots H-C(1)$ [$d^4 O(12) \cdots C(1) = 3,350 (5)$ Å; $d O(2) \cdots H(1) = 2,72$ Å; $\angle C(1)-H(1) \cdots O(2) = 121,9^\circ$]; $O(3) \cdots H-C(6)$ [$d O(3) \cdots C(6) = 3,351 (4)$ Å; $d O(3) \cdots H(6) = 2,63$ Å; $\angle C(6)-H(6) \cdots O(3) = 131^\circ$]; $O(1) \cdots H-C(11)$ [$d O(1) \cdots C(11) = 3,283 (5)$ Å; $d O(1) \cdots H(11) = 2,71$ Å; $\angle C(11)-H(11) \cdots O(1) = 120^\circ$].

⁵ Distância entre estes átomos.

⁶ Ângulo entre os átomos $C-H \cdots O$

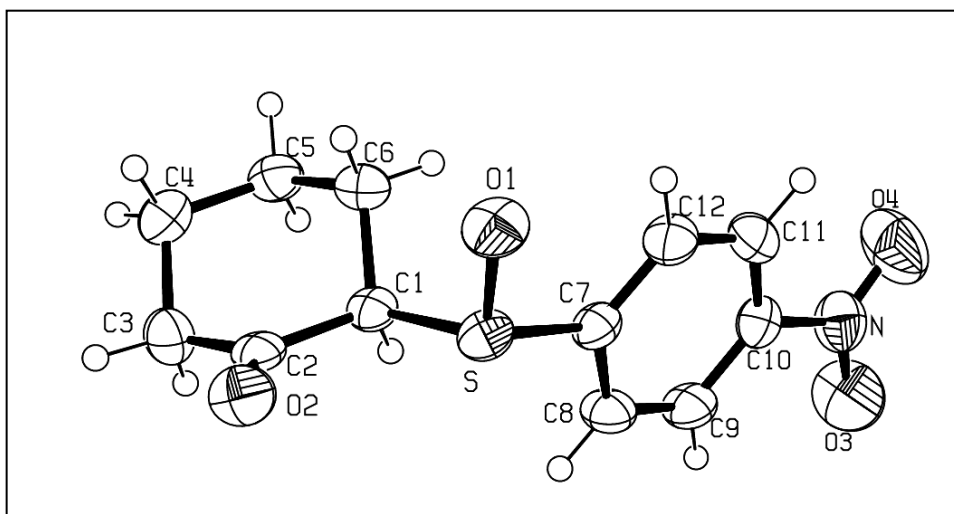


Figura 70- Estrutura obtida por difração de raios-X (Visão ORTEP) da 2-(4'-nitrofenilsulfanyl)-cicloexanona.

A 2-feniltio-cicloexanona apresenta-se no estado sólido com moléculas conectadas na rede cristalina por interações Coulombicas (ligações de hidrogênio) do tipo C-H...O. As moléculas formam uma dímero centro-simétrico: O(1)...H-C(3) [d^7 O(1)...C(3) = 3,387 (5) Å; d O(1)...H(3) = 2,59 Å; \angle^8 C(3)-H(3)...O(1) = 131°], interconectados de forma helicoidal por: O(1)...H-C(7) [d O(1)...C(7) = 3,271 (4) Å; d O(1)...H(7) = 2,47 Å; \angle C(7)-H(7)...O(1) = 163°]; O(2)...H-C(11) [d O(2)...C(11) = 3,586 (5) Å; d O(2)...H(11) = 2,61 Å; \angle C(11)-H(11)...O(2) = 152°].

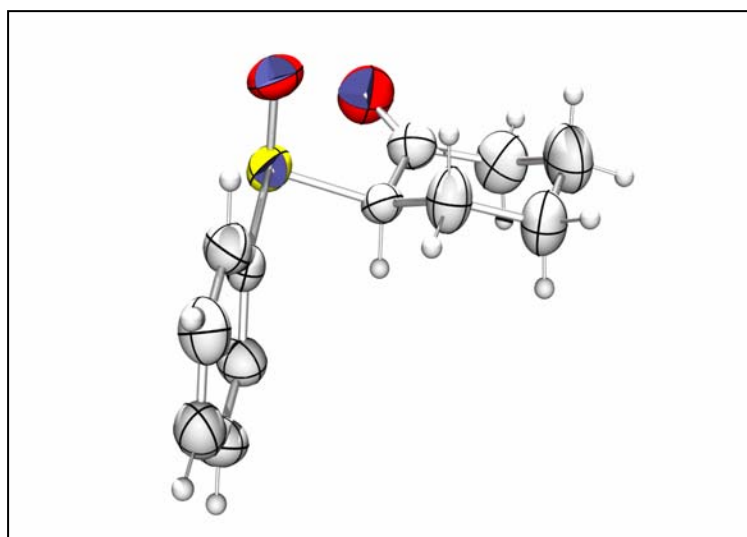


Figura 71 - Representação da conformação obtida por difração de raios-X para a 2-fenilsulfanyl-cicloexanona.

⁷ Distância entre estes átomos.

⁸ Ângulo entre os átomos C-H...O

4. CONCLUSÕES

A análise conjunta dos dados experimentais e de cálculos teóricos permitiu que se verificasse a inversão conformacional de *gauche* para *cis* na maioria das séries estudadas, com o efeito do aumento da polaridade do solvente, com exceção da série das 2-fenilsilfinil-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas, que se apresentaram exclusivamente na conformação *cis*.

O efeito do substituinte praticamente não foi observado nas séries das 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamidas, 2-fenilsulfinil-*N,N*-dietilacetamidas e 2-fenilsulfonyl-*N,N*-dietilacetamidas 4'-substituídas, devido a forte interação n_N/π_{CO} que foi confirmada pela análise NBO.

No caso das cicloexanonas constatou-se que substituinte doador de elétrons (*p*-OMe) favorece a estabilização da conformação *gauche* fazendo com que o efeito do solvente seja mais sutil nos composto contendo este substituinte.

Os cálculos teóricos foram muito importantes na interpretação dos resultados experimentais e genericamente os cálculos B3LYP forneceram os melhores resultados, tanto em relação à geometria, quanto em relação às populações relativas e efeito do substituinte.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Instrumentação e condições utilizadas

As análises cromatográficas líquido-gás (CG) foram efetuadas em um cromatógrafo da Hewlett Packard, modelo HP6890, utilizando detector de ionização de chama acoplado a um integrador, modelo HP6890. O gás de arraste foi o nitrogênio e a coluna empregada foi uma Megabor, com tubo de sílica fundida de diâmetro interno de 0,53 mm e comprimento de 15 m, revestida com goma de metil-silicone SE-30, com espessura de filme de 1,5 μm . As condições de análise foram: temperatura inicial de 80 °C durante 1 minuto, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 220 °C.

Para a purificação de alguns compostos em coluna cromatográfica utilizou-se sílica gel “Kieselgel” 230-400 Mesh, na proporção de 30 g de sílica para cada grama de amostra.

Para as medidas no infravermelho, utilizou-se um espectrofotômetro FT-IR da Nicolet modelo Magna IR 550, resolução = 1,0 cm^{-1} . Registrou-se o espectro dos compostos em solventes de polaridade crescente (*n*-hexano, tetracloreto de carbono, clorofórmio, diclorometano e acetonitrila) usando-se concentrações próximas a 0,02 M, no intervalo de número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , em uma cela de NaCl de 0,5 mm de caminho óptico. Registrou-se também o espectro dos compostos em solução de tetracloreto de carbono usando cela de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, a fim de registrar o 1° harmônico da vibração de estiramento da carbonila. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Para realizar as rotinas de tratamento das bandas referentes ao estiramento da carbonila, ou seja, as derivadas, deconvoluções (FSD) e os ajustamentos da curva (*curve fitting*), utilizaram-se os *softwares* Omnic 3.03 e Grams/4.04.

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetros Varian Inova 1-300 e Bruker DRX-500, operando nas seguintes frequências: a) para ^1H a 298,948 e 500,132 MHz respectivamente; b) para ^{13}C a 74,429 e 125,033 MHz respectivamente. Utilizou-se deutero-clorofórmio como solvente. Os sinais de absorção do tetrametilsilano (TMS) serviram de padrão de referência interna.

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho “Büchi Melting Point” B-540 e não foram corrigidos. As análises elementares foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, *Elemental Analyzer* modelo 2400 CHN.

Os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados conforme métodos usuais.¹

As atribuições dos hidrogênios e carbonos sin e anti das acetamidas foram baseadas nos artigos de Rittner e Martins^{2,3}.

5.2. Realização dos cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados em colaboração com o Prof. Maurizio Dal Colle da Universidade de Ferrara – Itália. E outra parcela dos cálculos teóricos realizei com o auxílio computacional do LCCA-Laboratório de Computação Científica Avançada da Universidade de São Paulo.

Para otimização das geometrias foi utilizado o programa GAUSSIAN 03⁴: e para visualização o programa GaussView03⁵. Os cálculos para análise energética da estrutura eletrônica foram realizados através do módulo NBO 3.1⁶ compilado no programa GAUSSIAN 03.

As otimizações de geometria foram realizadas principalmente com os métodos HF e B3LYP, e em alguns casos com MP2 utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d,p), 6-311+G(d,p).

¹ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th edition; Butterworth-Heinemann, **1997**.

² Martins, M. A. P.; Rittner, R. *Org. Magn. Reson.*, **1980**, 14(8), 522.

³ Martins, M. A. P.; Rittner; Clar, G. *Magn. Reson. Chem.*, **1988**, 26, 73.

⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision x86-Linux-G03REVB.05 24/10/2003, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003.

⁵ Dennington II, R.; Keith, T.; Millam, J.; Eppinnett, K.; Hovell, W. L.; and Gilliland, R. GaussView, Version 3.09, Semicem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.

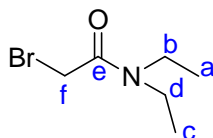
⁶ Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E. NBO versão 3.1, incluso no programa Gaussian.

5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. PREPARAÇÃO DA 2-BROMO-*N,N*-DIETILACETAMIDA⁷

Adicionou-se lentamente 23 mL (222 mmol) de dietilamina a um balão, contendo 11 mL (123 mmol) de brometo de bromoacetila em 40 mL de éter etílico. Durante a adição a temperatura permaneceu entre 0 e 5 °C com um banho de gelo e água. A mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 3 horas e na seqüência a fase etérea foi lavada com água e seca com sulfato de magnésio. O solvente foi removido a pressão reduzida e o produto foi destilado a pressão de 5 mmHg a 90-93 °C, obtendo-se 16,80 g (70%) de um líquido incolor.

- Atribuição dos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento



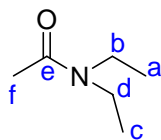
RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 3,869 (s; 2H_f); 3,388 (q; 2H_b; ³J_{HbHa} = 7,2 Hz); 3,385 (q; 2H_d; ³J_{HdHc} = 7,2 Hz); 1,266 (t; 3H_c; ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,144 (t; 3H_a; ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 166,27 (Ce); 42,98 (Cd); 40,64 (Cb); 26,06 (Cf); 14,29 (Cc); 12,40 (Ca).

5.3.2. PREPARAÇÃO DA *N,N*-DIETILACETAMIDA (7)

A um balão contendo 3,7 mL (39 mmol) de anidrido acético em 4 mL de éter etílico seco, lentamente adicionou-se 8,1 mL (78 mmol) de dietilamina. A mistura permaneceu sob agitação por 4 horas. Após este tempo, acrescentou-se 20 mL de água, a fase orgânica foi extraída com 3 porções de 15 mL de diclorometano e seca com sulfato de magnésio. Removeu-se o solvente e o produto foi destilado (180 °C), obtendo-se 4,06 g (90%).

⁷ Martins, M. A. P.; Rittner, R. *Org. Magn.Reson.*, **1980**, 14(8), 522.



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 3,37 (q; 2H_b ; $^3\text{J}_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,30 (q; 2H_d ; $^3\text{J}_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 2,08 (s; 3H_f); 1,20 (t; 3H_c ; $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,12 (t; 3H_a ; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 169,70 (Ce); 42,77 (Cd); 39,91 (Cb); 21,29 (Cf); 14,06 (Cc); 12,98 (Ca).

5.3.3. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILTIO-*N,N*-DIETILACETAMIDAS 4'-SUBSTITUÍDAS (1 – 6)

MÉTODO A⁸

A uma solução de sódio em etanol absoluto, sob agitação magnética e refrigeração com banho de gelo e água, adiciona-se a fenilmercaptana (1:1) correspondente. Após 15 minutos esta solução é adicionada lentamente a 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida (1:1) dissolvida em etanol absoluto. A mistura permanece sob agitação a temperatura ambiente e é acompanhada por cromatografia em camada delgada. Ao término acrescenta-se água, a fase orgânica é extraída com 3 porções de diclorometano e seca com sulfato de magnésio. Posteriormente o solvente é eliminado e o produto quando líquido é destilado ou purificado por cromatografia em coluna com sílica gel e quando sólido é purificado por recristalização.

5.3.3.1. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METOXI-FENILTIO)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (1)

Foram utilizados 0,82 g (35 mmol) de sódio em 16 mL de etanol absoluto, 5,0 g (35 mmol) de 4-metoxi-tiofenol e 6,92 g (35 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 10 mL de etanol absoluto. Após 4 horas sob agitação adicionou-se água e fez-se a extração do produto com 3 porções de 15 mL de diclorometano. Obteve-se 8,91 g (35 mmol) do produto bruto (líquido

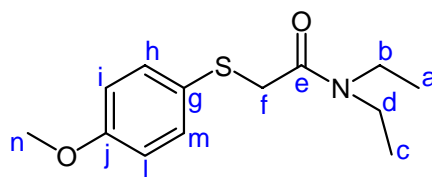
⁸ Bradsher, C. K.; Brown, F. C.; Grantham, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 114.

amarelo e viscoso) com rendimento de 98 %. O produto foi destilado a pressão reduzida 145 °C/0,05 mmHg, fornecendo um líquido viscoso e incolor.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₉NO₂S (253,36): C 61,63 H 7,56 N 5,53

Encontrado: C 61,59 H 7,43 N 5,75



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,46-7,43 (m; 2H_{il}), 6,85-6,82 (m, 2H_{hm}); 3,79 (s; 3H_n); 3,61 (s; 2H_f); 3,35 (q; 2H_b; ³J_{HbHa} = 7,2 Hz); 3,33 (q; 2H_d; ³J_{HdHc} = 7,2 Hz); 1,16 (t; 3H_c; ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,09 (t; 3H_a; ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 167,87 (C_e); 159,61 (C_j); 134,52 (C_{hm}); 124,98 (C_g); 114,59 (C_{il}); 55,32 (C_n); 42,45 (C_d); 40,33 (C_b); 38,62 (C_f); 14,37 (C_c); 12,90 (C_a).

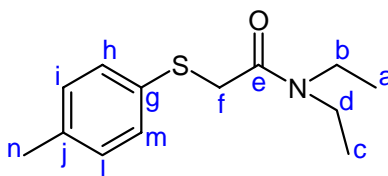
5.3.3.2. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METILFENILTIO)-N,N-DIETILACETAMIDA (2)

Utilizaram-se 1,06 g (46 mmol) de sódio em 18 mL de etanol absoluto, 5,77 g (46,45 mmol) de 4-metiltiofenol e 9,01 g (46 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 7 mL de etanol absoluto. Após 5 horas de reação adicionou-se água e a fase orgânica foi extraída com 3 porções de 15 mL de diclorometano. Foram obtidos 6,15 g (25 mmol) do composto líquido, com rendimento de 55%. O produto foi destilado a pressão reduzida 115 °C/0,03 mmHg fornecendo um líquido viscoso e incolor.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₉NOS (237,36): C 65,78 H 8,07 N 5,90

Encontrado: C 65,56 H 7,78 N 5,99



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,37-7,34 (m; 2H_{hm}), 7,11-7,08 (m, 2H_{il}); 3,67 (s; 2H_f); 3,35 (q; 2H_b; $^3\text{J}_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,30 (q; 2H_d; $^3\text{J}_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 2,30 (s, 3H_n); 1,17 (t; 3H_c; $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,09 (t; 3H_a; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 167,70 (Ce); 137,24 (Cg); 131,48 (Cj); 131,37 (Cil); 129,76 (Chm); 42,53 (Cd); 40,37 (Cb); 37,73 (Cf); 21,07 (Cn); 14,39 (Cc); 12,89 (Ca).

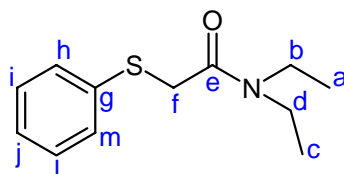
5.3.3.3. PREPARAÇÃO DA 2-FENILTIO-*N,N*-DIETILACETAMIDA⁹ (3)

Foram utilizados 0,70 g (30 mmol) de sódio em 15 mL de etanol absoluto, 3,1 mL (30 mmol) de tiofenol e 5,88 g (30 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 5mL de etanol absoluto. Ao término da reação adicionou-se água e a fase orgânica foi extraída com 3 porções de 15 mL de diclorometano. Após recristalização em uma mistura de benzeno/hexano (2:1) respectivamente, foram obtidos 5,6 g (25 mmol) de um sólido branco (ponto de fusão = 43-45 °C), com rendimento de 81%.

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (223,33): C 64,54 H 7,67 N 6,27

Encontrado: C 64,27 H 7,51 N 6,33



⁹ Ceard, S.; Vivier, M.; Roche, D.; Madesclaire, M. *Sulfur Letters* **2002**, 25, 15.

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,47-7,43 (m; 2H_{hm}), 7,32-7,18 (m, 3H_{ijl}); 3,73 (s; 2H_f); 3,37 (q; 2H_b; $^3\text{J}_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,33 (q; 2H_d; $^3\text{J}_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 1,19 (t; 3H_c; $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,10 (t; 3H_a; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 167,52 (Ce); 135,42 (Cg); 130,43 (Cil); 128,98 (Chm); 126,89 (Cj); 42,56 (Cd); 40,44 (Cb); 37,12 (Cf); 14,40 (Cc); 12,88 (Ca).

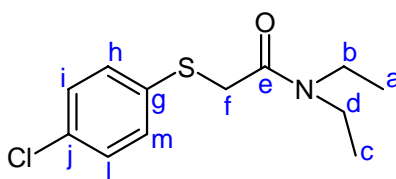
5.3.3.4. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-CLORO-FENILTIO)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (4)

Foram utilizados 1,60 g de sódio em 20 mL de etanol absoluto, 10,0 g (69 mmol) 4-clorotiofenol e 13,41 g (69 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 10 mL de etanol absoluto. Ao término da reação adicionou-se água e a fase orgânica foi extraída com 3 porções de 15 mL de diclorometano. A remoção do solvente forneceu 11,84 g (45 mmol) do produto em rendimento de 66%. Foi feita a recristalização em benzeno/hexano (2:1) respectivamente, que forneceu um sólido branco com ponto de fusão de 53-54 °C.

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNO}$ (257,78): C 55,91 H 6,26 N 5,43

Encontrado: C 56,17 H 6,38 N 5,49



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,41-7,37 (m; 2H_{hm}), 7,28-7,24 (m, 2H_{il}); 3,70 (s; 2H_f); 3,37 (q; 2H_b; $^3\text{J}_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,33 (q; 2H_d; $^3\text{J}_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 1,20 (t; 3H_c; $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,10 (t; 3H_a; $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 167,24 (Ce); 133,88 (Cg); 133,01 (Cj); 131,78 (Cil); 129,09 (Chm); 42,59 (Cd); 40,50 (Cb); 37,10 (Cf); 14,40 (Cc); 12,88 (Ca).

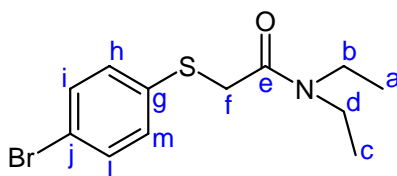
5.3.3.5. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-BROMO-FENILTIO)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (5)

Foram utilizados 0,75 g (32 mmol) de sódio em 10 mL de água, 6,21 g (32 mmol) de 4-bromo-tiofenol e 6,37 g (32 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 5 mL de etanol absoluto. Ao término da reação adicionou-se água e a fase orgânica foi extraída com 3 porções de 15 mL de diclorometano. Foram obtidos 6,21 g (20 mmol) do produto em rendimento de 63%. Foi feita a recristalização em clorofórmio/hexano (1:2), que forneceu um sólido branco (p.f. = 39-40 °C).

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₆BrNOS (302,23): C 47,69 H 5,34 N 4,63

Encontrado: C 47,65 H 5,37 N 4,55



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,43-7,38 (m; 2H_{hm}), 7,34-7,30 (m, 2H_{il}); 3,70 (s; 2H_f); 3,37 (q; 2H_b; ³J_{HbHa} = 7,2 Hz); 3,33 (q; 2H_d; ³J_{HdHc} = 7,2 Hz); 1,20 (t; 3H_c; ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,10 (t; 3H_a; ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 167,21 (Ce); 134,52 (Cg); 132,01 (Cil); 131,85 (Chm); 120,89 (Cj); 42,58 (Cd); 40,50 (Cb); 36,91 (Cf); 14,40 (Cc); 12,87 (Ca).

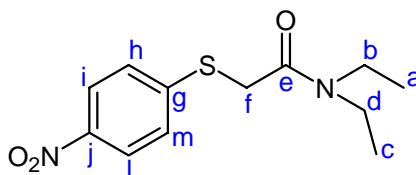
5.3.3.6. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-NITRO-FENILTIO)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (6)

Foram utilizados 0,74 g (32 mmol) de sódio em 10 mL de etanol absoluto, 5,0 g (32 mmol) de 4-nitro-tiofenol e 6,24 g (32 mmol) de 2-bromo-*N,N*-dietilacetamida em 5 mL de etanol absoluto. Após purificação em coluna cromatográfica sílica-gel utilizando-se hexano como eluente, foram obtidos 5,3 g (19 mmol) de um sólido amarelo (p.f. = 63-65 °C) com rendimento de 61%.

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₆N₂O₃S (268,33): C 53,71 H 6,01 N 10,44

Encontrado: C 53,66 H 5,87 N 10,19



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 8,15-8,10 (m; 2H_{il}), 7,52-7,47 (m, 2H_{hm}); 3,87 (s; 2H_f); 3,41 (q; 4H_{bd}; ³J_{HbHa} = ³J_{HdHc} = 7,2 Hz); 1,26 (t; 3H_c; ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,13 (t; 3H_a; ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 166,28 (Ce); 146,27 (Cj); 145,48 (Cg); 127,10 (Chm); 123,93 (Cil); 42,71 (Cd); 40,74 (Cb); 35,11 (Cf); 14,43 (Cc); 12,86 (Ca).

5.3.4. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILSULFINIL-*N,N*-DIETILACETAMIDAS 4'-SUBSTITUÍDAS¹⁰ (8 – 13)

Uma solução contendo dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio (1:1) (solução em água 30% m/m) em metanol é adicionada a uma solução da respectiva 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida 4'-substituída (1:1) em metanol, sob agitação magnética e refrigeração em banho de gelo e água. Verifica-se o término da reação por cromatografia em camada delgada. Completada a reação, acrescenta-se uma solução de cloreto de sódio saturada, separa-se a fase orgânica com diclorometano (3x) e seca-se com sulfato de magnésio. Em seguida o solvente é eliminado à pressão reduzida e o produto bruto é purificado por cromatografia em coluna sílica-gel ou por recristalização.

¹⁰ Drabowicz, J.; Mikolajczyk, M. *Synthesis*, **1978**, 758.

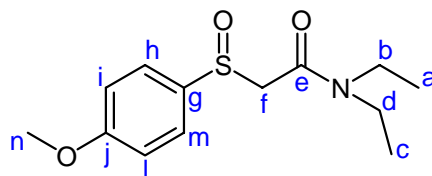
5.3.4.1. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METOXIFENILSULFINIL)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (8)

Utilizaram-se 0,87 g (7 mmol) de dióxido de selênio e 0,9 mL (7 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 5 mL de metanol, e 2 g (7 mmol) de 2-(4'-metoxifeniltio)-*N,N*-dietilacetamida em 5 mL de metanol. Após 2 minutos de reação observou-se o término e foram acrescentados 10 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). O solvente foi eliminado e após purificação por coluna cromatográfica obteve-se 1,6 g (5 mmol) do produto em 75% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto solidificou.

Análise elementar:

Calculado para $C_{13}H_{19}NO_3S$ (269,36): C 57,97 H 7,11 N 5,20

Encontrado: C 58,06 H 7,10 N 5,21



RMN de 1H (300 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 7,70 – 7,66 (m; 2H_{il}); 7,04 – 7,01 (m; 2H_{hm}); 4,04 (d; 1H_f, $^2J = 13,8$ Hz); 3,85 (s; 3H_n); 3,69 (d; 1H_f; $^2J = 13,8$ Hz); 3,36 – 3,27 (m; 4H_{bd}); 1,08 (t; 3H_c; $^3J_{HcHd} = 7,2$ Hz); 1,07 (t; 3H_a; $^3J_{HaHb} = 7,2$ Hz)

RMN de ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 163,45 (C_e); 162,21 (C_j); 134,51 (C_{hm}); 126,31 (C_g); 114,65 (C_{il}); 62,09 (C_f); 55,30 (C_n); 42,61 (C_d); 40,54 (C_b); 14,28 (C_c); 12,91 (C_a).

5.3.4.2. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METILFENILSULFINIL)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (9)

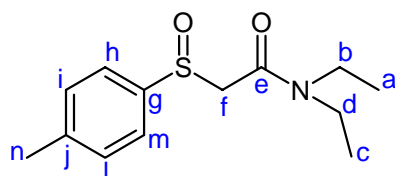
Utilizaram-se 0,93 g (8 mmol) de dióxido de selênio e 0,9 mL (8 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 10 mL de metanol, e 2 g (8 mmol) de 2-(4'-metilfeniltio)-*N,N*-dietilacetamida em 5 mL de metanol. Após 1,5 minutos de reação observou-se o

término e foram acrescentados 15 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). O solvente foi eliminado e após purificação em coluna cromatográfica obteve-se 0,9 g (3 mmol) do produto em 42% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto solidificou.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₉NO₂S (253,36): C 61,63 H 7,56 N 5,53

Encontrado: C 61,52 H 7,52 N 5,56



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,64 – 7,60 (m; 2H_{il}); 7,34 – 7,28 (m; 2H_{hm}); 4,01 (d; 1H_f; ²J = 13,8 Hz); 3,69 (d; 1H_f; ²J = 13,8 Hz); 2,41 (s; 3H_n); 3,39 – 3,17 (m; 4H_{bd}); 1,08 (t; 3H_c; ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,08 (t; 3H_a; ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 163,50 (C_e); 141,94 (C_g); 140,70 (C_j); 129,91 (C_{il}); 124,42 (C_{hm}); 62,22 (C_f); 42,67 (C_d); 40,63 (C_b); 21,44 (C_n); 14,31 (C_c); 12,96 (C_a).

5.3.4.3. PREPARAÇÃO DA 2-(FENILSULFINIL)-N,N-DIETILACETAMIDA¹¹ (10)

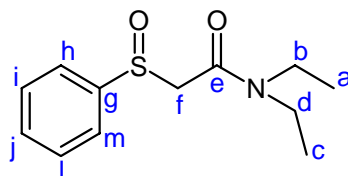
Foram utilizados 0,99 g (8 mmol) de dióxido de selênio e 1 mL (8 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 10 mL de metanol, e 2 g (8 mmol) de 2-(feniltio)-N,N-dietilacetamida em 5 mL de metanol. Após 2 minutos de reação observou-se o término e foram acrescentados 15 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). Após eliminar o solvente o produto foi purificado em coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila-6:4) e obteve-se 1,2 g (5 mmol) do composto em 60% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto solidificou.

¹¹ Ceard, S.; Vivier, M.; Roche, D.; Madesclaire, M. *Sulfur Letters*, **2002**, 25, 15.

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₇NO₂S (239,33): C 60,22 H 7,16 N 5,85

Encontrado: C 59,79 H 7,09 N 5,88



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,77 – 7,72 (m; 2H_{hm}); 7,55 – 7,51 (m; 3H_{ijl}); 4,03 (d; 1H_f; ²J = 13,8 Hz); 3,69 (d; 1H_f; ²J = 13,8 Hz); 3,42 – 3,13 (m; 4H_{bd}); 1,08 (t; 3H_c, ³J_{HcHd} = 7,2 Hz); 1,06 (t; 3H_a, ³J_{HaHb} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 163,44 (Ce); 143,99 (Cg); 131,41 (Cj); 129,22 (Cil); 124,42 (Chm); 62,24 (Cf); 42,67 (Cd); 40,66 (Cb); 14,31 (Cc); 12,97 (Ca).

5.3.4.4. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-CLOROFENILSULFINIL)-N,N-DIETILACETAMIDA¹²
(11)

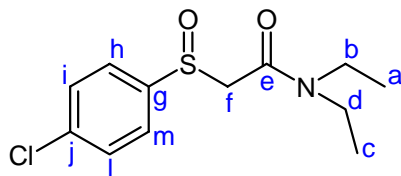
Utilizaram-se 0,64 g (5 mmol) de dióxido de selênio e 0,6 mL (5 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 11 mL de metanol, e 1,5 g (5,81 mmol) de 2-(4'-cloro-feniltio)-N,N-dietilacetamida em 5 mL de metanol. Após 1 minuto de reação observou-se o término e foram acrescentados 15 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). O solvente foi eliminado e após purificação em coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila) obteve-se 0,9 g (3,28 mmol) do produto em 56% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto apresentou-se como um sólido branco.

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₆ClNO₂S (273,78): C 52,65 H 5,89 N 5,12

Encontrado: C 52,71 H 6,00 N 5,31

¹² Matsumoto, K.; Hashimoto, S.; Okamoto, T.; Tanikaga, R.; Uryu, T.; Munakata, M. *Chem. Express*, **1988**, 3, 615.



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,72 – 7,69 (m; 2H_{hm}); 7,51 – 7,59 (m; 2H_{il}); 4,03 (d; 1H_f; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,73 (d; 1H_f; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,44 – 3,13 (m; 4H_{bd}); 1,09 (t; 6H_{ca}; $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = ^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 162,27 (Ce); 141,53 (Cg); 136,63 (Cj); 128,45 (Cil); 125,01 (Chm); 61,20 (Cf); 41,69 (Cd); 39,64 (Cb); 13,31 (Cc); 11,96 (Ca).

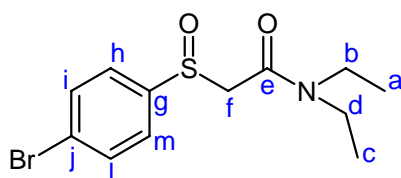
5.3.4.5. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-BROMOFENILSULFINIL)-N,N-DIETILACETAMIDA (12)

Utilizaram-se 0,77 g (6 mmol) de dióxido de selênio e 0,76 mL (6 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 10 mL de metanol, e 2,1 g (6 mmol) de 2-(4'-bromofeniltio)-N,N-dietilacetamida em 7 mL de metanol. Após 1,5 minutos de reação observou-se o término e foram acrescentados 20 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). O solvente foi eliminado e após purificação em coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila) obteve-se 1,5 g (4 mmol) do produto em 67% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto apresentou-se como um sólido branco.

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2\text{S}$ (318,23): C 45,29 H 5,07 N 4,40

Encontrado: C 45,73 H 4,91 N 4,42



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,65 – 7,60 (m; 4Hhilm); 4,03 (d; 1Hf; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,73 (d; 1Hf; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,37- 3,20 (m; 4Hbd); 1,09 (t; 6Hca, $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = ^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 163,28 (Ce);143,20 (Cg); 132,41 (Cil); 126,19 (Chm); 125,94 (Cj); 62,19 (Cf); 42,72 (Cd); 40,67 (Cb);14,33 (Cc);12,98 (Ca).

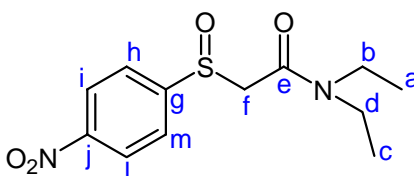
5.3.4.6. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-NITRO-FENILSULFINIL)-N,N-DIETILACETAMIDA (13)

Utilizaram-se 1,24 g (11 mmol) de dióxido de selênio e 1,26 mL (11 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 12 mL de metanol, e 3 g (11 mmol) de 2-(4'-nitro-feniltio)-N,N-dietilacetamida em 5 mL de metanol e 5 mL de diclorometano. Após 2 minutos de reação observou-se o término e foram acrescentados 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 15 mL). O solvente foi eliminado e foi purificado por recristalização em clorofórmio/hexano (2:1) e obteve-se 2,5 g (8 mmol) do produto, um sólido amarelo (p.f.: 134–134 °C) em 79% de rendimento. Após vários dias na geladeira o composto apresentou-se como um sólido branco.

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (284,33): C 50,69 H 5,67 N 9,85

Encontrado: C 50,31 H 5,55 N 9,58



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,40 – 8,35 (m; 2Hil); 8,01 – 7,97 (m; 2Hhm); 4,07 (d; 1Hf; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,87 (d; 1Hf; $^2\text{J} = 13,8$ Hz); 3,42 – 3,23 (m; 4Hbd); 1,12 (t, 3Hc, $^3\text{J}_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,11 (t; 3Ha, $^3\text{J}_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 162,86 (Ce); 151,50 (Cg);149,59 (Cj); 125,80 (Cil); 124,10 (Chm); 61,90 (Cf); 42,67 (Cd); 40,61 (Cb); 14,25 (Cc); 12,91 (Ca).

5.3.5. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILSULFONIL-*N,N*-DIETILACETAMIDAS 4'-SUBSTITUÍDAS¹³ (14 – 19)

Uma solução contendo dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio (1:1) (solução em água 30% m/m) em metanol é adicionada a uma solução da respectiva 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida 4'-substituída (1:5) em metanol, sob agitação magnética e refrigeração em banho de gelo e água. Verifica-se o término da reação por cromatografia em camada delgada. Completada a reação, acrescenta-se uma solução de cloreto de sódio saturada, separa-se a fase orgânica com diclorometano (3x) e seca-se com sulfato de magnésio. Em seguida o solvente é eliminado à pressão reduzida e o produto bruto é purificado por cromatografia em coluna sílica-gel ou por recristalização.

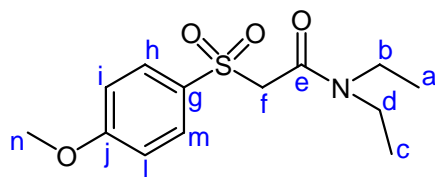
5.3.5.1. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METOXI-FENILSULFONIL)-*N,N*-DIETIL-ACETAMIDA (14)

Utilizaram-se 0,87 g (7 mmol) de dióxido de selênio e 4,50 mL (39 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m) em 5 mL de metanol, e 2,00 g (7 mmol) de 2-(4'-metoxi-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida em 10 mL de metanol. Após 6 horas de reação observou-se o término e foram acrescentados 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 20 mL). O solvente foi eliminado e o produto foi purificado por recristalização em benzeno-hexano (7:3), obtendo-se 1,92 g (6 mmol) de um sólido branco (p.f.: 96-97 °C), correspondente ao produto com rendimento de 85%.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₉NO₄S (285,36): C 54,72 H 6,71 N 4,91

Encontrado: C 54,48 H 6,51 N 4,73



¹³ Drabowicz, J.; Lyzwa, P.; Mikolajczyk, M. *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, 17, 169.

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,85 - 7,82 (m; 2H_{hm}); 7,03 - 6,99 (m; 2H_{il}); 4,17 (s; 2H_f); 3,87 (s; 3H_n); 3,49 (q; 2H_b; $^3J_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,34 (q; 2H_d; $^3J_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 1,21 (t; 3H_c; $^3J_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,10 (t; 3H_a; $^3J_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 164,00 (C_j); 160,72 (C_e); 130,81 (C_{hm}); 130,25 (C_g); 114,17 (C_{il}); 59,97 (C_f); 55,59 (C_n); 43,09 (C_d); 40,75 (C_b); 14,18 (C_c); 12,68 (C_a).

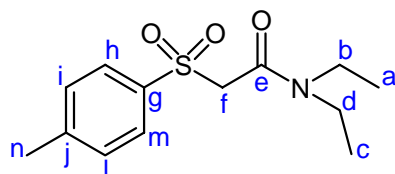
5.3.5.2. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METILFENILSULFONIL)-N,N-DIETILACETAMIDA (15)

Utilizaram-se 3,03 g (12 mmol) de 2-(4'-metil-feniltio)-N,N-dietilacetamida em 17 mL de metanol, 1,41 g (12 mmol) de dióxido de selênio e 7,30 mL (63 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de benzeno-hexano (7:3), obtendo-se 2,96 g (10 mmol) de um sólido branco (p.f.: 78-79 °C), com rendimento de 86%.

Análise elementar:

Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$ (269,36): C 57,97 H 7,11 N 5,20

Encontrado: C 57,92 H 7,02 N 5,08



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,81-7,78 (m; 2H_{hm}); 7,36-7,33 (m; 2H_{il}); 4,18 (s; 2H_f); 3,49 (q; 2H_b; $^3J_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,34 (q; 2H_d; $^3J_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 2,44 (s; 3H_n); 1,21 (t; 3H_c; $^3J_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,09 (t; 3H_a; $^3J_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 160,64 (C_e); 145,15 (C_g); 136,01 (C_j); 129,69 (C_{il}); 128,63 (C_{hm}); 59,93 (C_f); 43,16 (C_d); 40,80 (C_b); 21,70 (C_n); 14,24 (C_c); 12,72 (C_a).

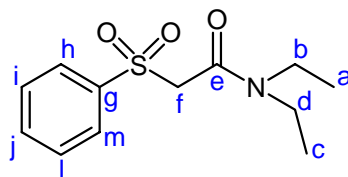
5.3.5.3. PREPARAÇÃO DA 2-(FENILSULFONIL)-*N,N*-DIETILACETAMIDA¹⁴ (16)

Foram utilizados 3,00 g (13 mmol) de 2-feniltio-*N,N*-dietilacetamida em 20 mL de metanol, 1,49 g (13 mmol) de dióxido de selênio e 7,50 mL (67 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de benzeno-hexano (7:3), obtendo-se 3,11 g (12 mmol) de um sólido branco (p.f.: 81-82 °C), correspondente ao composto (3) com rendimento de 90%.

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₇NO₃S (255,33): C 56,45 H 6,71 N 5,49

Encontrado: C 56,54 H 6,82 N 5,46



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,94-7,91 (m; 2H_{hm}); 7,67-7,54 (m; 3H_{ijl}); 4,23 (s; 2H_f); 3,49 (q; 2H_b; ³J_{H_bH_a} = 7,2 Hz); 3,36 (q; 2H_d; ³J_{H_dH_c} = 7,2 Hz); 1,22 (t; 3H_c; ³J_{H_cH_d} = 7,2 Hz); 1,10 (t; 3H_a; ³J_{H_aH_b} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 160,64 (C_e); 138,94 (C_g); 134,13 (C_j); 129,06 (C_{il}); 128,64 (C_{hm}); 59,82 (C_f); 43,23 (C_d); 40,90 (C_b); 14,24 (C_c); 12,70 (C_a).

5.3.5.4. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-CLOROFENILSULFONIL)-*N,N*-DIETILACETAMIDA (17)

Utilizaram-se 4,00 g (15 mmol) de 2-(4'-cloro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida em 27 mL de metanol, 1,72 g (15 mmol) de dióxido de selênio e 8,6 mL (77 mmol) de peróxido de hidrogênio

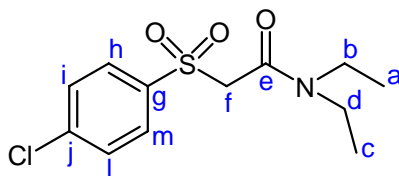
¹⁴ Booyesen, J. F.; Holzapfel, C. W. *Synth. Commun.*, **1995**, 24(10), 1461.

(solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 35 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de benzeno-hexano (7:3), obtendo-se 3,83 g (13 mmol) de um sólido branco (p.f.: 83-85 °C), correspondente ao composto (**4**) com rendimento de 85%.

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₆ClNO₃S (289,78): C 49,74 H 5,57 N 4,83

Encontrado: C 49,58 H 5,73 N 4,84



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,88-7,83 (m; 2H_{hm}); 7,55-7,51 (m; 2H_{il}); 4,20 (s; 2H_f); 3,48 (q; 2H_b; ³J_{H_bH_a} = 7,2 Hz); 3,35 (q; 2H_d; ³J_{H_dH_c} = 7,2 Hz); 1,23 (t; 3H_c; ³J_{H_cH_d} = 7,2 Hz); 1,10 (t; 3H_a; ³J_{H_aH_b} = 7,2 Hz).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 160,44 (C_f); 140,89 (C_g); 137,40 (C_j); 130,22 (C_{il}); 129,44 (C_{hm}); 59,73 (C_f); 43,22 (C_d); 40,90 (C_b); 14,29 (C_c); 12,73 (C_a).

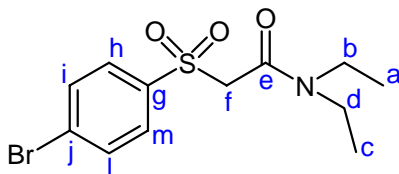
5.3.5.5. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-BROMO-FENILSULFONIL)-N,N-DIETIL-ACETAMIDA (18)

Utilizaram-se 1,50 g (4 mmol) de 2-(4'-bromo-feniltio)-N,N-dietilacetamida em 10 mL de metanol, 0,55 g (4 mmol) de dióxido de selênio e 2,8 mL (24 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 20 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de clorofórmio-hexano (7:3), obtendo-se 1,53 g (4 mmol) de um sólido branco (p.f.: 92-93 °C), com rendimento de 92%.

Análise elementar:

Calculado para $C_{12}H_{16}BrNO_3S$ (334,22): C 43,12 H 4,83 N 4,19

Encontrado: C 42,85 H 4,67 N 4,19



RMN de 1H (300 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 7,79-7,76 (m; 2H_{hm}); 7,72-7,68 (m; 2H_{il}); 4,19 (s; 2H_f); 3,48 (q; 2H_b; $^3J_{HbHa} = 7,2$ Hz); 3,35 (q; 2H_d; $^3J_{HdHc} = 7,2$ Hz); 1,23 (t; 3H_c; $^3J_{HcHd} = 7,2$ Hz); 1,10 (t; 3H_a; $^3J_{HaHb} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 160,43 (Ce); 137,89 (Cg); 132,35 (Cil); 130,26 (Chm); 129,61 (Cj); 59,72 (Cf); 43,24 (Cd); 40,93 (Cb); 14,30 (Cc); 12,74 (Ca).

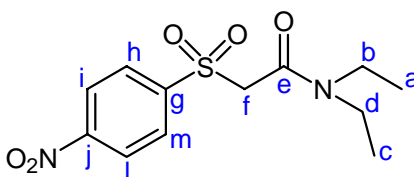
5.3.5.6. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-NITRO-FENILSULFONIL)-N,N-DIETILACETAMIDA (19)

Utilizaram-se 1,50 g (5 mmol) de 2-(4'-nitro-feniltio)-*N,N*-dietilacetamida em 20 mL de metanol, 10 mL de diclorometano (devido à baixa solubilidade do sulfeto), 0,62 g (5 mmol) de dióxido de selênio e 3,2 mL (27 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de clorofórmio-hexano (8:2), obtendo-se 1,32 g (4 mmol) de um sólido amarelo (p.f.: 129-131 °C), com rendimento de 77%.

Análise elementar:

Calculado para $C_{12}H_{16}N_2O_5S$ (300,33): C 47,9 H 5,37 N 9,33

Encontrado: C 47,85 H 5,17 N 9,23



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,41 - 8,38 (m; 2Hil); 8,14-8,11 (m; 2Hhm); 4,27 (s; 2Hf); 3,49 (q; 2Hb; $^3J_{\text{HbHa}} = 7,2$ Hz); 3,34 (q; 2Hd; $^3J_{\text{HdHc}} = 7,2$ Hz); 1,26 (t; 3Hc; $^3J_{\text{HcHd}} = 7,2$ Hz); 1,11 (t; 3Ha; $^3J_{\text{HaHb}} = 7,2$ Hz).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 160,18 (Ce); 150,99 (Cj); 144,41 (Cg); 130,32 (Chm); 124,12 (Cil); 59,72 (Cf); 43,24 (Cd); 40,93 (Cb); 14,30 (Cc); 12,74 (Ca).

5.3.6. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILTIO-CICLOEXANONAS 4'-SUBSTITUÍDAS¹⁵ (20, 21 e 22)

Em um balão de 3 bocas, munido de agitação magnética, funil de adição e banho de gelo, adiciona-se o tiofenol 4-substituído, hidróxido de potássio e etanol. Após alguns minutos adiciona-se lentamente a 2-clorocicloexanona e a mistura permanece sob agitação magnética por 1 hora sob banho de gelo. Após este tempo a mistura é aquecida até 50 °C em banho de água por 1 hora. Ao término da reação adiciona-se água, faz-se a extração do produto com diclorometano. A fase orgânica é seca com sulfato de magnésio anidro, o solvente é eliminado a pressão reduzida e o produto bruto é purificado por destilação ou recristalização quando sólido.

5.3.6.1. PREPARAÇÃO DA 2-(4'-METOXI-FENILTIO)-CICLOEXANONA¹⁶ (20)

Foram utilizados 5,14 g (36 mmol) de p-metoxi-tiofenol, 2,06 g (36 mmol) de hidróxido de potássio em 10 mL de etanol e 4,72 g (35 mmol) de 2-clorocicloexanona. Ao término foram adicionados 10 mL de água, fez-se a extração com diclorometano (3 x 20 mL). Após secagem e evaporação do solvente foram obtidos 7,20 g (30 mmol) do produto, com rendimento de 86%. Este produto foi destilado a 115-120 °C/0,03 mmHg e apresenta-se como um sólido branco (ponto de fusão abaixo de 30 °C).

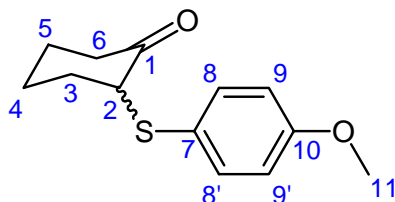
¹⁵ Weinstock, J.; Pearson, R. G.; Bordwell, F. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 3468.

¹⁶ Rabindran, K.; Tilak, B. D. *Proc. - Indian Academy of Sciences*, **1952**, 36A, 411.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₆O₂S (236,33): C 66,07 H 6,82

Encontrado: C 65,95 H 6,56

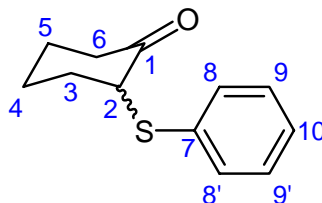


RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,38 - 7,35 (m; 2H_{8,8'}); 6,84-6,81 (m; 2H_{9,9'}); 3,77 (s; 3H₁₁); 3,67-3,63 (m; 1H₂); 2,95-2,85 (m; 1H_{6ax}); 2,28-1,62 (m; 7H_{3ax,eq, 4ax,eq, 5ax,eq, 6eq}).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 207,60 (C₁); 159,86 (C₁₀); 135,41 (C_{8,8'}); 123,80 (C₇); 114,67 (C_{9,9'}); 57,76 (C₂); 55,29 (C₁₁); 38,92 (C₆); 33,65 (C₃); 27,24 (C₅); 22,43 (C₄).

5.3.6.2. PREPARAÇÃO DA 2-(FENILTIO)-CICLOEXANONA¹⁷ (21)

Foram utilizados 4,23 g (38 mmol) de tiofenol, 2,15 g (38 mmol) de hidróxido de potássio em 7ml de etanol e 4,94 g (37 mmol) de 2-clorocicloexanona. Ao término foram adicionados 10 mL de água, fez-se a extração com diclorometano. Após secagem e evaporação do solvente foram obtidos 6,62 g (32 mmol) do produto, com rendimento de 86%. Este produto foi destilado a 97-100 °C/0,04 mmHg e apresenta-se como um sólido branco (p.f.: 38-40 °C).



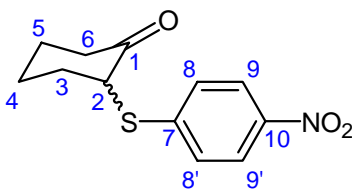
RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,41-7,23 (m; 5H_{8,8',9,9',10}); 3,82 (ddd; 1H₂; J = 6,55; 5,28; 1,45); 2,95-2,85 (m; 1H_{6ax}); 2,31-2,20 (m; 2H_{3ax,6eq}); 2,09-1,68 (m; 5H_{3eq,4ax,eq,5ax,eq}).

¹⁷ Matsugi, M.; Murata, K.; Gotanda, K.; Nambu, H.; Anilkumar, G.; Matsumoto, K.; Kita, Y. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 2434.

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 207,57 (C_1); 133,90 (C_7); 131,91 ($\text{C}_{9,9'}$); 129,03 ($\text{C}_{8,8'}$); 127,44 (C_{10}); 56,47 (C_2); 39,06 (C_6); 33,96 (C_3); 27,36 (C_5); 22,62 (C_4).

5.3.6.3. 2-(4'-NITRO-FENILTIO)-CICLOEXANONA¹⁸ (22)

Foram utilizados 5,0 g (32 mmol) de p-nitro-tiofenol, 1,80 g (32 mmol) de hidróxido de potássio em 20 mL de etanol e 4,15 g (31 mmol) de 2-clorocicloexanona. Ao término foram adicionados 15 mL de água, fez-se a extração com diclorometano. Após secagem e evaporação do solvente foram obtidos 7,76 g (30 mmol) do produto, com rendimento de 98%. Este produto foi purificado por recristalização de etanol-água (8:2) e apresenta-se como um sólido amarelo(p.f.: 94-95 °C)[Lit.: 97-98°C].



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,13-8,09 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 7,44-7,40 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 4,08-4,03 (ddd; 1H_2 ; $J = 6,81; 5,30; 1,40$ Hz); 2,91-2,85 (m; $1\text{H}_{6\text{ax}}$); 2,40-2,33 (m; $2\text{H}_{3\text{ax},6\text{eq}}$); 2,13-1,75 (m; $5\text{H}_{3\text{eq},4\text{ax},\text{eq},5\text{ax},\text{eq}}$).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 206,60 (C_1); 145,70 (C_{10}); 144,86 (C_7); 128,20 ($\text{C}_{8,8'}$); 123,97 ($\text{C}_{9,9'}$); 54,30 (C_2); 39,28 (C_6); 33,79 (C_3); 27,31 (C_5); 22,98 (C_4).

5.3.7. PROCEDIMENTO GERAL EMPREGADO NA PREPARAÇÃO DAS CIS E TRANS-2-FENILTIO-4-*t*-BUTIL-CICLOEXANONAS 4'-SUBSTITUÍDAS¹⁹. (23 – 28)

Em um balão de 3 bocas, munido de agitação magnética e funil de adição adiciona-se o tiofenol 4-substituído, bicarbonato de potássio (10% excesso) e acetona. Após alguns minutos adiciona-se lentamente a *cis* e *trans*-2-bromo-4-*t*-butilcicloexanona dissolvida em acetona e a

¹⁸ Matsugi, M.; Murata, K.; Gotanda, K.; Nambu, H.; Anilkumar, G.; Matsumoto, K.; Kita, Y. *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 2434.

¹⁹ Winternitz, F.; Antia, N. J.; Tumlirova, M.; Lachazette, R. *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 11, 1817.

mistura permanece sob agitação magnética. Ao término da reação faz-se uma filtração simples lavando-se o sólido com acetona e o excesso de solvente é eliminado a pressão reduzida. Na seqüência adiciona-se água e faz-se a extração com diclorometano. A fase orgânica é seca com sulfato de magnésio anidro, o solvente é rotoevaporado e o produto bruto é purificado.

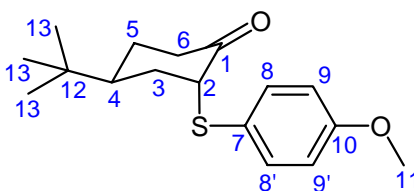
5.3.7.1. TRANS-2-(4'-METOXI-FENILTIO-4-*t*-BUTIL)-CICLOEXANONA (24)

Foram utilizados 2,68 g (19 mmol) de *p*-metoxi-tiofenol, 2,90 g (20 mmol) de bicarbonato de potássio em acetona e 4,46 g (19 mmol) da mistura *cis* e *trans*-2-(bromo-4-*t*-butil)-cicloexanona. Ao término fez-se uma filtração simples, rotaevaporou-se o excesso de acetona e foram adicionados 20 mL de água, fez-se a extração com diclorometano. Após secagem e evaporação do solvente foram obtidos 5,4 g (18 mmol) de um sólido amarelo escuro. Este sólido apresentava uma porcentagem do reagente *cis* e *trans*-2-(bromo-4-*t*-butil)-cicloexanona e foi lavado com hexano, eliminando assim o reagente resultando em 4,0 g do produto, em 71% de rendimento. O produto é um sólido amarelo bem claro, de baixo ponto de fusão.

Análise elementar:

Calculado para C₁₇H₂₄O₂S (292,44): C 69,82 H 8,27

Encontrado: C 69,63 H 8,08

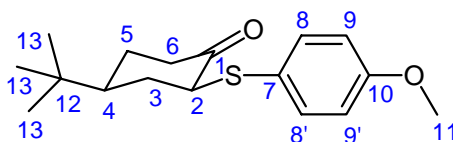


RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,35-7,32 (m; 2H_{8,8'}); 6,84-6,81 (m; 2H_{9,9'}); 3,78 (s; 3H₁₁); 3,58-3,56 (m; 1H_{2eq}); 3,13 (ddd; 1H_{6ax}; J = 14,4; 14,1; 6 Hz); 2,31-2,25 (m; 1H_{3ax}); 2,23-2,21 (m; 1H_{6eq}); 2,13-2,05 (m; 1H_{5eq}); 1,94-1,81 (m; 2H_{3ax,4ax}); 1,50-1,36 (m; 1H_{5ax}); 0,92 (s; 9H₁₃).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 208,51 (C_1); 159,98 (C_{10}); 135,10 ($\text{C}_{8,8'}$); 124,01 (C_7); 114,78 ($\text{C}_{9,9'}$); 56,49 (C_2); 55,29 (C_{11}); 41,51 (C_4); 36,62 (C_6); 33,51 (C_3); 32,21 (C_{12}); 27,88 (C_5); 27,50 (C_{13}).

5.3.7.2. CIS-2-(4'-METOXI-FENILTIO-4-T-BUTIL)-CICLOEXANONA (23)

Como a *cis*-2-(4'-metoxi-feniltio-4-*t*-butil)-cicloexanona não foi obtida pela tiolação da mistura *cis* e *trans*-2-(bromo-4-*t*-butil)-cicloexanona, foi feita a epimerização²⁰ da *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio-4-*t*-butil)-cicloexanona. Durante 28 horas uma mistura contendo 0,22 g (0,75 mmol) da *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio-4-*t*-butil)-cicloexanona em 5 mL de metanol e 5 mL de uma solução saturada de NaHCO_3 . Após este período fez-se a extração com diclorometano e obteve-se uma mistura da *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio-4-*t*-butil)-cicloexanona.



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,43-7,40 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 6,84-6,80 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 3,84-3,74 (m; $4\text{H}_{2,11}$); 2,58-2,51 (m; $1\text{H}_{6\text{ax}}$); 2,40-2,27 (m; $1\text{H}_{3\text{ax}}$); 2,12-2,05 (m; $1\text{H}_{5\text{eq}}$); 1,94-1,82 (m; $2\text{H}_{3\text{ax},4\text{ax}}$); 1,55-1,40 (m; $1\text{H}_{5\text{ax}}$); 0,86 (s; 9H_{13}).

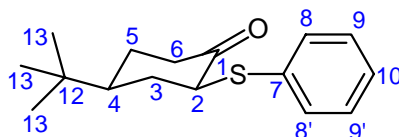
RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 207,28 (C_1); 159,59 (C_{10}); 135,71 ($\text{C}_{8,8'}$); 123,91 (C_7); 114,45 ($\text{C}_{9,9'}$); 58,62 (C_2); 42,26 (C_{11}); 41,05 (C_4); 36,27 (C_6); 33,44 (C_3); 32,57 (C_{12}); 28,03 (C_5); 27,48 (C_{13}).

5.3.7.3. CIS E TRANS-2-FENILTIO-4-T-BUTIL-CICLOEXANONA (25 e 26)

Foram utilizados 2,65 g (24 mmol) de tiofenol, 3,65 g (26 mmol) de bicarbonato de potássio e 5,62 g (24,05 mmol) de *cis* e *trans*-2-(bromo-4-*t*-butil)-cicloexanona. Ao término fez-

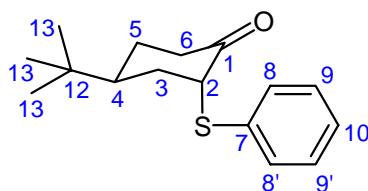
²⁰ Carreño, M. C.; Dominguez, E.; Garcia-Ruano, J. L.; Rubio, A. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3619.

se uma filtração simples, rotaevaporou-se o excesso de acetona, foram adicionados 20 mL de água e procedeu-se a extração com diclorometano (3 x 20 mL). Após secagem e evaporação do solvente foram obtidos 4,6 g (17 mmol) da mistura *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butil-ciclohexanona, com rendimento de 73%. Esta mistura sólida, foi lavada com hexano para eliminar a *cis* e *trans*-2-(bromo-4-*t*-butil)-ciclohexanona que não reagiu. Obteve-se um líquido viscoso que corresponde a mistura das *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butil-ciclohexanona. A adição de hexano a este líquido viscoso leva a precipitação de um sólido branco que é a *cis*-2-feniltio-4-*t*-butil-ciclohexanona.



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,40-7,37 (m; 1H₁₀); 7,31-7,18 (m; 4H_{8,8,9,9'}); 3,95 (ddd; 1H₂; J = 12,61; 15,6; 1,12 Hz); 2,62-2,53 (m; 1H_{3eq}); 2,46-2,36 (m; 1H_{6eq}); 2,16-2,07 (m; 1H_{5eq}); 1,61-1,47 (m; 2H_{3ax,4ax,5ax}); 0,87 (s; 9H₁₃).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 206,78 (C₁); 134,21 (C₇); 131,93 (C_{9,9'}); 128,88 (C_{8,8'}); 127,52 (C₁₀); 57,56 (C₂); 47,45 (C₄); 41,10 (C₃); 36,34 (C₁₂); 32,59 (C₆); 28,18 (C₅); 27,52 (C₁₃).



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm)*: 7,41-7,37 e 7,31-7,21 (m; 5H₂, 6',3', 5',4'); 3,76-3,73 (m; 1H₂); 2,62-2,45 (m; 1H_{6ax}); 2,45-2,36 (m; 2H_{6eq,3eq}); 2,11-2,06 (m; 1H_{5eq}); 1,94-1,51 (m; 3H_{3ax,4ax,5ax}); 0,92 (s; 9H₈).

* A atribuição foi feita a partir do espectro da mistura.

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 208,63 (C₁); 134,02 (C₇); 131,49 (C_{9,9'}); 129,05 (C_{8,8'}); 127,15 (C₁₀); 54,79 (C₂); 41,69 (C₄); 36,64 (C₆); 33,88 (C₃); 32,21 (C₁₂); 27,97 (C₁₃); 27,48 (C₅).

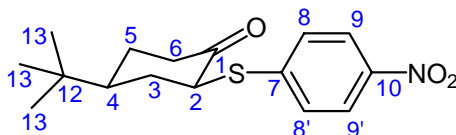
5.3.7.4. CIS E TRANS-2-(4'-NITRO-FENILTIO-4-*t*-BUTIL-CICLOEXANONA (27 e 28)

Foram utilizados 4,0 g (25 mmol) de *p*-nitro-tiofenol, 4,3 g de K₂CO₃ (31 mmol) em 50 mL de acetona e 5,66 g (25 mmol) de 2-(bromo-4-*t*-butil)-cicloexanona (*cis* e *trans*). Ao término fez-se uma filtração simples, rotaevaporou-se o excesso de acetona e adicionou-se água, fez-se a extração com diclorometano. Após secagem com sulfato de magnésio e evaporação do solvente foram obtidos 6,22 g (20 mmol) do produto, com rendimento de 83%. Este produto que é sólido, foi lavado com *n*-hexano e apresenta-se como um sólido amarelo claro, de ponto de fusão 129-130 °C.

Análise elementar:

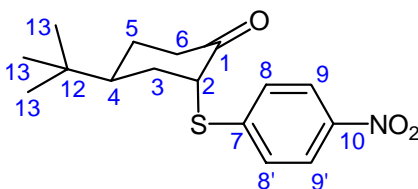
Calculado para C₁₆H₂₁NO₃S (307,4): C 62,5 H 6,89 N 4,56

Encontrado: C 62,4 H 6,86 N 4,54



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 8,12 - 8,09 (m; 2H_{9,9'}); 7,33-7,30 (m; 2H_{8,8'}); 4,17 (ddd; 1H₂; J = 12,6; 5,5; 0,9 Hz); 2,70-2,63 (m; 1H_{6ax}); 2,56-2,45 (m; 2H_{3eq, 6eq}); 2,23-2,16 (m; 1H_{5eq}); 1,78-1,49 (m; 3H_{5ax, 3ax, 4ax}); 0,92 (s; 9H₁₃).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 205,47 (C₁); 145,58 (C₇); 145,49 (C₁₀); 128,16 (C_{8,8'}); 123,95 (C_{9,9'}); 55,83 (C₂); 47,63 (C₄); 41,12 (C₆); 35,73 (C₃); 32,70 (C₁₂); 28,22 (C₅); 27,55 (C₁₃).



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,13-8,07 (m; 2H_{9,9'}); 7,49-7,45 (m; 2H_{8,8'}); 3,97-3,95 (m; 1H₂); 3,20-3,01 (m; 1H_{6ax}); 2,57-2,01 (m; 3H_{3eq, 6eq, 5eq}); 1,84-1,47 (m; 3H_{5ax, 3ax, 4ax}); 0,94 (s; 9H₁₃).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 208,06 (C₁); 145,84 (C₇); 144,70 (C₁₀); 127,97 (C_{8,8'}); 124,02 (C_{9,9'}); 55,24 (C₂); 42,17 (C₄); 36,58 (C₆); 34,00 (C₃); 32,29 (C₁₂); 27,95 (C₅); 27,44 (C₁₃).

5.3.8. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILSULFONIL-CICLOEXANONAS E 4-*t*-BUTIL 4'-SUBSTITUÍDAS²¹ (29, 30 e 31)

A uma solução contendo 2-(4'-Y-feniltio)-cicloexanona em metanol e dióxido de selênio (1:1) sob agitação, adiciona-se lentamente uma solução de peróxido de hidrogênio (1:5) (solução em água 30% m/m). O final da reação (aproximadamente 7h) foi considerado quando não se constatou mais a existência de sulfeto, por intermédio de cromatografia em camada delgada utilizando-se como eluente hexano:acetato de etila (1:1). Ao término da mesma adiciona-se uma solução saturada de cloreto de sódio, separa-se a fase orgânica com diclorometano (3 x) e seca-se com sulfato de magnésio. A seguir o diclorometano é rotaevaporado e o produto bruto é purificado por recristalização.

5.3.8.1. 2-(4'-METOXI-FENILSULFONIL)-CICLOEXANONA (29)

Foram utilizados 1,07 g (4,52 mmol) de 2-(4'-metoxi-feniltio)-cicloexanona em 10 mL de metanol, 0,50 g (4,52 mmol) de dióxido de selênio e 2,7 mL (22,60 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. O produto bruto foi purificado por

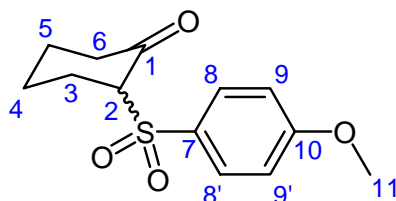
²¹ Drabowicz, J.; Lyzwa, P.; Mikolajczyk, M. *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, 17, 169.

recristalização de etanol-hexano (7:3), obtendo-se 0,70 g (2,60 mmol) de um sólido branco, correspondente ao composto **29** com rendimento de 57%, ponto de fusão: 64 -65 °C.

Análise elementar:

Calculado para C₁₃H₁₆O₄S (268,33): C 58,19 H 6,01

Encontrado: C 58,15 H 5,71

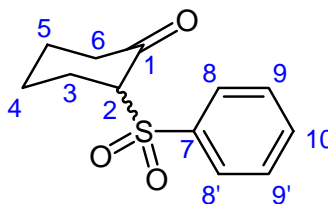


RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,82-7,79 (m; 2H_{8,8'}); 7,01-6,98 (m; 2H_{9,9'}); 3,87 (s; 3H₁₁); 3,83-3,79 (m; 1H₂); 2,83-2,73 (m; 1H₆); 2,54-1,69 (m; 7H_{3,4,5,6}).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 202,52 (C₁); 164,04 (C₁₀); 131,16 (C_{8,8'}); 129,64 (C₇); 114,30 (C_{9,9'}); 72,99 (C₂); 55,69 (C₁₁); 41,62 (C₆); 27,49 (C₃); 26,49 (C₅); 21,95 (C₄).

5.3.8.2. 2-FENILSULFONIL-CICLOEXANONA²² (30)

Foram utilizados 1,50 g (7,27 mmol) de 2-feniltio-cicloexanona em 15 mL de metanol, 0,80 g (7,27 mmol) de dióxido de selênio e 4,15 mL (36,35 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de etanol-hexano (7:3), obtendo-se 1,71 g (7,17 mmol) de um sólido branco, correspondente ao composto **30** com rendimento de 98% (ponto de fusão = 67-68 °C [Lit.: 66-67 °C]).



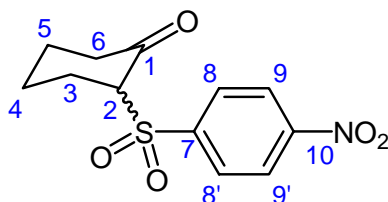
²² Winternitz, F.; Antia, N. J.; Tumlirova, M.; Lachazette, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1956**, 1817.

RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,92-7,88 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 7,69-7,53 (m; $3\text{H}_{9,9',10}$); 3,86-3,82 (m; 1H_2); 2,85-2,75 (m; 1H_6); 2,51-1,76 (m; $7\text{H}_{3,4,5,6}$).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 202,15 (C_1); 138,19 (C_7); 134,05 ($\text{C}_{9,9'}$); 129,09 ($\text{C}_{8,8'}$); 128,91 (C_{10}); 72,69 (C_2); 41,64 (C_6); 27,49 (C_3); 26,44 (C_5); 21,98 (C_4).

5.3.8.3. 2-(4'-NITRO-FENILSULFONIL-CICLOEXANONA)²³ (31)

Foram utilizados 1,50 g (5,96 mmol) de 2-(4'-nitro-feniltio)-cicloexanona em 10 mL de metanol, 10 mL de diclorometano, 0,66 g (5,96 mmol) de dióxido de selênio e 3,40 mL (29,80 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de etanol-hexano (7:3), obtendo-se 1,30 g (4,58 mmol) de um sólido amarelo (ponto de fusão: 120-121°C), correspondente ao composto **31** com rendimento de 77%.



RMN de ^1H (300 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,40-8,37 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 8,15-8,11 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 3,95-3,91 (m; 1H_2); 2,74-2,65 (m; 1H_6); 2,48-2,37 (m; $3\text{H}_{3,6,5}$); 2,22-2,13 (m, 1H_3); 1,97-1,89 (m, $2\text{H}_{5,4}$); 1,84-1,77 (m, 1H_4).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 201,61 (C_1); 150,97 (C_{10}); 143,91 (C_7); 130,72 ($\text{C}_{8,8'}$); 124,13 ($\text{C}_{9,9'}$); 72,58 (C_2); 41,74 (C_6); 27,14 (C_3); 26,22 (C_5); 22,55 (C_4).

5.3.8.4. CIS E TRANS-2-(4'-METOXI-FENILSULFONIL)-4-*t*-BUTILCICLOEXANONA (32 e 33)

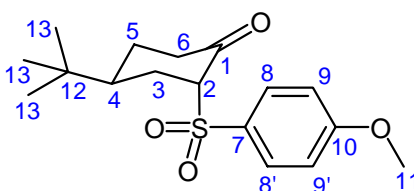
²³ Kuehne, M. E. *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 2124.

Utilizaram-se 0,6 g (2,05 mmol) de *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio)-4-*terc*-butilcicloexanona em 10 mL de metanol, 0,6 g (2,05 mmol) de dióxido de selênio e 1,2 mL (10,25 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Após aproximadamente 10 horas de reação observou-se o término e foram acrescentados 30 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio e a fase orgânica foi extraída com diclorometano (3x de 20 mL). O solvente foi eliminado e o produto bruto foi purificado por recristalização de *n*-hexano-acetona (8:2), obtendo-se 0,6 g de um sólido branco correspondente a mistura das *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-4-*t*-butilcicloexanona (p.f. = 123-126 °C). A cristalização fracionada (*n*-hexano-acetona) desta mistura forneceu a *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-4-*t*-butilcicloexanona pura (ponto de fusão = 123-124 °C).

Análise elementar:

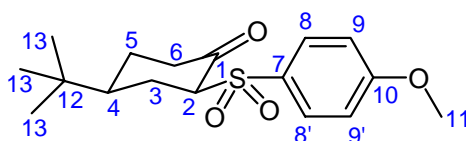
Calculado para C₁₇H₂₄O₄S (324,44): C 62,93 H 7,46

Encontrado: C 62,89 H 7,34



RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,75-7,70 (m; 2H_{8,8'}); 7,02-6,79 (m; 2H_{9,9'}); 3,87 (s; 3H₁₁); 3,78-3,74 (m; 1H₂); 3,00 (ddd; 1H_{6ax}; J = 14,95; 13,93; 5,93 Hz); 2,75 (dm; 1H_{3ax}); 2,51 (dm; 1H_{6eq}); 2,29-2,11 (m; 2H_{4ax5eq}); 1,75 (ddd; 1H_{3ax}; J = 14,81; 13,03; 6,65 Hz); 1,52-1,38 (m; 1H_{5ax}); 0,95 (s; 9H₁₃).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 203,33 (C₁); 164,07 (C₁₀); 130,69 (C₇); 129,65 (C_{8,8'}); 114,45 (C_{9,9'}); 73,05 (C₂); 55,70 (C₁₁); 41,08 (C₄); 40,88(C₆); 32,38 (C₁₂); 28,36 (C₃); 27,27 (C₁₃); 27,21 (C₅).

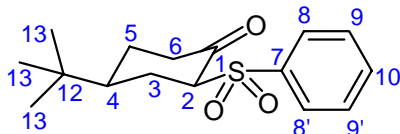


RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,96-7,93 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 7,02-6,98 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 3,90 (ddd; 1H_2 ; $J = 12,95; 5,4; 0,8$ Hz); 3,87 (s, 3H_{11}); 2,73-2,69 (m; 1H_3); 2,50- 2,44 (m; 1H_6); 2,30-2,20 (m; H_6); 2,07-2,02 (m; H_5); 1,87-1,80 (m, H_3); 1,60-1,41 (m, $\text{H}_{4,5}$); 0,94 (s; 9H_{13}).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 202,31 (C_1); 163,89 (C_{10}); 131,93 (C_7); 129,84 ($\text{C}_{8,8'}$); 113,95 ($\text{C}_{9,9'}$); 71,74 (C_2); 55,64 (C_{11}); 45,97 (C_4); 41,43 (C_6); 32,82 (C_{12}); 28,42 (C_3); 27,48 (C_{13}); 27,23 (C_5).

5.3.8.5. CIS E TRANS 2-(FENILSULFONIL)-4-*t*-BUTILCICLOEXANONA²⁴ (34 e 35)

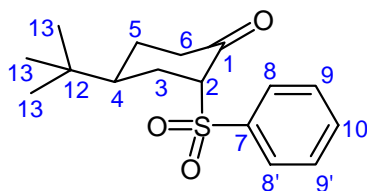
Foram utilizados 1,00 g (3,81 mmol) de *trans*-2-(feniltio)-4-*terc*-butilcicloexanona em 10 mL de metanol, 0,42 g (3,81 mmol) de dióxido de selênio e 2,13 mL (19,05 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de metanol-clorofórmio (8:2), obtendo-se 0,7 g de um sólido branco (p.f.: 108-110 °C).



RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,04-8,01 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 7,67-7,62 (m; 1H_{10}); 7,57-7,52 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 3,96 (ddd; 1H_2 ; $J = 13,0; 5,3; 0,6$ Hz); 2,76-2,68 (m; $1\text{H}_{3\text{ax}}$); 2,51-2,43 (m; $1\text{H}_{6\text{ax}}$); 2,32-2,22 (m; $2\text{H}_{6\text{eq}}$); 2,09-2,02 (m; $1\text{H}_{5\text{eq}}$); 1,93-1,80 (m; $1\text{H}_{3\text{eq}}$); 1,58-1,54 (m; $2\text{H}_{4,5\text{ax}}$); 0,94 (s; 9H_{13}).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 201,95 (C_1); 138,57 (C_7); 133,85 (C_{10}); 129,59 ($\text{C}_{9,9'}$); 128,77 ($\text{C}_{8,8'}$); 71,53 (C_2); 45,97 (C_4); 41,40 (C_6); 32,83 (C_{12}); 28,18 (C_3); 27,47 (C_{13}); 27,18 (C_5).

²⁴ Langer, P.; Holtz, E.; Saleh, N. N. R. *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 917.



RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 7,83-7,80 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 7,58-7,63 (m; $3\text{H}_{7,8,8'}$); 3,80-3,78 (m; 1H_2); 3,01 (ddd; $1\text{H}_{6\text{ax}}$; $J = 14,91; 13,94; 6,04$ Hz); 2,75- 1,70 (m; $1\text{H}_{3,4,5,6}$); 2,56-0,95 (s; 9H_{13}).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 202,96 (C_1); 138,24(C_7); 134,17 (C_{10}); 129,29 ($\text{C}_{9,9'}$); 128,51 ($\text{C}_{8,8'}$); 72,78 (C_2); 41,23 (C_4); 40,95 (C_6); 32,43 (C_{12}); 28,30 (C_3); 27,29 (C_{13}); 27,19 (C_5).

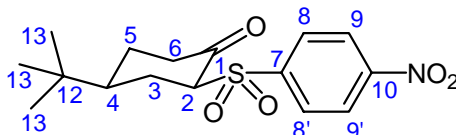
5.3.8.6. *CIS E TRANS 2-(4'-NITRO-FENILSULFONIL)-4-t-BUTILCICLOEXANONA (36 e 37)*

Utilizaram-se 0,25 g (0,82 mmol) de *cis-2-(4'-nitro-feniltio)-4-terc-butilcicloexanona* em 10 mL de metanol, 0,09 g (0,82 mmol) de dióxido de selênio e 2,8 mL (4,1 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de *n*-hexano-acetona (8:2), obtendo-se 0,2 g de um sólido amarelo (p.f.: 132-133 °C).

Análise elementar:

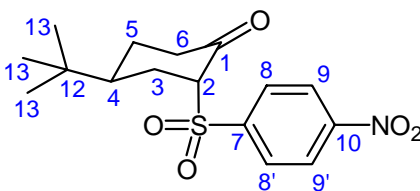
Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$ (339,41): C 56,62 H 6,24 N 4,13

Encontrado: C 56,38 H 6,03 N 3,99



RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,40 - 8,37 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 8,26 - 8,23 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 4,08 - 4,03 (m; 1H_2); 2,89 - 2,76 (m; $1\text{H}_{6\text{ax}}$); 2,51 - 2,43 (m; $1\text{H}_{6\text{eq}}$); 2,34 - 2,23 (m; $1\text{H}_{3\text{eq}}$); 2,13-2,06 (m; $1\text{H}_{5\text{eq}}$); 1,93 (m; $1\text{H}_{5\text{ax}}$); 1,69-1,46 (m; $2\text{H}_{3\text{ax},4\text{ax}}$); 0,97 (s; 9H_{13}).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 201,72 (C_1); 150,86 (C_7); 144,46 (C_{10}); 131,25 ($\text{C}_{8,8'}$); 123,85 ($\text{C}_{9,9'}$); 71,84 (C_2); 46,14 (C_4); 41,43 (C_6); 35,73 (C_3); 32,93 (C_{12}); 27,84 (C_5); 227,50 (C_{13}).



RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 8,14 - 8,13 (m; $2\text{H}_{9,9'}$); 8,00 - 7,98 (m; $2\text{H}_{8,8'}$); 3,82 - 3,80 (m; 1H_2); 2,96 (ddd; $1\text{H}_{6\text{ax}}$; $J = 15,38; 13,84; 5,93$ Hz); 2,83 - 2,78 (m; $1\text{H}_{6\text{eq}}$); 2,59 - 2,54 (m; $1\text{H}_{3\text{eq}}$); 2,30 - 2,24 (m;); 2,22-2,21 (m; $1\text{H}_{5\text{eq}}$); 1,91-1,81 (m; $1\text{H}_{5\text{ax}}$); 1,69-1,46 (m; $2\text{H}_{3\text{ax},4\text{ax}}$); 0,98 (s; 9H_{13}).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 202,50 (C_1); 151,06 (C_7); 143,70 (C_{10}); 130,06 ($\text{C}_{8,8'}$); 124,42 ($\text{C}_{9,9'}$); 72,49 (C_2); 41,64 (C_4); 40,86 (C_6); 32,51 (C_3); 27,87 (C_{12}); 27,64 (C_5); 27,20 (C_{13}).

5.3.9. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILSULFINIL-CICLOEXANONAS 4'-SUBSTITUÍDAS²⁵ (38, 39 e 40)

Uma solução contendo dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio (1:1) (solução em água 30% m/m) em metanol é adicionada a uma solução da respectiva 2-feniltio-cicloexanona 4'-substituída (1:1) em metanol, sob agitação magnética e refrigeração em banho de gelo e água. Verifica-se o término da reação por cromatografia em camada delgada. Completada a reação, acrescenta-se uma solução de cloreto de sódio saturada, separa-se a fase orgânica com diclorometano (3x) e seca-se com sulfato de magnésio. Em seguida o solvente é eliminado à

²⁵ Drabowicz, J.; Mikolajczyk, M. *Synthesis*, **1978**, 758.

pressão reduzida e o produto bruto é purificado por cromatografia em coluna sílica-gel ou por recristalização.

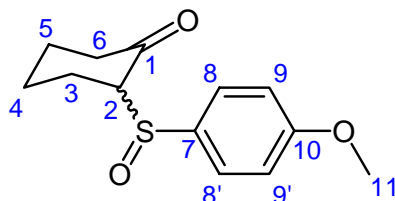
5.3.9.1. 2-(4'-METOXI-FENILSULFINIL)-CICLOEXANONA (38)

Foram utilizados 2,62 g (11,08 mmol) de 2-(4'-metoxi-feniltio)-cicloexanona em 15 mL de metanol; 1,23 g (11,08 mmol) de dióxido de selênio e 1,25 mL (11,08 mmol) de peróxido de hidrogênio. Ao término, foram adicionados 30 mL de solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. O produto é uma mistura de dois pares enantioméricos de diastereoisômeros ($C_R S_R / C_S S_S$):($C_R S_S / C_S S_R$), na proporção de 1:2 (ponto de fusão: 90-92 °C). Após recristalização fracionada da mistura em etanol-hexano foi possível isolar o diastereoisômero ($C_R S_S / C_S S_R$), ponto de fusão 90-91 °C.

Análise elementar:

Calculado para $C_{13}H_{16}O_3S$ (252,33): C 61,88 H 6,39

Encontrado: C 61,78 H 6,03



($C_R S_S / C_S S_R$)-2-(4'-METOXI-FENILSULFINIL)-CICLOEXANONA

RMN de 1H (300 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 7,58 – 7,55 (m; $2H_{8,8'}$); 7,02 – 6,99 (m; $2H_{9,9'}$); 3,84 (s; $3H_{11}$); 3,38 (dd; $1H_2$); 2,54 (m; $1H_6$); 2,39-1,65 (m; $7H_{3,4,5,6}$).

RMN de ^{13}C (75 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 205,50 (C_1); 162,08 (C_{10}); 133,09 (C_7); 126,58 ($C_{8,8'}$); 114,68 ($C_{9,9'}$); 74,77 (C_2); 55,50 (C_{11}); 42,45 (C_6); 26,59 (C_3); 25,33 (C_5); 23,11 (C_4).

(C_RS_R/C_SS_S)-2-(4'-METOXI-FENILSULFINIL)-CICLOEXANONA

RMN de ¹H (500 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,58 – 7,55 (m; 2H_{8,8'}); 7,02 – 6,99 (m; 2H_{9,9'}); **3,85** (s; 3H₁₁); 3,58 – 3,54 (m, 1H₂); 2,53 -2,45 (1H₆); 2,40 – 1,62 (7H_{3,4,5,6}).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): **205,19** (C₁); 162,28 (C₁₀); 132,63 (C₇); 127,09 (C_{8,8'}); 114,61 (C_{9,9'}); 73,46 (C₂); 55,36 (C₁₁); 42,88 (C₆); 27,67 (C₃); 26,47 (C₅); 22,83 (C₄).

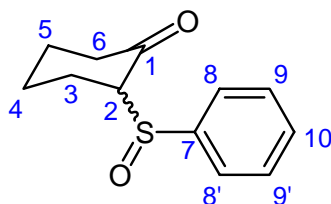
5.3.9.2. 2-FENILSULFINIL)-CICLOEXANONA (39)

Foram utilizados 1,50 g (7,27 mmol) de 2-feniltio-cicloexanona em 15 mL de metanol, 0,20 g (1,80 mmol) de dióxido de selênio e 0,8 mL (7,27 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Após 5 horas de reação verificou-se o término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. Após evaporação do solvente foram obtidos 1,2 g (5,39 mmol) da mistura de diastereoisômeros na proporção de 2:1, com rendimento de 74% (ponto de fusão: 91-94 °C). O produto bruto foi purificado por recristalização de etanol-hexano (7:3), obtendo-se 0,80 g (3,59 mmol) de um sólido branco (C_RS_S/C_SS_R) (ponto de fusão 93-94 °C, com rendimento de 49%).

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₄O₂S (222,30): C 64,83 H 6,35

Encontrado: C 64,48 H 6,26



(C_RS_S/C_SS_R)-2-fenilsulfinil)-cicloexanona

RMN de ¹H (500 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,66-7,62 (m; 2H_{8, 8'}); 7,55-7,49 (m; 3H_{9, 9', 10}); 3,40 (ddd; 1H₂; ³J = 10,14; 5,56; 1,06 Hz); 2,60-2,52 (m; 1H₆); 2,42-2,19 (m; 2H_{5,6}); 2,12-1,97 (m; 3H_{3,4,5}); 1,92-1,78 (m; 1H₃); 1,73-1,61 (m; 1H₄).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 205,35 (C₁); 142,45 (C₇); 131,15 (C₁₀); 129,14 (C_{9,9'}); 124,69 (C_{8,8'}); 74,31 (C₂); 42,42 (C₆); 26,44 (C₃); 24,66 (C₅); 23,27 (C₄).

(C_RS_R/C_SS_S)-2-fenilsulfinil)-cicloexanona

RMN de ¹H (500 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 7,66-7,62 (m; 2H_{8, 8'}); 7,55-7,49 (m; 3H_{9, 9', 10}); 3,60-3,55 (m; 1H₂); 2,60-1,61 (m; H_{3, 4, 5, 6})*.

* conjunto de multipletos da mistura diastereomérica de difícil atribuição.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 204,90 (C₁); 141,06 (C₇); 131,53 (C₁₀); 129,07 (C_{9,9'}); 125,24 (C_{8,8'}); 73,14 (C₂); 43,04 (C₆); 27,83 (C₃); 26,40 (C₅); 22,83 (C₄).

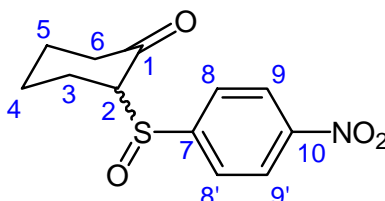
5.3.9.3. 2-(4'-NITRO)-FENILSULFINIL)-CICLOEXANONA (40)

Foram utilizados 2,50 g (9,94 mmol) de 2-(4'-nitro-feniltio)-cicloexanona em 30 mL de metanol, 1,10 g (9,94 mmol) de dióxido de selênio e 1,12 mL (9,94 mmol) de peróxido de hidrogênio (solução em água 30% m/m). Ao término, foram adicionados 40 mL de uma solução saturada de NaCl e extraiu-se com diclorometano. O produto bruto foi purificado por recristalização de etanol-hexano (7:3), obtendo-se 1,80 g (6,73 mmol) de um sólido amarelado, correspondente ao composto **40** com rendimento de 68%. (ponto de fusão 133-135 °C)

Análise elementar:

Calculado para C₁₂H₁₃NO₄S (267,30): C 53,92 H 4,90 N 5,24

Encontrado: C 53,90 H 4,88 N 5,22



(C_RS_S/C_SS_R)-2-(nitro-fenilsulfinil)-cicloexanona

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 8,38-8,35 (m; 2H_{9,9'}); 7,88-7,85 (m; 3H_{8,8'}); 3,45 (ddd; 1H₂; ³J = 11,15; 6,00; 0,93 Hz); 2,62-2,55 (m; 1H₆); 2,41-2,31 (m; 1H₆); 2,22-2,05 (m; 3H_{3,4,5}); 1,88-1,59 (m; 3H_{3,4}).

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 205,03 (C₁); 150,68 (C₇); 149,57 (C₁₀); 126,04 (C_{8,8'}); 124,16 (C_{9,9'}); 74,37 (C₂); 42,40 (C₆); 26,33 (C₃); 25,08 (C₅); 23,59 (C₄).

(C_RS_R/C_SS_S)-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-cicloexanona

RMN de ¹H (300 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 8,38-8,35 (m; 2H_{9,9'}); 7,88-7,85 (m; 3H_{8,8'}); 3,72-3,67 (m; 1H₂); 2,63-1,61 (m; 8H_{3,4,5,6})*.

* conjunto de multipletos da mistura diastereomérica de difícil atribuição.

RMN de ¹³C (75 MHz) em CDCl₃; δ (ppm): 204,90 (C₁); 149,72 (C₇); 148,46 (C₁₀); 126,63 (C_{8,8'}); 123,97 (C_{9,9'}); 72,57 (C₂); 43,29 (C₆); 27,40 (C₃); 26,12 (C₅); 23,02 (C₄).

5.3.10. MÉTODO GERAL PARA A OBTENÇÃO DAS 2-FENILSULFINIL-4-*t*-BUTILCICLOEXANONAS 4'-SUBSTITUÍDAS²⁶ (41 – 46)

Uma solução contendo dióxido de selênio e peróxido de hidrogênio (0,2:1) (solução em água 30% m/m) em metanol é adicionada a uma solução da respectiva 2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanona 4'-substituída (1:1) em metanol, sob agitação magnética e refrigeração em banho de gelo e água. Verifica-se o término da reação por cromatografia em camada delgada. Completada a reação, acrescenta-se uma solução de cloreto de sódio saturada, separa-se a fase orgânica com diclorometano (3x) e seca-se com sulfato de magnésio. Em seguida o solvente é eliminado à pressão reduzida e o produto bruto é purificado por cromatografia em coluna sílica-gel (hexano:acetato de etila).

²⁶ Drabowicz, J.; Mikolajczyk, M. *Synthesis*, **1978**, 758.

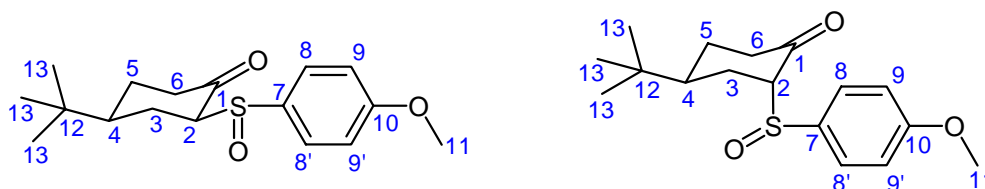
5.3.10.1. ($C_R S_S / C_S S_R$) E ($C_R S_R / C_S S_S$)-*CIS* E *TRANS* 2-(4'-METOXI-FENILSULFINIL)-4-*t*-BUTILCICLOEXANONAS (41 e 42)

Foram utilizados 0,30 g (1,02 mmol) da *cis*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona, 0,02 g (0,20 mmol) de dióxido de selênio em 5 mL de metanol e 0,12 mL (1,02 mmol) de peróxido de hidrogênio. Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano e secou-se com sulfato de magnésio. Após secagem o solvente foi eliminado e o produto foi purificado por cromatografia em coluna (7:3; hexano:acetato de etila) obteve-se uma mistura dos 4 diastereoisômeros (sólido sensível ao aumento de temperatura).

Análise elementar:

Calculado para $C_{17}H_{24}O_3S$ (308,44): C 66,20 H 7,84

Encontrado: C 66,15 H 7,80



RMN de 1H (500 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm)*: 7,65 – 7,61 (m; H_{8,8'}); 7,53 – 7,48); 3,85 (s; 6H₁₁); 3,85 (s; 3H₁₁); 3,84 (s,3H₁₁); 3,79 (ddd; 1H₂; J = 12,99; 5,80; 0,71 Hz)**; 3,43 – 3,39 (m; 2H₂)***; 3,37 – 3,36 (m, H₂)****; 2,71 – 1,76 (m; H_{3,4,5,6}); 1,58- 1,44 (m; H₃); 1,31 – 1,22 (m; H₄); 0,95 (s; H₁₃); 0,91 (s, H₁₃); 0,91 (s; H₁₃); 0,82 (s; H₁₃).

*mistura de 4 pares enantioméricos de diastereoisômeros

**H-2 da ($C_R S_R / C_S S_S$)-*cis*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

***H-2 das ($C_R S_S / C_S S_R$)-*cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanonas

****H-2 da ($C_R S_R / C_S S_S$)-*trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 206,66 (C₁); 206,60 (C₁); 205,45 (C₁); 204,53 (C₁); 162,57 (C₁₀); 162,51 (C₁₀); 162,17 (C₁₀); 161,88 (C₁₀); 133,99 (C₇); 132,95 (C₇); 132,69

(C₇); 130,76 (C₇); 127,90 (C_{8,8'}); 126,81 (C_{8,8'}); 126,58 (C_{8,8'}); 126,47 (C_{8,8'}); 114,86 (C_{9,9'}); 114,82 (C_{9,9'}); 114,55 (C_{9,9'}); 114,32 (C_{9,9'}); 76,37 (C₂); 73,33 (C₂); 73,30 (C₂); 72,48 (C₂); 55,51 (C₁₁); 46,19 (C₄); 45,94 (C₄); 42,48 (C₄); 42,00 (C₆); 41,97 (C₆); 41,77 (C₆); 41,56 (C₆); 32,94 (C₃); 32,80 (C₃); 32,56 (C₃); 32,50 (C₃); 30,05; 27,79; 27,60; 27,48; 27,40; 27,32; 27,22; 26,97 (C₁₃); 26,53 (C₁₃); 25,87(C₁₃).

5.3.10.2. (C_RS_S/C_SS_R) E (C_RS_R/C_SS_S)-*CIS* E *TRANS* 2-FENILSULFINIL-4-*t*-BUTILCICLOEXANONAS (43 e 44)

Foram utilizados 0,5 g (1,90 mmol) da *cis*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona, 0,044 g (0,4 mmol) de dióxido de selênio em 8 mL de metanol e 0,22 mL (1,90 mmol) de peróxido de hidrogênio. Ao término, foram adicionados 35 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano e secou-se com sulfato de magnésio. Após secagem o solvente foi eliminado e o produtofoi purificado por cromatografia em coluna (7:3; hexano:acetato de etila) obteve-se uma mistura dos 4 diastereoisômeros (líquido viscoso).

Análise elementar:

Calculado para C₁₆H₂₂O₂S (278,41): C 69,02 H 7,96

Encontrado: C 69,20 H 8,05



RMN de ¹H (500 MHz) em CDCl₃; δ (ppm)*: 7,70 – 7,68 (m; H_{8,8'}); 7,59 – 7,47 (m; H_{9,9',10}); 3,81 (ddd; H₂; J = 12,99; 5,76; 0,79 Hz)**; 3,43 – 3,38 (m; H₂)***; 2,67 – 1,73 (m; H_{3,4,5,6}); 0,94 (s; H₁₃); 0,92 (s; H₁₃); 0,89 (s; H₁₃); 0,81 (s; H₁₃).

*mistura de 4 pares enantioméricos de diastereoisômeros

**H-2 da (C_RS_R/C_SS_S)-*cis*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilcicloexanona

***H-2 das ($C_R S_S / C_S S_R$)-*cis* e *trans*-2-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanonas e da ($C_R S_R / C_S S_S$)-*trans*-2-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona.

RMN de ^{13}C (125 MHz) em $CDCl_3$; δ (ppm): 206,42 (C_1); 206,22 (C_1); 205,54 (C_1); 204,16 (C_1); 152,97 (C_7); 143,97 (C_7); 142, 99 (C_7); 142,08 (C_7); 142,04 (C_{10}); 140,08 (C_{10}); 135,38 (C_{10}); 131,81 (C_{10}); 131,42 ($C_{9,9'}$); 130,57 ($C_{9,9'}$); 129,30 ($C_{9,9'}$); 129,27 ($C_{9,9'}$); 128,81 ($C_{8,8'}$); 126,05 ($C_{8,8'}$); 124,88 ($C_{8,8'}$); 124,52 ($C_{8,8'}$); 75,69 (C_2); 73,10 (C_2); 72,66 (C_2); 72,64 (C_2); 46,82 (C_4); 46,07 (C_4); 45,94 (C_4); 42,76 (C_4); 42,03 (C_6); 41,92 (C_6); 41,69 (C_6); 41,55 (C_6); 32,93 (C_{12}); 32,78 (C_{12}); 32,59 (C_{12}); 32,50 (C_{12}); 27,55; 27,42; 27,37; 27,33; 27,26; 27,10; 26,96; 26,19; 25,68.

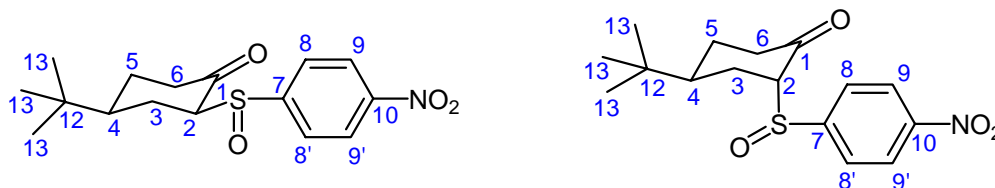
5.3.10.3. ($C_R S_S / C_S S_R$) E ($C_R S_R / C_S S_S$)-*CIS* E *TRANS* 2-(4'-NITRO-FENILSULFINIL)-4-*t*-BUTILCICLOEXANONAS (45 e 46)

Foram utilizados 0,38 g (1,23 mmol) da *cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona, 0,03 g (0,24 mmol) de dióxido de selênio em 10 mL de metanol e 0,1 mL (1,23 mmol) de peróxido de hidrogênio. Ao término, foram adicionados 30 mL de uma solução saturada de NaCl e extraíram-se 3 x 20 mL com diclorometano e secou-se com sulfato de magnésio. Após secagem o solvente foi eliminado e obteve-se uma mistura dos 4 diastereoisômeros. A mistura foi purificada por cromatografia em coluna (7:3; hexano:acetato de etila), entretanto não foi possível separar os diastereoisômeros.

Análise elementar:

Calculado para $C_{16}H_{21}NO_4S$ (323,41): C 59,42 H 6,54 N 4,33

Encontrado: C 59,68 H 6,87 N 4,45



RMN de ^1H (500 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm)*: 8,39 – 8,34 (m; $\text{H}_{9,9'}$); 7,95 – 7,91 (m; H); 7,76 – 7,70 (m; H); 3,97 (dd; H_2 ; $J = 12,83$; 5,47 Hz)**; 3,50 (ddd; H_2 ; $J = 13,30$; 6,04; 0,73 Hz)***; 3,44 – 3,41 (m; H_2)****; 3,38 – 3,35 (m; H_2)*****; 2,68 – 1,18 (m; $\text{H}_{3,4,5,6}$); 0,96 (s; H_{13}); 0,95 (s; H_{13}); 0,92 (s; H_{13}); 0,84 (s; H_{13}).

*mistura de 4 pares enantioméricos de diastereoisômeros

**H-2 da ($\text{C}_R\text{S}_R/\text{C}_S\text{S}_S$)-*cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

***H-2 da ($\text{C}_R\text{S}_S/\text{C}_S\text{S}_R$)-*cis*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

****H-2 da ($\text{C}_R\text{S}_S/\text{C}_S\text{S}_R$)-*trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

*****H-2 da ($\text{C}_R\text{S}_R/\text{C}_S\text{S}_S$)-*trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanona

RMN de ^{13}C (125 MHz) em CDCl_3 ; δ (ppm): 206,16 (C_1); 205,92 (C_1); 205,08 (C_1); 203,12 (C_1); 151,17 (C_7); 150,02 (C_7); 149,83 (C_7); 149,69 (C_7); 149,60 (C_{10}); 149,44 (C_{10}); 149,37 (C_{10}); 147,78 (C_{10}); 127,48 ($\text{C}_{8,8'}$); 126,27 ($\text{C}_{8,8'}$); 125,62 ($\text{C}_{8,8'}$); 125,43 ($\text{C}_{8,8'}$); 124,54 ($\text{C}_{9,9'}$); 124,31 ($\text{C}_{9,9'}$); 124,06 ($\text{C}_{9,9'}$); 123,69 ($\text{C}_{9,9'}$); 75,48 (C_2); 73,63 (C_2); 72,37 (C_2); 71,30 (C_2); 46,20 (C_4); 46,11 (C_4); 43,83 (C_4); 42,14 (C_4); 41,75 (C_6); 41,71 (C_6); 41,67 (C_6); 41,55 (C_6); 32,98 (C_{12}); 32,89 (C_{12}); 32,66 (C_{12}); 32,51 (C_{12}); 27,55 (C_3); 27,48 (C_3); 27,37 (C_3); 27,34 (C_3); 27,27 (C_5); 26,92 (C_5); 26,89 (C_5); 26,79 (C_5); 26,66 (C_{13}); 26,61 (C_{13}); 25,75 (C_{13}).

Anexos

Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C de compostos selecionados.

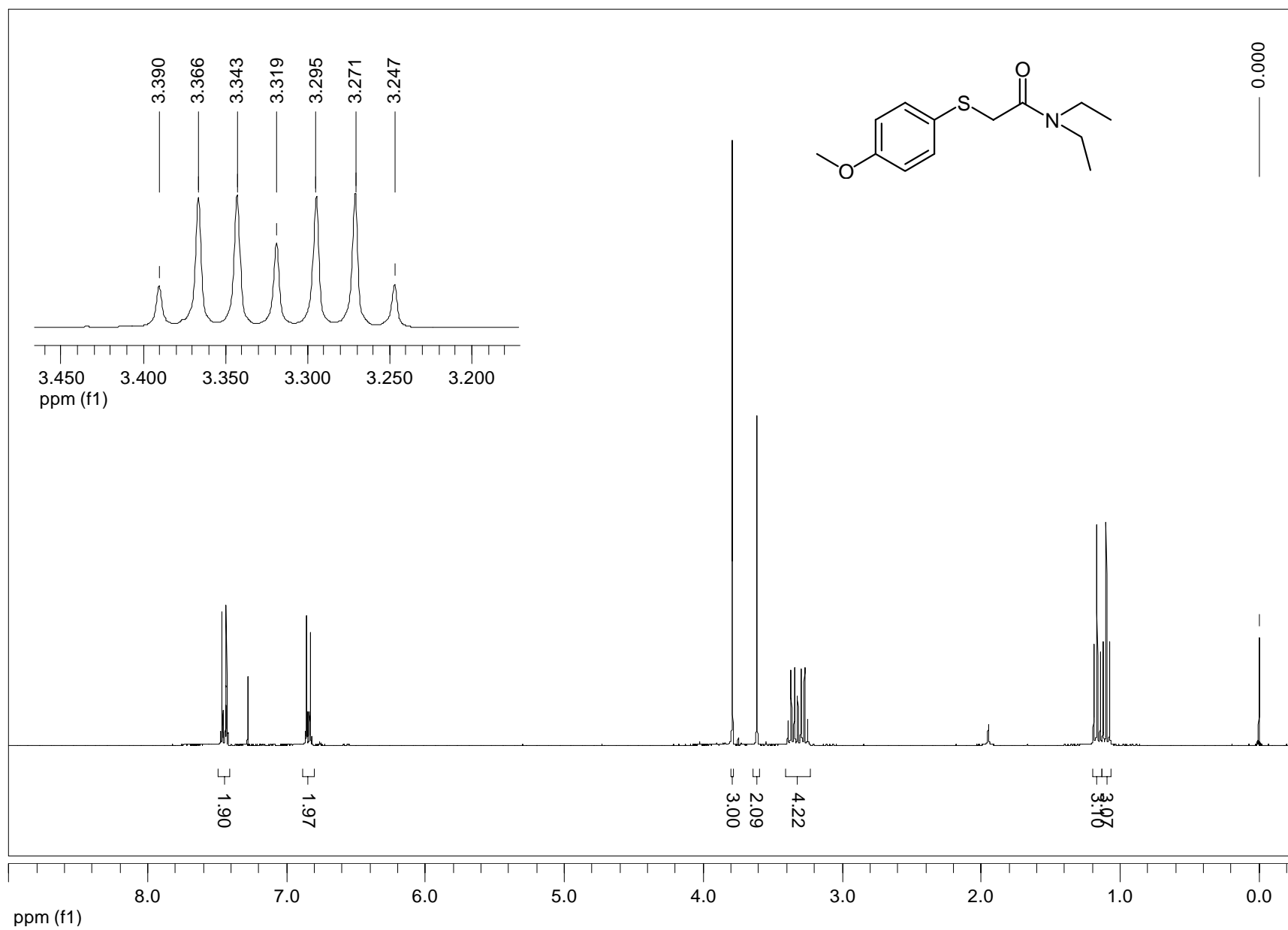


Figura 72 - Espectro de RMN de ¹H da 2-(4'-metoxi-feniltio)-N,N-dietilacetamida (**1**) em CDCl₃.

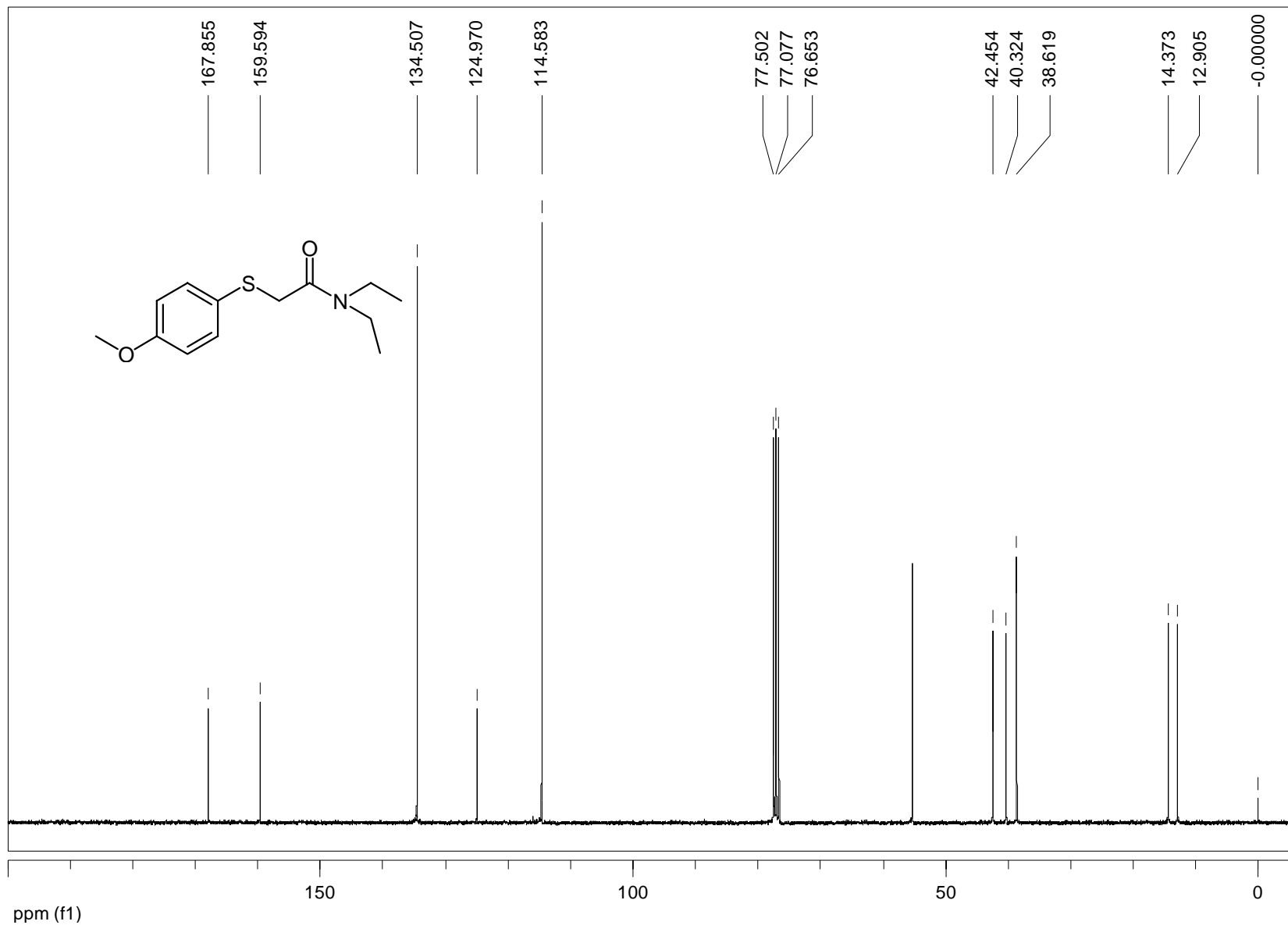


Figura 73 - Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-metoxi-fenilthio)-*N,N*-dietilacetamida (**1**) em CDCl_3 .

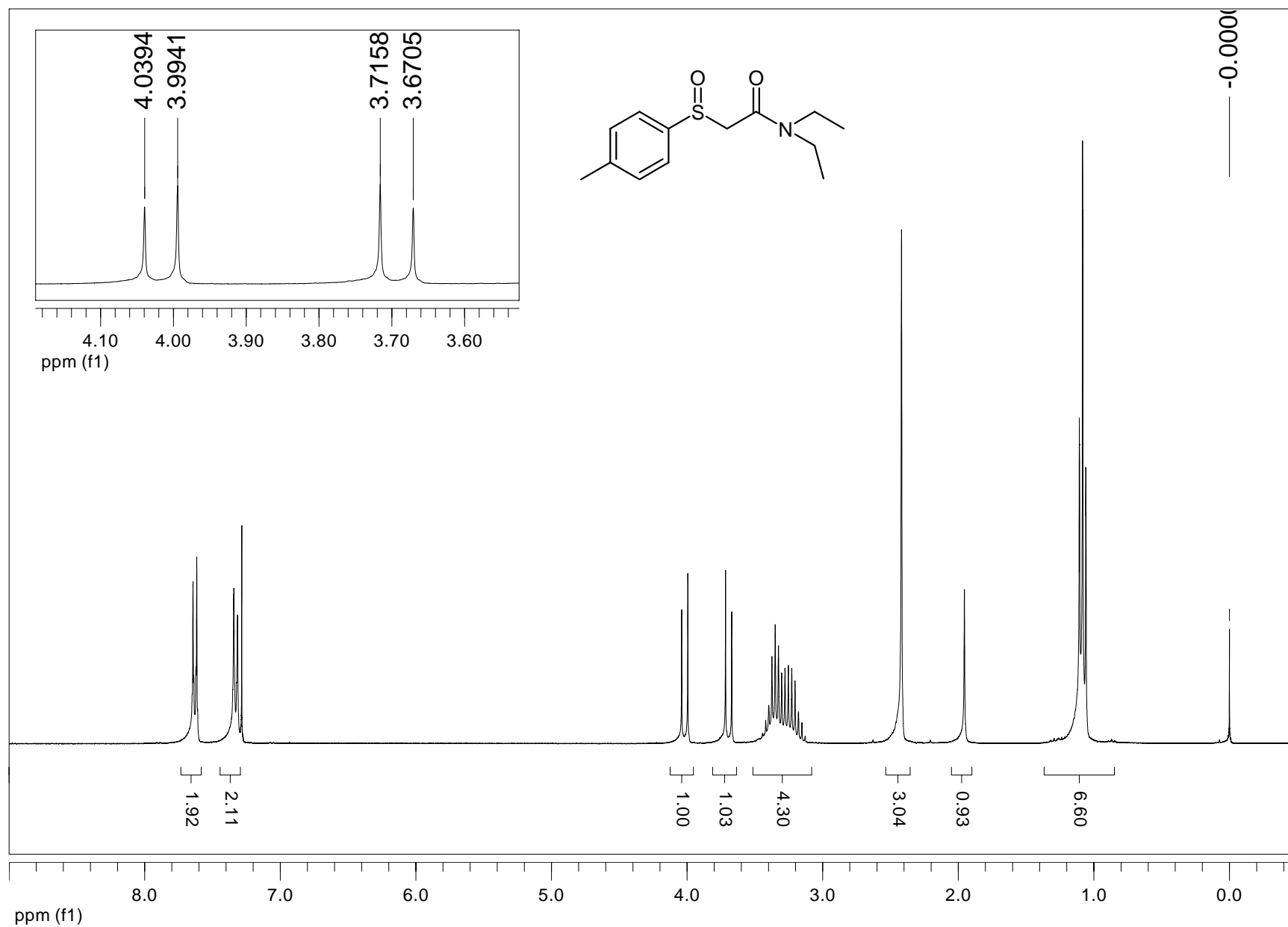
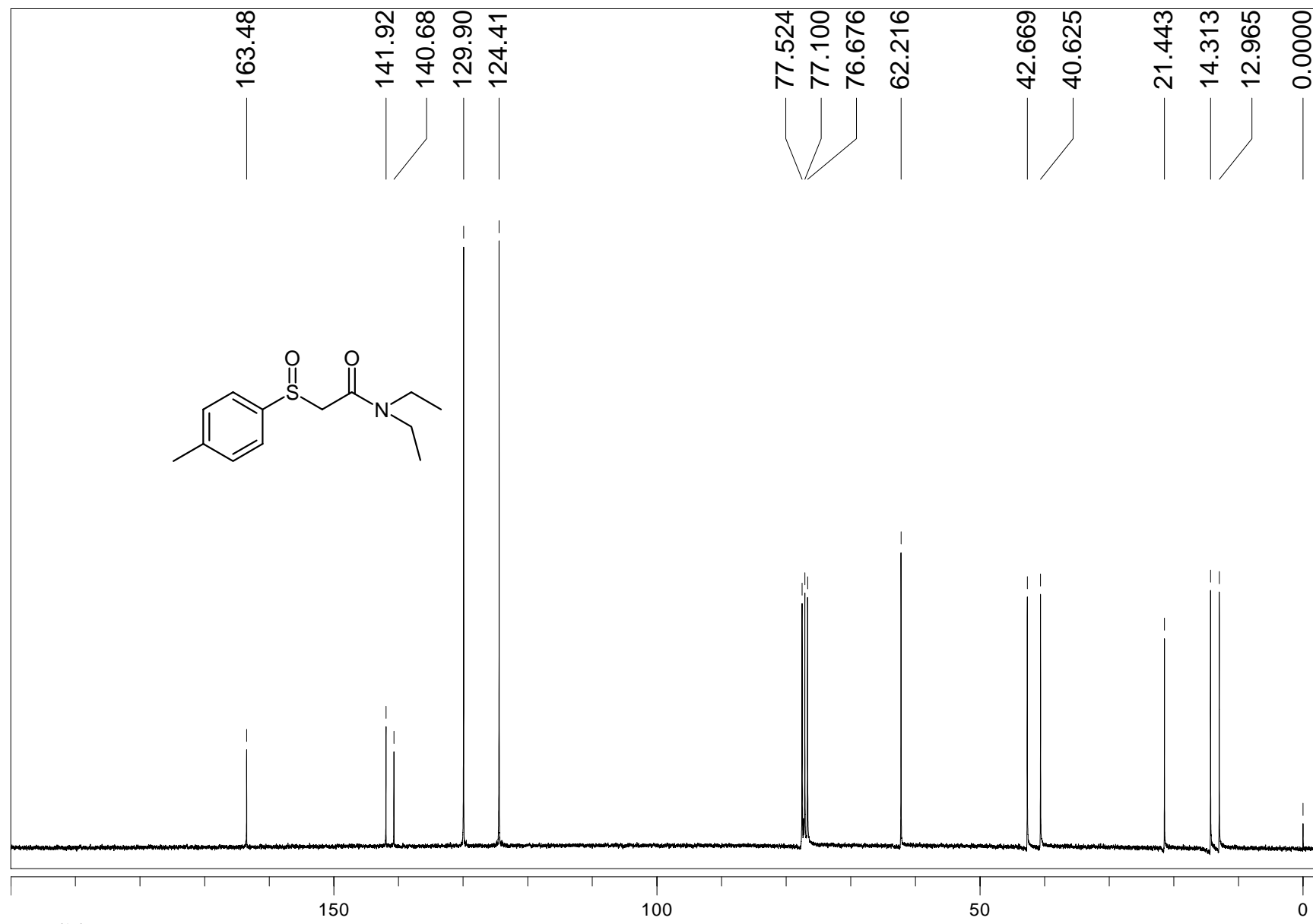


Figura 74 - Espectro de RMN de ¹H da 2-(4'-metil-fenilsulfinil)-N,N-dietilacetamida (**9**) em CDCl₃.



ppm (f1)
Figura 75 - Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-metil-fenilsulfinil)-*N,N*-dietilacetamida (**9**) em CDCl_3 .

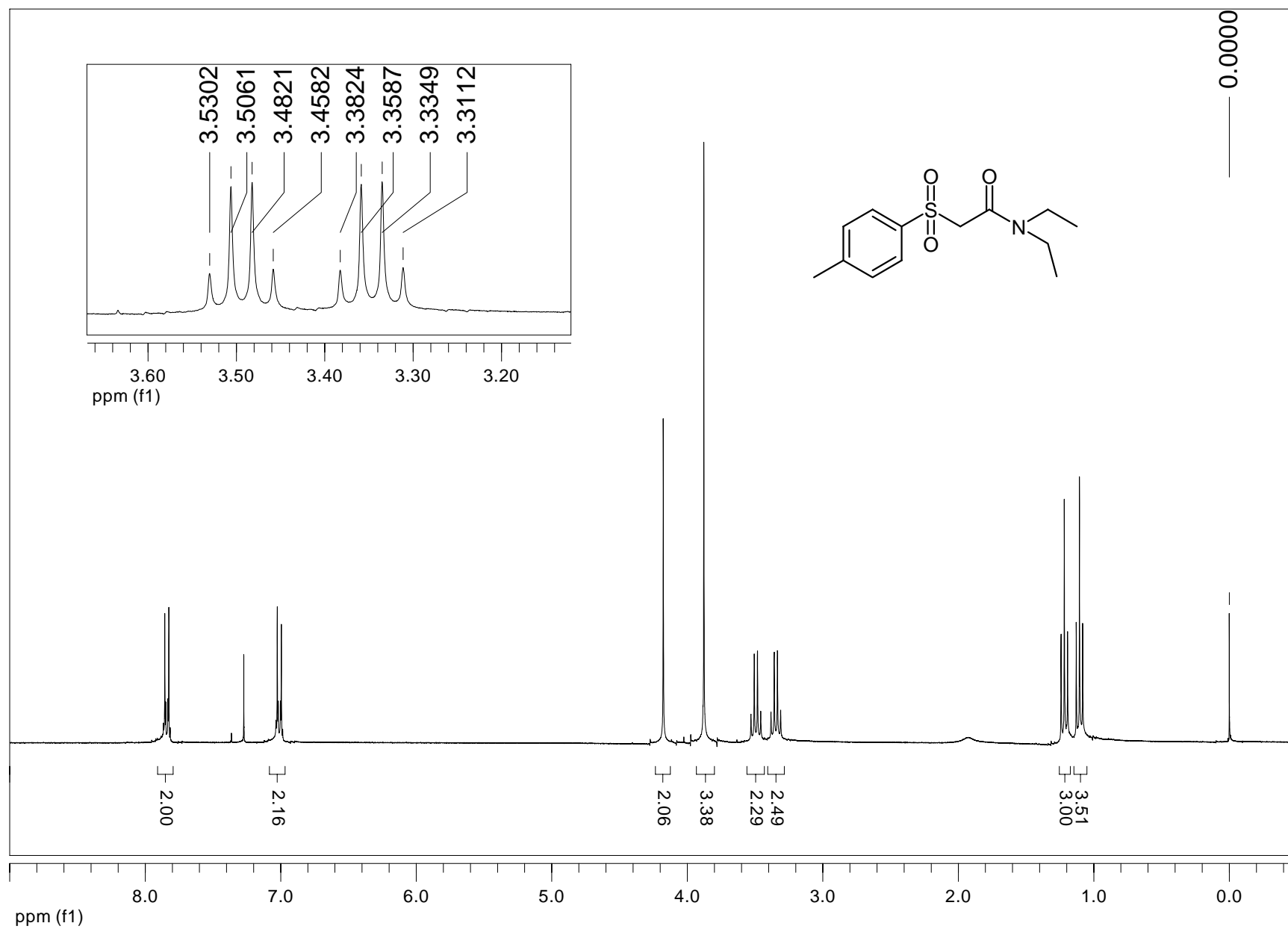
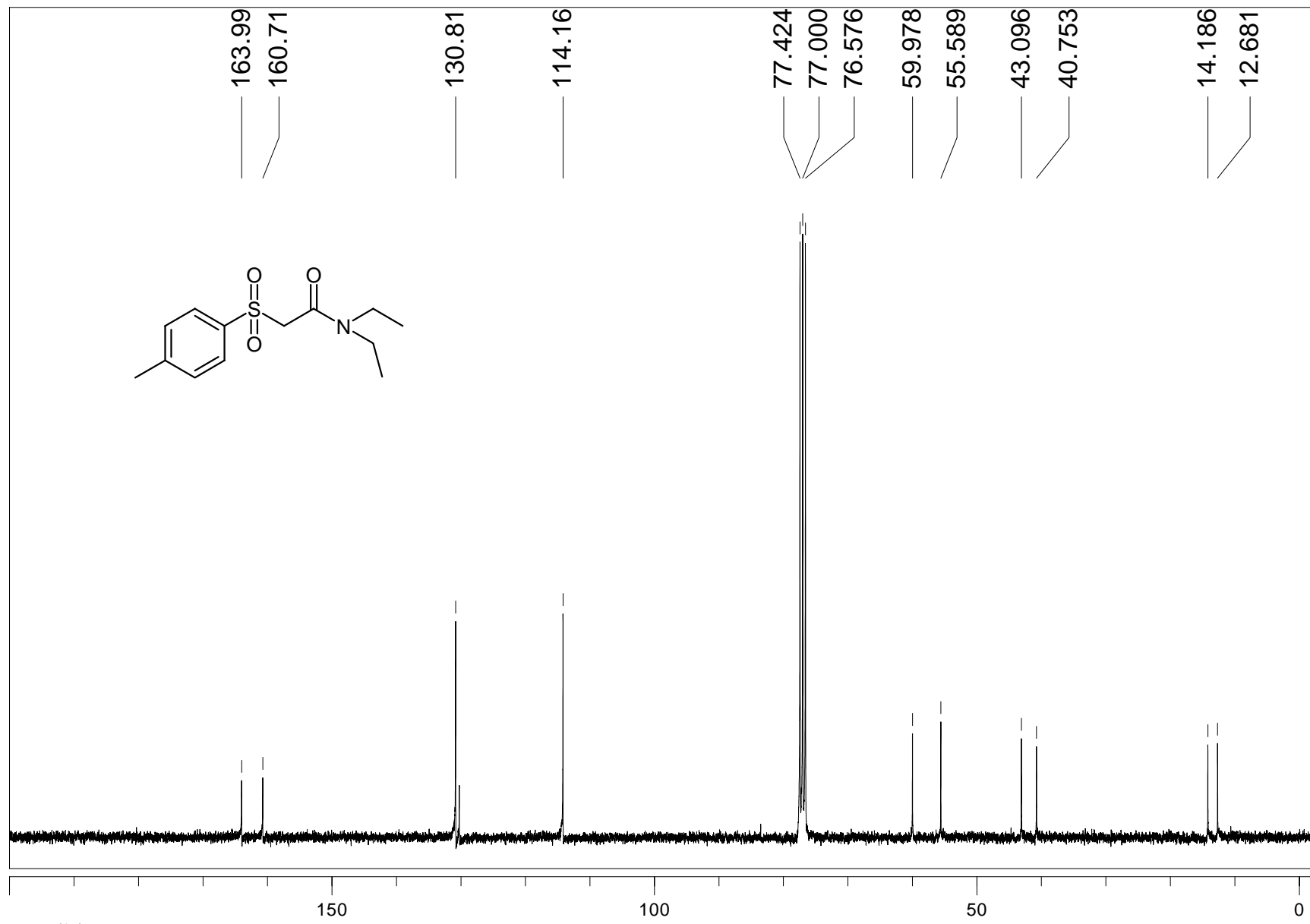


Figura 76 – Espectro de RMN de ^1H da 2-(4'-metil-fenilsulfonil)-*N,N*-dietilacetamida (**15**) em CDCl_3 .



ppm (f1)
Figura 77 – Espectro de RMN de ¹³C da 2-(4'-metil-fenilsulfonil)-N,N-diethylacetamida (**15**) em CDCl₃.

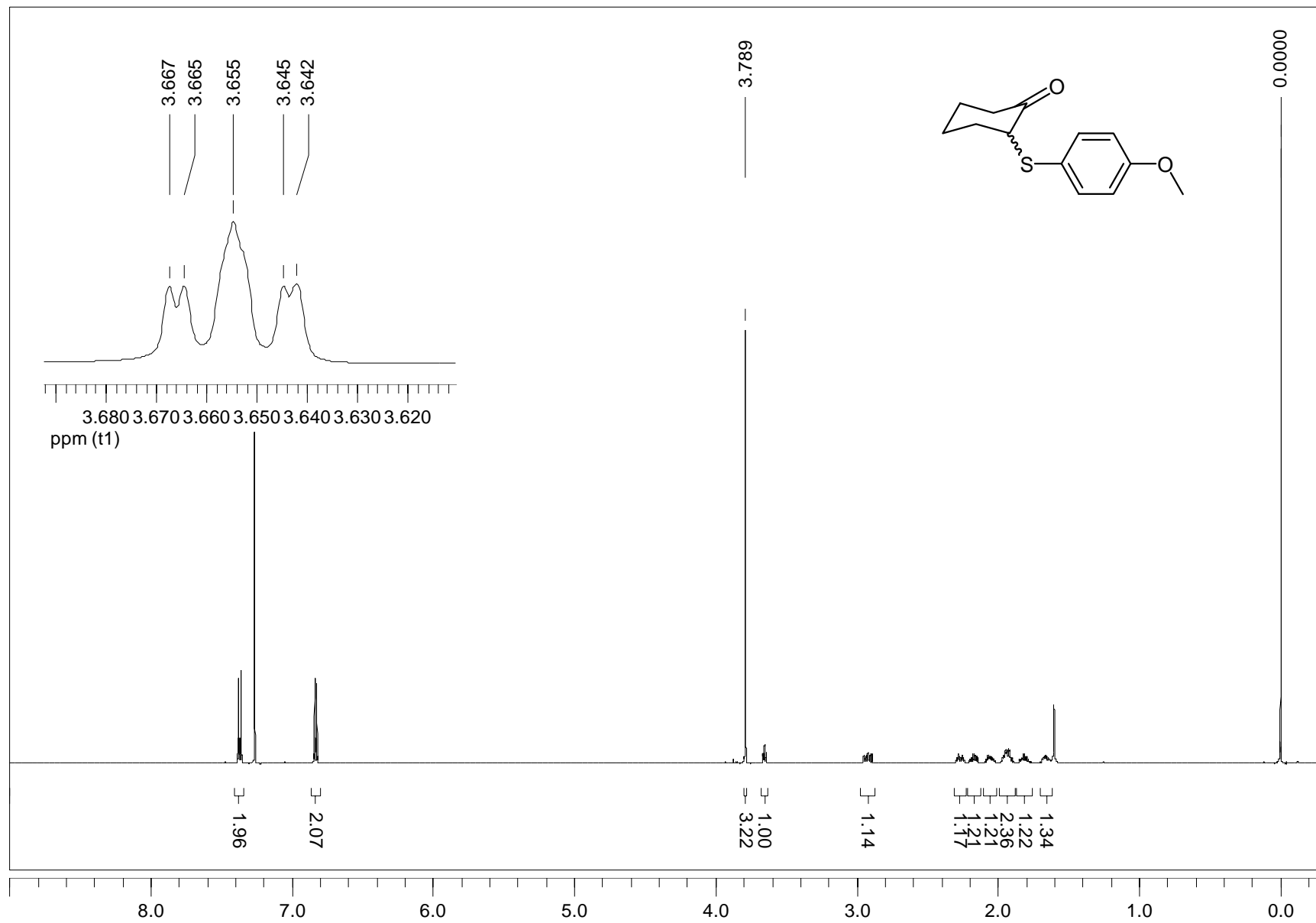


Figura 78 – Espectro de RMN de ^1H da 2-(4'-metoxi-feniltio)-cicloexanona (**20**) em CDCl_3 .

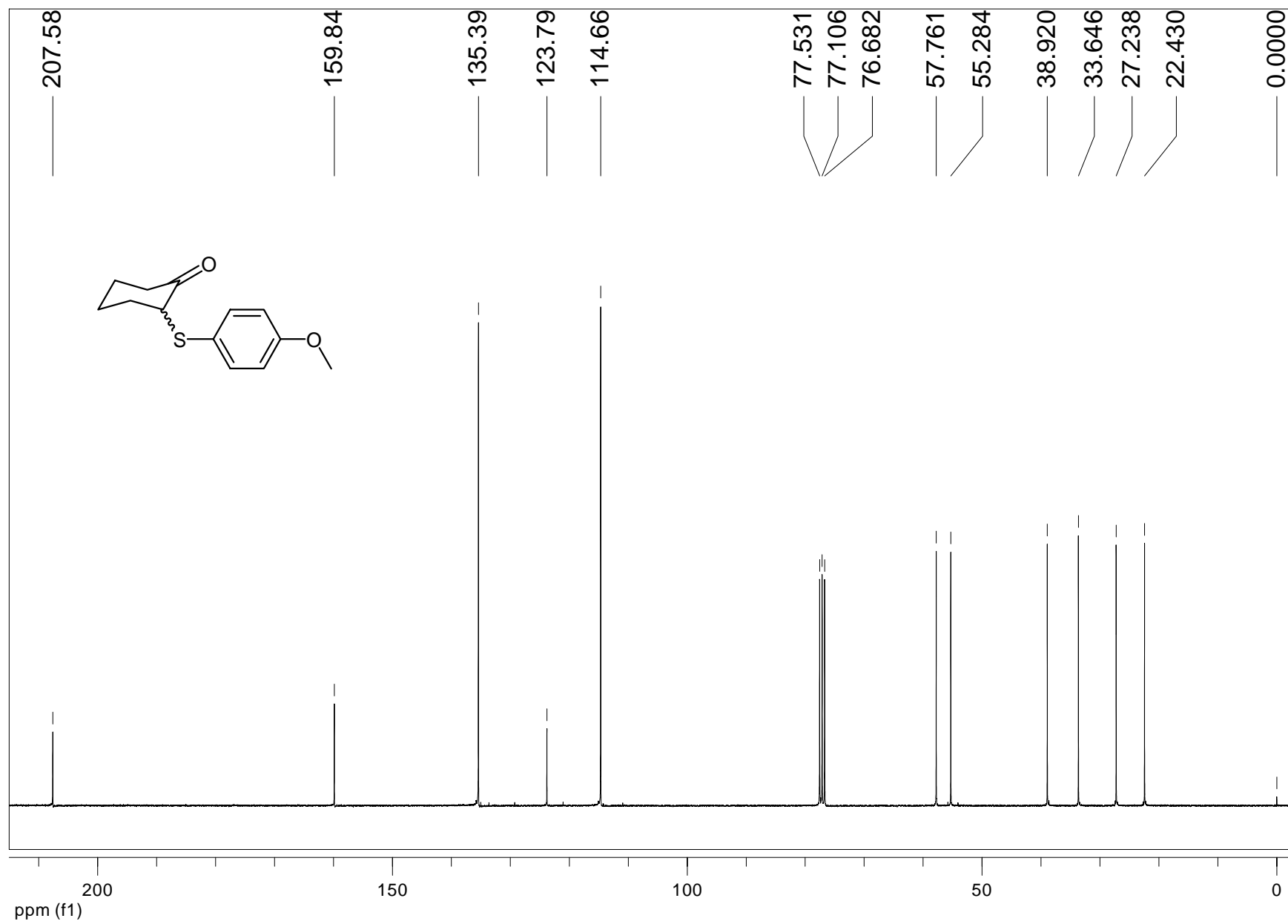


Figura 79 - Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-metoxi-feniltio)-cicloexanona (**20**) em CDCl_3 .

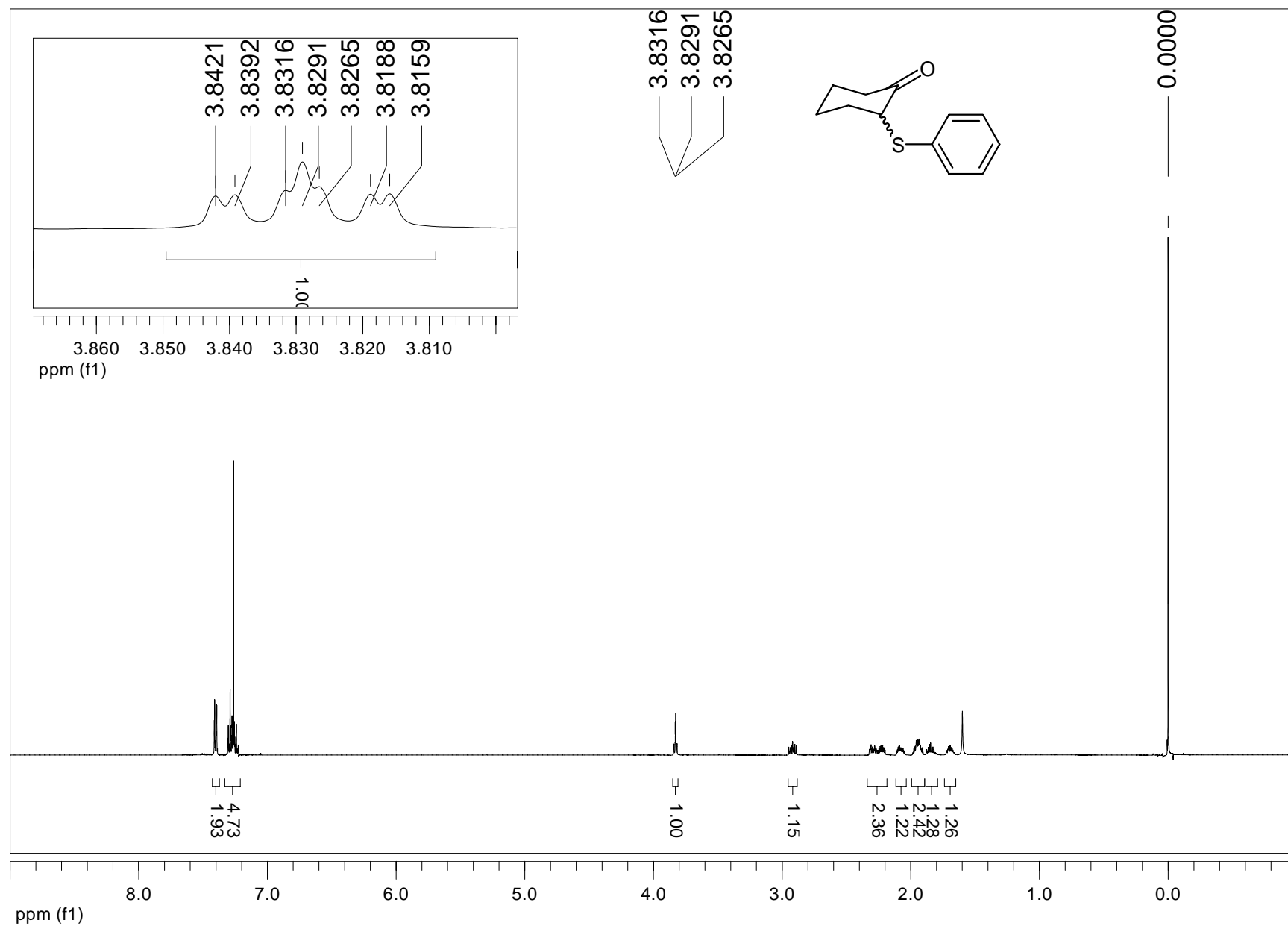


Figura 80 - Espectro de RMN de ^1H da 2-feniltio-ciclohexanona (**21**) em CDCl_3 .

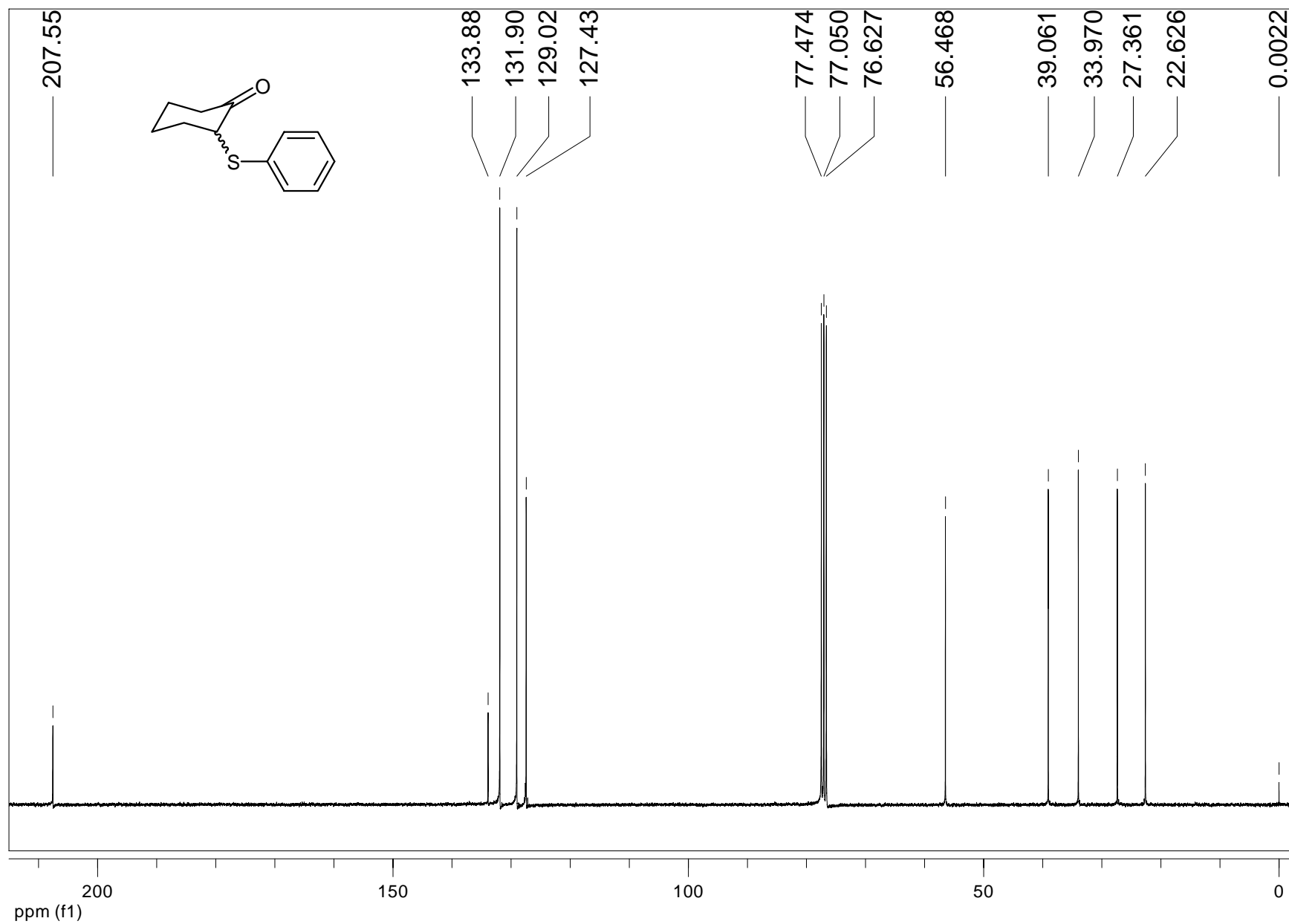
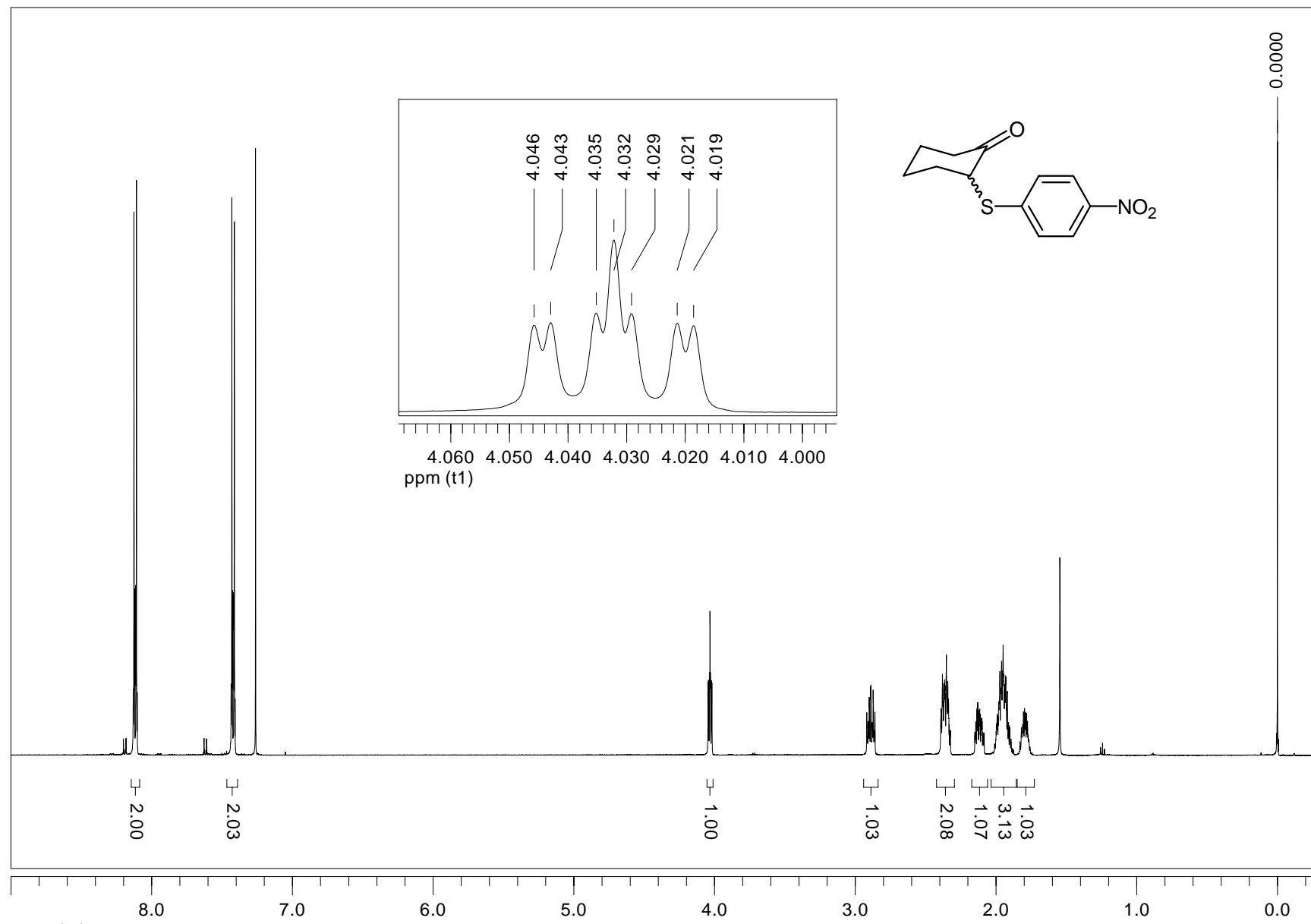


Figura 81- Espectro de RMN de ^{13}C da 2-feniltio-cicloexanona (**21**) em CDCl_3 .



ppm (t1)
Figura 82 - Espectro de RMN de ^1H da 2-(4'-nitro-pheniltio)-cicloexanona (**22**) em CDCl_3 .

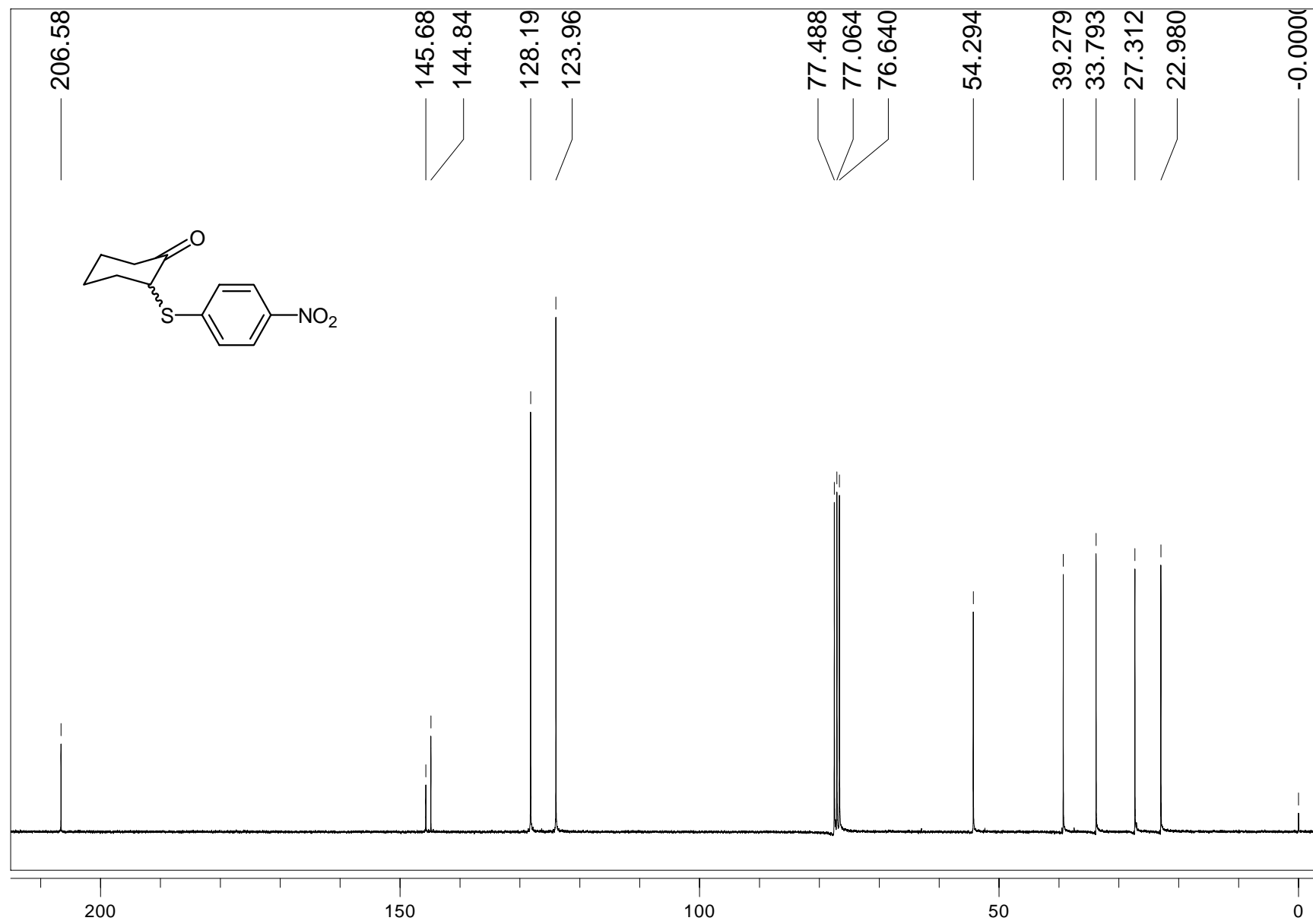


Figura 83 - Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-nitro-feniltio)-cicloexanona (**22**) em CDCl_3 .

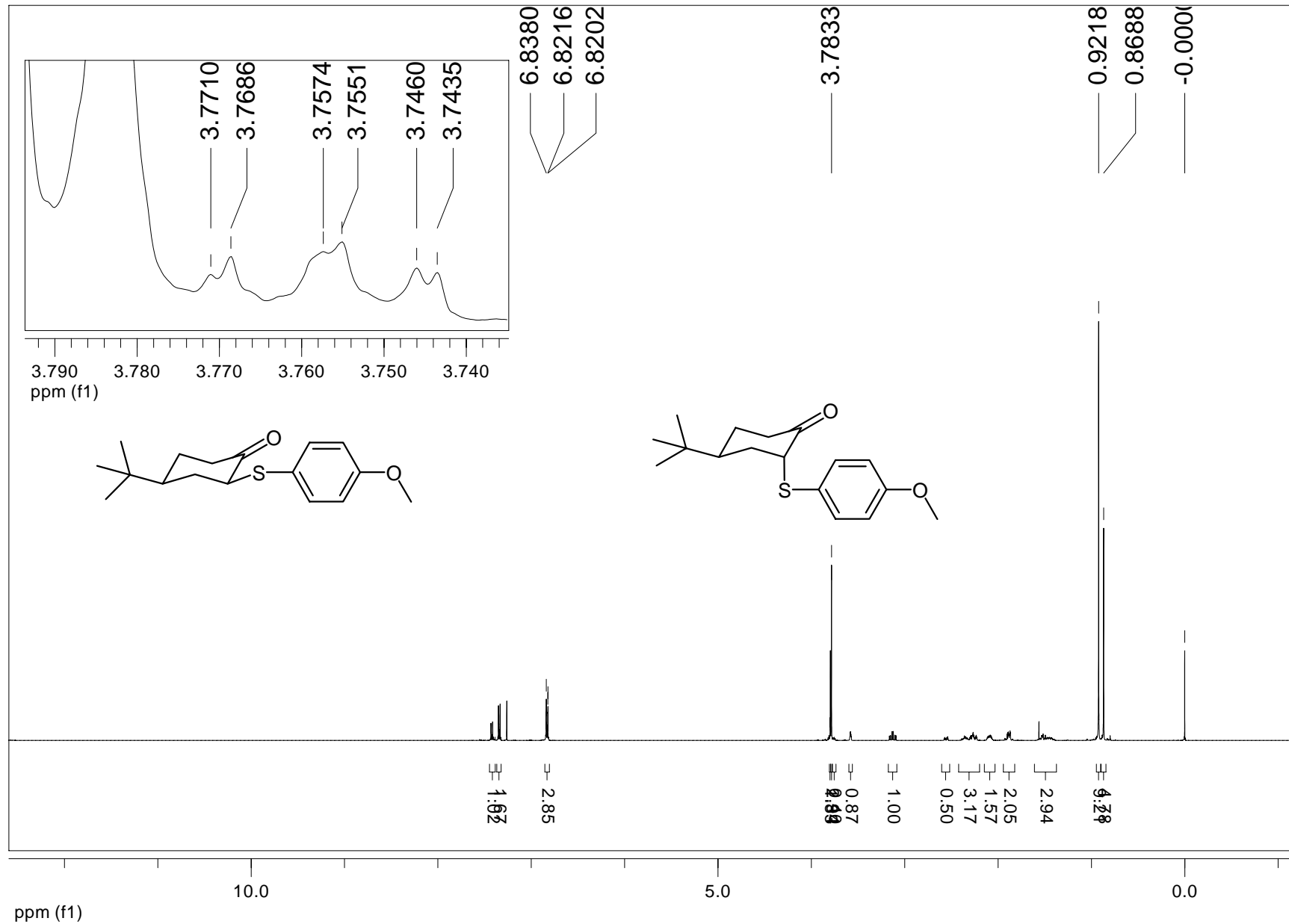


Figura 84 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio)-4-*t*-butilciclohexanonas (**23** e **24**) em CDCl_3 .

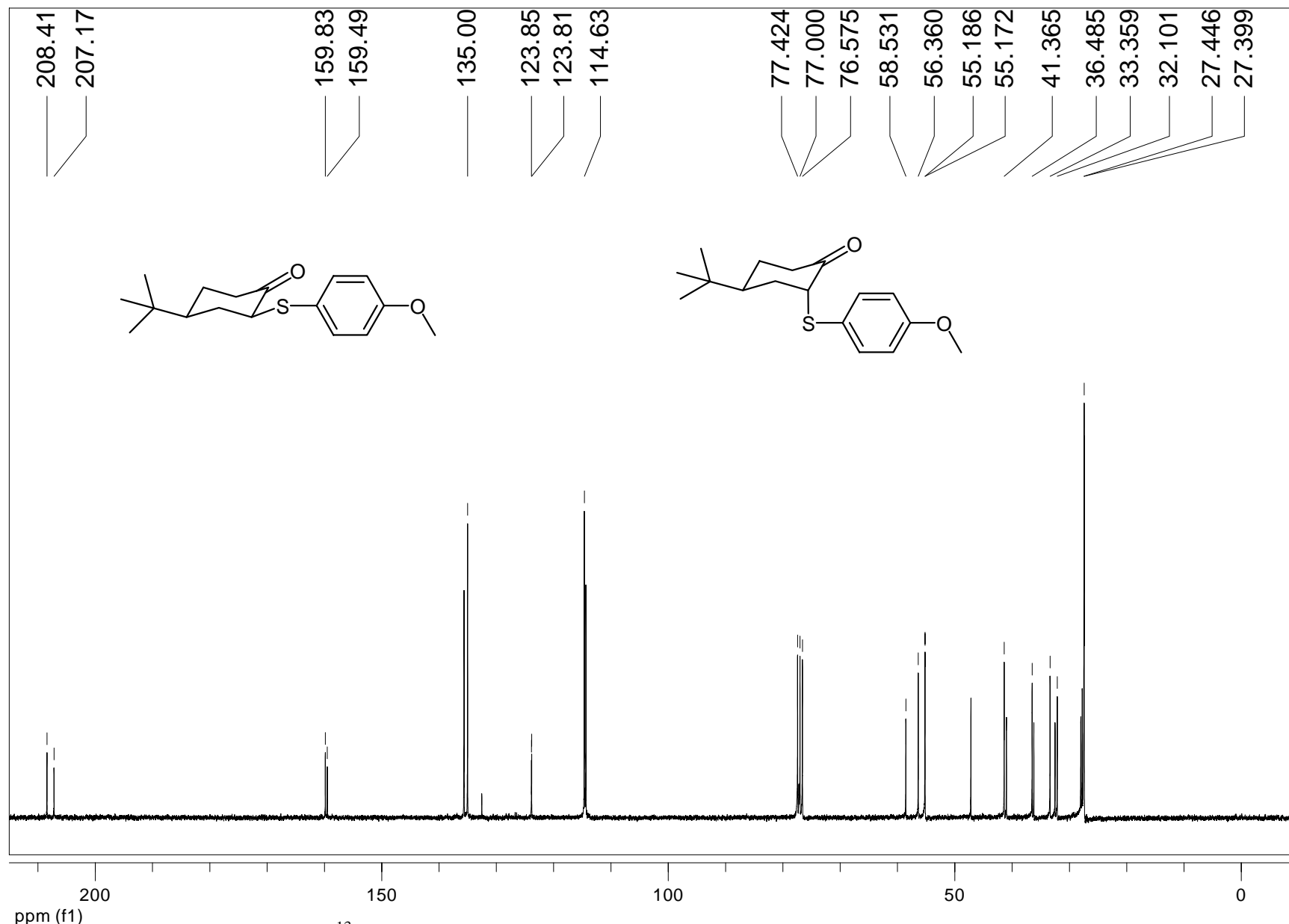


Figura 85 – Espectro de RMN de ^{13}C da mistura das *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-feniltio)-4-*t*-butilciclohexanonas (**23** e **24**) em CDCl_3 .

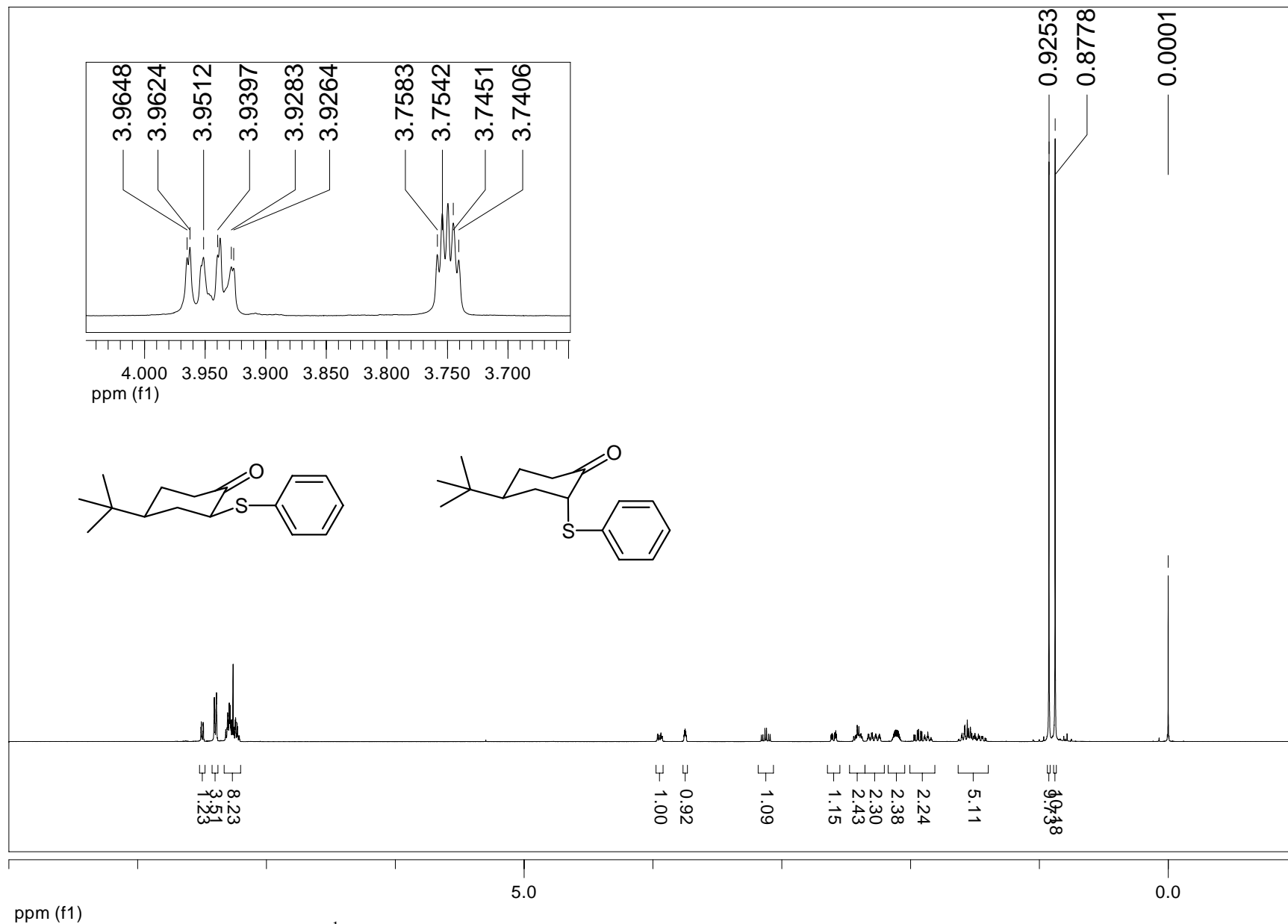
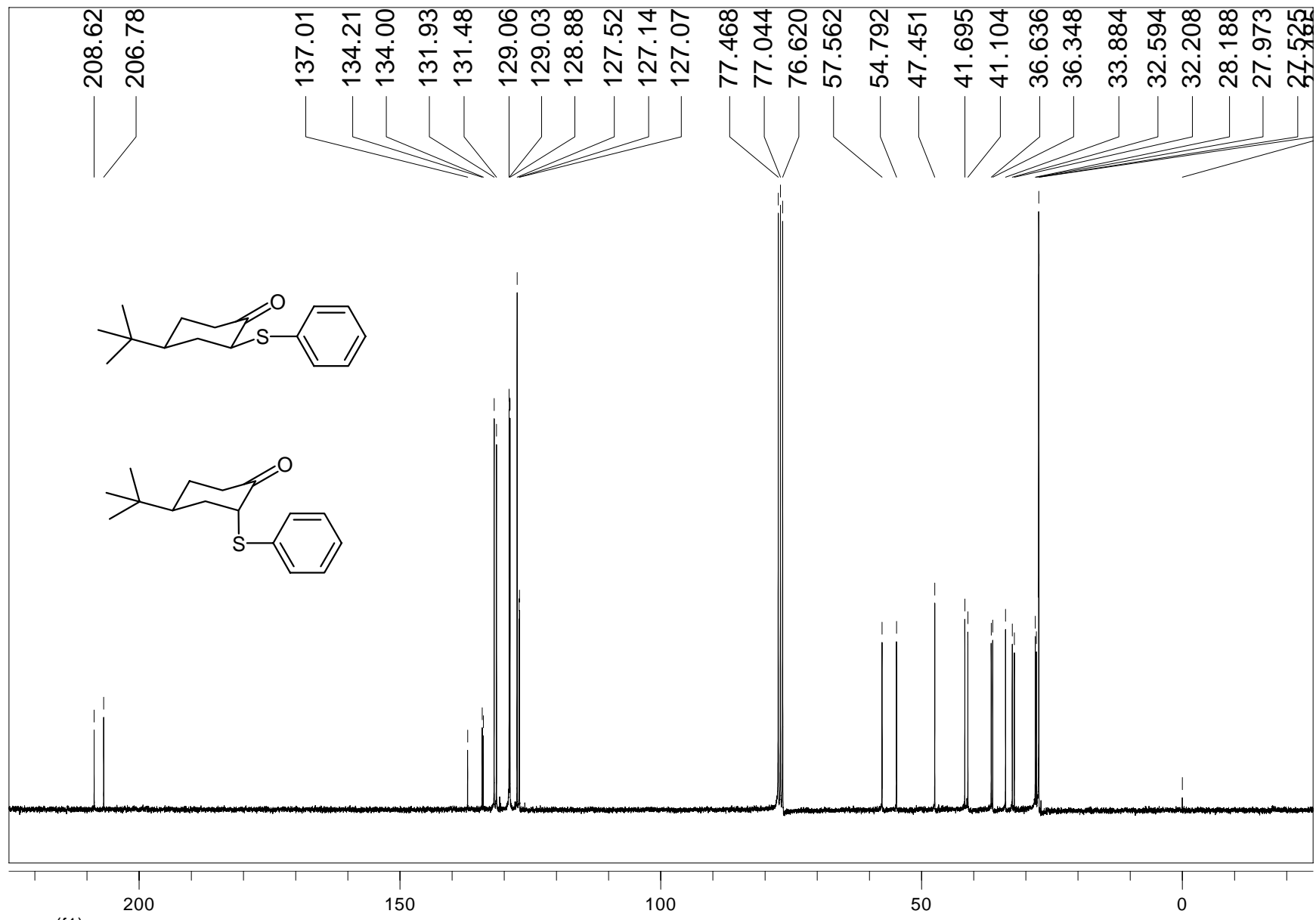


Figura 86 - Espectro de RMN de ^1H das *cis* e *trans*-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas (**25** e **26**) em CDCl_3 .



ppm (f1)
Figura 87 - Espectro de RMN de ^{13}C das cis e trans-2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas (**25** e **26**) em CDCl_3 .

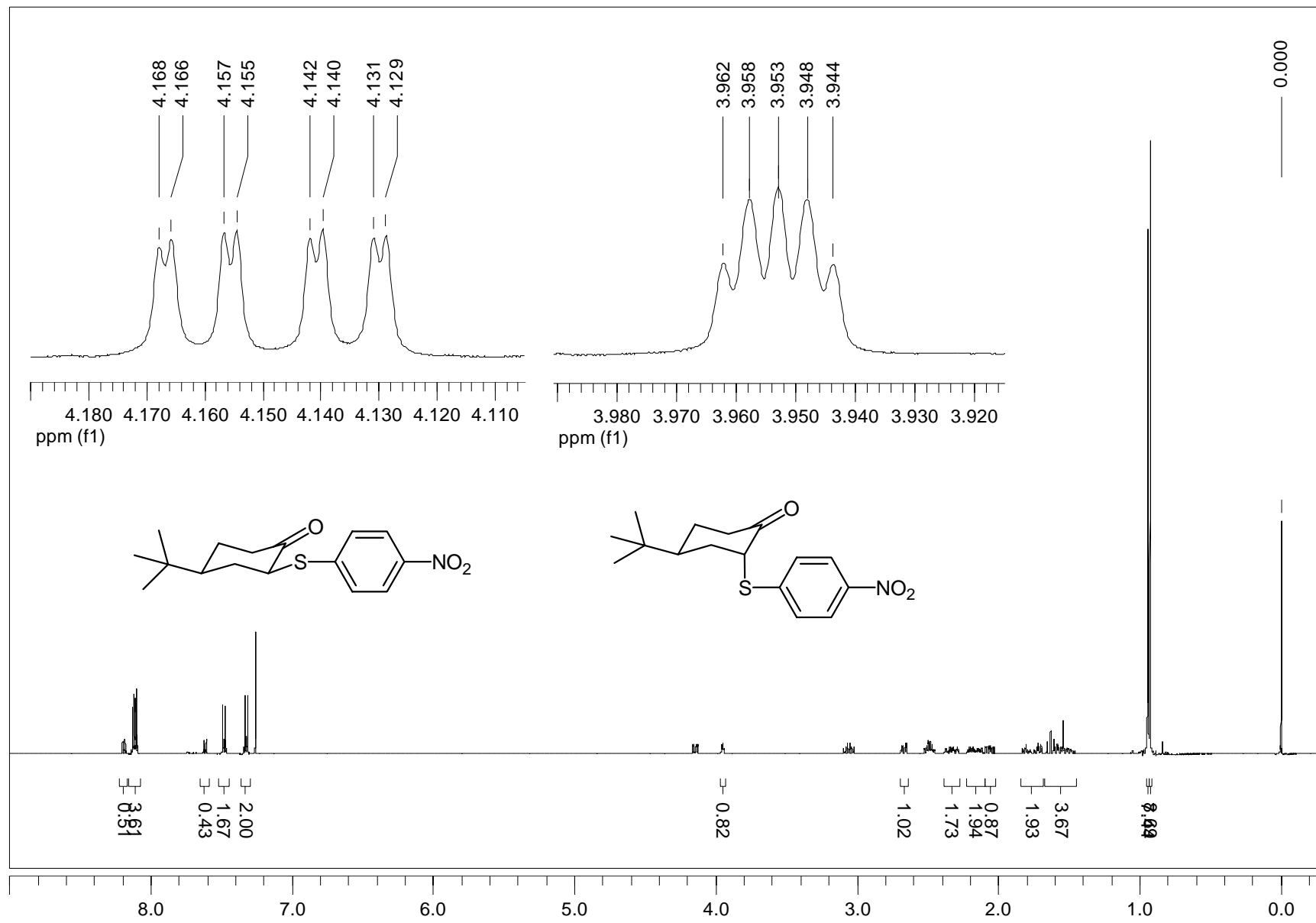


Figura 88 - Espectro de RMN de ¹H das *cis* e *trans*-2-(4'-nitro-pheniltio)-4-*t*-butilcicloexanonas (**27** e **28**) em CDCl₃.

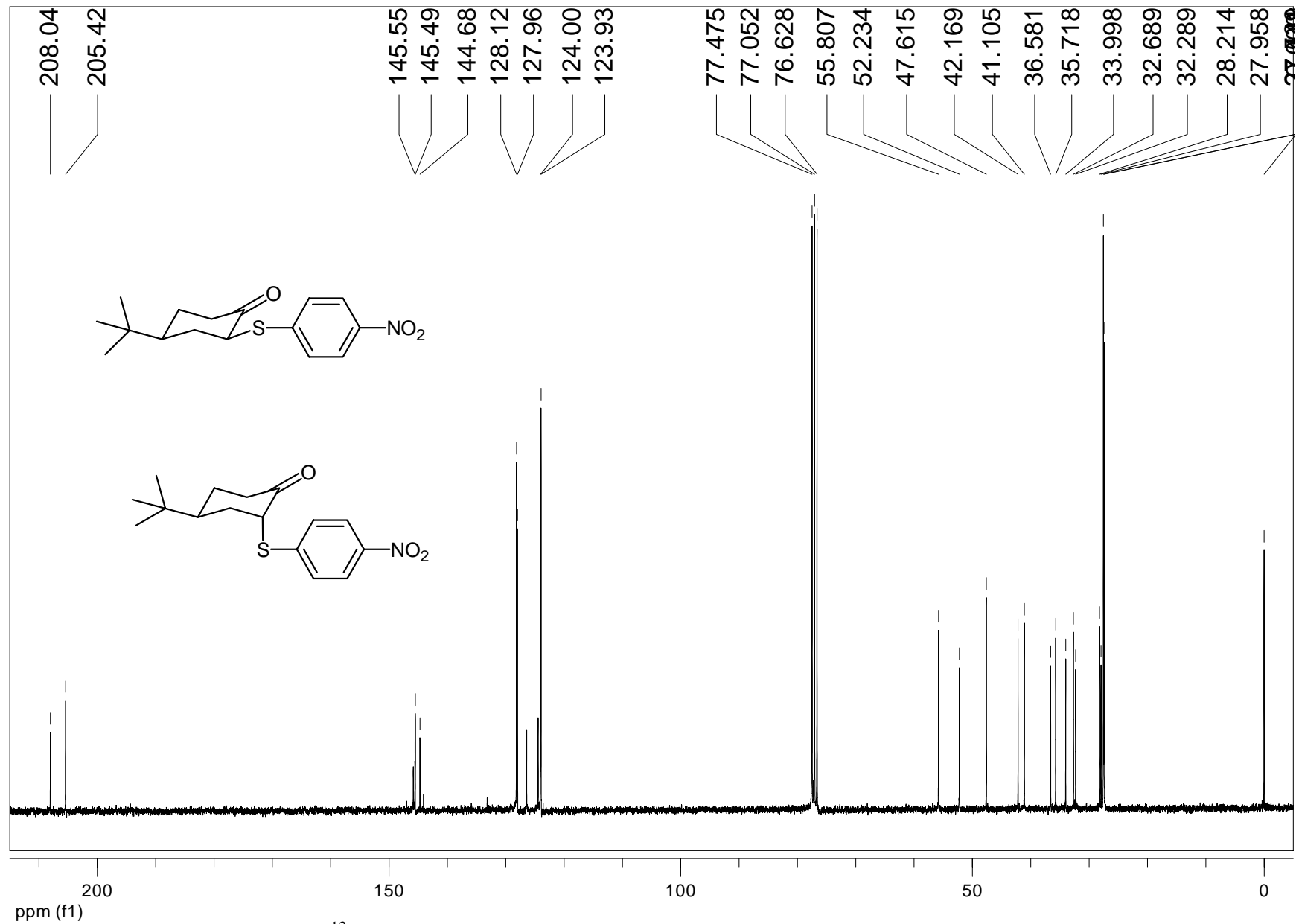


Figura 89 - Espectro de RMN de ^{13}C das *cis* e *trans*-2-(4'-nitro-pheniltio)-4-*t*-butilciclohexanonas (**27** e **28**) em CDCl_3 .

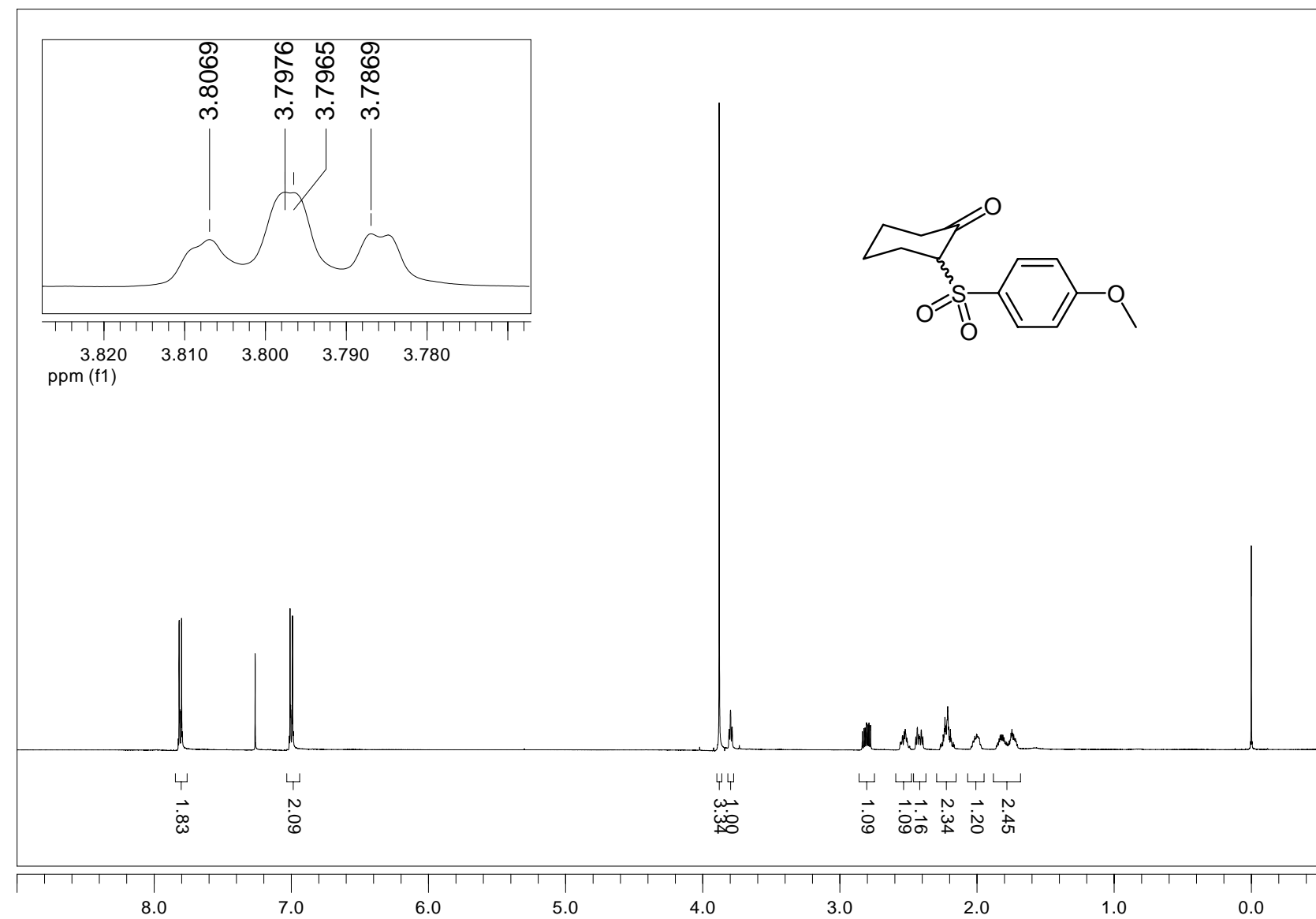


Figura 90 – Espectro de RMN de ^1H da 2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-cicloexanona (**29**) em CDCl_3 .

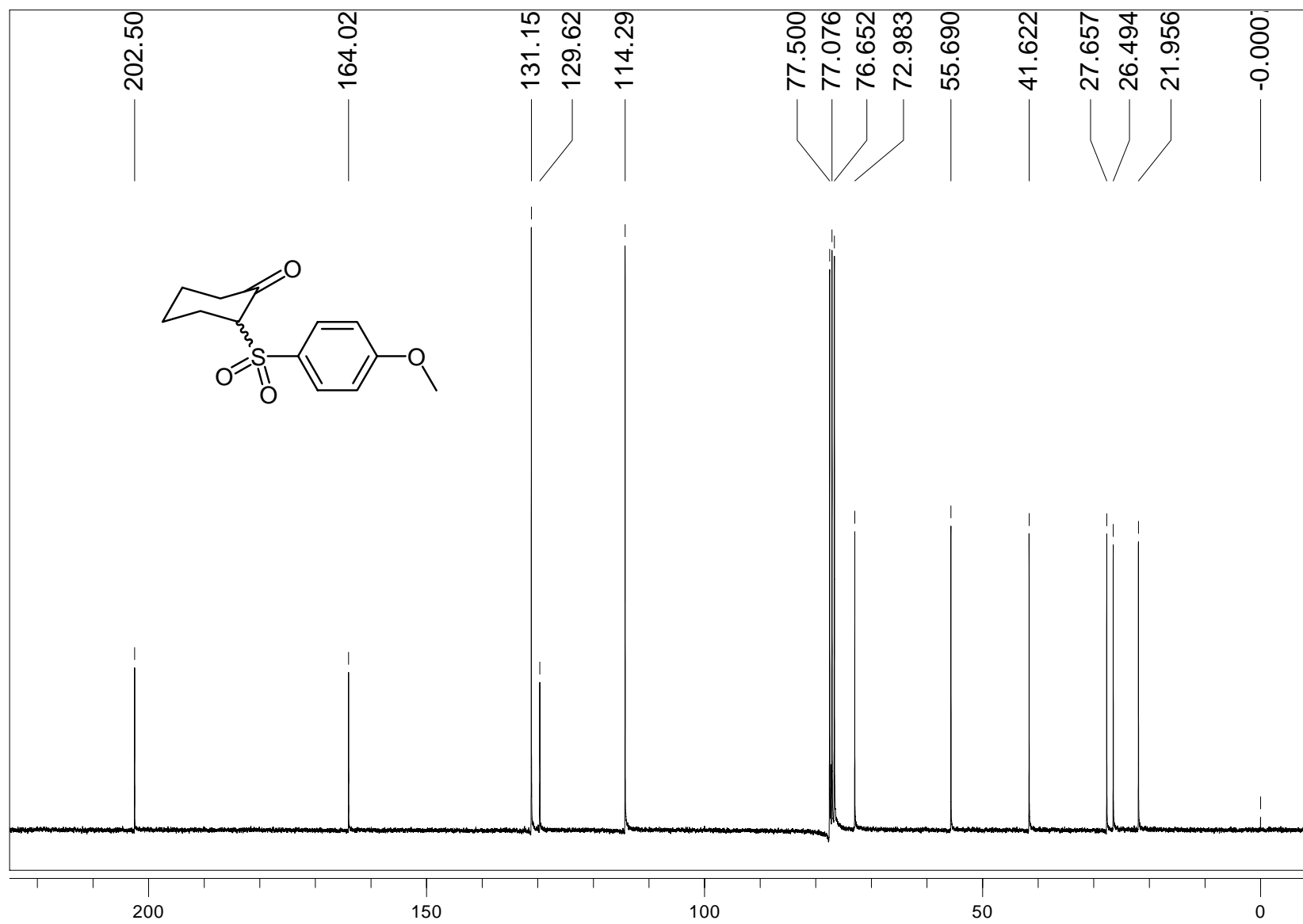


Figura 91 – Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-cicloexanona (29) em CDCl_3 .

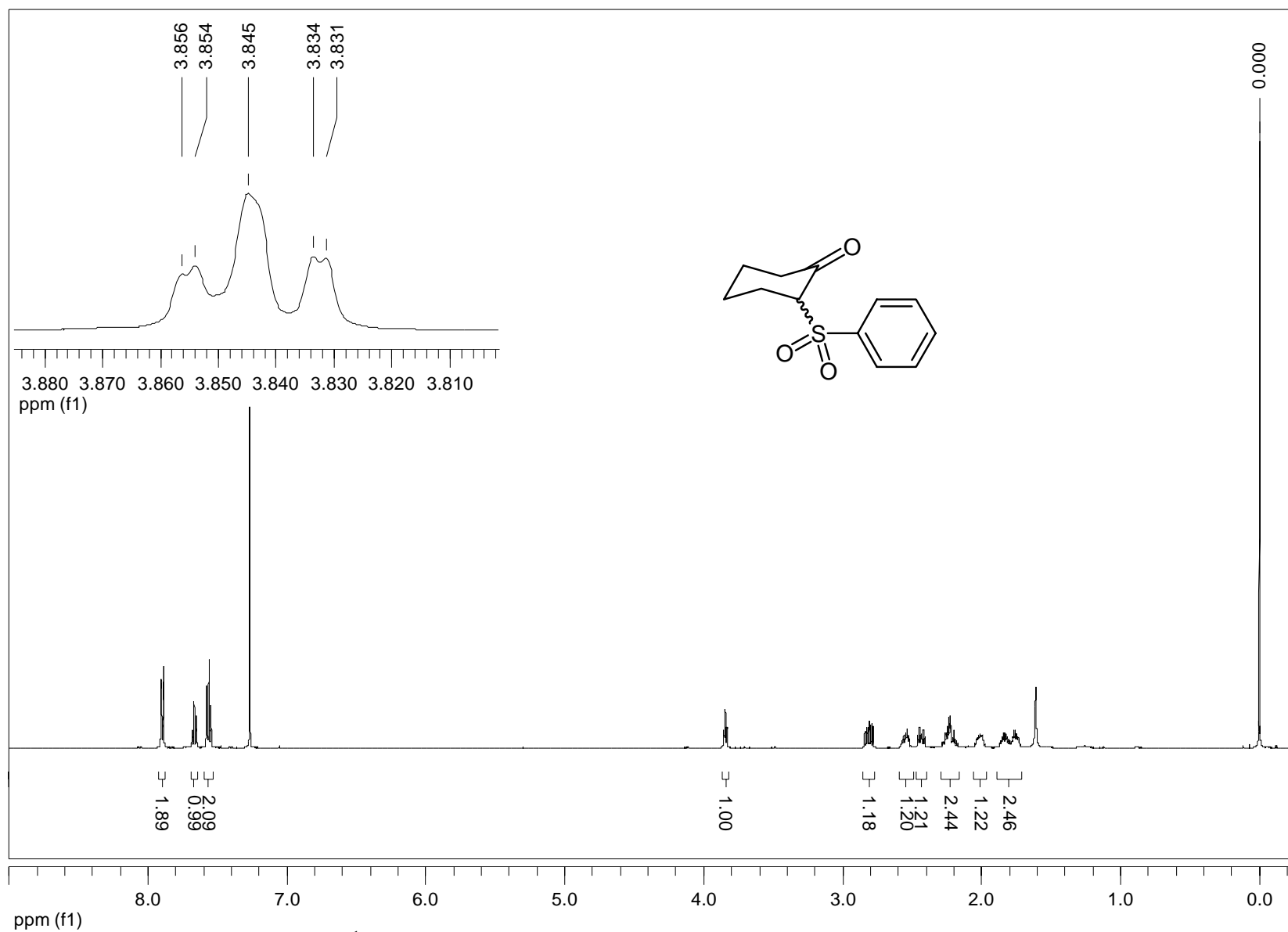


Figura 92 – Espectro de RMN de ^1H da 2-fenilsulfonil-cicloexanona (**30**) em CDCl_3 .

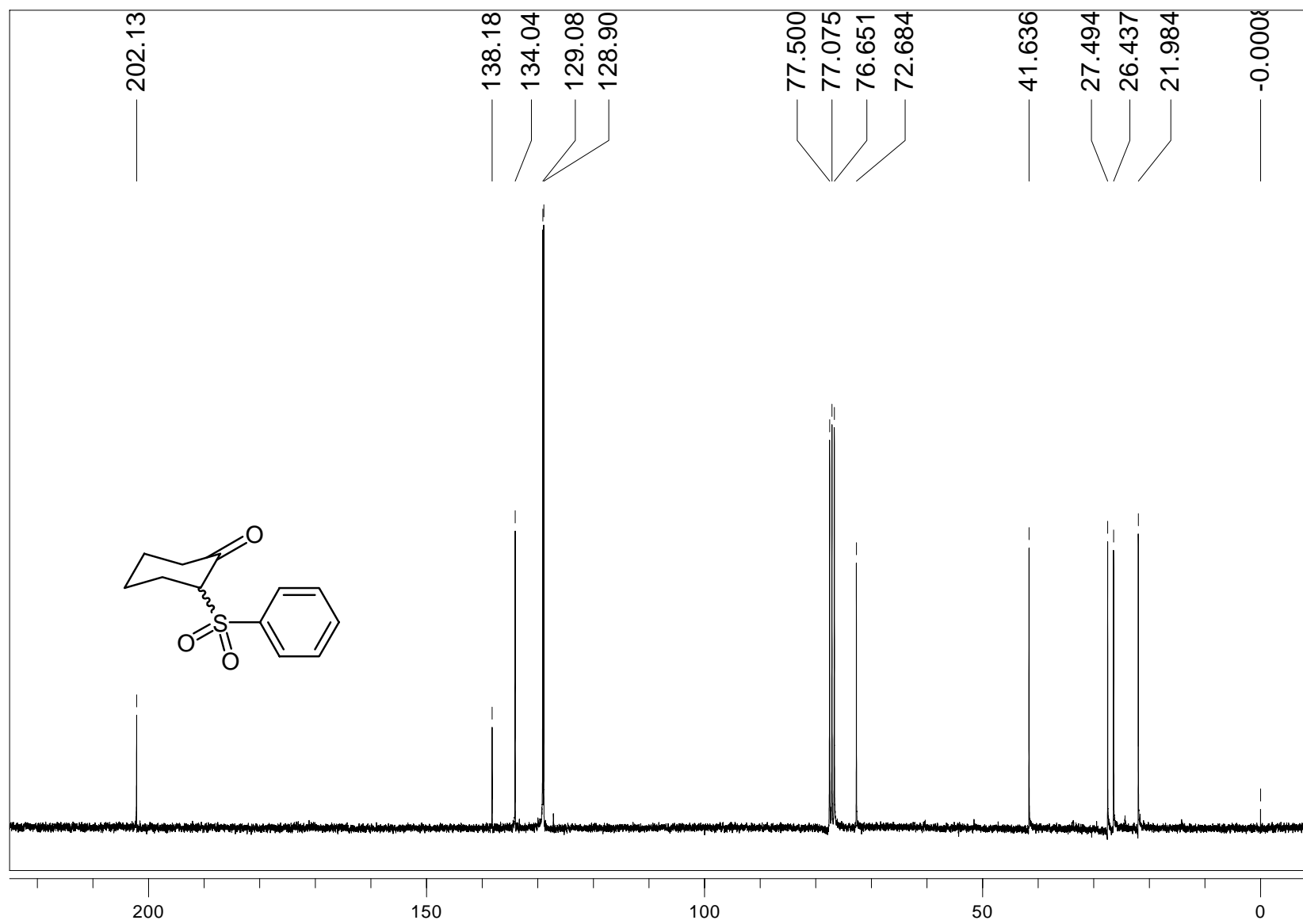


Figura 93 – Espectro de RMN de ^{13}C da 2-fenilsulfonyl-cicloexanona (30) em CDCl_3 .

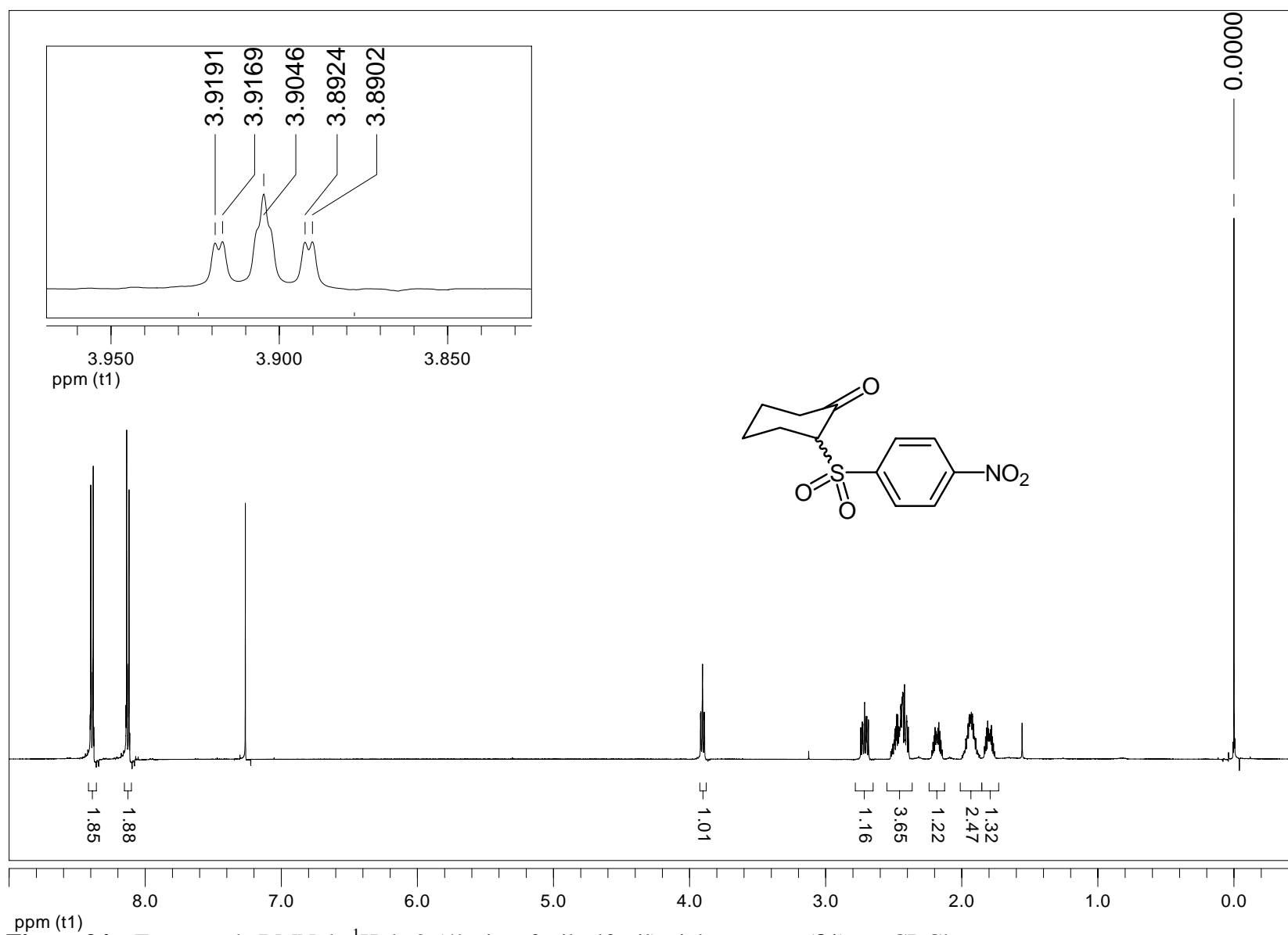


Figura 94 – Espectro de RMN de ^1H da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona (**31**) em CDCl_3 .

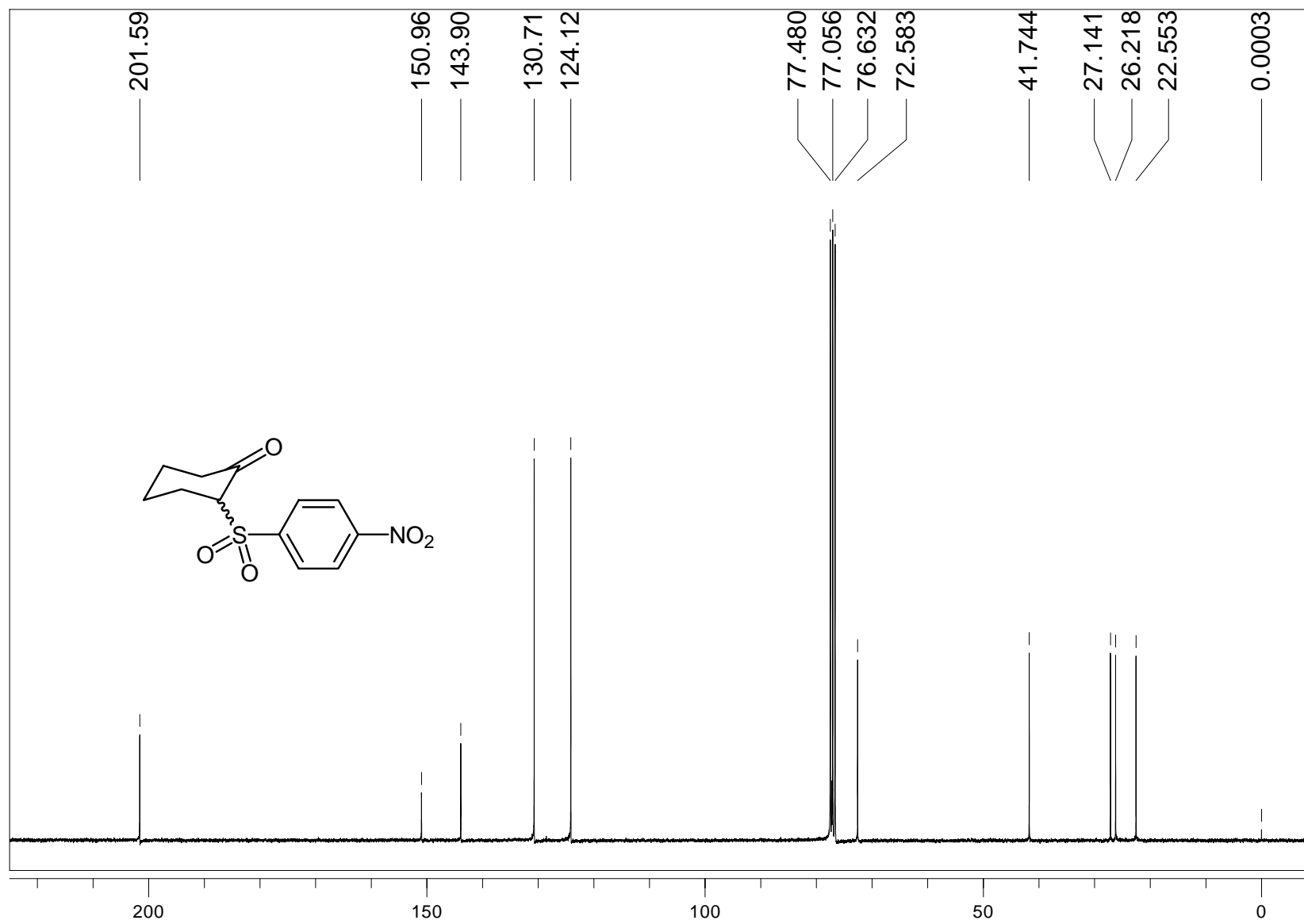


Figura 95 – Espectro de RMN de ^{13}C da 2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-cicloexanona (**31**) em CDCl_3 .

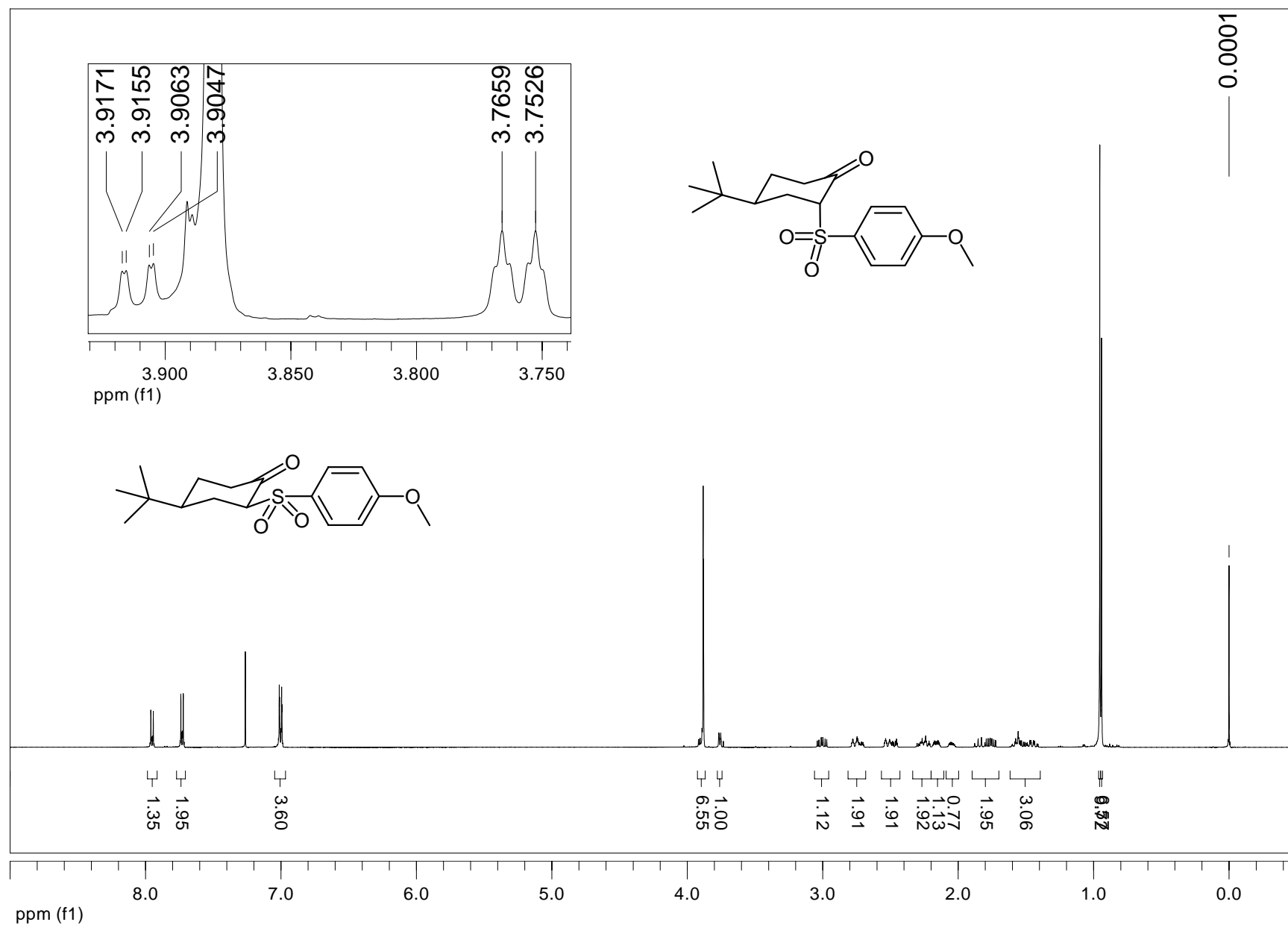


Figura 96 – Espectro de RMN de ^1H das *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-4-*t*-butilcicloexanonas (**32** e **33**) em CDCl_3 .

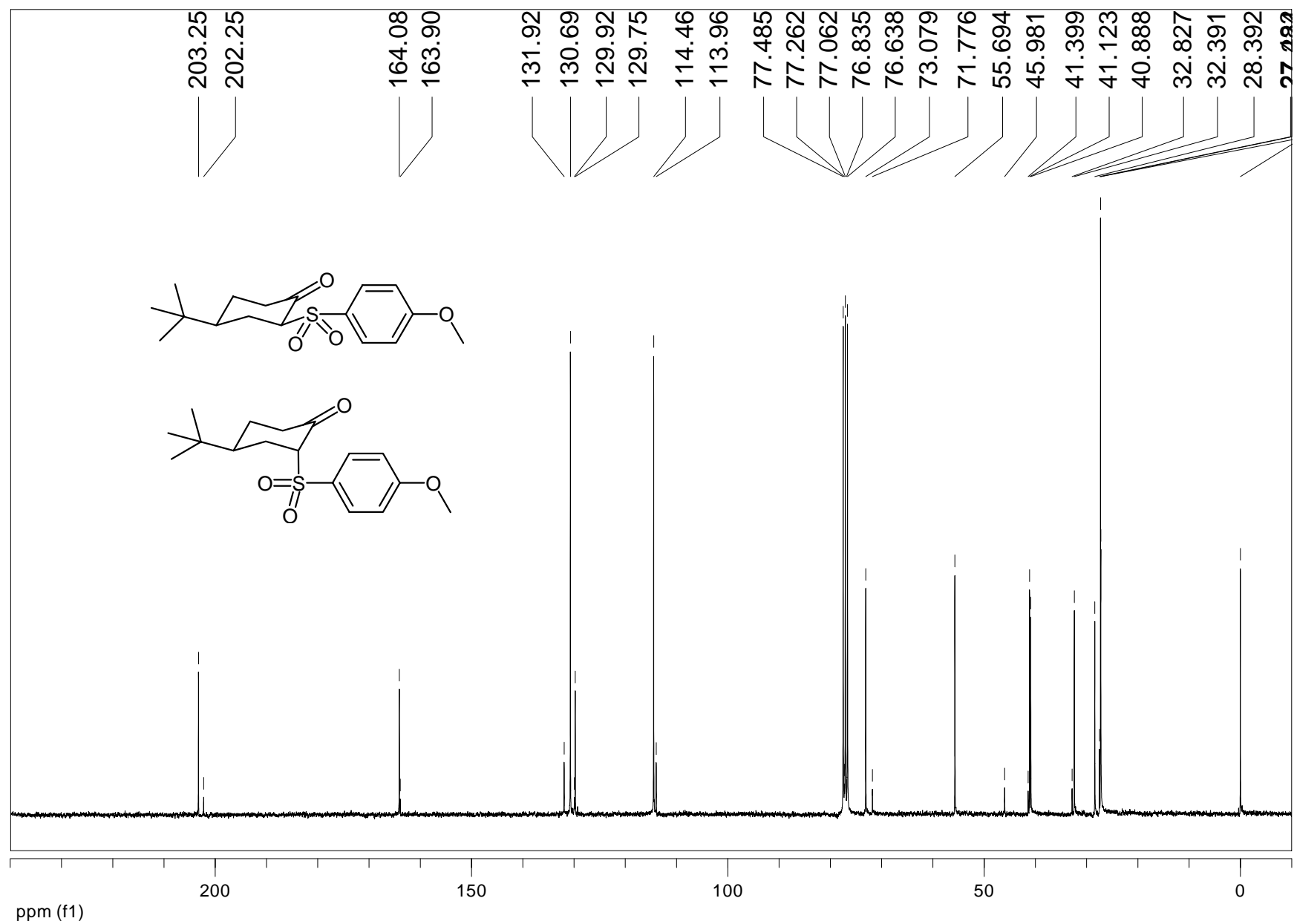


Figura 97 – Espectro de RMN de ¹H das *cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfonil)-4-*t*-butilcicloexanonas (**32** e **33**) em CDCl₃.

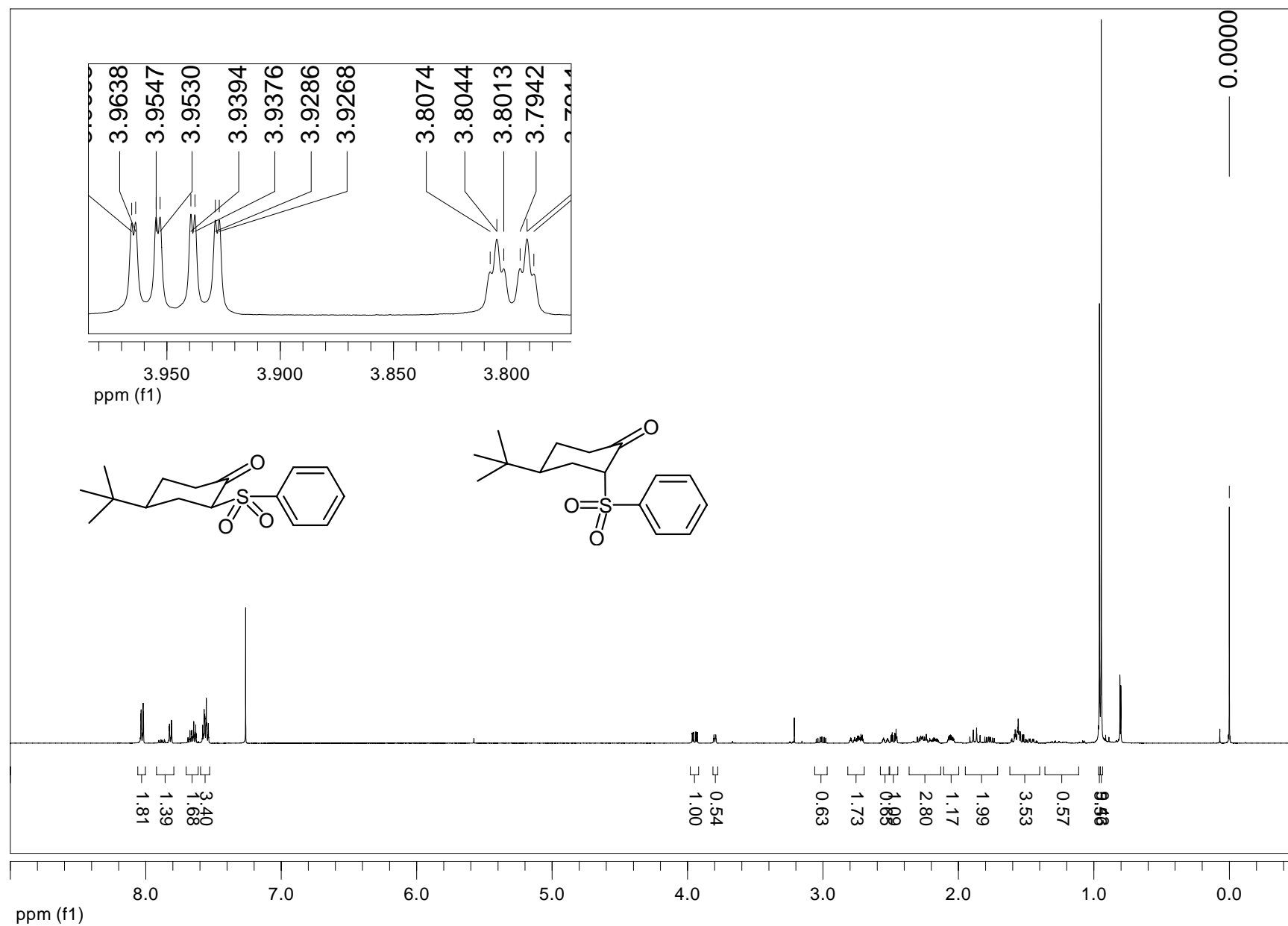
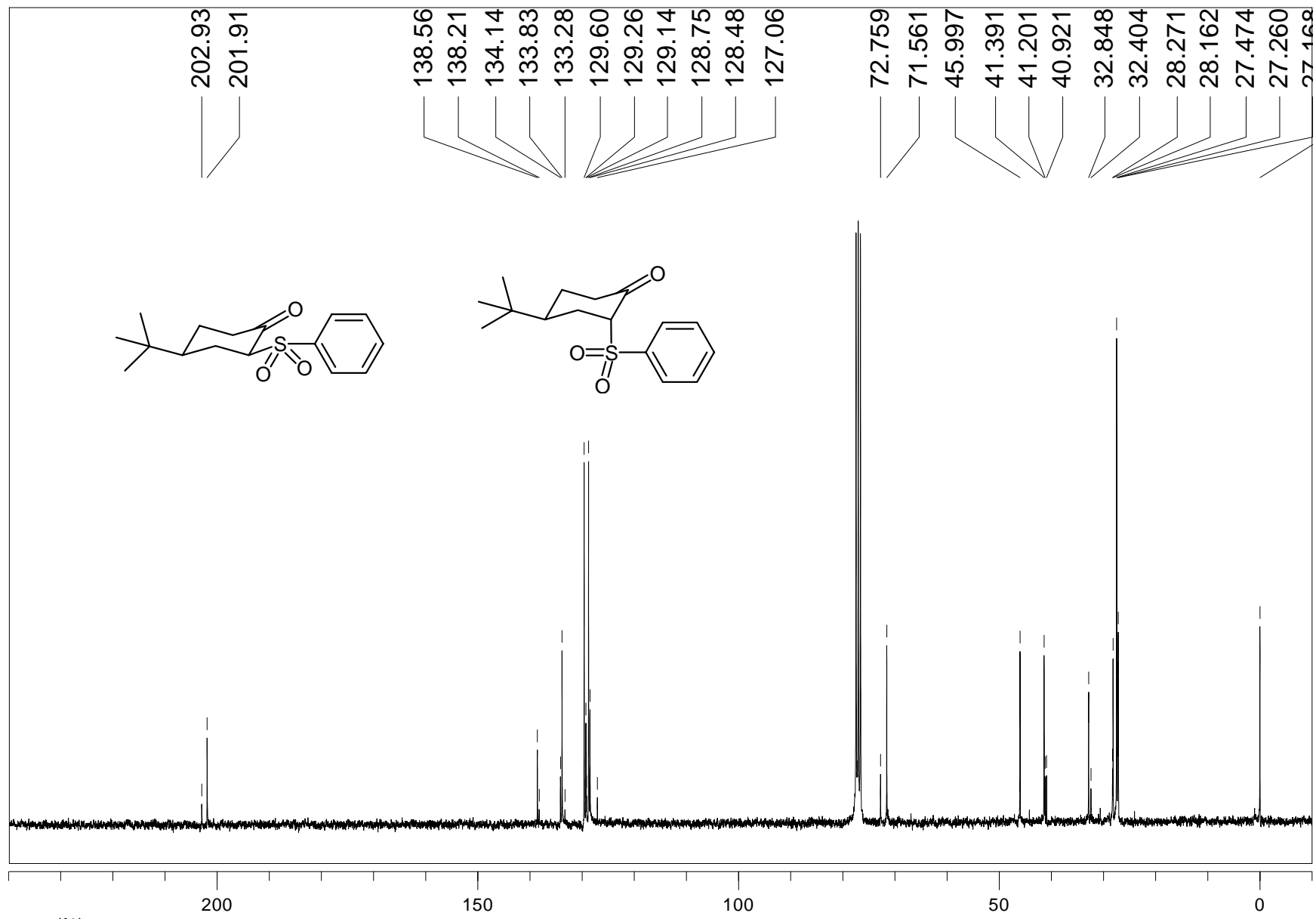


Figura 98 – Espectro de RMN de ^1H das *cis* e *trans*-2-fenilsulfonil-4-*t*-butilcicloexanonas (**34** e **35**) em CDCl_3 .



ppm (f1)
Figura 99 – Espectro de RMN de ^{13}C das *cis* e *trans*-2-fenilsulfonyl-4-*t*-butilcicloexanonas (**34** e **35**) em CDCl_3 .

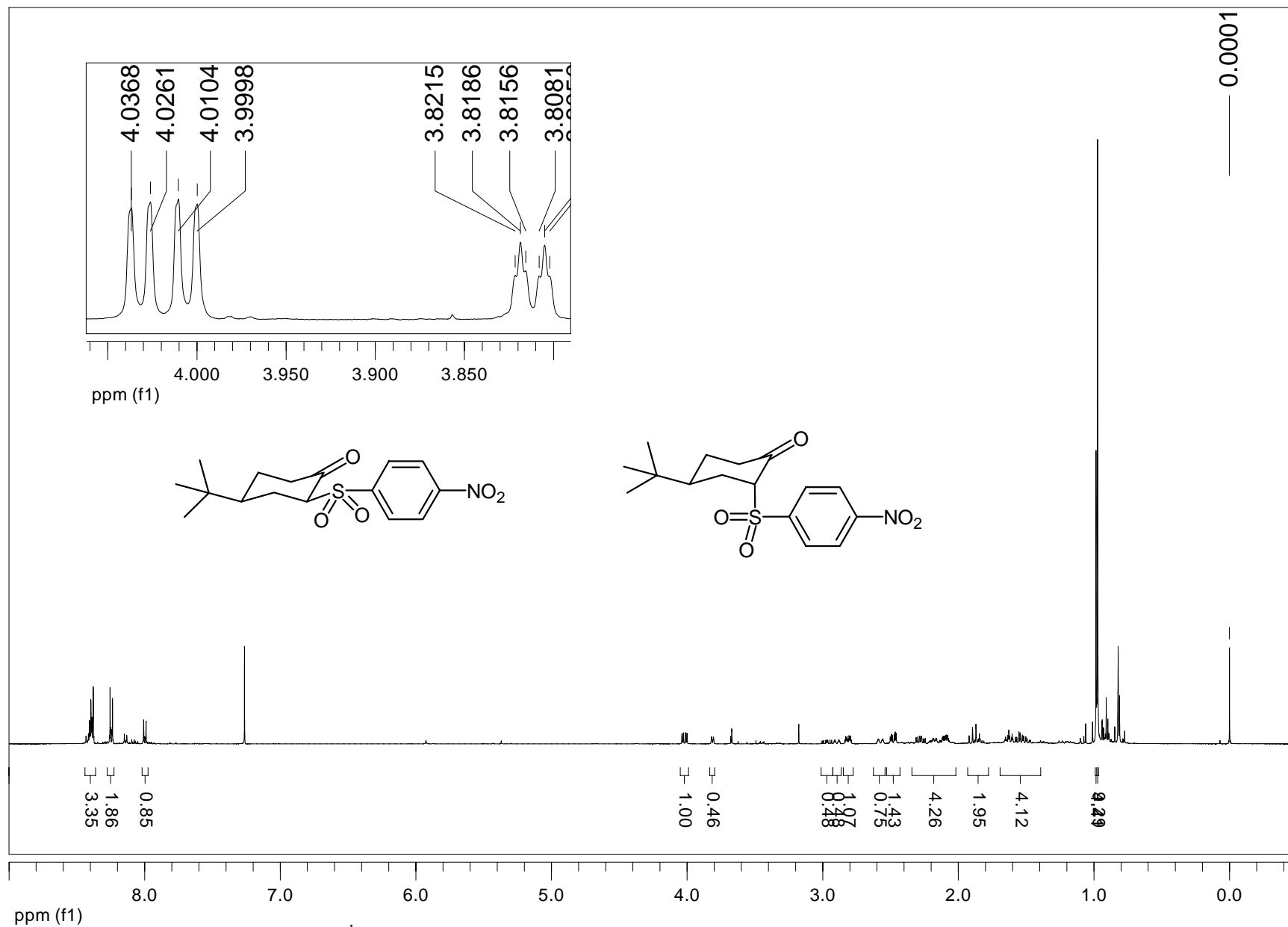


Figura 100 – Espectro de RMN de ¹H das *cis* e *trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfonyl)-4-*t*-butilcicloexanonas (**36** e **37**) em CDCl₃.

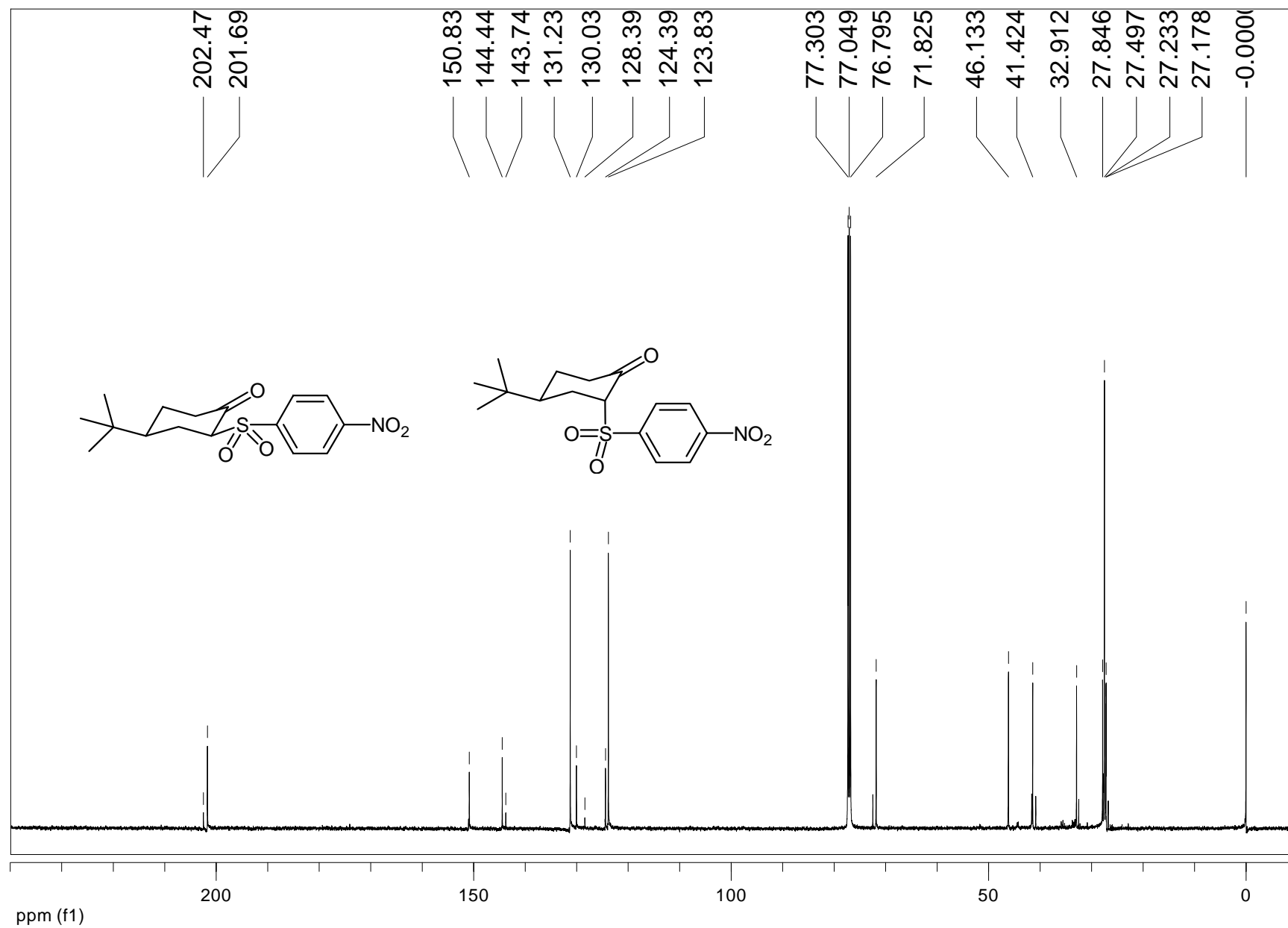


Figura 101 – Espectro de RMN de ^{13}C das *cis* e *trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfonil)-4-*t*-butilcicloexanonas (**36** e **37**) em CDCl_3 .

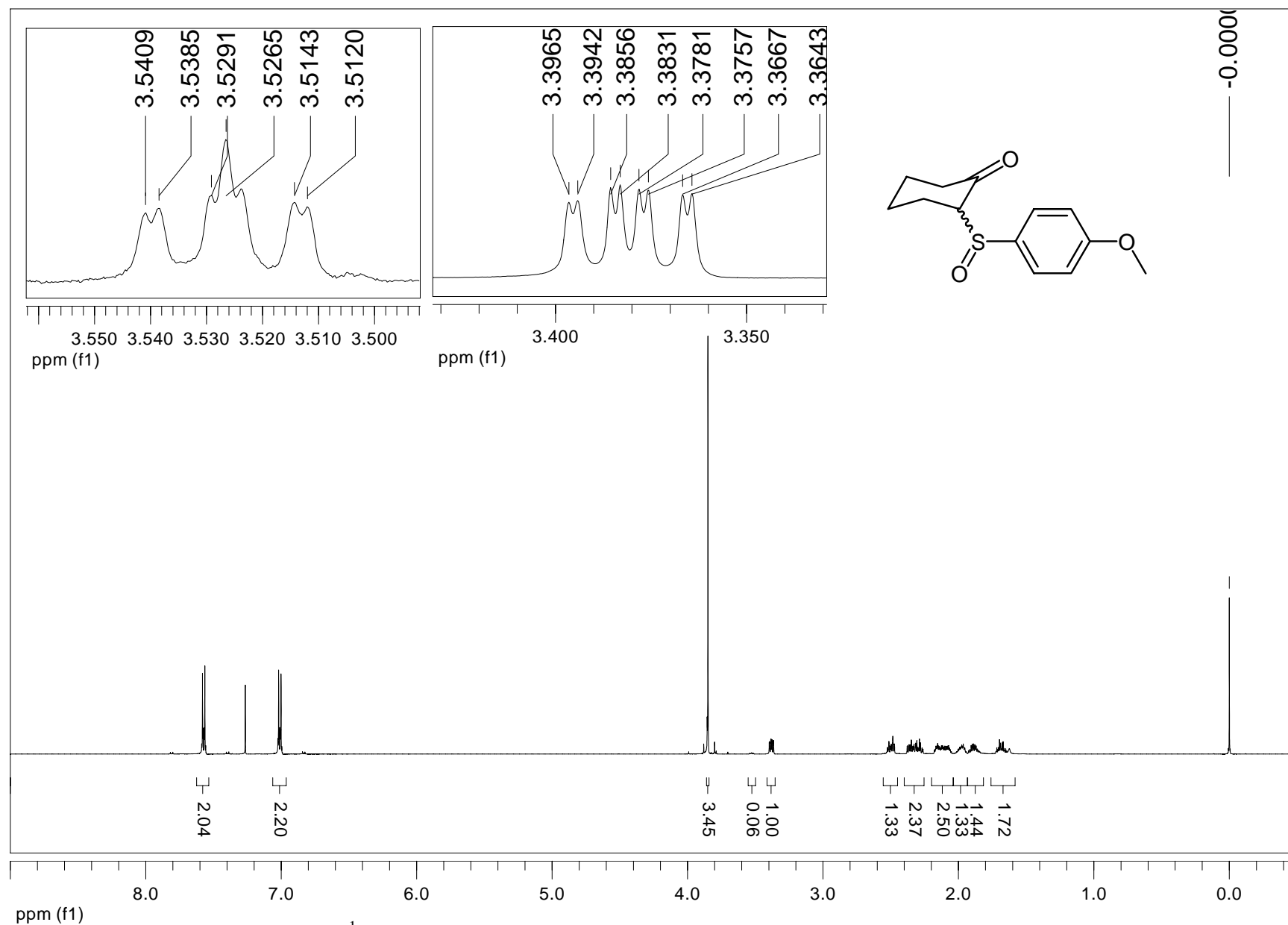
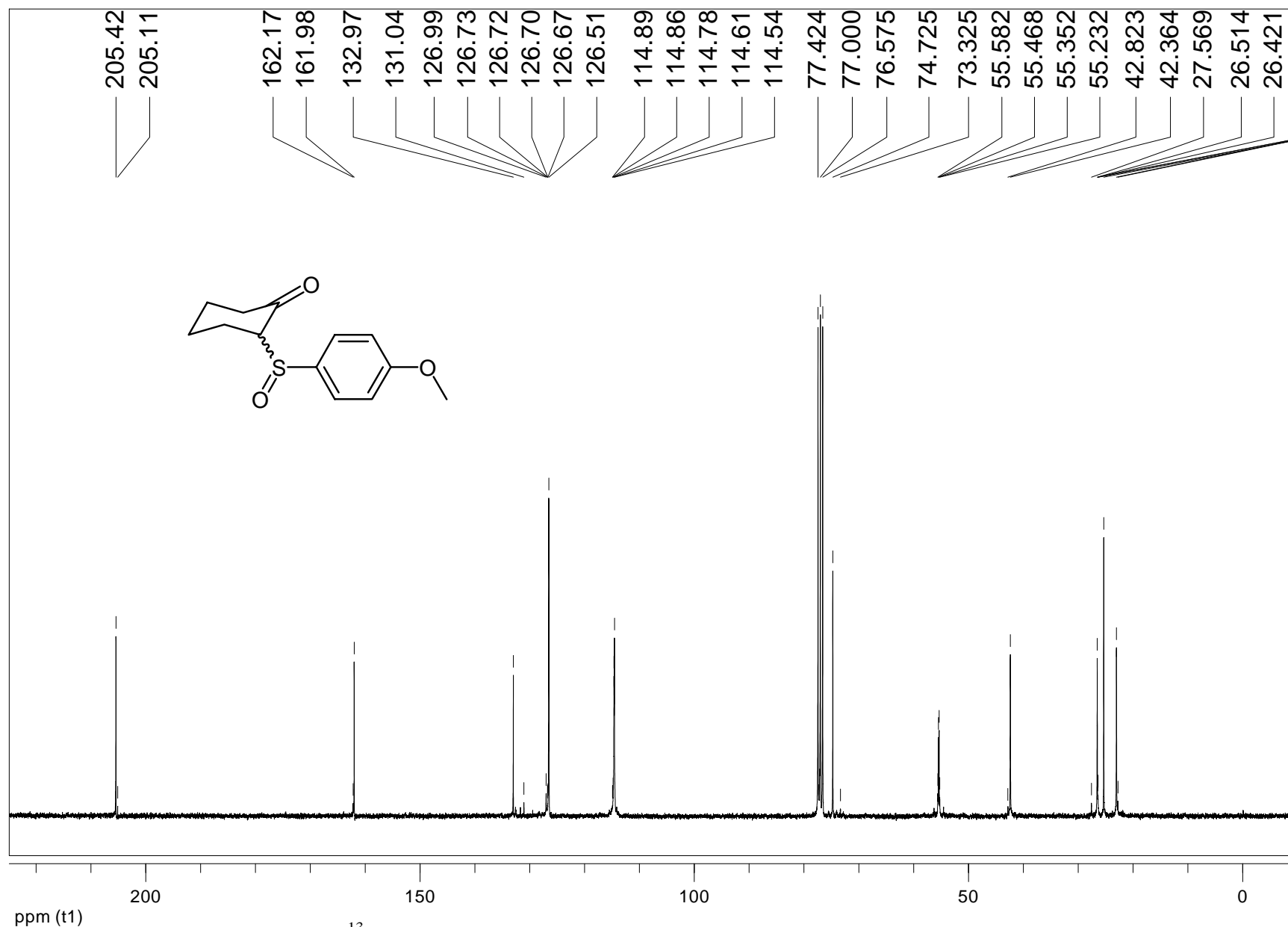


Figura 102 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das ($C_R S_R / C_S S_S$) e ($C_R S_S / C_S S_R$)-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-cicloexanona (**38**) em CDCl_3 .



ppm (t1)
Figura 103 – Espectro de RMN de ^{13}C da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-ciclohexanona (**38**) em CDCl_3 .

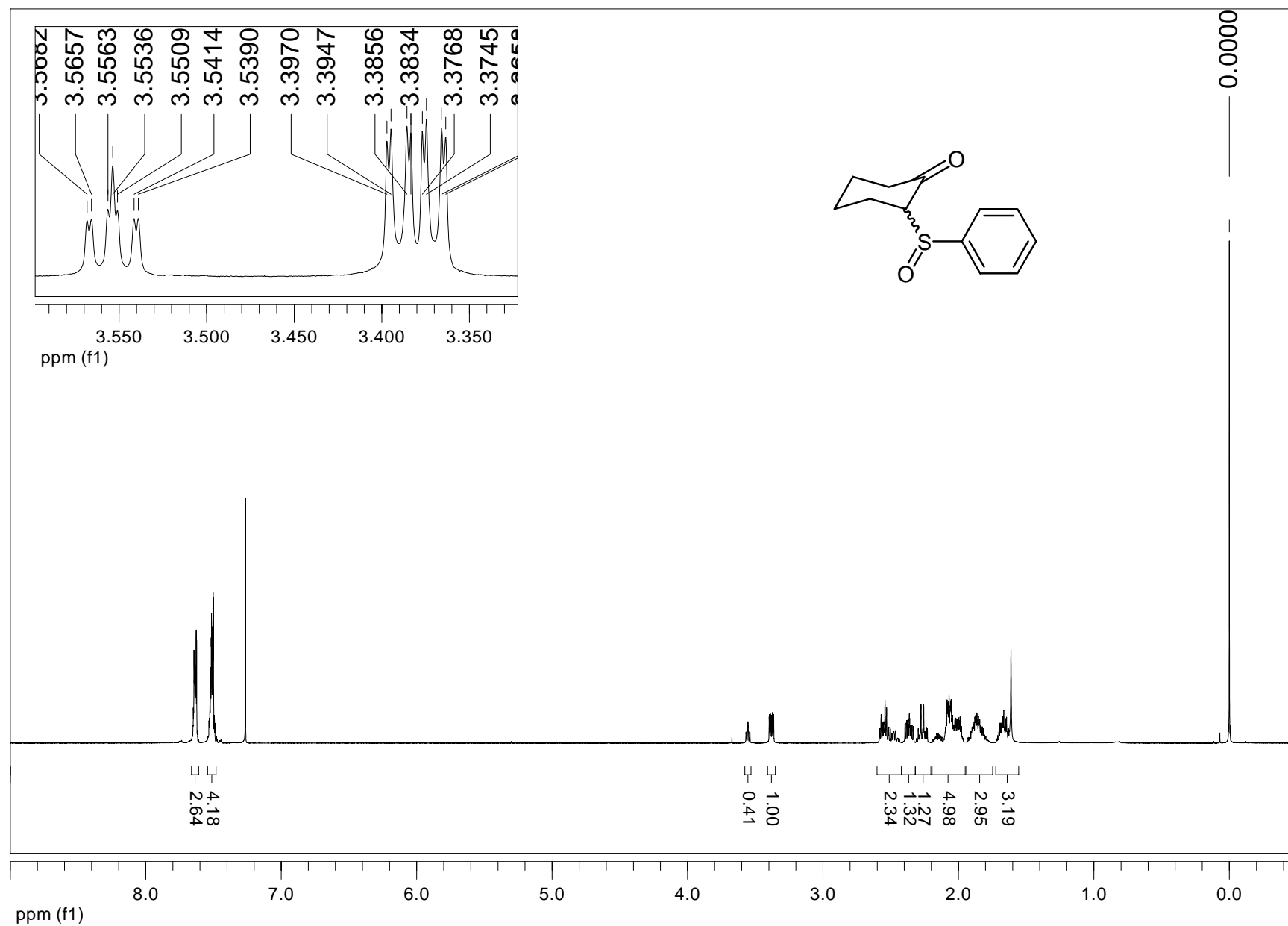


Figura 104 – Espectros de RMN de ¹H da mistura das (C_RS_R/C_SS_S) e (C_RS_S/C_SS_R)-2-fenilsulfinil-cicloexanonas (**39**) em CDCl₃.

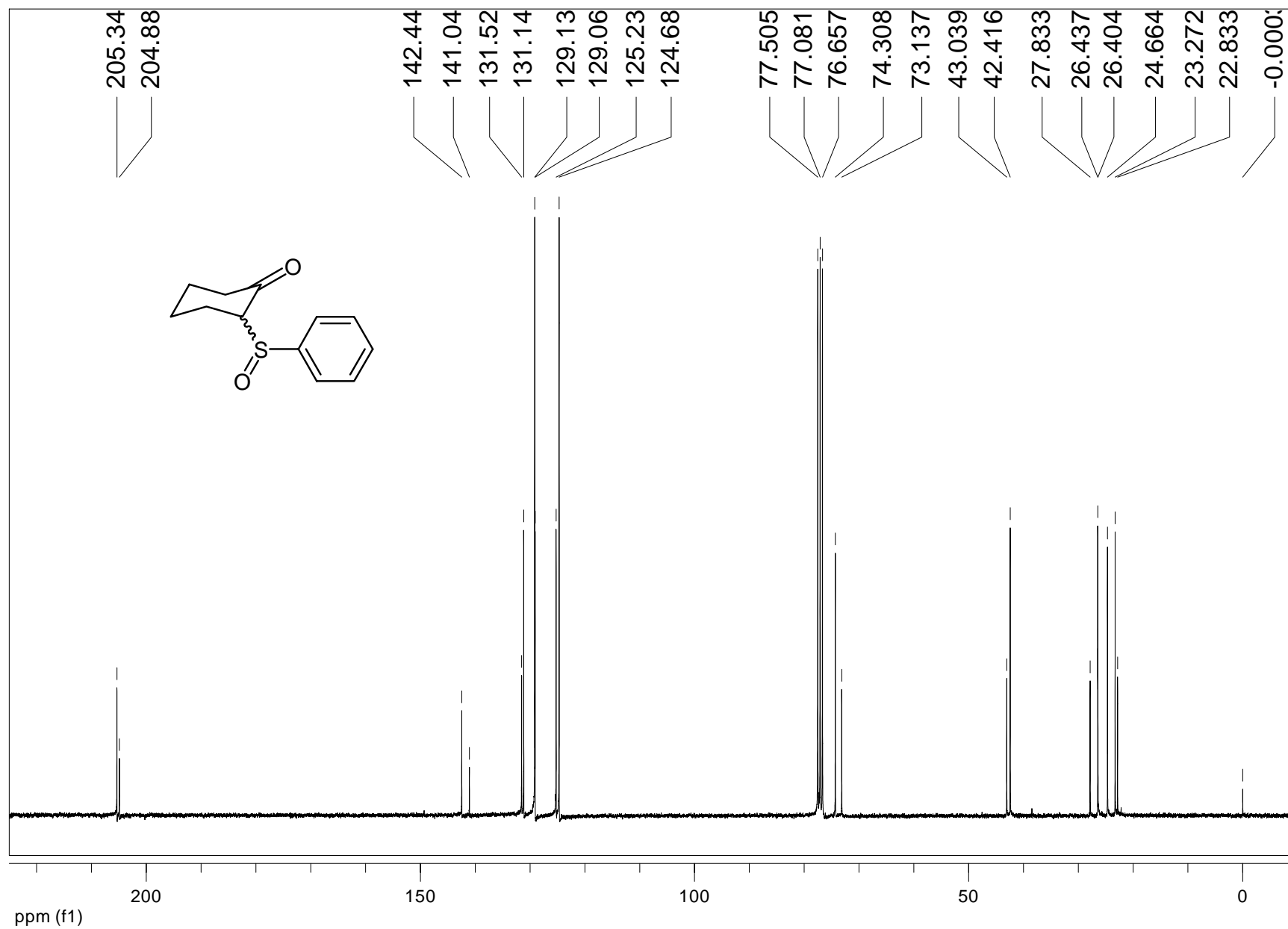


Figura 105 – Espectros de RMN de ^{13}C da mistura das ($C_R S_R / C_S S_S$) e ($C_R S_S / C_S S_R$)-2-fenilsulfinil-ciclohexanonas (**39**) em CDCl_3 .

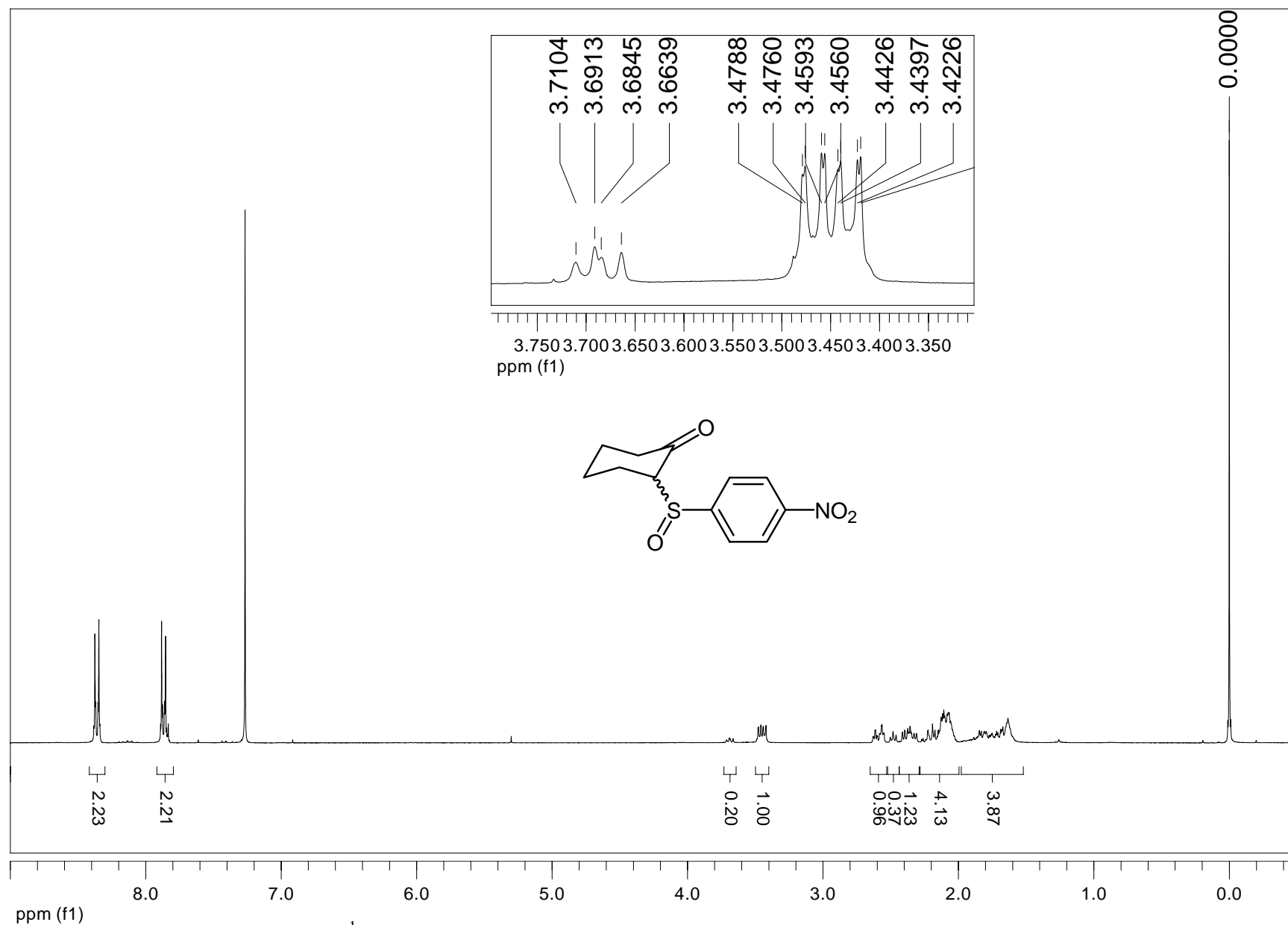
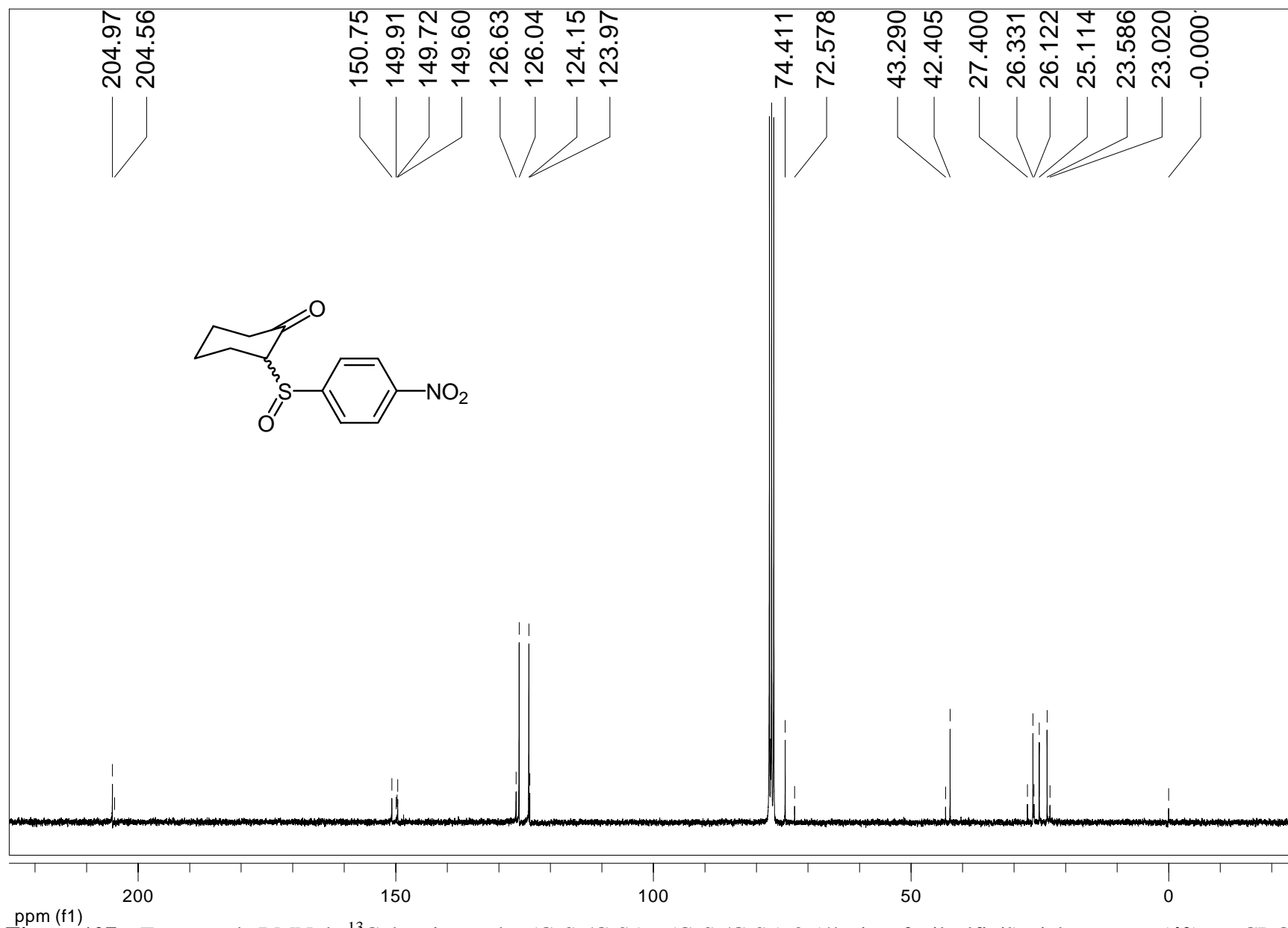


Figura 106 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -2-(4'-nitro-phenil-sulfinil)-cicloexanona (**40**) em CDCl_3 .



ppm (f1)
Figura 107 – Espectro de RMN de ¹³C da mistura das (C_RS_R/C_SS_S) e (C_RS_S/C_SS_R)-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-ciclohexanona (**40**) em CDCl₃.

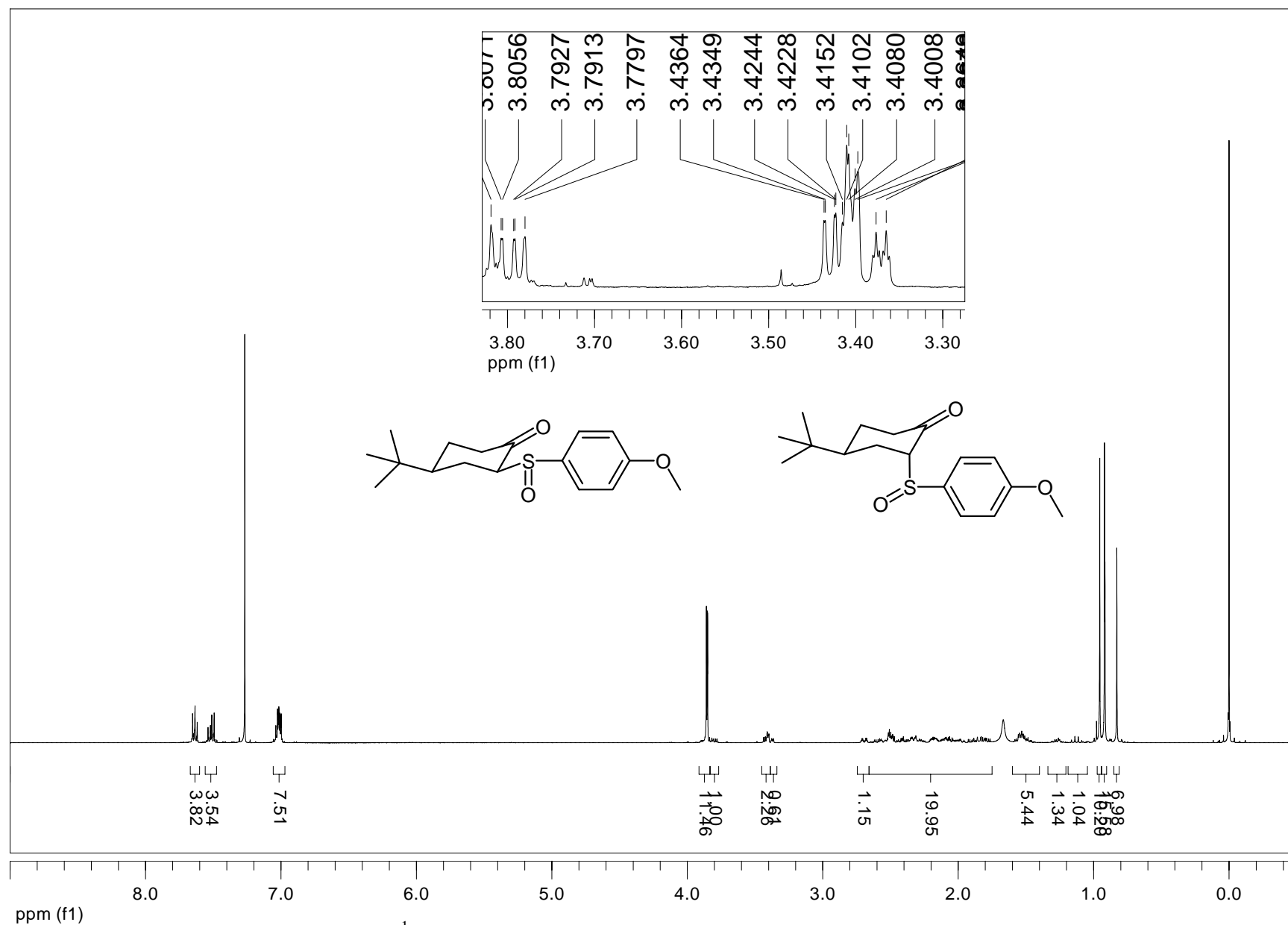


Figura 108 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das ($C_R S_R / C_S S_S$) e ($C_R S_S / C_S S_R$)-*cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilcicloexanonas (**41** e **42**) em CDCl_3 .

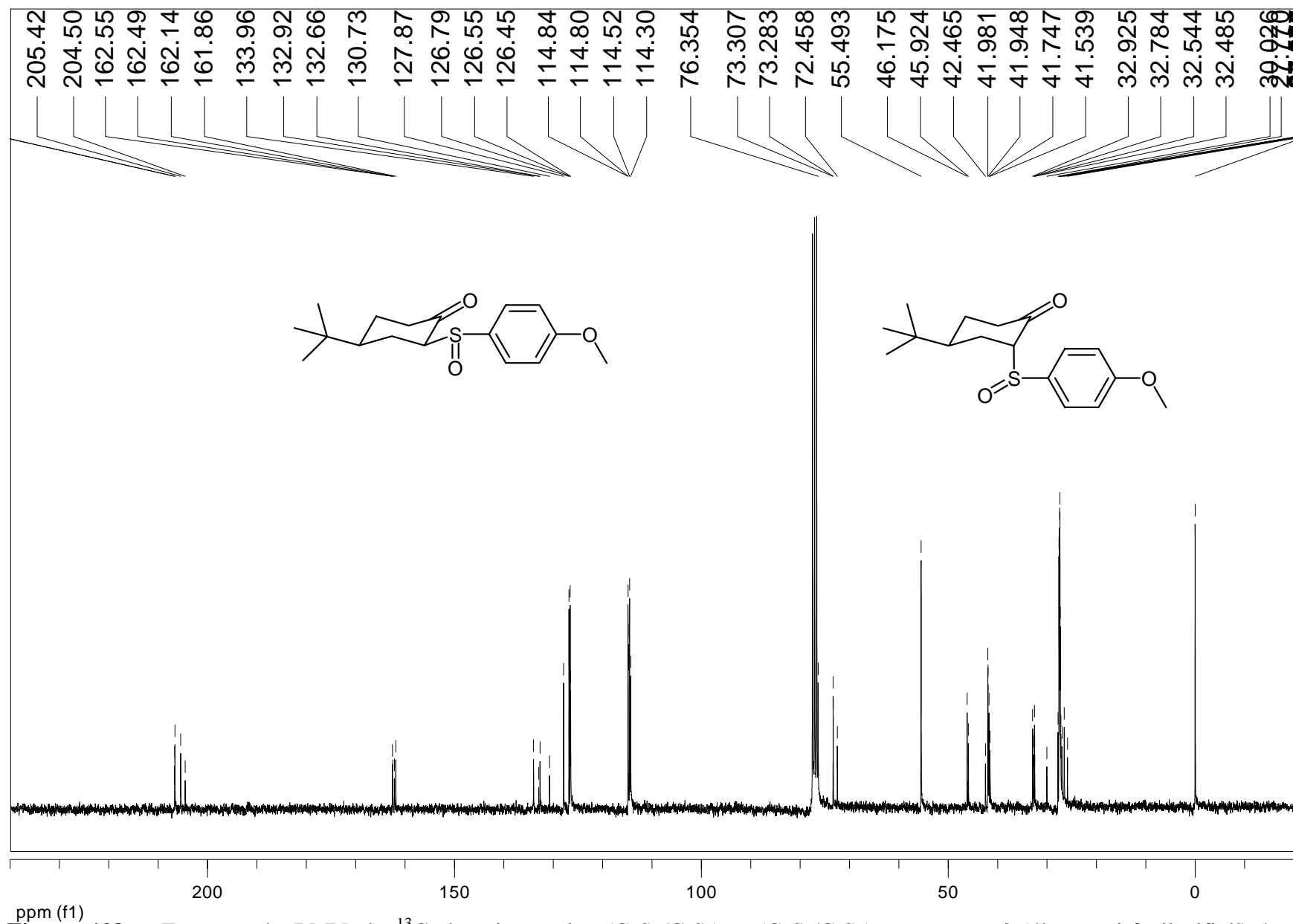


Figura 109 – Espectro de RMN de ^{13}C da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -*cis* e *trans*-2-(4'-metoxi-fenilsulfinil)-4-*t*-butilciclohexanonas (**41** e **42**) em CDCl_3 .

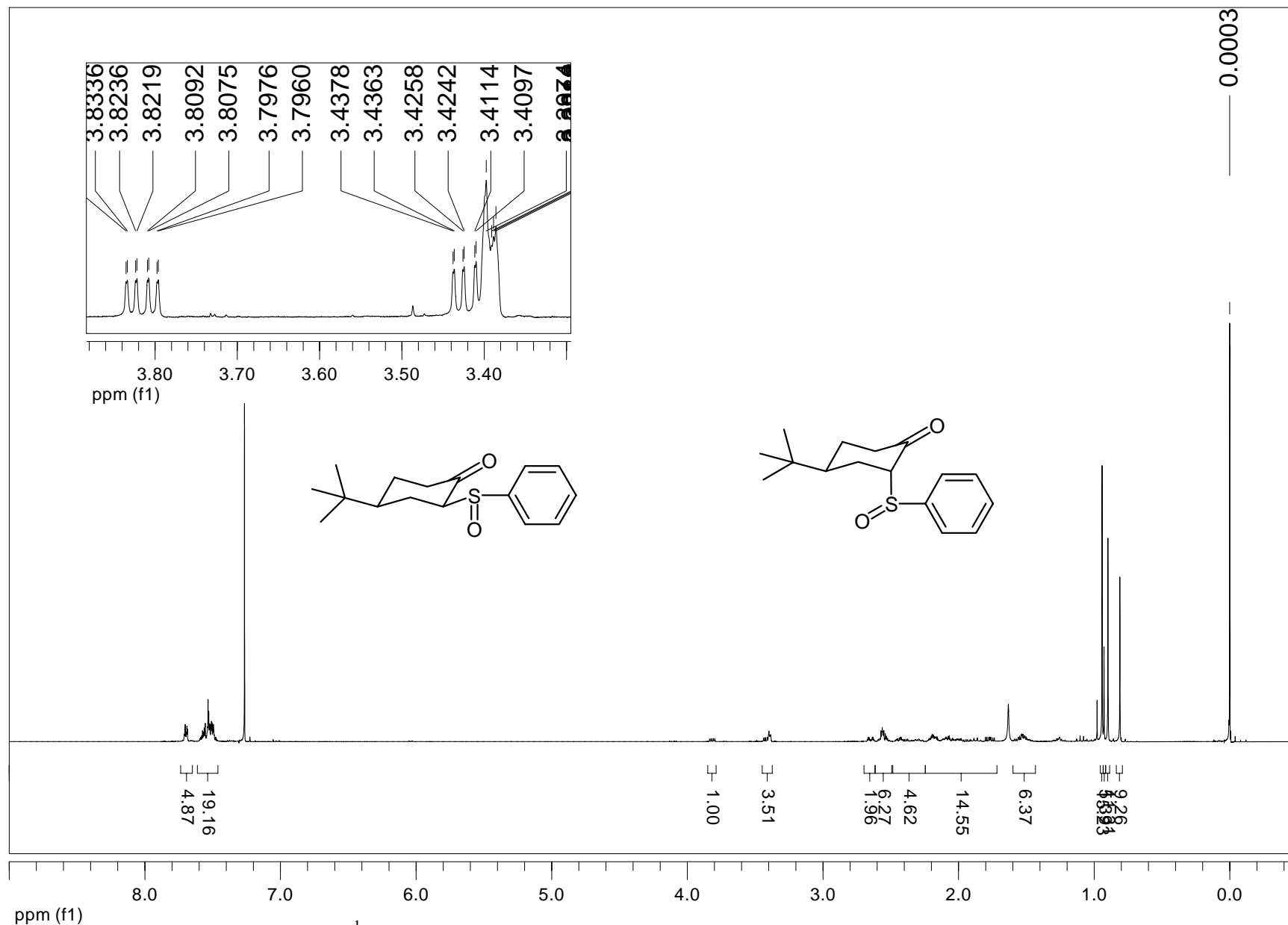
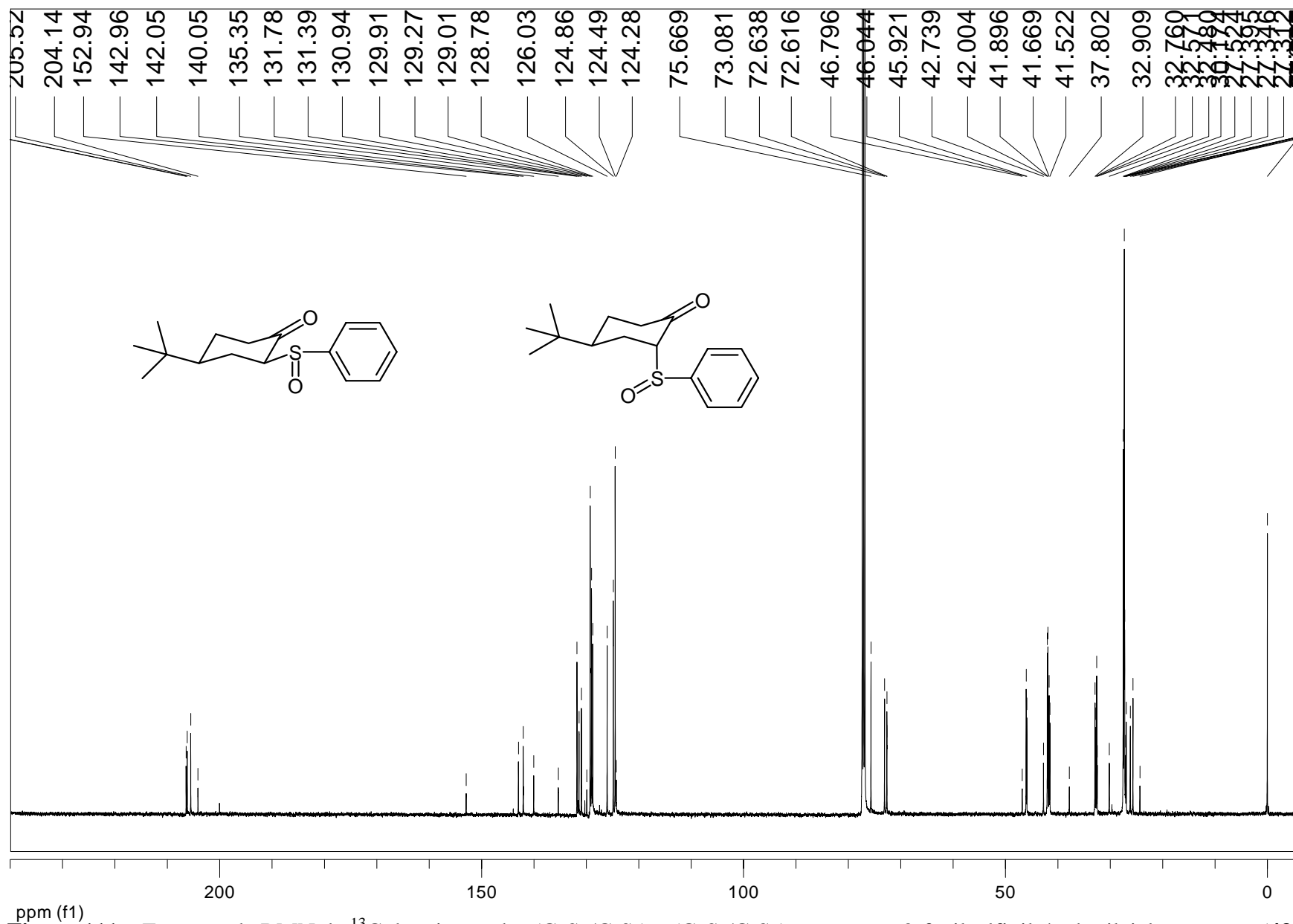


Figura 110 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -*cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilciclohexanonas (**43** e **44**) em CDCl_3 .



ppm (f1)
Figura 111 – Espectro de RMN de ^{13}C da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -*cis* e *trans*-2-fenilsulfinil-4-*t*-butilciclohexanonas (**43** e **44**) em CDCl_3 .

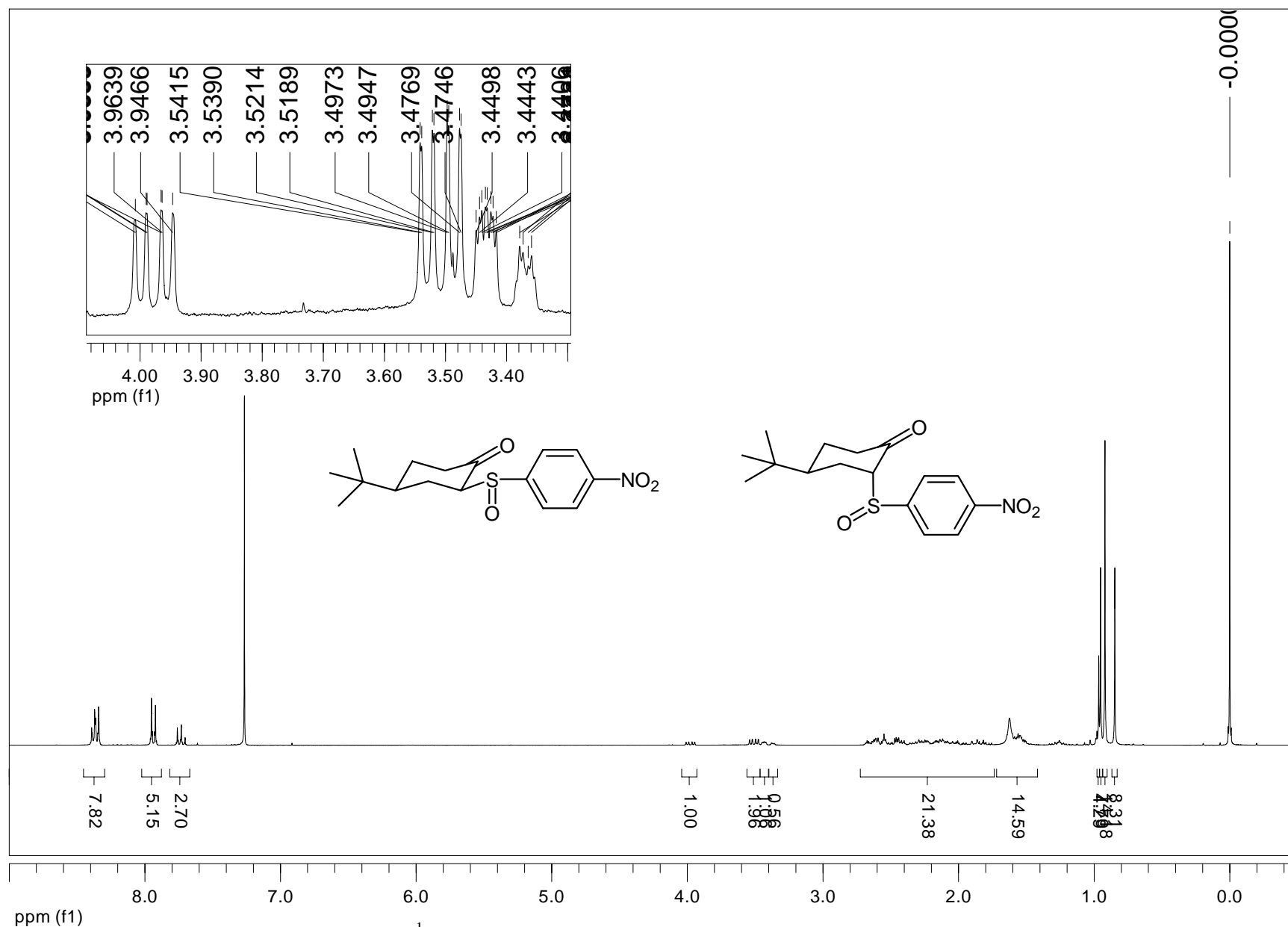
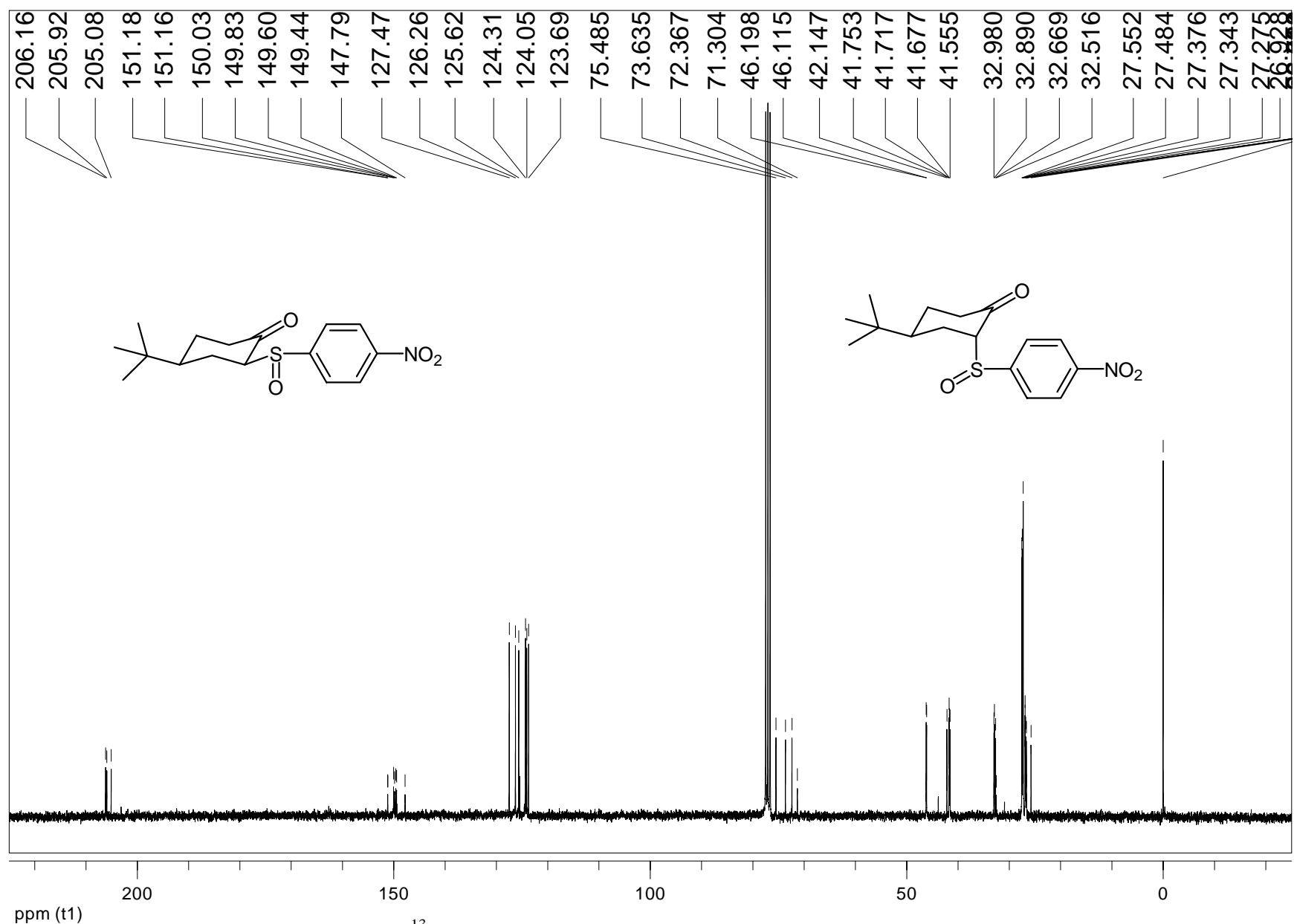


Figura 112 – Espectro de RMN de ^1H da mistura das $(C_R S_R / C_S S_S)$ e $(C_R S_S / C_S S_R)$ -*cis* e *trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil-4-*t*-butilciclohexanonas (**45** e **46**) em CDCl_3 .



ppm (t1)
Figura 113 – Espectro de RMN de ^{13}C da mistura das ($C_R S_R / C_S S_S$) e ($C_R S_S / C_S S_R$)-*cis* e *trans*-2-(4'-nitro-fenilsulfinil)-4-*t*-butilciclohexanonas (**45** e **46**) em CDCl_3 .

Curriculum Vitae

Dados Pessoais:

Nome: Elisângela Vinhato

Local e data de nascimento: Assis – SP, 13 de fevereiro de 1978.

Formação Acadêmica:

1997 – 2000: Bacharelado, Licenciatura e Tecnologia em química, Universidade Estadual de Londrina – PR (UEL).

Publicações:

- 1) Olivato, P. R.; **Vinhato, E.**; Rodrigues, A.; Zukerman-Schpector, J.; Rittner, R.; Dal Colle, M. “Spectroscopic and theoretical studies of some *N,N*-diethyl-2-[(4-substituted) phenylsulfinyl] acetamides” *J. Mol. Struct.* **2007**, 827, 25 – 34.
- 2) Zukerman-Schpector, J.; Oliveira da Silva, R.; Olivato, P. R.; Vinhato, E.; Rodrigues, A. Cerqueira Jr., C. R. “Crystal structure of 2-phenylsulfinyl-cyclohexanone, $C_{12}H_{14}O_2S$ ” *Z. Kristallogr. NCS*, **2006**, 221, 311 – 312.
- 3) Zukerman-Schpector, J.; Maganhi, S.; Olivato, P. R.; Vinhato, E.; Rodrigues, A. Cerqueira Jr., C. R. “Crystal structure of *cis*-4-*tert*-butyl-2-(4-nitrophenylsulfonyl)cyclohexanone, $C_{16}H_{21}NO_5S$ ” *Z. Kristallogr. NCS*, **2006**, 221, 165 – 166.
- 4) Ferreira, D. T. ; Vinhato, E. ; Andrei, C. C. ; Saridakis, D. P. ; Saridakis, H. O. ; Daniel, J. F. S. ; Carvalho, K. E. ; Braz-Filho, R. ; Machado, S. L. ; Faria, T. J. . “Antimicrobial Activity and Chemical Investigation of Brazilian *Drosera*” *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* (Online), **2004**, 99(7), 753 – 755.
- 5) Rodrigues, A.; **Vinhato, E.**; Rittner, R.; Olivato, P. R. “A practical synthesis of diethyl 1-methylthio-2-oxo-phenylethylphosphonates from diethyl methylthiomethyl-phosphonate” *Synthesis*, **2003**, 1248 – 1252.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)