

Equilíbrio Conformacional de 2-feniltiocicloexanonas 4'-substituídas

Elisângela Vinhato¹ (PG)*, Paulo Roberto Olivato¹ (PQ)*, Carlos R. Cerqueira Júnior¹ (IC), Julio Zukerman-Schpector² (PQ), Maurizio Dal Colle³ (PQ).

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, *e-mail: prolivat@iq.usp.br, ² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, ³ Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara, Ferrara, Itália.

Palavras Chave: análise conformacional, infravermelho, cicloexanonas 2-substituídas.

Introdução

O presente trabalho trata do estudo conformacional das 2-feniltiocicloexanonas 4'-substituídas (**Figura 1**) através da espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, difração de raios X e cálculos *ab initio*, com o objetivo de investigar como a variação da densidade eletrônica no átomo de enxofre nesta série afeta a estabilidade relativa dos conformêros mais estáveis.

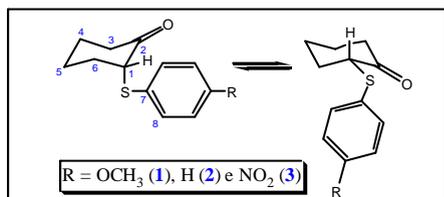


Figura 1. Série de compostos.

Resultados e Discussão

A análise das deconvoluções das bandas de estiramento da carbonila (ν_{CO}) no infravermelho dos derivados **1-3**, em solventes de polaridade crescente (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 e CH_3CN) na transição fundamental e em CCl_4 e CH_2Cl_2 na região do primeiro harmônico ($2\nu_{\text{CO}}$), revelou a existência de um dubleto em todos os solventes para todos os compostos da série. A conformação *axial* foi atribuída ao componente do dubleto em menor frequência e a conformação *equatorial* ao componente em maior frequência. Assim, em CCl_4 para todos os compostos verificou-se em média uma população de 75% do conformêro *axial*, enquanto em CHCl_3 e CH_2Cl_2 esta porcentagem passa para 60%. Em CH_3CN observou-se um comportamento diverso, no qual para o derivado **3** ocorre completa inversão da população para 32% *axial*, para o composto **2** diminui para 42% *axial* e no caso do derivado **1** a população vai para 52% *axial*.

A preferência conformacional também foi determinada em CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 e CD_3CN , a temperatura ambiente, pelo método de Eliel¹, utilizando os deslocamentos químicos (δ) do hidrogênio ligado ao carbono 2 e a largura a meia altura deste sinal (que corresponde a soma das constantes de acoplamento vicinais e a longa

distância). Para este método é necessário utilizar os dados de compostos modelo que são as *cis* e *trans* 2-feniltio-4-*t*-butilcicloexanonas 4'-substituídas (4' = OCH_3 , H e NO_2) que também foram preparadas. Similarmente aos resultados observados no infravermelho, por RMN de ^1H verifica-se um aumento progressivo da população *equatorial* com o aumento da constante dielétrica do solvente. E comparando-se os resultados dos derivados **2** e **3** nota-se que o substituinte doador de elétrons (OCH_3) favorece a conformação *axial*.

Os dados de difração de raios X de monocristal de **3** (**Figura 2**) forneceram uma conformação *equatorial* estabilizada por contatos intramoleculares $\text{O}_{(\text{C}=\text{O})}\dots\text{S}$ (2,82 Å) e $\text{C}_{(\text{C}=\text{O})}\dots\text{S}$ (2,70 Å) menores que a soma dos raios de van der Waals.

Os conformêros mais estáveis *axial* e *equatorial* obtidos por cálculos *ab initio* (HF/6-31G**) são aqueles em o grupo Sfenila se afasta do anel da cicloexanona, ângulo diedro $[\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-S-C}(7)] \sim 70^\circ$ e $[\text{C}(2)\text{-S-C}(7)\text{-C}(8)] \sim 90^\circ$ (**Figura 1**).

Todos estes resultados são consistentes com a interação intramolecular $n_{(\text{S})} \rightarrow \pi^*_{(\text{C}=\text{O})}$, que pode auxiliar na estabilização da conformação *axial* e é favorecida por substituintes doadores de elétrons.

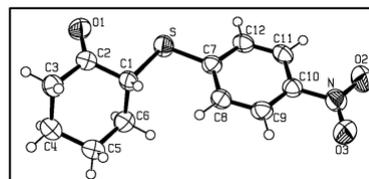


Figura 2. Representação ORTEP do derivado **3**.

Conclusões

As evidências experimentais e teóricas permitiram estimar a maior proporção do conformêro *axial* em CCl_4 . E também foi possível verificar a influência da natureza do substituinte e da polaridade do solvente no equilíbrio conformacional destas cicloexanonas.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES.

¹ Eliel, E. L.; Allinger, N. L.; Angyal, S. J. e Morrison, G. A. *Conformational Analysis*, London, 1965.