BIBLIOTECA INSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Paulo

"Influência das Condições Reacionais na Oxidação Eletroquímica de Sulfetos Vinílico"

SERGIO LUIZ SILVEIRA LEITE

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

Profa. Dra. VERA LÚCIA PARDINI IQ - USP (Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. URSULA BROCKSOM UFSCar

Prof. Dr. REINALDO ROMERO VARGAS UNICASTELO

> SÃO PAULO 09 DE JUNHO DE 2000.

七、19.445 UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

TOTAL TO FULL HOA.

Influência das Condições Reacionais na Oxidação Eletroquímica de Sulfetos Vinílicos

Sergio Luiz Silveira Leite

Dissertação de Mestrado

Prof.a. Dra. Vera Lúcia Pardini Orientadora

> São Paulo 2000

À minha amada Carla, pelo infinito amor, incentivo e coragem durante todos
estes anos.
À minha filha Isabella.

				•	
Agradeço especialmente	aos meus	pais, que	me ensinan	n tudo o qu	e eu
preciso saber.					
Agradeço à minha irmã, p	ela bondad	e e paciêno	cia.		

Agradeço a Prof. Vera pela orientação, compreensão e amizade inestimáveis
desde a iniciação científica que a tornam uma pessoa especial para mim e
todos que a conhecem.
todos que a connecem.

Agradecimentos

Ao Prof. Hans pelo ensino, amizade, dedicação e sobretudo pelos longos sábados de eletrólises, cromatografias...

À Colgate-Palmolive, em especial ao Silvino, pelo incentivo, visão e paciência.

Ao meu amigo Decio Campioti, pela amizade, bom humor e senso crítico.

Aos Professores e colegas do Instituto de Química da USP, pelo incentivo e amizade durante toda a elaboração deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Líquidos da Colgate-Palmolive pela ajuda nestes anos.

Índice

	Página
Resumo	i
Summary	ii
1. Introdução	
1.1 Oxidação anódica de sulfetos vinílicos	1
1.2 Objetivo	16
2. Resultados e Discussão	
2.1 Preparação dos substratos	17
2.2 Eletrólises	18
2.2.1 Eletrólises Diretas	18
2.2.2 Eletrólises Indiretas	20
2.2.3 Seguimento das Eletrólises Preparativas	23
2.3 Resultados das Eletrólises Preparativas	24
2.3.1 1-feniltio-cicloexeno (I)	24
2.3.2 1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)	31
2.3.3 1-metil-tiocicloexeno (III)	32
2.4 Conclusão	44

3. Parte Experimental

3.1 Instrumentos e métodos gerais	46
3.2 Preparação dos substratos	47
3.2.1 Ditiocetais	47
3.2.2 Sulfetos Vinílicos	48
3.3 Experimentos Eletroquímicos	51
3.3.1 Procedimento Geral das Eletrólises Preparativas	51
3.3.2 Eletrólises preparativas em MeCN	53
3.3.3 Eletrólises preparativas em CH ₂ Cl ₂ -MeOH	61
3.3.4 Eletrólises preparativas em MeOH	62
4. Referências	64
5. Curriculum Vitae	67

RESUMO

Neste trabalho é apresentado o estudo da oxidação eletroquímica direta e indireta de 1-feniltio-cicloexeno (II), 1-feniltio-2-metilcicloexeno (III) e 1-metiltio-cicloexeno (III).

As oxidações diretas de I empregando MeCN-H₂O (95:5) contendo NaClO₄ 0,1M tanto em Pt como em carbono vítreo levaram à formação da cetona α-tiosulfenilada, 2-feniltio-cicloexanona (Ib, 15%), e de um produto de dimerização, a 1,1'-bicicloexil-2,2'-diona (Ia, 24%). Nas oxidações indiretas, utilizando-se como mediador a tris-(4-bromofenil)-amina, em Pt e C vítreo, não ocorreu formação do dímero, formando-se principalmente Ib (27%). Com grafite como anodo, Ia e Ib foram isolados com rendimento máximo de 11%, entretanto seu uso não se mostrou adequado pela baixa reprodutibilidade, bloqueio e dificuldade de limpeza do eletrodo.

O substrato II, quando oxidado direta e indiretamente em Pt e MeCN-H₂O levou à formação de 2-metil-2-feniltiocicloexanona (IIb, 50%), não sendo observado o dímero correspondente. Nas oxidações diretas com C vítreo também foi encontrado somente o composto IIb (16%).

As oxidações diretas de III, em Pt ou C vítreo e MeCN-H₂O levaram à formação de 2-metiltiocicloexanona (IIIb, 27%) e a 1,1'-bicicloexil-2,2'-diona (Ia, 29%). Na oxidação indireta em Pt a hidrólise do sulfeto vinílico foi preferencial, não se observando nem a cetona α-sulfenilada nem o dímero.

Nas eletrólises diretas de I em MeOH contendo NaClO₄, apenas a -12 °C observou-se a formação do dímero Ia (15%) e da cetona Ib (9%). Em outras condições os produtos de solvólise foram favorecidos.

As tentativas de efetuar as eletrólises dos sulfetos I e II em CH₂Cl₂-MeOH/LiClO₄/ 2,6-lutidina tanto em Pt como C vítreo foram infrutíferas, obtendo-se uma mistura de produtos complexa da qual não se isolou nem a cetona α-sulfenilada nem o dímero ou qualquer produto proveniente da metoxilação.

Baseado nos tipos de produtos formados são propostos mecanismos de reação para explicar os resultados obtidos.

SUMMARY

In this work were studied the direct and indirect electrochemical oxidation of 1-phenylthio-cyclohexene (I), 1-phenylthio-2-methylcyclohexene (II) and 1-methylthio-cyclohexene (III).

Direct oxidation of I using MeCN-H₂O (95:5) with 0.1M NaClO₄ and either Pt or vitreous C as anode produced the α-phenylthio ketone, 2-phenylthio-cyclohexanone (Ib, 15%) and a dimerization product, 1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione (Ia, 24%). When indirect oxidation was employed, using tris-(4-bromophenyl)-amine as mediator on Pt and vitreous C, the dimer was not formed, but chiefly Ib (27%). With a graphite anode, Ia and Ib were obtained with a maximum yield of 11%, however its use is not adequate due to low reproducibility, blocking and electrode cleaning issues.

When substract II was oxidized directly or indirectly with MeCN-H₂O on Pt, it afforded 2-methyl-2-phenylthiocyclohexanone (IIb, 50%), whereas the correspondent dimer was not observed. Also the direct oxidation on vitreous C afforded only IIb (16%).

Direct oxidation of III on Pt or vitreous C and MeCN- H_2O , provided the 2-methylthiocyclohexanone (IIIb, 27%) and 1,1'-bicyclohexyl-2,2'-dione (Ia, 29%). The vinyl sulfide hydrolysis was preferential in indirect oxidation using the Pt anode, as neither the α -thio ketone nor the correspondent dimer were formed.

It was observed in the direct electrolysis of I in the presence of MeOH with NaClO₄, that only at -12 °C the dimer Ia (15%) and the ketone Ib (9%) were formed, but in other conditions solvolysis products were privileged.

The attempts to perform electrolysis of I and II in CH_2Cl_2 -MeOH/LiClO₄/2,6-lutidine either in Pt or vitreous C were unsuccessful, obtaining a complex mixture of products from which neither the α -phenylthio ketone nor the dimer were isolated, as well as no product proceeding from methoxylation.

A reaction mechanism is suggested based on the products formed to explain the observed results.

1. Introdução

Neste capítulo são apresentados de forma sucinta alguns aspectos das oxidações eletroquímicas dos sulfetos vinílicos.

1.1 Oxidação anódica de sulfetos vinílicos

A maior parte das reações dos sulfetos orgânicos ¹ é determinada pelas próprias características do átomo de enxofre, deste modo as oxidações conduzem essencialmente a produtos nos quais o enxofre sofre oxidação local (sulfeto → sulfóxido → sulfona), formação de ligação enxofre-enxofre ou sal de sulfônio.

Entretanto, quando grupos alquiltio ou ariltio estão ligados a uma ligação dupla carbono-carbono, a oxidação anódica leva a produtos derivados de reações envolvendo a dupla ligação.

A oxidação eletroquímica de alguns sulfetos vinílicos foi realizada por Yijima et al ² em solução de MeCN-H₂O (98:2), usando anodo de Pt, cela dividida e potencial controlado, conduzindo a aldeídos α-tiolados com rendimentos entre 50 e 93%, valores determinados por cromatografia líquido-gás (c. l. g.) (Eq. 1).

Muitos métodos de síntese de aldeídos α-tiolados têm sido utilizados ³, sendo que a maioria deles envolve muitos passos e condições de reação delicadas. Por exemplo, o método proposto por Coates e col. ⁴ emprega reagentes não usuais e uma sequência de três etapas (Eq. 2). O método eletroquímico torna-se uma possível alternativa quando comparado ao processo químico.

n-C₅H₁₁CHO
$$\frac{1. C_6H_{11}NH_2/PhH}{2. LiN(i-Pr)_2 / THF, 0^{\circ} C}$$
 n-BuCH—CHO (2)
3. PhSSPh, 0° C 51%

Através da oxidação eletroquímica dos sulfetos orgânicos (3), em solução de ácido acético, acetato de sódio e utilizando cela não dividida, Nokami et al ⁵ obtiveram sulfetos α-acetoxilados (4). A termólise (80-145 °C, 1,5-2h) de 4, produziu sulfetos α,β-insaturados (5, Eq. 3). Os sulfetos vinílicos produzidos foram empregados como intermediários sintéticos, por exemplo, na preparação da prostaglandina E₁ (PGE₁). ⁶

$$R \xrightarrow{-2e} AcONa/AcOH$$

$$R \xrightarrow{R'} termólise$$

$$SPh$$

$$50-78\%$$

$$5$$

Nokami e col. ⁷ examinaram as eletrólises de sulfetos α,β-insaturados (5), obtidos em trabalho anterior ⁵, utilizando como meio reacional ácido acético/ acetato de sódio, utilizando anodo de platina, cela não dividida e corrente constante.

As oxidações anódicas destes sulfetos vinílicos levaram à formação de α -acetóxi cetonas (6) ou α , β -diacetóxi sulfetos (7) (Eq. 4).

$$R^{******} = \frac{-2e}{AcONa / AcOH} \qquad R^{*} \qquad OAc \qquad AcO \qquad$$

Andrès et al ⁸ realizaram oxidações anódicas de sulfetos vinílicos (8), em três meios reacionais diferentes: MeCN-Et₃N.3HF; MeOH-Et₃N.3HF e AcOH/ KOAc. As eletrólises preparativas foram realizadas em cela não dividida, usando anodo de platina e potencial controlado.

As fluorações anódicas produziram principalmente produtos de adição à dupla ligação (9) ou produtos de adição geminal com rearranjo do grupo SPh (10, Eq. 5). O rendimento e o tipo de produto dependem da natureza dos grupos substituintes.

As metoxilações anódicas de 8 foram realizadas seguindo-se as condições de Surowiec ⁹ (MeOH-Et₃N.3HF) enquanto que as acetoxilações foram realizadas em ácido acético contendo acetato de potássio (respectivamente Eq. 6 e 7).

Os rendimentos das eletrólises preparativas nos três casos são comparáveis. Cabe ressaltar que nos três meios reacionais investigados foi isolado como produto secundário difenil dissulfeto entre 10 e 28%.

Além da dependência em relação aos grupos substituintes, a diferença dos produtos pode estar associada com a nucleofilicidade de cada nucleófilo empregado. A Tabela 1.1, resume alguns resultados da oxidação anódica do 2-(feniltio)estireno (8, R=Ph e R'=H), que mostram as diferenças de rendimentos de acordo com o nucleófilo.

Tabela 1.1 Rendimentos dos produtos de adição vicinal e geminal do 2-(feniltio)estireno

	Produtos - Re	ndimento (%)
Nucleófilo	Ph SPh	PhNu
Nu	Nu Nu	PhS Nu
F -	72	-
AcO -	20	50
CH₃O -	6	57

A comparação dos resultados das metoxilações, acetoxilações e fluorações permitiu aos autores propor um esquema que envolve um intermediário epissulfônio 11, que deste modo explicaria a formação e a proporção dos produtos isolados (Eq. 8).

Num trabalho posterior de fluorações anódicas, Andrès e col. ¹⁰ utilizaram como compostos de partida ceto-sulfetos α,β-insaturados (12). As oxidações anódicas foram realizadas em solução de MeCN-Et₃N.3HF, cela não dividida e a potencial controlado.

Após o término da reação eletrolítica, os produtos de eletrólise eram submetidos a tratamento com solução de carbonato de sódio, o que levava ao produto final (14, Eq. 9). Os rendimentos dos produtos isolados variaram de 20 a 75%.

$$R = H$$
, Me, Ph
 $R' = H$, Me, CF₃, t-Bu, Ph
 $R'' = Et$, p-ClC₆H₄

Alguns intermediários, 13, provavelmente com maior impedimento estérico (R= R'= Me, R''= Ph ou R= R''= Ph, R'= Me), tiveram de ser tratados com CH₂Cl₂/DBU (DBU = 1,8-diazabiciclo [5.4.0] undeco-7-eno) ou Al₂O₃ / Et₂ O para eliminar HF e formar o produto final 14.

O estudo de Andrès e col. mostrou que a eletrofluoração com posterior desidrofluoração é um bom método de preparação de compostos carbonílicos α-flúor-β-alquil ou ariltio-α, β-insaturados.

Simonet e Le Guillanton ¹¹ investigaram as oxidações eletroquímicas de sulfetos vinílicos com o objetivo de examinar os efeitos estruturais sobre o curso da oxidação.

Foram estudados os seguintes sulfetos:

Quando as eletrólises foram efetuadas em acetonitrila contendo 2% de água, na presença de lutidina ou bicarbonato de sódio em anodo de Pt, a oxidação dos sulfetos vinílicos (15a-e) levou à formação do aldeído α-tiossubstituído (16a-e), (Eq. 10, Tabela 1.2). O sulfeto vinílico 15f, quando oxidado nas mesmas condições formou a cetona 17 (Eq.11).

Ph—CH=CH—SR
$$\xrightarrow{-e}$$
 Ph—CH—CH—C H

15a-e 16a-e

Ph—CH=C
$$\xrightarrow{SPh}$$
 $\xrightarrow{-e}$ $\xrightarrow{HeCN/H_2O}$ Ph—CH—C—CH₂Ph \xrightarrow{SPh} (11)

Os respectivos dimetil-acetais (18) foram formados quando o solvente era a mistura MeCN-MeOH (70:30). Estes acetais podem ser transformados reversivelmente nos éteres vinílicos (19, Eq. 12).

PhCH=CHSR
$$\xrightarrow{-2e}$$
 PhCHCH(OCH₃)₂ $\xrightarrow{-MeOH}$ PhC=CHOCH₃ (12)
SR SR SR

Na Tabela 1.2 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises.

Tabela 1.2 - Produtos das eletrólises dos sulfetos vinílicos (15a-e)

Produtos - Rendimento (%)				
PhCH(SR)CHO ^a	PhCH(SR)CH(OCH ₃) ₂ b			
35	65			
62	70			
26	60			
57	65			
48	45			
	PhCH(SR)CHO ^a 35 62 26 57			

^aMeCN-H₂O ^bMeCN-MeOH

Simonet observou que, para que ocorresse a migração do grupo sulfeto com a formação de compostos carbonílicos α-tiossubstituídos como produtos de eletrólise, era essencial que R fosse um átomo de hidrogênio (Esquema 1.1). Os outros substituintes, assim como um meio reacional básico, poderiam favorecer um processo do tipo ECE (eletroquímico - químico - eletroquímico) onde o passo químico seria a rápida desprotonação do cátion radical, permitindo a formação de um intermediário de vida curta, com a estrutura de um cátion vinílico (20).

A partir do intermediário 20 seria formado um íon sulfônio não-clássico (21), que seria atacado pelo nucleófilo levando aos produtos.

Esquema 1.1

$$R = H$$
 $R' - C = C$
 $R'' - C = C$

Quando a dupla etilênica foi fortemente ativada pela presença de grupos elétron atraentes, como o grupo ciano, os resultados foram bastante alterados. Por exemplo, na

presença de metanol, a oxidação do sulfeto vinílico (15g) levou à formação do produto dimetoxilado, como principal produto de eletrólise, sendo isolado com rendimento de 43%. (Eq. 13).

15g

Observamos, deste modo, que os produtos das oxidações eletroquímicas dos sulfetos vinílicos estudados por Simonet, dependem da estrutura do substrato e do meio reacional e que quando a reação de desprotonação é inibida, ocorrem reações de adição anódica.

Ganzerli ¹² estudou a oxidação eletroquímica direta e indireta dos sulfetos vinílicos **22a-f**:

Composto	R'	R"	R'''
22a	Н	Н	CH ₃
22b	CH ₃	Н	CH_3
22c	Н	$t-C_4H_9$	CH_3
22d	Н	Н	C_6H_5
22e	CH_3	Н	C_6H_5
22f	Н	$t-C_4H_9$	C_6H_5

As eletrólises foram efetuadas em cela dividida, a potencial controlado utilizandose platina como anodo e solução 0,2 M NaClO₄ / MeCN-H₂O (95:5), na presença de Na₂CO₃ sólido. Nas eletrólises indiretas a tris-(4-bromofenil)-amina foi utilizada como mediador. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.3

Nas eletrólises diretas a potencial controlado observou-se que os compostos 22a e 22c sofreram hidrólise às cetonas correspondentes (25a e c), enquanto que 22b, além disso forneceu o sulfóxido correspondente, 1-metilsulfinil-2-metil-cicloexeno (24c) com rendimento de 36%. As 2-feniltiocicloexanonas (23d-f) foram os principais produtos isolados nas oxidações diretas de 22d-f (rendimentos de 33-37%).

Nas oxidações indiretas dos sulfetos **22a** e **22c** observou-se também a hidrólise levando às cicloexanonas correspondentes. O composto **22b** nas condições de oxidação indireta forneceu o sulfóxido vinílico com 64% de rendimento. Os compostos **22d-f** apresentaram resultados semelhantes aos das oxidações diretas.

Portanto, não ocorreram grandes mudanças nos resultados quando se fez uso de mediador. Não houve aumento na seletividade da reação de oxidação nem decréscimo da hidrólise dos sulfetos vinílicos. Nota-se ainda, com exceção do composto 22b, um baixo rendimento na formação dos sulfóxidos, tanto nas oxidações diretas como nas indiretas. Somente quando soluções mais diluídas de 22a-b e 22d-e foram eletrolisadas na presença do mediador, houve praticamente a supressão da hidrólise dos sulfetos vinílicos e aumento das cetonas α-sulfeniladas correspondentes.

A formação dos ceto-sulfóxidos (26) foi explicada pela oxidação anódica da cetona α-sulfenilada formada *in situ*.

Tabela 1.3 Oxidações eletroquímicas diretas e indiretas dos sulfetos vinílicos 22a-f

	Rendimento dos Produtos de Eletrólise (%)								
Sulfeto Vinílico		O R"	SR''' `R'	O S R""	.R'	O R"	_R'	O R"	_R' _S—R''' O
			23a-f		24a-f		25a-f		26a-f
		Direta	Indireta	Direta	Indireta	Direta	Indireta	Direta	Indireta
SCH ₃	22a			1,5		15	27		
SCH ₃	22b	1,5	8	36	64	25	10		
SCH ₃	22c				14	20	34		
SPh	22d	34	32	4	3	3	14	2	2
SPh CH ₃	22e	33	39		3	7	16		
SPh t-C ₄ H ₉	22f	37	26	6	4	14	8	10	11

Baseado nos resultados obtidos foi sugerido a seguinte rota mecanística exemplificada no Esquema 1.2 para o composto **22d** :

Esquema 1.2

$$\begin{array}{c}
 & \text{SPh} \\
 & \text{PhSH}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{H}_{3}O^{+} \\
 & \text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{H}_{2}O \\
 & \text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{H}_{2}O \\
 & \text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{SPh}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{SPh}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{SPh}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{Ph} \\
 & \text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{SPh}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & \text{O}
\end{array}$$

Se a hidrólise do sulfeto vinílico fosse considerada como única fonte de tiofenol, a relação de rendimentos das respectivas cicloexanonas e do difenil dissulfeto deveria ser 1:1. Entretanto Ganzerli verificou que os rendimentos das cetonas são menores do que os esperados, portanto outras fontes devem justificar a presença do dissulfeto.

Uma hipótese levantada é a formação da dicetona e tiofenol descrita no Esquema 1.3. Entretanto a dicetona nunca foi identificada.

Esquema 1.3

$$2 \text{ PhSH} \longrightarrow \text{PhSSPh}$$

Recentemente Campioti 13 ao oxidar eletroquimicamente os sulfetos vinílicos $\Delta(5,6)$ - e $\Delta(6,7)$ -insaturados em MeCN - H_2O (98:2), na presença de tris-(4-bromofenil)-amina em anodo de Pt, observou a formação dos aldeídos α -tiossubstituídos, enquanto que em CH_2Cl_2 - MeOH (80:20) e 2,6-lutidina, o produto principal foi derivado 1,2-dimetoxilado, (Esquema 1.4).

Esquema 1.4

$$RS \xrightarrow{n} D$$

$$27$$

$$a \quad n = 1, R = Ph$$

$$b \quad n = 2, R = Ph$$

$$c \quad n = 1, R = Me$$

$$CH_2Cl_2 - MeOH$$

$$2,6$$
-lutidina
$$OMe$$

$$RS \xrightarrow{n} D$$

$$RS \xrightarrow{n}$$

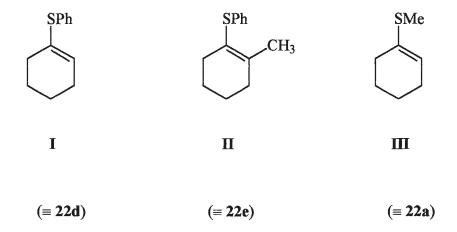
Quando Campioti mudou o material do anodo para C vítreo, mantendo-se as mesmas condições, os resultados obtidos não foram satisfatórios com recuperação do material de partida em MeCN-H₂O e rendimentos inferiores dos mesmos produtos em CH₂Cl₂ - MeOH.



1.2 Objetivo

Tendo em vista os dados relatados na literatura e considerando os resultados obtidos por Ganzerli, principalmente a alta ocorrência da hidrólise dos sulfetos de partida, presença de sulfóxidos e não identificação da dicetona, resolveu-se explorar novamente a oxidação direta e indireta dos sulfetos cicloexenílicos, variando as condições de eletrólise tais como: cela de um único compartimento, diferentes materiais do anodo, concentração do substrato, solvente e temperatura.

Os sulfetos vinílicos escolhidos foram:



2. Resultados e Discussão

2.1 Preparação dos substratos

No Esquema 2.1, apresentamos a rota geral de preparação dos sulfetos vinílicos utilizados neste trabalho.

Esquema 2.1

O primeiro passo consistiu na preparação dos ditioacetais: 1,1-bis-(feniltio)-cicloexano (30), 1,1-bis-(feniltio)-2-metilcicloexano (31) e 1,1-bis-(metiltio)-cicloexano (32), através da reação da cicloexanona correspondente com metanotiol ou tiofenol, na presença de BF₃.OEt₂.

O rendimento da reação varia de acordo com a relação empregada de RSH/BF₃. Na literatura usualmente é descrita ^{14, 15} uma relação 1:1 obtendo-se um rendimento máximo de 80%. Tendo em vista custo, disponibilidade e dificuldade no manuseio do catalisador, fizemos tentativas para diminuir a sua quantidade. Assim, utilizando a relação de 1:0,25 o rendimento caiu para aproximadamente 40% e aumentando para 1:0,5 obteve-se 70% do ditioacetal, para preparação na escala de 50 g. Levando-se em conta os resultados obtidos, consideramos que a proporção 1:0,5 RSH/BF₃ foi a mais adequada e a mesma foi empregada em todas as preparações efetuadas.

Os sulfetos vinílicos foram preparados a partir dos ditioacetais pela eliminação de RSH, na presença de H₃PO₄ ¹⁶ conforme Esquema 2.1. Os rendimentos obtidos foram muito satisfatórios considerando-se as duas destilações necessárias e ainda no caso de III, a formação de bolhas com consequente arraste do produto. Para evitar este problema adicionou-se sílica, utilizada em cromatografia de camada delgada, que funciona como anti-espumante ¹⁷.

Os produtos obtidos, 1-feniltio-cicloexeno (I), 1-feniltio-2-metilcicloexeno (III) e 1-metiltio-cicloexeno (IIII), foram caracterizados espectroscopicamente e os dados se encontram na parte experimental (item 3.2.2).

2.2 Eletrólises

2.2.1 Eletrólises Diretas

Os potenciais de oxidação dos sulfetos vinílicos **I - III** utilizados nas eletrólises estão reunidos na Tabela 2.1. Estes dados foram obtidos anteriormente por Ganzerli ¹² através de voltametria cíclica.

Como os dados obtidos em voltametria cíclica nem sempre são refletidos no experimento eletrolítico e dada a variedade de condições empregadas, o recurso de obter-se curvas corrente vs. potencial nas condições experimentais (agitação, N₂, geometria da cela e eletrodos) fornece resultados com maior fidelidade ¹⁸.

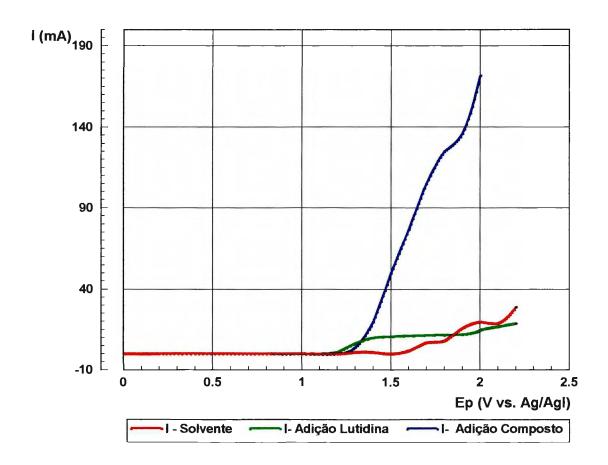
Obteve-se a curva corrente vs. potencial variando-se o potencial aplicado em intervalos de 0,1 V até valores próximos da oxidação do solvente, geralmente 2,5 V, e medindo-se a corrente resultante. Inicialmente este processo é feito somente com o solvente utilizado na eletrólise, no caso CH₂Cl₂-MeOH, depois na presença de lutidina e finalmente com o sulfeto vinílico. O potencial era determinado para realização da eletrólise de modo a manter-se valores de corrente iniciais em torno de 150-200 mA. Valores mais altos normalmente tornavam difícil o controle da temperatura da reação.

Um exemplo é dado na Figura 2.1 para o composto I quando oxidado em 0,1 M LiClO₄ /CH₂Cl₂-MeOH (80:20) contendo 12,1 mmol de 2,6-lutidina.

Tabela 2.1 Potenciais de oxidação dos sulfetos vinílicos

Sulfeto Vinílico	Ep _a (V)
SPh 	
	1,86
SPh CH ₃	1,76
SCH ₃	1,63

Condições: MeCN anidra; 0,1 M NaClO₄; conc. substrato: 10⁻³ - 10⁻² M; cela eletrolítica de 3 compartimentos; anodo de pérola de Pt; eletrodo de referência Ag/AgI; velocidade de varredura: 200 mV/s.



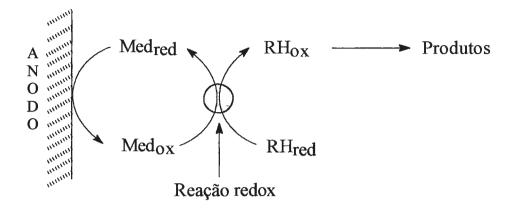
Condições: CH_2Cl_2 -MeOH (80:20) ; 0,1 M LiClO₄; 2-6-lutidina , 110 mM substrato ; cela eletrolítica não dividida ; anodo de Pt.

Figura 2.1 Curva corrente vs. potencial de I

2.2.2 Eletrólises Indiretas

O uso de eletrólises indiretas ^{19, 20} pode ser vantajoso, pois em condições adequadas aumenta a seletividade das oxidações. O processo é apresentado no Esquema 2.2.

Esquema 2.2



De acordo com o esquema acima, constata-se que o mediador Med_{red} é a espécie a ser oxidada no eletrodo. A seguir a espécie ativa Med_{ox} reage com o substrato RH_{red} proporcionando sua forma reativa RH_{ox}, a qual segue um caminho reacional chegando aos produtos.

A etapa de reação de oxidação do substrato pelo mediador pode ser de dois tipos:

• transferência de elétrons pura (Eq.15)

$$M \xrightarrow{\text{anodo}} M^{\ddagger} \tag{14}$$

$$M^{\ddagger} + RH \xrightarrow{K} M + RH^{\ddagger}$$
 (15)

$$RH^{+} \xrightarrow{k} \longrightarrow produtos$$
 (16)

TE = transferência de elétrons

reação redox combinada com uma reação química, por exemplo abstração de H (Eq
 17)

$$M \xrightarrow{\text{anodo}} M^{\ddagger} \qquad (14)$$

$$M^{\ddagger} + RH \longrightarrow MH^{\dagger} + R \qquad (17)$$

$$R \xrightarrow{} \text{produtos} \qquad (18)$$

$$MH^{\dagger} + B \longrightarrow M + BH^{\dagger} \qquad (19)$$

B = base

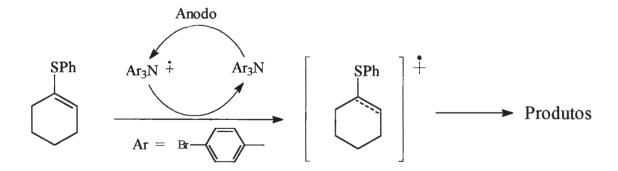
seguintes condições:

Uma substância para poder ser utilizada como mediador deve preencher 19, 20, 21 as

- suas formas oxidada e reduzida devem ser quimicamente estáveis no meio reacional.
 Mesmo uma reação lenta de qualquer das formas leva a uma rápida perda de atividade catalítica do mediador.
- a transferência de elétrons com o eletrodo e a reação com o substrato devem ser rápidas e tão reversíveis quanto possível, prevenindo reações secundárias.
- reações redox com outras substâncias, por exemplo o solvente, não devem acontecer.
- os estados oxidado e reduzido devem ser suficientemente solúveis no meio reacional escolhido.
- o mediador deve ser facilmente separável do produto e sua purificação antes e após a eletrólise deve ser fácil.

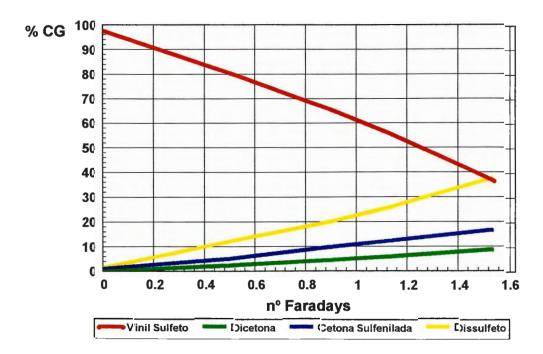
O mediador empregado foi a tris-(4-bromofenil)-amina. Para o sulfeto I podemos considerar então o Esquema 2.3

Esquema 2.3



2.2.3 Seguimento das Eletrólises Preparativas

As eletrólises foram seguidas através da retirada de amostras durante o experimento, as quais foram analisadas por CG. Os dados foram colocados num gráfico e um exemplo típico é mostrado na Figura 2.2



Condições: MeCN-H₂O (95:5) ; 0.1 M NaClO₄; 600 mM substrato ;cela eletrolítica não dividida ; anodo de Pt.

Figura 2.2 Seguimento de eletrólise de I

2.3 Resultados das Eletrólises Preparativas

2.3.1 1-feniltio-cicloexeno (I)

Iniciamos os estudos eletroquímicos utilizando o 1-feniltio-cicloexeno (I) com o qual foram testadas diferentes condições experimentais, verificando a sua influência sobre o curso da oxidação.

Ganzerli ¹² ao estudar este substrato utilizou cela dividida, potencial controlado, platina como anodo e MeCN-H₂O (95:5), obtendo principalmente o produto de hidrólise do sulfeto vinílico, além da cetona sulfenilada correspondente (23d). Assim decidiu-se neste trabalho efetuar todas as eletrólises em cela de compartimento único para evitar um meio reacional muito ácido que favoreceria a hidrólise do substrato de partida.

As primeiras eletrólises foram realizadas também em MeCN-H₂O (95:5) e variouse o tipo de eletrodo, concentração do substrato, presença ou não do mediador e temperatura.

Os produtos obtidos nas eletrólises foram 1,1'-bicicloexil-2,2'-diona (Ia), 2-feniltio-cicloexanona (Ib), difenil dissulfeto e cicloexanona.

BIBLIOTECA MSTITUTO DE QUÍMICA Universidade de São Panio

Na Tabela 2.2 estão reunidos os resultados obtidos.

Tabela 2.2 Resultados das eletrólises preparativas a potencial controlado a 1feniltio-cicloexeno (I) em MeCN-H2O (95:5).

Eletr.	Eletrodo	C (mM)	Med (mM)	Carga (F.mol ⁻¹)	1	Produtos	s Isolados	(%)	M. de Partida (%)
					Ia	Ib	(PhS) ₂	cicloexanona	I
I.1	Pt	200	-	2,0	22	15	48	10	18
I.2	Pt	120	-	2,0	24	13	47	16	17
<i>I.3</i>	Pt	600	-	1,5	8	7	31	-	17
I.4	Pt	200	40	2,0	-	25	40	25	28
I.5 b	Pt	200	40	2,0	-	27	50	18	18
<i>I.6</i>	Pt	65	13	2,7	-	19	70	21	3
I.7	Grafite placa	200	-	2,0	4	11	28	-	18
<i>I.8</i>	Grafite cilindro I	200	-	2,0	11	7	32	-	20
I.9 b	Grafite cilindro I	200	-	2,5	6	6	16	-	5
I.10	Grafite cilindro II	160	-	2,5	1	4	32	-	9
I.11 b	C vítreo	200	-	1,6	19	12	39	-	26
I.12 °	C vítreo	200	-	1,5	19	11	30	-	27
I.13	C vítreo	300	62	1,6	-	9	43	25	3

^a Eletrólise direta 1,90 V ou indireta 1,55 V vs. Ag/AgI; ^b temperatura do banho: 22°C c temperatura do banho: -12°C.

Uma análise da tabela revela que:

- quando se variou a concentração da substrato(Elet. *I.1-I.3*), houve uma diminuição da quantidade do dímero Ia (8%) e da cetona sulfenilada Ib (7%) para concentrações mais altas, enquanto que em concentrações menores obteve-se 22-24% de Ia e 13-15% de Ib. Ocorreu hidrólise do sulfeto vinílico em quantidades similares (10-16%) em *I.1* e *I.2*.
- a introdução do mediador (*I.4*) inibiu a formação do dímero quando comparado a eletrólises similares na ausência de mediador (*I.1*). Deste modo o composto Ia não foi identificado, apenas o produto Ib foi obtido com 25%, além do difenil dissulfeto (40%). A hidrólise do sulfeto vinílico ocorreu em maior extensão (25%) que na eletrólise direta (*I.1*).
- nas eletrólises indiretas (I.4 e I.6), quando se diminuiu a concentração do substrato de 200 mM para 65 mM, não se observou grande variação na quantidade de Ib (de 25 para 19%).
- quando a eletrólise mediada foi realizada em temperatura mais alta, 22 °C, não houve mudança significativa nos rendimentos dos produtos (*I.4* e *I.5*).
- o uso de grafite como material de construção do anodo (I.7 I.10) mostrou-se ineficaz, com baixo rendimento de Ia e Ib, além da formação de compostos poliméricos, independente de sua geometria (placa ou cilindros de áreas diferentes).
- quando carbono vítreo foi utilizado como anodo(I.11 I.13), os resultados foram similares às eletrólises que utilizaram Pt. Nas eletrólises diretas Ia foi isolado com rendimento de 19% e Ib com 11-12% enquanto que nas indiretas não se observou a presença do dímero Ia e a cetona sulfenilada aparece com apenas 9%.

• a variação de temperatura (-12 °C e 22 °C) nas eletrólises realizadas em carbono vítreo (I.11 e I.12) não teve influência nos rendimentos de Ia e Ib.

Com a finalidade de verificar a influência do solvente foram realizadas algumas eletrólises em MeCN anidra utilizando-se carbono vítreo como anodo (Parte Experimental, Tabela 3.3, eletrólises *I.14-I.16*). Observou-se nestes experimentos que a corrente diminuía rapidamente para valores próximos ao da corrente na ausência de substrato (corrente de fundo) após a passagem de cerca de 0,5 F.mol⁻¹, impossibilitando o prosseguimento da reação.

A queda de corrente pode ocorrer pela formação de um filme na superficie do anodo que o isola eletricamente do substrato em solução. Para contornar tal problema o eletrodo de trabalho foi retirado da cela eletrolítica e limpo com solvente (acetona) e depois mecanicamente (papel absorvente). Mesmo utilizando este procedimento não foi, como descrito anteriormente, possível atingir a quantidade de carga desejada.

A análise cromatográfica dos produtos das eletrólises mostrou tratar-se de uma mistura que continha principalmente o sulfeto vinílico de partida (72%), difenil dissulfeto (5%) e um terceiro composto em apenas 7%, com tempo de retenção bem mais elevado que os anteriores. Os 14% restantes estavam distribuídos numa variedade de pequenos picos.

Em uma primeira tentativa de separação via cromatografia em coluna de sílica, a primeira fração hexânica já continha os três principais produtos. Assim efetuou-se uma nova coluna eluíndo-se apenas com hexano e usando uma relação produto/sílica de 14 mg/g. Desta forma conseguiu-se uma fração enriquecida (aproximadamente 70%) do composto desconhecido.

O espectro de ¹ H RMN mostrou-se semelhante ao do sulfeto de partida, sem a presença do próton vinílico. Os dados de CG/EM revelam uma fragmentação também semelhante à do sulfeto vinílico, o que sugeriria que esse composto poderia ser um dímero do mesmo. Entretanto, tentativas de se obter um espectro de massas onde se observasse o pico molecular M ⁺ do suposto dímero foram mal sucedidas.

Estes resultados indicam que a presença de H_2O , ou seja, um nucleófilo é importante para se obter produtos que possam ser caracterizados e isolados. Assim sendo resolveu-se efetuar as eletrólises do sulfeto I em MeOH, como descrito por Steckhan e col. 22 para a oxidação de éteres vinílicos.

Os autores efetuaram as eletrólises em cela de compartimento único e anodo de grafite, obtendo como produto principal os acetais correspondentes dos compostos 1,4-dicarbonílicos, provenientes de uma reação de dimerização. Estes acetais foram posteriormente hidrolisados em meio ácido aos respectivos compostos carbonílicos. (Esquema 2.4)

Esquema 2.4

$$\begin{array}{c|c}
OEt \\
\hline
 & grafite \\
\hline
 & MeOH \\
-20 ^{\circ}C
\end{array}$$
EtO OMe EtO OMe
$$\begin{array}{c|c}
H_3O^{+} \\
\hline
 & \Delta
\end{array}$$

Nas eletrólises do sulfeto I em MeOH empregou-se anodo de C vítreo. Não foi utilizado grafite, como descrito por Steckhan pois as eletrólises (*I.7 - I.10*) realizadas em MeCN-H₂O (95:5) não foram satisfatórias como visto anteriormente. Na Tabela 2.3 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto I em MeOH.

Tabela 2.3 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado ^a do 1-feniltio-cicloexeno (I) em MeOH.

Eletr.	Eletrodo	C (mM)	Carga (F.mol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)				M. de Partida (%)
				Ia	Ib	(PhS) ₂	cicloexanona	I
I.20 b	C vítreo	1100	1,2	15	9	23	-	40
I.21	C vítreo	320	1,4	1	5	10	-	31
I.22 °	C vítreo	320	2,0	0	4	5	3	19
I.23 ^d	C vítreo	320	1,5	1	6	11	-	38

^a1,85 V vs. Ag/AgI; ^b efetuada a -12°C; ^c contendo MeO; ^d corrente constante 200 mA.

- Quando se utilizou apenas MeOH como solvente em condições semelhantes às das eletrólises realizadas por Steckhan (I.20), alta concentração de substrato (escala de 5g) e baixa temperatura, houve a formação de dímero Ia (15%), mas também se observou a presença da cetona Ib (9%). Vale lembrar que ocorre inicialmente a formação dos dimetil acetais nas condições empregadas na oxidação eletroquímica. A mistura de reação foi inicialmente hidrolisada em meio ácido e, posteriormente os produtos separados por cromatografia de coluna, obtendo-se os compostos Ia e Ib.
- Quando se diminuiu a concentração do substrato e se aumentou a temperatura (1.21)
 a formação de dímero foi praticamente suprimida.
- O mesmo resultado foi observado na eletrólise I.23 em que se utilizou corrente constante.

A eletrólise *I.22* foi efetuada na presença de MeO com a finalidade de se verificar se
o aumento da concentração dos radicais metoxila ²³ facilitaria a formação do acetal.
 Os resultados obtidos, entretanto, não foram satisfatórios.

Outro solvente empregado nestas eletrólises foi a mistura CH₂Cl₂-MeOH (80:20). Esta condição foi descrita por Moeller e col. ²⁴ na investigação das reações de acoplamento intramolecular de sulfetos vinílicos. Campioti ¹³ também utilizou CH₂Cl₂-MeOH no estudo de sulfetos vinílicos de cadeia aberta (vide Introdução, p.15), tendo obtido produtos de metoxilação na dupla ligação.

Na Tabela 2.4 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto I em CH₂Cl₂-MeOH (80:20).

Tabela 2.4 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado ^a do 1-feniltio-cicloexeno (I) em CH₂Cl₂-MeOH (80:20) ^b.

Eletr.	Eletrodo	C (mM)	Carga (F.mol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)				M. de Partida (%)
				Ia	Ib	(PhS) ₂	cicloexanona	I
I.17	Pt	110	2,0	-	-	18	-	8
I.18	Pt	110	0,5	-	-	9	48	14
I.19	C vítreo	110	2,0	-	-	5	-	31

^a 1,85 - 1,90 V vs. Ag/AgI; ^b contendo 2,6-lutidina.

• As eletrólises em CH₂ Cl₂ -MeOH não forneceram nem os compostos Ia e Ib nem produtos de metoxilação, como se poderia esperar. No produto bruto das eletrólises foi detectado por ¹H-RMN um possível composto metoxilado o qual sofreu alterações ou degradação durante sua purificação/ isolamento em cromatografia de coluna com SiO₂. Os resultados foram similares para Pt e carbono vítreo.

2.3.2 1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)

Na Tabela 2.5 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto II em MeCN-H₂O (95:5).

Tabela 2.5 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado ^a do 1-feniltio-2-metilcicloexeno (Π) em MeCN-H₂O (95:5).

Eletr.	Eletrodo	C (mM)	Med (mM)	Carga (F.mol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)			M. de Partida (%)
		4,3			IIb	(PhS) ₂	2-metil cicloexanona	п
II.1	Pt	200	•	2,0	38	36	24	12
II.2	Pt	200	-	2,3	50	36	23	6
II.3	Pt	200	40	2,0	14	38	21	15
II.4	C vítreo	300	-	1,9	16	15	3	40

^a Eletrólise direta 1,76 V ou indireta 1,55 V vs. Ag/AgI.

- Diferentemente do composto I, não houve formação de um dímero a partir de II.
- O principal produto observado foi sempre a cetona α-sulfenilada (IIb) sendo que os melhores rendimentos, 38-50%, ocorreram nas oxidações diretas com Pt (II.1 e II.2).
- A presença de mediador na eletrólise com anodo de Pt (II.3) levou a baixos rendimentos de IIb (14%). Resultado semelhante (16%) foi obtido com o uso de carbono vítreo nas oxidações diretas (II.4).

Analogamente ao composto I, as eletrólises de II em CH₂Cl₂-MeOH (80:20) também forneceram misturas complexas de produtos que não foram isolados nem identificados (Parte Experimental, Tabela 3.9, eletrólises *II.5 e II.6*).

2.3.3 1-metil-tiocicloexeno (III)

A Tabela 2.6 reúne os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto III em MeCN-H₂O (95:5).

Tabela 2.6 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado ^a do 1-metiltio-cicloexeno (III) em MeCN-H₂O (95:5).

Eletr.	Eletrodo	C (mM)	Med (mM)	Carga (F.mol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)			M. de Partida (%)
				200-110-110-110-110-110-110-110-110-110-	(Ша ≡ Ia)	Шь	cicloexanona	Ш
III.1	Pt	330	-	1,5	14	11	22	2
III.2	Pt	230	-	1,5	29	13	10	14
III.3	Pt	340	64	1,5	-	-	52	5
III.4	C vítreo	330		1,6	23	27	15	0

^a Eletrólise direta 1,65 V ou indireta 1,40 V vs. Ag/AgI.

- Analogamente ao composto I, o sulfeto vinílico III forneceu nas oxidações diretas
 (III.1, III.2 e III.4), dois produtos principais, o dímero IIIa e a cetona α-sulfenilada
 IIIb, além da cicloexanona, proveniente da hidrólise, e do dimetil dissulfeto. Este não
 foi quantificado devido à sua alta volatilidade.
- Nas eletrólises diretas com Pt obteve-se um rendimento de 14% para Ia e 11% para IIIb em uma concentração de 330 mM (III.1). Este rendimento aumentou para 29 e 13%, respectivamente, quando se diminuiu a concentração do substrato para 230 mM (III.2). Este efeito de concentração já havia sido observado para o composto I.
- O uso de mediador com anodo de Pt (III.3) foi inadequado, já que os potenciais de oxidação do mediador e do sulfeto vinílico são muito próximos (aproximadamente 1,5-1,6 V). Neste caso obteve-se apenas o produtos proveniente de hidrólise.
- Assim como nas eletrólises de I, o uso de carbono vítreo (III.4) mostrou resultados semelhantes aos da Pt com rendimentos de 23% para Ia e 27% para IIIa.

O dímero IIIa foi isolado e identificado espectroscopicamente verificando tratarse do mesmo dímero (Ia) obtido a partir do feniltio derivado (I) (Tabelas 2.11 a 2.14). Comparando-se os dados espectroscópicos principalmente de RMN de ¹³ C com os dados dos estereoisômeros isolados disponíveis na literatura ²⁵, concluiu-se que o dímero obtido é uma mistura dos diastereômeros *meso* e *rac*.

Tabela 2.11 Dados de RMN de 13 C do composto Ia obtido de I e III

Carbonos		δ ^a –	ppm		Lit.b	Lit.b
	(Ia			Па)		
	meso	rac	meso	rac	meso	rac
C2 - C2'	210,8	211,9	_	211,9	210,0	211,5
C1 - C1'	50,2	48,9	50,2	48,9	50,3	49,0
C3 - C3'	41,8	42,3	41,8	42,3	41,8	42,3
C6 - C6'	29,1	30,1	29,0	30,1	29,1	30,1
C4 - C4'	26,5	28,1	26,4	28,0	26,8	28,1
C5 - C5'	25,0	25,4	24,9	25,4	25,0	25,4

^a CDCl₃, 75 MHz ^b Ref. 25: Tetrahedron **1996**, 52, 11783

Tabela 2.12 Dados de RMN de ¹ H do composto Ia obtido de I e III

Prótons	δ a –	ppm	Lit.b	Lit.b	
	(Ia) meso	(IIIa) rac	meso	rac	
(О=ССН), 2Н	2,83 - 2,96 2,62 - 2,67	2,86 - 2,93 2,62 - 2,66	2,60 - 2,72	2,79 - 2,97	
(O=CCH ₂), 4H	2,36 - 2,47	2,37 - 2,44	2,21 - 2,49	2,26 - 2,52	
(CH ₂), 12H	1,22 - 2,13	1,22 - 2,12	1,20 - 2,09	1,20 - 2,20	

^a CDCl₃, 300 MHz ^b Ref. 25: Tetrahedron 1996, 52, 11783

Tabela 2.13 Dados de EM do composto Ia obtido de I e III

MS		%	Lit. a
m/z	(Ia)	(IIIa)	
194, M **	16	14	23
148	17	6	15
137	23	21	20
98	100	100	100
81	16	15	-
55	19	18	_

^a Ref. 25: Tetrahedron 1996, 52, 11783

Tabela 2.14 Dados de IV do composto Ia obtido de I e III

v (cm ⁻¹)		(Ша)	Lit. ^a	Lit. ^b
C=O	estiramento	1710	1694	1709
CH ₂	estiramento simétrico	2931	2947	2940
CH ₂	estiramento assimétrico	2859	2857	2865
CH_2	tesoura	1448	1455	1449
		1132	1127	-

^a Ref. 25: Tetrahedron 1996, 52, 11783
^b Ref. 26: Helv. Chim. Acta 1986, 69, 1971

Na Tabela 2.9 é apresentado um resumo dos principais resultados obtidos e respectivas condições experimentais das eletrólises preparativas do sulfetos vinílicos I-III.

Tabela 2.9: Resumo dos principais resultados e respectivas condições

Substratos	Produtos	Rendimento ^a (%)	Condições
SPh	Ia Ib	- 25 - 27	MeCN-H ₂ O (95:5), Pt, mediador, 1,55 V
	Ia Ib	19 - 24 11 - 15	MeCN-H2O, Pt ou C vítreo, até 200 mM, 1,90 V
	Ia Ib	15 9	MeOH, C vítreo, 1100 mM, -12 °C, 1,85 V
SPh	Пр	38 - 50	MeCN-H ₂ O, Pt, 1,76 V
SMe	Ia IIIb	23 27	MeCN-H ₂ O, C vítreo, 330 mM, 1,65 V
	Ia IIIb	29 13	MeCN-H ₂ O, Pt, 230 mM, 1,65 V

^a Em todas as eletrólises quantidades significativas de PhSSPh foram observadas, com exceção de III onde o MeSSMe não foi quantificado.

Analisando os resultados observa-se que nas eletrólises diretas dos compostos I - III em MeCN-H₂O, Pt ou C vítreo como anodo, sempre se obtém as respectivas cetonas α-sulfeniladas (Ib-IIIb) resultantes da migração do grupo SR do carbono-1 do sulfeto vinílico para o carbono-2. Nessas condições também se observou, ao lado da cetona, a presença do produto de dimerização (Ia) proveniente tanto do sulfeto I como de III. Cabe ressaltar que no caso do sulfeto vinílico II não houve a formação do dímero correspondente.

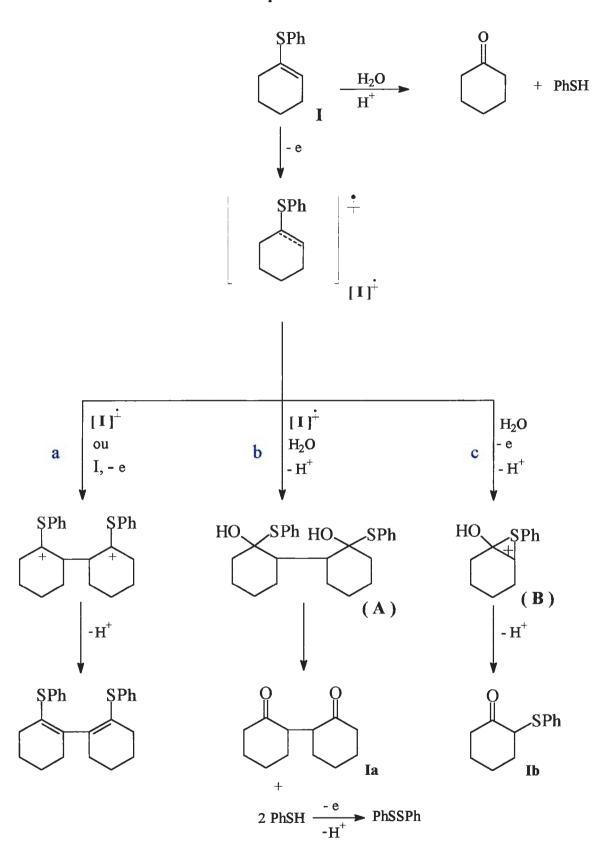
As eletrólises realizadas em MeCN-H₂O na presença do mediador somente foram eficientes para o sulfeto I onde se obteve principalmente a cetona α-sulfenilada (Ib). Nestas condições não foi observada a presença do dímero em nenhum caso.

As eletrólises em MeOH nas condições similares às de Steckhan e col. ²², levaram a formação do dímero em rendimentos não muito elevados. A grande vantagem neste caso foi trabalhar em concentrações muito altas do sulfeto o que não foi possível em MeCN-H₂O.

Deve ser mencionado que o uso da cela de compartimento único, como esperado, minimizou a hidrólise dos sulfetos vinílicos às cicloexanonas correspondentes. Deste modo a principal via de formação do difenil dissulfeto, sempre presente nos produtos de eletrólise, deve ser a reação de dimerização que leva à eliminação de tiofenol, que é posteriormente oxidado.

Os resultados descritos podem ser explicados através da rota mecanística anteriormente sugerida por Ganzerli ¹², e que está exemplificada no Esquema 2.5 para o sulfeto **1**.

Esquema 2.5



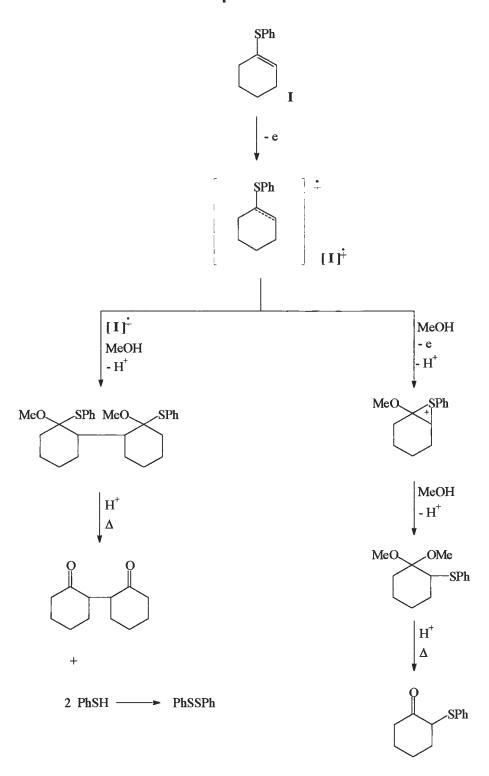
O primeiro passo envolve a retirada de um elétron, pelo mediador (eletrólise indireta, Esquema 2.3) ou diretamente no eletrodo (eletrólise direta, Esquema 2.5), do substrato de partida I levando à formação do cátion radical [I] + . Este pode ser transformado de três maneiras:

- (a) reagir entre si ou então com uma molécula de sulfeto vinílico envolvendo uma transferência de um elétron conduzindo a um dímero. Esta rota poderia explicar a formação do suposto dímero observado nas eletrólises em MeCN anidra.
- (b) reagir entre si, seguido de ataque de H₂O e perda de próton levando ao intermediário (A), que resultaria na dicetona (Ia) após eliminação de PhSH, o qual seria posteriormente oxidado ao dissulfeto de difenila.
- (c) sofrer um ataque nucleofilico (H₂O), seguido de uma segunda transferência de elétrons conduzindo a um cátion epissulfônio (B). Este, em seguida, perde próton formando o grupo carbonila com conseqüente migração do grupo SPh para o carbono-2, levando as cetonas α-sulfeniladas (Ib- IIIb).

As rotas **a** e **b** seriam análogas às observadas nas oxidações anódicas dos éteres vinílicos em metanol ^{22, 27}. No entanto, a presença do átomo de S nos sulfetos vinílicos introduz uma alternativa reacional representada pela possibilidade do S desempenhar o papel de um grupo vizinho dando origem ao cátion epissulfônio. Recentemente este tipo de intermediário também foi sugerido por Andrès e col. ⁸ para explicar a formação e a proporção dos produtos isolados nas metoxilações, acetoxilações e fluorações anódicas de sulfetos vinílicos. (vide Introdução, p.6)

Os resultados obtidos nas eletrólises em MeCN- H_2O podem ser explicados pelas rotas $\bf b$ e $\bf c$. Um esquema semelhante também pode ser sugerido para as oxidações em MeOH.

Esquema 2.6



Um fato que deve ser mencionado é a ausência do dímero nas eletrólises indiretas dos sulfetos I e III, em MeCN-H₂O.

Uma explicação plausível seria levar em consideração que a reação de dimerização do cátion radical (rota **b**, Esquema 2.5), nas eletrólises diretas, ocorreria próxima da superficie do eletrodo onde o mesmo é gerado, enquanto que nas indiretas esse cátion radical seria formado na solução, através da reação com o mediador, havendo portanto maior possibilidade de sofrer um ataque nucleofilico da H₂O, que forneceria a cetona α-sulfenilada.

No caso do sulfeto II não se observou a formação do respectivo dímero em nenhuma condição de eletrólise. A razão disso poderia ser a presença do grupo metila na posição 2, o que causaria um impedimento estérico.

Esquema 2.7

Fato similar foi observado por Hawkins e Large 28 nas oxidações de 2-metilcicloexanona (33) com peróxido de níquel, onde os autores obtiveram somente o dímero proveniente da reação de oxidação no carbono secundário em α ao grupo carbonila (34) (Esquema 2.8).

Esquema 2.8

 $NiP = peróxido de níquel - gerado pela reação de <math>NiSO_4$ com NaOCl.²⁹

A dicetona **34** obtida pelos autores não foi observada nas eletrólises do sulfeto **II**, o que pode ser explicado pelo mecanismo sugerido no Esquema 2.5. A reação de dimerização, caso ocorresse, deveria proceder através do cátion radical formado na oxidação da dupla ligação C-C onde está ligado o grupo metila.

A hidrólise do sulfeto vinílico mostrada no Esquema 2.5 ocorreu em menor extensão nas nossas condições quando comparadas aos dados de Ganzerli ¹². Isto se deve provavelmente ao fato de ter-se usado cela de um compartimento o que impede o decréscimo do pH. Mesmo assim, as quantidades de cicloexanonas observadas foram significativas (3-25%) com exceção de uma eletrólise indireta (*III.3*, p. 31) do metiltiocicloexeno (**III**) onde obteve-se 52%.

A razão para a ocorrência dessa hidrólise não é muito clara pois nos experimentos de hidrólise química dos acetais obtidos nas eletrólises em metanol, o sulfeto vinílico presente na mistura de reação permaneceu inalterado após 2 horas em dioxano/H₂O/APTS, a 60 °C.

Isso indica que a hidrólise química dos sulfetos vinílicos é lenta, como já relatado na literatura ³⁰ , e que, de alguma maneira, ela é acelerada durante o processo eletroquímico.

2.4 Conclusão

As eletrólises diretas dos sulfetos vinílicos I - III foram mais eficientes quando o solvente utilizado foi MeCN- H_2O (95:5) com isolamento do dímero e ou da cetona α -sulfenilada, além dos dissulfetos e cicloexanonas correspondentes. Deve ser mencionado que Ganzerli 12 não observou a formação do dímero em nenhum caso e nem a presença da cetona α -sulfenilada no caso do sulfeto III.

O isolamento do dímero Ia a partir de I ou de III comprovou a hipótese mecanística sugerida por Ganzerli ¹², ilustrada no Esquema 1.3 (Introdução), para justificar a quantidade de dissulfeto formada.

O uso da cela eletrolítica de compartimento único foi importante na diminuição da taxa de hidrólise do sulfeto em relação à obtida em cela dividida utilizada por Ganzerli. Além disto, este tipo de cela permitiu maior versatilidade experimental, facilitando a troca de eletrodos, variação de concentração e temperatura.

As eletrólises indiretas em MeCN-H₂O somente se mostraram eficazes no caso sulfeto I levando à obtenção da cetona α-sulfenilada Ib, porém com a supressão da reação de dimerização. Cabe ressaltar que no caso do sulfeto III somente ocorreu a reação de hidrólise, em concordância com o observado anteriormente por Ganzerli ¹².

A utilização de MeOH como solvente foi eficiente para a formação do dímero Ia em larga escala, nas condições similares às descritas para éteres vinílicos ²², isto é, alta concentração do substrato, anodo de C vítreo e baixa temperatura.

Tanto MeCN anidra quanto CH₂Cl₂-MeOH não foram satisfatórios nos experimentos realizados. Cabe ressaltar que no caso de Campioti ¹³, as eletrólises em CH₂Cl₂-MeOH forneceram os compostos dimetoxilados na ligação dupla carbonocarbono dos sulfetos vinílicos de cadeia aberta, enquanto que nos sulfetos **I** – **III** nenhum destes compostos foi isolado.

As diferenças observadas no uso de Pt ou C vítreo como material de construção do anodo foram pequenas, sendo mais favoráveis à Pt. O uso de C vítreo é uma opção mais viável economicamente do que a Pt para eletrólises em larga escala.

A variação de temperatura teve pouca influência nos experimentos em MeCN-H₂O. Foi fundamental, entretanto, nas eletrólises realizadas em MeOH nas condições descritas para os éteres vinílicos.

Os resultados obtidos pela variação de concentração dos sulfetos vinílicos não permitem definir uma tendência clara para esta variável.

Os sulfóxidos, provenientes da oxidação do átomo de S, não foram observados em nenhuma condição experimental.

3. Parte Experimental

3.1 Instrumentos e métodos gerais

As análises cromatográficas líquido-gás (CG) foram realizadas em um cromatógrafo HP modelo 5890 - série II equipado com um detetor de ionização de chama e um com integrador HP 33966 - série II. O gás de arraste usado foi o nitrogênio. Foi utilizada uma coluna Megabore HP-1 (metil silicone) de 15m de comprimento.

Para as cromatografias em coluna (cc) foram utilizadas: sílica gel (70-230 mesh) 60A da Aldrich Chemical Company, Inc. A mistura de solventes e sua proporção usados na cromatografia em coluna foi baseado no modelo de Snyder 31 , para tal foi desenvolvido um algoritmo em Visual Basic que determina a força do solvente(ϵ^0 ou ϵ_{AB}) numa mistura binária.

Os espectros de massa de baixa resolução (EM) foram obtidos no espectrômetro CG-EM da Hewlett-Packard modelo 5988A, acoplado a cromatógrafo HP-5890.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (¹H, ¹³C e suas correlações) foram obtidos nos seguintes espectrômetros: Bruker AC-200 (200MHz), Bruker DPX-300 e DPX-500 (300 e 500 MHz, respectivamente) e Varian-Inova(300 MHz). Como padrão interno utilizou-se tetrametilsilano e como solvente CDCl₃.

Os solventes utilizados foram purificados por métodos usuais, como descritos na literatura ³² com exceção de:

a. 1,2-dioxano, utilizado em hidrólises ³³

b. acetonitrila, utilizada nas eletrólises, foi purificada conforme as indicações da literatura. 34

Os demais reagentes usados foram comprados ou estavam disponíveis no laboratório, sendo purificados quando necessário.

3.2 Preparação dos substratos

3.2.1 Ditiocetais

Procedimento Geral 14, 15

A uma solução etérea contendo um mol de cetona e 2,2 mols do tiol, à temperatura de -10°C, adicionou-se, lentamente e sob agitação constante, meio mol de trifluoreto de boro-eterato. A mistura reacional foi agitada, à temperatura ambiente, por quatro horas e em seguida jogada em uma solução de hidróxido de sódio (2M). O extrato etéreo foi lavado com uma solução saturada de cloreto de sódio, e seco com sulfato de magnésio anidro. Depois de evaporado o solvente, o produto foi analisado por CG.

Os resultados obtidos para 1,1-bis-(feniltio)-cicloexano (30), 1,1-bis-(feniltio)-2-metilcicloexano (31) e 1,1-bis-(metiltio)-cicloexano (32) estão reunidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Preparação dos ditiocetais

Produto	Quantid	lades Utiliza	adas	P. Fusão (°C)	Rendimento (%)
	Reagente	massa (g)	n (mmol)		
PhS SPh (30)	Cicloexanona Tiofenol BF ₃ .OEt ₂	20,2 48,3 15,0	205 439 106	79 - 80	67
PhS SPh CH ₃	Cicloexanona Tiofenol BF ₃ .OEt ₂			86 - 88	75
H ₃ CS SCH ₃ (32)	Cicloexanona Metanotiol BF ₃ .OEt ₂	38,8 40,6 28,0	395 845 198	líquido	79

 ^a Preparado por alunos de graduação do Instituto de Química da USP na disciplina
 Projetos de Química Orgânica Experimental

3.2.2 Sulfetos Vinílicos

Procedimento Geral 16

Uma mistura do tiocetal (1 mol) e H₃PO₄ 85% (0,1 mol) foi destilada à vácuo, ajustando-se o mesmo para cerca de 30 mmHg e temperatura do banho de óleo de silicone a 150 °C para eliminar o tiofenol.

Posteriormente ajustou-se a pressão para 2-3 mmHg e destilou-se o sulfeto vinílico. O destilado foi dissolvido em éter e a solução etérea foi lavada três vezes com solução de hidróxido de sódio (2M) e a seguir com solução saturada de cloreto de sódio. Após secagem com sulfato de magnésio anidro e evaporação do solvente, o produto foi destilado sob pressão reduzida, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Preparação dos sulfetos vinílicos

Sulfetos	PE (°C / mmHg)	Rendimento (%)	CG(%)
SPh (I)	104-5 / 2 lit ³⁵ : 115 / 0.1	95	99
SPh CH ₃	120-1 / 2 lit ³⁶ : 170-5 / 8	62	96
SCH ₃	92 / 22 lit ³⁷ : 73 / 20	81	98

1-feniltio-cicloexeno (I)

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7,15 - 7,33 , (m, aromáticos, 5H); 6,06 , (m, Ha); 2,10 - 2,19 , (m, =CCH₂, 4H); 1,51 - 1,71 , (m, CH₂, 4H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ(ppm): 135,3; 132,7; 131,4; 130,1; 128,8; 126,3; 30,0; 26,8; 23,6; 21,7.

EM, m/z: 190($M^{+\bullet}$, 19%); 110(24%); 81(100%).



1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 7,10 - 7,30 , (m, aromáticos, 5H); 2,14 - 2,20 , (m, =CCH₂, 4H); 1,94 , (s, CH₃, 3H); 1,62 - 1,66 , (m, CH₂, 4H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz) , δ(ppm) : 141,7; 136,7; 128,7; 128,0; 125,1; 123,1; 32,9; 31,8; 24,2; 22,8; 21,7.

EM, m/z: $204(M^{+\bullet}, 31\%)$; 110(5%); 95(100%)

1-metiltio-cicloexeno (III)

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ (ppm): 5,41, (m, Ha); 2,21, (s, CH₃, 3H); 2,08 - 2,16, (m, =CCH₂, 4H); 1,58 - 1,72, (m, CH₂, 4H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ(ppm): 133,3; 119,1; 29,5; 26,1; 23,2; 22,2; 14,0

LOT OF OF OUT VICEA

Unit tree to be a basilization

3.3 Experimentos Eletroquímicos

3.3.1 Procedimento Geral das Eletrólises Preparativas

Nas eletrólises preparativas foi empregado um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research modelo 173, equipado com um seguidor de corrente modelo 176. A quantidade de carga consumida no decorrer das eletrólises foi medida através de um integrador eletrônico construído no IQ-USP.

Os experimentos de eletrólise foram realizados nas seguintes condições:

- Carga utilizada: entre 1 e 2 F.mol⁻¹.
- Oxidação direta ou indireta.
- Potencial controlado ou corrente constante.
- Cela de compartimento único (volume de 25, 45 ou 80 mL), Figura 3.1

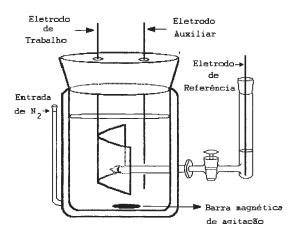


Figura 3.1 Cela eletroquímica de compartimento único

Solventes: MeCN-H₂O; MeCN; MeOH; CH₂Cl₂

• Eletrodo de trabalho (placa de platina, placa e cilindro de grafite, cilindro de

carbono vítreo 38).

Área dos eletrodos:

Pt: 2,5 x 2,5 cm

Grafite - placa: 3,0 x 3,5 cm

Grafite - cilindro I: 10 cm²

Grafite - cilindro II: 2,8 cm²

C vítreo (cilindro): 6,6 cm²

• Eletrodo auxiliar: fio de tungstênio.

• Eletrodo de referência: Ag/AgI - constitui-se de um fio prata mergulhado na solução

de eletrólito suporte contendo iodeto de tetrabutil-amônio (TBAI) 0,04M.

Durante as eletrólises foi borbulhado N₂ na solução reacional, que também foi

agitada magneticamente e resfriada num banho a 0 °C

Seguimento das Eletrólises Preparativas

As eletrólises foram seguidas através da retirada de amostras, cerca de 0,1 mL,

durante o experimento. Adicionava-se H₂O, e após extração com éter e secagem da fase

orgânica com MgSO₄, as amostras eram analisadas por CG.

52

Curvas Corrente vs. Potencial

Variou-se o potencial e foram registrados os valores de corrente obtidos. Primeiro eram tomados os valores de corrente apenas com o solvente utilizado como meio reacional e depois repetia-se o processo com o substrato a ser oxidado.

Após o fim da eletrólise, a solução reacional foi submetida ao seguinte tratamento:

- Roto-evaporação de cerca de 75% do meio reacional.
- Adição de H₂O-CH₂Cl₂ ou H₂O-Et₂O quando utilizado mediador.
- Separação da fase orgânica e extração da fase aquosa 3 vezes com CH₂Cl₂ ou Et₂O.
- Secagem da fase orgânica com MgSO₄.
- Análise por CG e roto-evaporação do solvente.
- A mistura de produtos resultantes teve seus componentes separados em coluna cromatográfica de sílica utilizando-se como eluente hexano, acetato de etila e metanol em proporções variadas. As frações principais foram submetidas à análises cromatográficas e espectroscópicas.

Diferenças em relação ao procedimento geral serão citadas nos itens referentes às próprias eletrólises em que foram aplicadas.

A seguir descrevemos os principais resultados das eletrólises preparativas:

3.3.2 Eletrólises preparativas em MeCN

Empregou-se solução de 0,1M de NaClO₄ em MeCN aquosa ou anidra e concentrações variáveis do substrato. Quando se usou mediador sua concentração foi de 20% do sulfeto vinílico.

1-feniltio-cicloexeno (I)

Tabela 3.3 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-cicloexeno (I)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E(V)/ I(mA)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
I.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,90	200	-	1,97
I.2	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,90	120	-	2,00
I.3	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,90	600	-	1,54
I.4	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,55	200	40	2,00
I.5 a	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,55	200	40	2,00
I. 6	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,55	65	13	2,72
I. 7	MeCN-H ₂ O (95:5)	Grafite-placa	1,90	200	-	2,00
I. 8	MeCN-H ₂ O (95:5)	Grafite-cilindro I	1,90	200	-	2,00
I.9 ^a	MeCN-H ₂ O (95:5)	Grafite-cilindro I	1,90	200	-	2,50
I.10	MeCN-H ₂ O (95:5)	Grafite-cilindro II	1,90	160	-	2,52
I.11 ^a	MeCN-H ₂ O (95:5)	C vítreo	1,90	200	-	1,60
I.12 ^b	MeCN-H ₂ O (95:5)	C vítreo	1,90	200	-	1,50
I.13	MeCN-H ₂ O (95:5)	C vítreo	1,65	300	62	1,60
I.14	MeCN anidra	C vítreo	1,85	320	-	0,48
I.15	MeCN anidra	C vítreo	1,85	640	-	0,56
I.16	MeCN anidra	C vítreo	100	320	-	1,00

^a Temperatura do banho : 22°C ; ^b temp. banho -12°C

Nas eletrólises descritas na Tabela 3.3 obteve-se entre 9 e 25% de cicloexanona. O
difenil dissulfeto recuperado variou entre 5 e 70%. O sulfeto vinílico foi recuperado
com rendimentos também variáveis entre 3 e 71%.

• Nas eletrólises *I.14-I.16* obteve-se entre 5 e 10% (CG) de um composto não identificado.

Na Tabela 3.4 estão descritos os rendimentos para a 1,1'-bicicloexil-2,2'-diona (Ia) e o 2-feniltio-cicloexanona (Ib).

Tabela 3.4 Rendimento das eletrólises de I em MeCN-H₂O

Rendimento (%)				Rendimento (%)		
Eletrólise	Ia	Ib	Eletrólise	Ia	Ib	
I.1	22	15	I.9	6	6	
I.2	24	13	1.10	1	4	
I.3	8	7	I.11	19	12	
I.4	-	25	I.12	19	11	
I.5	-	27	I.13	-	9	
I.6	-	19	1.14	-	-	
I. 7	4	11	I.15	3	5	
I.8	11	7	I.16	1	2	

Caracterização

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ(ppm): 2,83-2,96; 2,62-2,67 (O=CCH, 2H); 2,36-2,47 (O=CCH₂, 4H); 1,22-2,13 (CH₂, 12H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ(ppm): 211,9, 210,8 (C2-C2'); 48,9, 50,2 (C1-C1'); 42,3, 41,8 (C3-C3'); 30,1, 29,2 (C6-C6'); 28,1, 26,5 (C4-C4'); 25,4, 25,0 (C5-C5')

EM, m/z: $194(M^{+\bullet}, 16\%)$; 148(17%); 137(23%); 98(100%); 81(16%); 55(19%).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) , δ (ppm) : 7,2 - 7,4 , (m, aromáticos, 5H); 3,83 , (t, HCSPh); 1,20 - 2,98 , (m, CH₂, 8H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ(ppm): 207,6 (C1); 133,7; 131,8; 128,9; 127,3; 56,3 (C6); 39,0 (C2); 33,9 (C5); 27,3 (C3); 22,5 (C4)

EM- m/z: $206(M^{+\bullet}, 47\%)$; 178(5%); 110(100%); 69(10%)

1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)

Tabela 3.5 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
II.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,76	200	-	2,00
II.2	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,76	200	-	2,32
II.3	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,55	200	40	2,00
II.4	MeCN-H ₂ O (95:5)	C vítreo	1,76	300	-	1,87

- Nas eletrólises II.1, II.2 e II.3 após separação da misturas de produtos em coluna de sílica, encontrou-se em média 23% de 2-metil-cicloexanona, 37% de difenil dissulfeto e recuperação de 11% do substrato de partida.
- Na eletrólise II.4 encontrou-se 3% de 2-metil-cicloexanona, 15% de difenil dissulfeto e recuperação de 40% do substrato de partida.

O produto obtido, 2-metil-2-feniltio-cicloexanona (IIb), tem seus rendimentos descritos na Tabela 3.6

Tabela 3.6 Rendimento das eletrólises de II em MeCN-H₂O

	Rendimento (%)
Eletrólise	Шь
II.1	38
II.2	50
II.3	14
II.4	16

Caracterização

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) , δ (ppm) : 7,0 - 7,2 , (m, aromáticos, 5H); 3,2 , (t, CHCO); 1,4 - 2,4 , (m, CH₂, 7H); 1,22 , (s, CH₃, 3H)

EM- m/z: $220(M^{+\bullet}, 72\%)$; 111(100%); 77(42%); 55(35%)

IV - ν (cm⁻¹): 1705 (C=O); 3064, 2932, 2864, 1446 (CH₂, CH);1580 (Ph), 697, 751

1-metiltio-cicloexeno (III)

Tabela 3.7 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-cicloexeno (III)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
III.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,65	330	-	1,52
III.2	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,65	230	-	1,50
III.3	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,40	340	64	1,50
III.4	MeCN-H ₂ O (95:5)	C vítreo	1,65	330	-	1,56

Os produtos obtidos, 1,1'-bicicloexil-2,2'-diona (IIIa = Ia) e 2-metiltiocicloexanona (IIIb), estão resumidos na Tabela 3.8

Tabela 3.8 Rendimento das eletrólises de III em MeCN-H₂O

	Rendimento (%)				
Eletrólise	(IIIa ≡ Ia)	Шь			
III.1	14	11			
III.2	29	13			
III.3	-	-			
III.4	23	27			

- Na eletrólise III.3 na presença de mediador encontrou-se 52% de cicloexanona, 5% do substrato de partida.
- Em média nas eletrólises *III.1*, *III.2* e *III.4* obteve-se de 16% de cicloexanona e o substrato foi recuperado com 5% de rendimento.

Caracterização

H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ(ppm): 2,86-2,93; 2,62-2,66 (O=CCH, 2H); 2,37 - 2,44 (O=CCH₂, 4H); 1,22 - 2,12 (CH₂, 12H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ(ppm): 211,8 (C2-C2'); 48,9, 50,2 (C1-C1'); 42,3, 41,8 (C3-C3'); 30,1, 29,0 (C6-C6'); 28,0, 26,4 (C4-C4'); 25,4, 24,9 (C5-C5')

EM, m/z: $194(M^{+\bullet}, 14\%)$; 148(6%); 137(21%); 98(100%); 81(15%); 55(18%).

IV - ν (cm⁻¹): 1710 (C=O); 2931, 2859, 2864, 1448, 1132 (CH₂).

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz) , δ (ppm) : 3,23 , (t, H); 2,05 , (s, CH₃, 3H); 1,67 - 2,97, (m, CH₂, 8H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ(ppm): 207,8 (C1); 53,9 (C6); 37,6 (C2); 32,8 (C5); 26,9(C3); 21,8(C4); 14,9 (C7)

EM- m/z: $144(M^{+\bullet}, 71\%)$; 101(17%); 98(100%).

IV - ν (cm⁻¹): 1704 (C=O); 2937, 2865, 1446 (CH₂, CH₃)

3.3.3 Eletrólises preparativas em CH2Cl2-MeOH

À cela de compartimento único adicionavam-se solução 0,1M de LiClO₄ em CH₂Cl₂-MeOH (80:20) e 12,1 mmol de 2,6-lutidina.

1-feniltio-cicloexeno (I)

Tabela 3.8 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-cicloexeno (I)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
I.17	CH ₂ Cl ₂ -MeOH (80:20)	Pt	1,85	110	-	2,00
I.18	CH ₂ Cl ₂ -MeOH (80:20)	Pt	1,90	110	-	0,48
I.19	CH ₂ Cl ₂ -MeOH (80:20)	C vítreo	1,85	110	-	2,00

- Na eletrólise I.17 previamente à separação da misturas de produtos em coluna de sílica, encontrou-se 15% (CG) de um possível composto metoxilado que desproporcionou-se na separação. Obteve-se 18% de difenil dissulfeto e recuperação de 8% do substrato de partida.
- Já na eletrólise I.18 encontrou-se 38% (CG) de um possível composto metoxilado que também desproporcionou-se na separação. Obteve-se 9% de difenil dissulfeto, 48% de cicloexanona e recuperação de 14% do substrato de partida
- Na eletrólise I.19 previamente à separação da misturas de produtos em coluna de sílica, encontrou-se 41% (CG) de um possível composto metoxilado que novamente desproporcionou-se na separação. Obteve-se 5% de difenil dissulfeto e recuperação de 31% do substrato de partida.

1-feniltio-2-metilcicloexeno (II)

Tabela 3.9 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-2-metilcicloexeno (Π)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
II.5	CH ₂ Cl ₂ -MeOH (80:20)	Pt	1,76	100	-	2,00
II.6	CH ₂ Cl ₂ -MeOH (80:20)	C vítreo	1,76	100	-	2,00

 Tanto na eletrólise II.5 como na II.6 obteve-se mistura de produtos cuja tentativa de separação em coluna de sílica foi insatisfatória não permitindo a identificação de nenhum produto.

3.3.4 Eletrólises preparativas em MeOH

Empregou-se solução de 0,1M de NaClO₄ em MeOH anidro e também em solução 0,1M NaOMe.

1-feniltio-cicloexeno (I)

Tabela 3.10 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-cicloexeno (I)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E(V)/ I(mA)	C (mM)	Med (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
I.20 a	MeOH	C vítreo	1,90	1100	-	1,20
I.21	MeOH	C vítreo	1,90	320	-	1,35
I.22	MeOH / NaOMe	C vítreo	1,85	320	-	2,00
I.23	MeOH	C vítreo	200	320	-	1,50

^a Efetuada a -12°C

- Na eletrólise *I.20* após hidrólise ²² [dioxano-H₂O (70:30)/APTS (pH ca. 1); 60 °C; 2h] e separação da misturas de produtos em coluna de sílica, encontrou-se 15% de (Ia), 9% de (Ib), 23% de difenil dissulfeto e recuperou-se 40% do substrato de partida.
- Na eletrólise *I.21* e *I.23* encontrou-se 1% de (**Ia**), 6% de (**Ib**), 11% de difenil dissulfeto e recuperação de 31 e 38% respectivamente do substrato de partida.
- Na eletrólise I.22 o produto de eletrólise ficou escuro e com presença de polímeros no fundo da cela eletrolítica.

4. Referências

- M.M. Baizer e H. Lund, "Organic Electrochemistry an introduction and a guide", Dekker, N.Y., 2nd ed, 1983, cap. 17
- 2. A. Matsumoto, K. Suda e C. Yijima, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 263.
- 3. B.M. Trost, Chem Rev. 1978, 78, 363.
- 4. R.M. Coates, H. D. Pigott e J. Ollinger, Tetrahedron Lett. 1974, 45, 3955.
- 5. J. Nokami, M. Hatate, S. Wakabayashi e R. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2557.
- 6. J. Nokami, T. Ono, A. Iwao e S. Wakabayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982, 55, 3043.
- 7. J. Nokami, S. Fukutake, H. Matsuura e N. Imai, Electrochim. Acta 1997, 42, 1993.
- 8. D.F. Andrès, E.G. Laurente e B.S. Marquet, Tetrahedron 1995, 51, 2605.
- 9. K. Surowiec e T. Fuchigami, Tetrahedron Lett. 1992, 33, 1065.
- 10. D.F. Andrès, U. Dietrich, E. G. Laurent e B.S. Marquet, Tetrahedron 1997, 53, 647.
- 11. G. Le Guillanton e J. Simonet, Acta Chem. Scand. 1983, B37, 437.
- J.F. Ganzerli, "Oxidações Anódicas de Sulfetos Vinílicos" Dissertação de Mestrado Instituto de Química - USP, 1989
- D.A. Campioti, "Estudos Exploratórios da Oxidação Eletroquímica de Sulfetos Vinílicos Δ(5,6)- e Δ(6,7)-insaturados "- Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - USP, 1999
- 14. F.Akyama, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 208.
- 15. F. Akyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50, 936.
- H.J. Boonstra, L. Brandsma, A.M. Wiegman e J.F. Arens, *Rec Trav. Chim.* 1959, 78, 252

- 17. R.D. Kulkarni, E.D. Goddad, e P.Chandar, "Science and Technology of Silicone Antifoams" em Foams: Theory, Measurements and Applications, em
 R.K. Prud'homme e S.A. Khan (Eds), Surfactant Science Series, volume 57,
 Dekker, N.Y., 1996, p. 557
- 18. J. Volke e F. Liska, "Electrochemistry in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin, 1994, p.30
- 19. E. Steckhan, Topics Curr. Chem. 1987, 142, 1
- 20. E. Steckhan, Angew. Chem Int. Ed. Engl. 1986, 25, 683
- 21. J. Volke e F. Liska, "Electrochemistry in Organic Synthesis", Springer-Verlag, Berlin, 1994, p.122
- 22. E. Steckhan, H.J. Shäfer, D. Koch, Chem. Ber. 1974, 107, 3640
- L. Eberson, J.H.P. Utley e O. Hammrich, Anodic Substitution, em
 "Organic Electrochemistry An introduction and a guide ",H.Lund e
 M.M. Baizer (Eds.), 3rd ed., Dekker, N.Y., 1991, p. 1074
- 24. D.G New, Z. Tesfai e K.D. Moeller, J. Org. Chem. 1996, 61, 1578
- 25. H.M.R. Hoffmann, I. Münnich, O. Nowitzki, H. Stucke e D.J. Williams, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11783.
- 26. S.E.Denmark, C.J. Cramer e J.A. Sternberg, Helv. Chim. Acta 1986, 69, 1971
- 27. H. Belleau e Y.K.Au-Young, Can. J. Chem., 1969, 47, 2117
- 28. E.G.E. Hawkins e R. Large, J. Chem . Soc. Perkin I, 1974, 280
- 29. K. Nakagawa, R. Konaka e T. Nakata, J. Org. Chem. 1962, 27, 1597
- 30. R.A. McClelland, Can. J. Chem, 1977, 55, 548
- 31. F. Geiss, "Fundamentals of Thin Layer Chromatography", Hüethig, Heidelberg, 1987, Cap. V, 254.

- 32. D.O. Perrin, W.L. Armarego e D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, N.Y., 2nd ed., 1980;
- 33. A.I. Vogel, " Textbook of Practical Organic Chemistry", Longman, London, 5th ed., 1989.
- 34. J.E. MacClure e D.L. Maricle, Anal. Chem. 1967, 39, 236.
- 35. B.M. Trost e A.C. Lavoie, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 5075.
- 36. B. Labiad e D. Villemin, Synthesis 1989, 143.
- 37. D. Barillier, M.P. Strobel et al; Nouveau J. de Chim. 1982, 6, 201.
- 38. C.M.M. Brett e A.M.O. Brett, "Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications", Oxford University Press, N.Y., 1993, Cap.7, p.130-3.