UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

LUÍS ROGÉRIO FERREIRA SANTOS

**Reduções e oxidações eletroquímicas de cinamatos
de metila ariltio e etiltio substituídos nas posições
vinílicas**

São Paulo

19/10/2007

LUÍS ROGÉRIO FERREIRA SANTOS

**Reduções e oxidações eletroquímicas de cinamatos
de metila ariltio e etiltio substituídos nas posições
vinílicas**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Química Orgânica*

Orientador: Prof. Dr. Hans Viertler

São Paulo

2007

Luís Rogério Ferreira Santos

Reduções e oxidações eletroquímicas de cinamatos de metila ariltio e etiltio substituídos nas posições vinílicas

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção d
Título de Doutor em Química Orgânica*

.....

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

- Agradeço ao Professor Hans, por ter me aceitado, ter permitido o desenvolvimento do trabalho, pela paciência e pelos ensinamentos passados a mim.
- Agradeço à Professora Vera, pela atenção dispensada a nós (alunos) e pelo convívio.
- Agradeço ao Professor Jonas, pela ajuda constante durante todo o tempo, pelos materiais emprestados e pelo convívio sempre amigável.
- À galera do laboratório e da salinha: **Raquel**, **Ricardo Szulc**, **Jilian**, Ana, Camila, Rosamaria e Elina, Elaine, Adriano, **Edu**, Érica, Tchaca, Daiane, Samuel, Eduardo Y., Leonardo e Escobar.
- Ao pessoal do Bloco 5: Giovana, Nelson, Zé Eduardo, Derisvaldo, Adriana, Alberto, Mauro, Biaggio e professores Liliana, Cláudio di Vitta, Paulo Olivato e ao Prof. Willi.
- À Nilza e Sandra, pela ajuda constante e pelo convívio.
- À Solange Sakata, pela disposição em ajudar.
- Aos funcionários da Central Analítica, principalmente Márcio e Fernando.
- Aos funcionários da CPG, Cibele, Milton, Emiliano, Marcelo, sempre dispostos a ajudar.
- Funcionários do IQ em geral: Portaria, Manutenção técnica, Limpeza, Copa, Tesouraria, Departamento Pessoal, Biblioteca, Almoxarifado, pessoal de apoio às salas, SBQ, vários professores com quem realizei monitoria.

- À Professora Helena Ferraz (*in memorian*), que foi fundamental no início da minha caminhada no IQ.
- À Capes pela bolsa concedida.
- Aos meus pais, por segurarem minha barra até hoje, irmão, irmã e cunhado.
- À minha noiva Rita, pelo apoio constante, pelo incentivo e por tudo mais.
- Ao Fernando dos S. e à Camila.
- À Karen Uemura, pelos preciosos conselhos.

RESUMO

Santos, L. R. F. "**Reduções e oxidações de cinamatos de metila ariltio e etiltio substituídos nas posições vinílicas**" 2007, 110p

Tese - Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica .

Instituto de Química, Universidade de

São Paulo, São Paulo.

Palavras-chave: eletrólises, cinamato, ariltio, etiltio substituídos

Este trabalho apresenta o estudo do comportamento eletroquímico de cinamatos de metila sulfenilados: o 3-feniltio-3-fenil-propenoato de metila, 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila, 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila e 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila. Está incluído a síntese dos substratos, a voltametria e as eletrólises preparativas, abrangendo oxidações e reduções eletroquímicas.

As sínteses de três dos quatro ésteres selecionados partiram de um mesmo intermediário, o 3-fenil-propinato de metila, através de reações de Michael e radicalares com etanotiol e tiofenol. O 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila foi obtido a partir do ácido 2-etiltio-acético.

As reduções catódicas foram feitas usando-se cela dividida, acetonitrila ou DMF anidros como solventes, mercúrio como eletrodo de trabalho, atmosfera inerte e potencial fixo. Em alguns casos foi utilizado uma mistura de acetonitrila com metanol

como solvente, e também cela de compartimento único. Houve uma distinção entre os produtos obtidos das eletrólises dos cinamatos α e β -sulfenilados. Para os primeiros, predominou a saída do grupo do enxofre, formando cinamato de metila, ácidos cinâmico, éster de partida hidrogenado, ciclopentanonas e adipatos de metila acíclicos. Os outros dois α -isômeros não mostraram a mesma facilidade de quebra da ligação carbono-enxofre, levando a produtos de hidrólise, ciclopentanonas e derivados de hexanoatos que mantiveram os grupos sulfenilados

As oxidações anódicas foram feitas em celas de compartimento único e separados, usando platina como eletrodo de trabalho, atmosfera inerte e corrente controlada. A maior parte dos experimentos ocorreu em meio reacional prótico (acetonitrila/metanol), fornecendo ésteres di e trimetoxilados, α e β -ceto-ésteres e tioacetais (com etiltio e feniltio).

ABSTRACT

Santos, L. R. F. "**Electrochemicals reductions and oxidations of methyl cinnamate esters phenylthio and ethylthio substituted in vinylics positions**", 2007, 110 p.

PhD Thesis

Graduate Program in Chemistry .

Instituto de Química, Universidade de

São Paulo, São Paulo.

Keywords: electrolysis, cinnamates, ethylthio, arylthio substituteds

This work presents the studying of electrochemical behavior of sulfenyl cinnamates: the 3-phenyl-3-phenylthio-propenoic methyl ester, 2-phenyl-3-phenyl-propenoic methyl-ester, 3-phenyl-3-ethylthio-propenoic methyl ester, 2-ethylthio-3-phenyl-propenoic methyl ester. The overall plane includes the synthesis of substrates, the cyclic voltammetry and the preparative eletrolysis, enclosing the reductions and oxidations.

The synthesis of the three among the four chosen esters came from the same compound, the 3-phenyl-propenoic methyl ester, by Michael and radicals reactions with ethanethiol and thiophenol. The 2-ethylthio-propenoic methyl ester was achieved from the 2-ethylthio-acetic acid.

The cathodic reductions were carried out in divided glass cells, dry acetonitrile or DMF as solvents, mercury as work electrode, inert atmosphere and controlled potential. In some cases, was used a mixture of acetonitrile and methanol and only one experiment was performed in undivided cell. The products formed in β and α -sulfenyl substrates were not equal, because to the first the main role was the cleavage of the sulfur-carbon bond, giving methyl cinnamate ester, cinnamic acid, starting materials hydrogenateds, cyclopentanone and adipates derivatives. The others two isomers not exhibit the loss of sulfur group, forming hydrolysis products, cyclopentanones and hexanoates derivatives what keeping the sulfenyl groups.

The anodic oxidations was carried out in divided and undivided glass cells, with platine as work electrode, inert atmosphere and controlled current. Most of the electrochemicals reactions were run in protic reactional middle (acetonitrile/methanol), to furhter di and trimethoxylateds esters, β -keto-esters and thioketals (both ethyl and phenylthio).