IV PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS/MATERIAIS E MÉTODOS

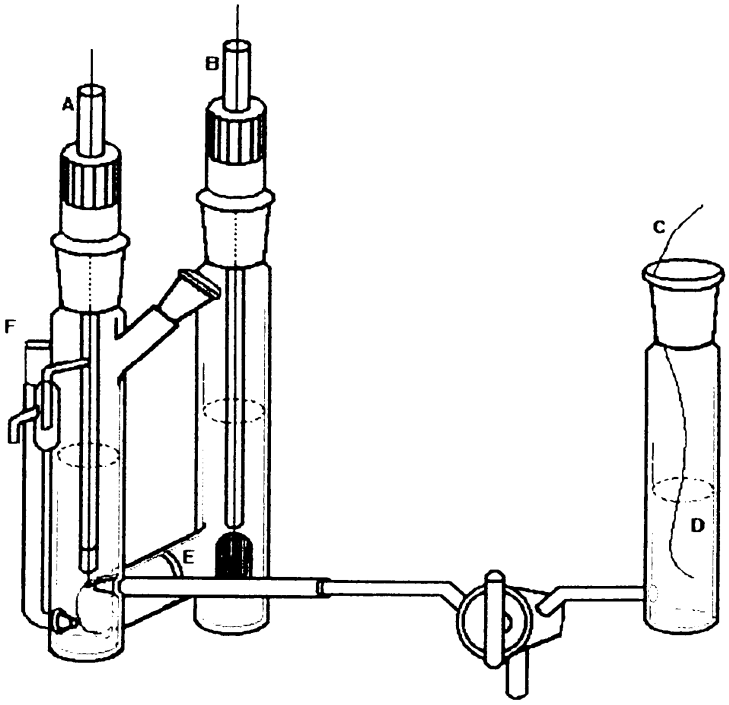
4.1 Voltametria Cíclica

Para o registro dos voltamogramas foi utilizado um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research 273 A e um registrador XY Houston Instruments Série 2000.

Os voltamogramas foram registrados nas seguintes condições experimentais:

- Velocidade de varredura de 50 a 500 mVs^{-1};
- Cela de compartimentos separados (figura 16)
- Os voltamogramas foram registrados com concentração de substrato ao redor de 3 mmol/L.

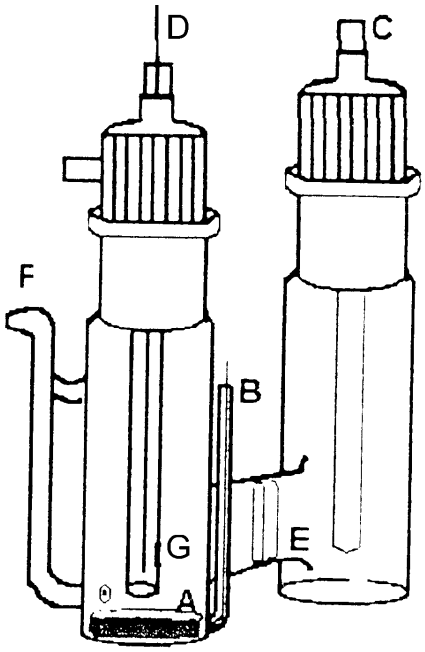
Figura 16- Cela para Voltametria Cíclica



4.2 Eletrólises

Para a realização das eletrólises foi utilizado 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. Foram usadas duas celas, uma com compartimentko único e outra dividida.

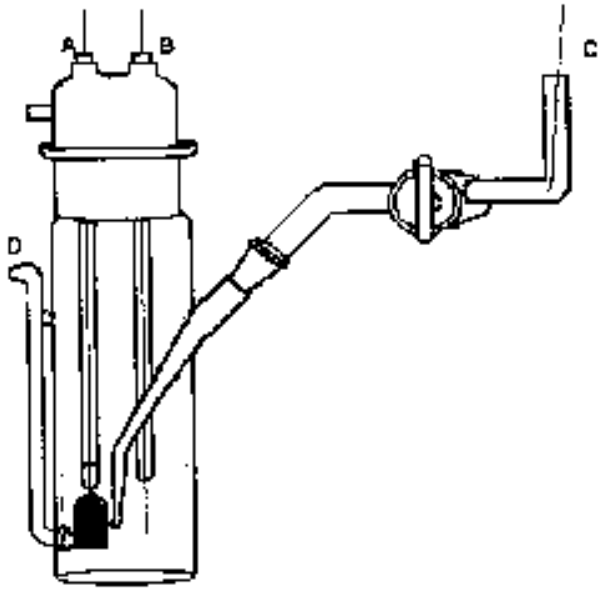
Figura 17 – Cela de compartimentos separados



- A - Eletrodo de trabalho: poço de mercúrio
- B - Entrada do fio de cobre
- C - Eletrodo auxiliar: bastão de carbono

- D - Eletrodo de referência: fio de prata
- E - Placa de vidro sinterizado
- F - Entrada de nitrogênio
- G - Bastão de vidro contendo o fio de prata e solução de TBAI

Figura 18 – Cela de compartimento único



- A – Eletrodo de trabalho – placa de platina
- B - eletrodo auxiliar – fio de tungstênio
- C – Eletrodo de referência – fio de prata
- D – Entrada de nitrogênio

4.3. Eletrólises preparativas de reduções

4.3.1- Procedimento para as eletrólises preparativas em DMF anidro

Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de DMF anidro contendo 0,1 M de Et_4NClO_4 e no catodo pôs-se 3,5 mmol (3,5 mmol) do substrato. Os potenciais usados foram -1,25 V e -1,44 V (vs Ag/AgI). Após o término da eletrólise, o volume do catodo foi retirado adicionado em 120 mL de solução de HCl 8% vv. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2 As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCL, e o solvente foi rotoevaporado. Procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato de etila e hexano.

4.3.2- Procedimento para eletrólises preparativas em MeCN - Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de MeCN contendo 0,1 M de Et_4NClO_4, e no catodo pôs-se 3,5 mmol do substrato. O potenciais usados foram de -1,25 V e –1,44 V. Após o término da eletrólise, o volume do catodo foi retirado e a acetonitrila rotoevaporada. O resíduo foi acidulado com HCL a 8% até o pH ficar ácido. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2 As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, o solvente foi rotoevaporado e procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato de etila e hexano.

4.3.3 Procedimento para eletrólises preparativas em DMF com 5% de H_2O.

Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de DMF 5% aquoso contendo 0,1 M de Et_4NClO_4 e no catodo pôs-se 3,5 mmol do substrato. Os potenciais usados foram -1,25 V e -1,44 V (vs Ag/AgI). Após o término da eletrólise, o volume do catodo foi retirado adicionado em 120 mL de solução de HCl 8% vv até o pH ficar ácido. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2 As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, e o solvente foi rotoevaporado. Procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato e hexano.

4.3.4 Procedimento para eletrólises preparativas em MeCN/MeOH

Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de MeCN/MeOH 30:70 % contendo 0,1 M de Et_4NClO_4, e no catodo pôs-se 3,5 mmol do substrato. Os potenciais usados foram –1,25 V e –1,60 V. Após o término da eletrólise, o volume do catodo foi retirado e a acetonitrila rotoevaporada. O resíduo foi acidulado com HCL a 8% até o pH ficar ácido. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2 As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, o solvente foi rotoevaporado e procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato de etila e hexano.

4.4. Eletrólises preparativas de oxidações

4.4.1 Procedimento para eletrólise em MeCN anidra

Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de MeCN contendo 0,1 M de Et_4NClO_4, e no anodo pôs-se 3,5 mmol do substrato. A corrente foi mantida constante em 150 mA. Após o término da eletrólise, o volume do anodo foi retirado e a acetonitrila rotoevaporada. O resíduo foi neutralizado com solução saturada de $NaHCO_3$, até o pH ficar levemente alcalino. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2 As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, o solvente foi rotoevaporado e procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato de etila e hexano.

4.4.2 Procedimento para eletrólise em MeCN /MeOH

Na cela eletrolítica de compartimento dividido foram adicionados, em cada parte, 35 mL de MeCN/MeOH 30:70 contendo 0,1 M de Et_4NClO_4, e no anodo pôs-se 3,5 mmol do substrato. A corrente foi mantida constante em 150 mA. Após o término da eletrólise, o volume do anodo foi retirado e o solvente rotoevaporado. O resíduo foi neutralizado com solução saturada de $NaHCO_3$, até o pH ficar levemente alcalino. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2. As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, o solvente foi rotoevaporado e procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato e hexano.

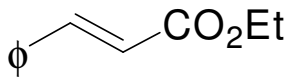
4.4.3 Procedimento para eletrólise em cela única

Na cela eletrolítica de compartimento único foram adicionados 50 mL de MeCN/MeOH 30:70 contendo 0,1 M de Et_4NClO_4, e pôs-se 5 mmol do substrato. A corrente foi mantida constante em 150 mA. Após o término da eletrólise, o volume do foi retirado e a solvente rotoevaporado. Procedeu-se então extração com 3 x 30 mL de CH_2Cl_2. As partes foram reunidas e lavadas com 40 mL de solução de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, o solvente foi rotoevaporado e procedeu-se a purificação por coluna cromatográfica com sílica 70-230 mesh usando-se acetato e hexano.

4.5 Preparação dos materiais de partida

4.5.1 Preparação do 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila I

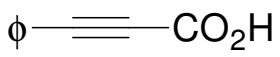
a) Preparação de cinamato de etila



Em um balão de três bocas conectado a um condensador de refluxo de adição foram adicionados 200 mL de xileno seco, e então introduziu-se 15 g de sódio metálico. O meio reacional foi aquecido até que todo o sódio fundisse. Iniciou-se então a agitação mecânica, para tornar o sódio finamente repartido. Após o esfriamento até temperatura ambiente, o xileno é decantado. São adicionados 243 mL de acetato de

etila. O balão é resfriado até 0ºC para que seja adicionado lentamente 55 g (518 mmol) de benzaldeído. Durante a adição a temperatura é mantida à 5ºC. Iniciou-se novamente a agitação mecânica até que todo sódio tenha reagido. Foram adicionados 47 mL de ácido acético glacial e 47 mL de água. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com 3 x 50 mL de acetato de etila. As partes foram reunidas e o combinado orgânico foi lavado com 150 mL de HCl a 50%. A fase orgânica é lavada com água e com solução saturada de NaCl. O acetato de etila foi rotoevaporado para fornecer 63,6 g (361 mmol) do produto na forma de um óleo amarelo pálido.

b) Preparação do ácido 3-fenil-propinóico

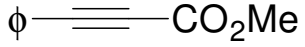


Em um balão de fundo redondo acoplado a um funil de adição e imerso em banho de gelo contendo 58,6 g (33 mmol) de cinamato de etila em 33 ml de clorofórmio, foi adicionado lentamente, através de funil de adição, 16,8 mL (0,33 mmol) de bromo. A solução permanece sob agitação magnética até que todo o bromo tenha sido adicionado. Após uma hora, pôs-se todo o conteúdo do balão em um béquer grande para que todo o clorofórmio e bromo em excesso evaporem espontaneamente, durante uma noite. O produto restará na forma de um sólido branco.

Em um balão de fundo redondo acoplado a um funil de condensação e um condensador de refluxo foi dissolvido 85 g de KOH em 320 mL de etanol. A solução foi aquecida o suficiente para a dissolução do hidróxido. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi adicionado o produto bromado. Após o término da adição, a mistura foi aquecida por seis horas. O álcool foi rotoevaporado, e foi realizada uma

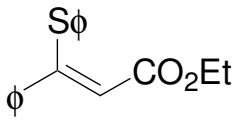
ligeira extração para a retirada de subprodutos orgânicos. À fase foi aquosa foi adicionado HCl até o pH ficar próximo de 1. O ácido é extraído com 3 x 50 mL de CH_2Cl_2. As partes foram reunidas e o combinado orgânico foi lavado com solução saturada de NaCl. Foi obtido 21,8 g (15 mmol) do produto na forma de um sólido branco.

c) Preparação do 3-fenil-propinato de metila



Em um balão acoplado a um condensador de refluxo foram adicionados 21,1 g (15 mmol) de ácido 3-fenil-propinóico , 60 mL de metanol e 4 mL de ácido sulfúrico. A solução foi refluxada brandamente por quatro horas. Após o término, o metanol foi rotoevaporado e o resíduo extraído com 3 x de 50 mL de CH_2Cl_2. As partes foram reunidas e o combinado orgânico foi lavado com 50 ml de solução saturada de $NaHCO_3$. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e o solvente foi rotoevaporado para fornecer 13,1 g (82 mmol) do produto na forma de um óleo incolor.

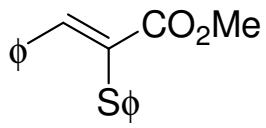
d) Condensação do 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila



Em um balão de fundo redondo contendo 25 ml de metanol acoplado a um funil de adição foi introduzido 46 mg (2 mmol) de sódio metálico. Após a dissolução completa do sódio, foram adicionados 1,1 g (10 mmol) de tiofenol em 10 mL de metanol. Após um breve

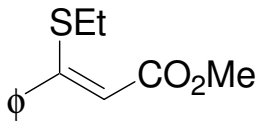
período, foi adicionado gota a gota 1,6 g (10 mmol) de 3-fenil-propinato de metila, dissolvidos em 10 mL de metanol. A reação permaneceu sob agitação magnética por cerca de uma hora (monitoramento por C.G.) até ser interrompida pela adição de água. O produto foi extraído em 3 x de 50 mL de CH_2Cl_2 . As partes foram reunidas e o combinado orgânico foi lavado com solução saturada de NaCl. O produto foi obtido em 2,18 g (8,1 mmol) na forma de um sólido branco. Este sólido foi recristalizado de metanol aquoso.

4.5.2 Preparação do 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila II



Em um balão de fundo redondo acoplado a um funil de adição foram adicionados 3,6 mL (30 mmol) de tiofenol. Após o término da adição, foram introduzidos 4,8 mmol (30 mmol) de 3-fenil-propinato de metila. A reação permaneceu em agitação magnética por uma hora (monitoramento por C.G.). Foi adicionado água e a fase orgânica foi extraída com 3 x de 50 mL de CH_2Cl_2. As partes foram reunidas e o solvente foi rotoevaporado para fornecer o produto como um sólido amarelo. Para a purificação, o produto deve ser hidolisado ao respectivo ácido, recristalizado de metanol, esterificado através da reação de Fischer com metanol e então destilado à pressão reduzida (0,1 mm de Hg, 156 ºC).

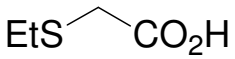
4.5.3 Preparação do 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila III



Em um balão de fundo redondo com três bocas contendo 50 mL de metanol anidro e acoplado a um funil de adição, dissolveu-se 0,23 g (10 mmol) de sódio metálico. Após a dissolução do metal, introduziu-se 3,1 g de etanotiol (50 mmol) dissolvidos e m 50 mL de metanol, através do funil de adição. Após dez minutos, adicionou-se 8,0 (50 mmol) de fenil-propinato de metila dissolvidos em 50 mL de metanol. A solução permaneceu em agitação magnética à temperatura ambiente por uma hora e meia, quando foi interrompida pela adição de água gelada. A fase orgânica foi extraída com 3 x de 50 mL de éter, e o combinado orgânico foi lavado com solução saturada de NaCl e seco com $MgSO_4$. Após rotoevaporação do solvente, o produto foi destilado à pressão reduzida (117ºC, 15 mm de Hg) fornecendo 6,82 g (31 mmol) na forma de um óleo incolor.

4.5.4 Preparação do 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila IV

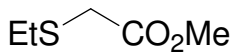
a) Preparação do ácido 2-etiltio-acético



Em um balão de fundo redondo de três bocas acoplado a um funil de adição contendo 11,7 g (0,188) de etanotiol em 80 mLde solução de NaOH a 50% em volume, adicionou-e lentamente 20 g (0,17 mmol) de cloroacetato de sódio à 0ºC. Após o término da adição, a solução permaneceu sob agitação

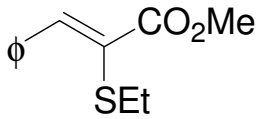
magnética por duas horas, quando foi interrompida pela adição de ácido clorídrico à 0ºC. A fase orgânica foi extraídacom 3 x de 50 mL de éter, e o combinado orgânico foi seco com MgSO4. Foram obtidos 12,3 g de ácido (0,103 mmol) na forma de um óleo amarelo pálido.

b) Preparação do 2-etiltio-acetato de metila



Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo foram adicionados 12,3 g (10,3 mmol)de ácido 2-etiltio-etanóico, 83 mL (2,06 mol) de metanol e 4,5 mL de ácido sulfúrico. A solução permaneceu em refluxo e sob agitação magnética por quatro horas (monitoramento por C.G.), quando foi interrompida pela adição de água. A fase orgânica foi extraída e 3 x de 50 mL de éter etílico e o combinado orgânico foi seco com $MgSO_4$; O éster foi purificado por destilação à pressão reduzida, fornecendo 9,55 g (71,3 mmol), na forma de um óleo amarelo pálido.

c) Condensação do 2-etiltio-3-fenil-propenoto de metila



Em um balão de fundo redondo acoplado a um funil de adição, dissolveu-se 2,64 g (115 mmol) de sódio metálico em 47 mL de metanol anidro em banho de gelo. Após a dissolução do metal, adicionou-se uma mistura de 15,4 g (115 mmol) de 2-etiltio-acetato de metila e

6,09 g (57,5 mmol) de benzaldeído. A solução permaneceu sob agitação mecânica por três horas (monitoramento por C.G.) quando foi interrompida pela adição de água. A fase orgânica foi extraída com 3 x de 50 mL de éter anidro e o combinado orgânico foi seco com $MgSO_4$.o éster obtido foi purificado \través de destilação à pressão reduzida (105º C, 1mm de Hg) para fornecer 10 g (45 mmmol) do produto na forma de um óleo incolor.