III- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação dos materiais de partida

Os reagentes de partida 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila (I), 2-feniltio-3-fenilpropenoato de metila (II) e 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila (III) foram sintetizados a partir do 3-fenil-propinoato de metila (IA).



O intermediário **IA** foi obtido utilizando–se por meio de uma condensação aldólica para fornecer o cinamato de etila, que após halogenação com bromo, sofreu eliminação formando o ácido fenilpropinóico que foi esterificado³⁶. (Esquema 20)



Esquema 20 – Síntese do fenil-propinato de etila

Foi feita uma alteração quanto ao procedimento de extração na etapa de eliminação, pois enquanto o método usado na literatura envolvia filtração e recristalização com carbono ativado, optamos por fazer uma extração com diclorometano para remoção de impurezas orgânicas, uma vez que se formou uma grande quantidade de massa escura. O produto orgânico foi precipitado através da adição de ácido sulfúrico e extraído com diclorometano. Com o objetivo de realizarmos uma nova purificação, esta solução foi lavada com carbonato de sódio, novamente precipitando-se o ácido fenilpropinóico e extraindo-o com diclorometano.

3.1.1 3-fenil-3-tiofenil-propenoato de metila (I)

O éster sulfenilado na posição β foi sintetizado via adição de Michael³⁷, reagindo-se o composto **IA** com tiofenol na presença de metoxido de sódio.

A análise cromatográfica mostrou a presença de dois produtos formados em uma relação de 6,3:1. O espectro de ¹H-RMN mostrou que se tratavam dos isômeros $Z \in E$ respectivamente³⁸. (Esquema 21)



Esquema 21 – Formação de I

3.1.2 3-fenil-2-feniltio-2-propenoato de metila II

A síntese foi feita misturando-se tiofenol e o 3-fenil-propinato de metila sem solvente³⁷, o que levou a sugestão que a reação ocorre através da formação de radicais. Não foi possível purificar o éster **II** por destilação a pressão reduzida. Optou-se então pela sua hidrólise ao ácido que foi recristalizado de metanol aquoso e novamente por reação de Fischer. (Esquema 22)



Esquema 22 – Formação de II

3.1.3 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila III

O éster **III** foi obtido pela adição de Michael entre o fenilpropinato de metila com etanotiol na presença de metóxido de sódio³⁷.



A análise cromatográfica e o espectro de ¹H-RMN mostraram que o isômero *Z* se formou preferencialmente em relação ao isômero *E*.

3.1.4 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila IV

O éster **IV** teve sua síntese iniciada pela formação do ácido etiltioacético, através da reação entre etanotiol e cloroacetato de sódio em solução alcalina³⁹. Após a sua esterificação com metanol, a condensação de Claisen com benzaldeído forneceu ambos isômeros $Z \in E$, em uma proporção de 2:1⁴⁰. A adição do benzaldeído e do 2-etiltio-acetato de metila à solução do metóxido ocorreu simultaneamente, para se evitar a autocondensação do éster sulfenilado.



3.2 Voltametria Cíclica

3.2.1 Introdução⁴¹

A voltametria estuda as relações entre o potencial, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula. Com a voltametria podemos obter as informações sobre o comportamento eletroquímico do substrato, ou seja, os potenciais onde ocorrerão as oxidações e as reduções.

O procedimento envolve o uso de uma cela com três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito chamado eletrólito de suporte.

Um dos eletrodos é o eletrodo de trabalho, cujo potencial varia linearmente com o tempo. O segundo eletrodo é o eletrodo de referência (em geral um eletrodo de calomelano saturado ou de prata/cloreto de prata), cujo potencial permanece constante durante o experimento. O terceiro eletrodo é o contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar), que geralmente é um fio enrolado de platina que serve para conduzir eletricidade da fonte de sinal através da solução para o eletrodo de trabalho.

Na voltametria cíclica o potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente, começando em um potencial em que não há reações no eletrodo (E_0), até potenciais onde ocorre a redução ou a oxidação da espécie ativa (E_1). Em seguida a direção de varredura é invertida até E_0 , e as reações dos intermediários e produtos formados no eletrodo durante a varredura são detectados.

A voltametria é amplamente utilizada para testar a reversibilidade e estabilidade do produto de reação formado no eletrodo. As reações podem ser de dois tipos: reversíveis e irreversíveis.

Nas reações irreversíveis, os potenciais de oxidação e redução ($E_{pa}-E_{pc}$) estão muito afastados, de modo que o produto da reação não é transformado no reagente de partida quando a varredura é invertida. Nas reversíveis, a reação é rápida o suficiente para manter a concentração da forma oxidada e reduzida em equilíbrio na superfície do eletrodo.

3.2.2 Voltametria cíclica de 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila (I) e 3-fenil-2feniltio-propenoato de metila (II)

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos substatos a serem estudados, a voltametria foi empregada para a determinação dos potenciais de pico de redução em DMF e acetonitrila.

A figura 1 mostra o voltamograma para o composto I na velocidade de 100 mVs⁻¹. Podemos notar a presença de três potenciais de redução (Epc vs Ag/AgI), em -1,32 V, -1,54 V e -1,82 V.





-2,0 V

0,0V

Cela dividida; solvente: DMF/0,1 mol TEAP; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de DMF/0,1 mol/L TEAP 0,05 mol/L TBAI); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol/L.

Ao se efetuar a voltametria em uma concentração maior do substrato (35,6 mmol/L), percebeu-se que os potenciais de pico, além de terem seus valores diminuídos (E_p = -1,26V e -1,44 V vs Ag/AgI), aproximaram-se mais um do outro (figura 2), chegando mesmo a não haver uma separação distinta entre eles. Isto mostra que a eletrólise deve ser realizada com cautela no primeiro potencial, uma vez que, por uma diferença de apenas dez milivolts, pode-se avançar para o segundo potencial.

A voltametria realizada tendo CH₃CN como solvente, nas mesmas condições, apresentou os mesmos potenciais encontrados em DMF.





Condições análogas às da fig. 1. Concentração de 35,6 mmol/L

Para o éster **II**, a voltametria mostrou três potenciais de pico ($E_p = vs Ag/AgI$), de forma semelhante ao outro isômero, sendo estes -1,22 V e-1,58 V. Conforme pode ser visto na figura 3, os picos estão bem afastados um do outro, facilitando a distinção entre os mesmos na realização das eletrólises. (Figura 3)

Figura 3



0,0 V

Cela dividida; solvente: DMF/0,1 mol TEAP; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de DMF/0,1 mol/L TEAP 0,05 mol/L TBAI); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol/L

-2,0 V

3.2.3 Voltametria Cíclica de 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila (III) e 3-fenil-2-etiltiopropenoato de metila (IV)

A figura 4 mostra o voltamograma do composto **III** registrado com velocidade de 100 mVs⁻¹. Podemos notar a presença de dois picos de redução (Epc vs Ag/AgI), em –1,60 V e – 1,82 V e uma inflexão em aproximadamente –1,40 V.



Figura 4

Cela dividida; solvente: DMF/0,1 mol TEAP; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de DMF/0,1 mol/L TEAP 0,05 mol/L TBAI); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol/L.

A voltametria realizada em velocidade de varredura maior, 300 mVs⁻¹, mostrou um potencial de redução a mais (*Epc* vs Ag/AgI), em –1,40 V. (Figura 5).



Cela dividida; solvente: DMF/0,1 mol TEAP; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de DMF/0,1 mol/L TEAP 0,05 mol/L TBAI); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol/L.

Neste voltamograma um terceiro pico de redução pode ser observado na região de potenciais em que, com velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹, fora observada uma inflexão.

A voltametria efetuada para o composto IV apresentou 2 potenciais de redução (*Epc* vs Ag/AgI), em –1,42 V e –1, 83 V (Figura 6).



Cela dividida; solvente: DMF/0,1 mol TEAP; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de DMF/0,1 mol/L TEAP 0,05 mol/L TBAI); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol/L.

Podemos perceber a presença de um potencial anódico (*Epa* vs Ag/AgI) em -1,32 V, indicando que a reação de transferência de elétrons é quase reversível, $\Delta Ep = 100$ mV, ip*a*/ip*c* < 1.

.Figura 7



Condições análogas à figura anterior

3.3.1 Eletrólises do 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila (I)

A eletrólise do éster I foi inicialmente realizado em DMF anidro e no primeiro potencial (-1,15V vs Ag/AgI), utilizando-se cela dividida, poço de mercúrio como eletrodo de trabalho, bastão de grafite como eletrodo auxiliar e prata (Ag/AgI) como eletrodo de referência. A separação do produto de eletrólise foi feita jogando-se a solução eletrolisada em 150 mL de HCI 8% em volume e extraindo-se a fase orgânica com éter.

Durante a extração, a fase orgânica foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio com o objetivo de se separar produtos que foram hidrolisados durante a eletrólise. Esta solução foi acidulada com HCI e os ácidos precipitados foram extraídos com éter. Foram encontrados o ácido cinâmico **IB** (21%) e ácido 3-fenil-3-feniltio-propenóico **IC** (16%). Este rendimento foi calculado baseando-se na análise dos espectros de ¹H-RMN.

O restante extraído foi purificado em coluna cromatográfica de sílica-gel. Os compostos encontrados foram cinamato de metila **36** (27%) e dissulfeto de difenila **111c** (10%).



Os resultados obtidos mostram que o enxofre abandona a molécula, deixando-a sob a forma de cinamato. O dissulfeto é produto da oxidação do tiofenol, e segundo a análise cromatográfica feita logo após a extração, era bastante abundante (42% do tiol e apenas 5% de dissulfeto). É possível que o fato de ter sido encontrado menor quantidade de tiofenol/dissulfeto em relação ao cinamato (e ácido cinâmico) deve-se à perda do tiol nas evaporações de solvente feitas à pressão reduzida.

A hipótese mais provável é que, após a transferência do elétron, ocorra uma cisão heterolítica, em que a molécula permanece como um radical após a saída do ânion tiofenolato. Este radical é reduzido novamente e abstrai um próton do solvente. (Esquema 22)



Esquema 22 - Redução do 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila

A eletrólise em segundo potencial (-1,44 V vs Ag/AgI) foi feita em DMF sob as mesmas condições que o anterior. A separação dos produtos de eletrólise e a extração dos ácidos formados por hidrólise também foram realizadas nos moldes da eletrólise anterior. Os ácidos recuperados foram ácido cinâmico **IB** (36%) e o ácido 3-fenil-3-feniltio-propenóico **IC** (5%). Este cálculo foi baseado no espectro de ¹H-RMN. A outra parte extraída forneceu, após

cromatografia em coluna de sílica-gel, dissulfeto **99c** (9%), cinamato de metila **34** (4%) e, como produto principal, a 2-metoxicarbonil-3,4-difenil-ciclopentanona **35** (24%).



O anel **33** é o mesmo obtido na redução do cinamato de metila, cujas constantes de acomplamento foram verificadas por Utleye col.¹⁰. Sua formação ocorreu provavelmente pela redução de cinamato de metila formado no meio eletrolítico. (Esquema 23)



Esquema 23 – Formação da ciclopentanona na eletrólise de I

O espectro de massas do composto **33** mostrou que o íon molecular não correspondia à massa molar, mas sim ao produto da perda de metoxicarbonila do mesmo.

Foi utilizado DMF contendo 5% de água em volume para uma eletrólise no segundo potencial. Em relação aos produtos obtidos, a diferença mais significativa foi a menor quantidade de dímero (**33**) formado, cerca de 14%, e um ligeiro aumento de produtos

hidrolisados recuperados na extração: 37% de ácido cinâmico (**IB**) e 13% de ácido 3-fenil-3feniltio-propenóico (**IC**).



As eletrólises para o éster I também foram efetuadas em MeCN (acetonitrila), uma vez que se trata de um melhor doador de prótons que o DMF. Para as eletrólises realizadas neste solvente, ao término do processo, a acetonitrila foi evaporada à pressão reduzida e o resíduo foi neutralizado com solução diluída de HCI até o valor do pH ficar próximo de 2. A fase orgânica foi então extraída com éter. Os compostos hidrolisados foram separados através da lavagem desta solução etérea com solução saturada de bicarbonato de sódio e posterior acidulação da mesma e extração dos ácidos recuperados.

Iniciou-se o estudo pela redução no primeiro potencial (-1,15V vs Ag/AgI). Os produtos não hidrolisados foram separados em coluna de sílica-gel, onde se isolou dissulfeto **111c** (16%), cinamato de metila **34** (28%) e o ácido 3-fenil-3-feniltio-propenóico **IC** (24%). Entre os ácidos recuperados na fase aquosa, apenas o ácido cinâmico foi encontrado (40%).



Na redução no segundo potencial (-1,44V vs Ag/AgI), após a separação através de coluna, isolou-se dissulfeto **99c** (16%), a ciclopentanona **33** (28%) e cinamato de metila **34** (6%). Os ácidos precipitados foram o ácido cinâmico **IB** (34%) e o ácido 3-fenil-3-feniltio-propenóico **IC** (7%).



Na redução em MeCN contendo 5% de água em volume, foram encontrados dissulfeto de difenila **99c** (13%), cinamato de metila **34** (4%), o dímero **33** (9%) e também o dímero não ciclizado **35** (13%).



O hidrodímero **35** foi isolado apenas na configuração *meso*. A presença da água tornou o meio eletrolítico prótico o suficiente para que ocorresse sua formação, de maneira semelhante à reportada quando cinamato de metila foi reduzido em metanol¹².

3.3.2 Eletrólises do 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila (II)

A eletrólise do éster **II** foi realizada utilizando-se cela dividida, tendo prata (Ag/AgI) como eletrodo de referência, poço de mercúrio como eletrodo de trabalho e bastão de grafite como eletrodo auxiliar. Os mesmos métodos utilizados no item 3.3.1 para a separação dos produtos da eletrólise, a extração e a retirada dos ácidos hidrolisados, tanto em DMF como em CH₃CN também foram aplicados para o éster **II**.

A série de eletrólises para este substrato apresentou bastantes dificuldades para isolamento de compostos, pois os produtos brutos extraídos das reduções eram misturas complexas, difíceis de serem separadas. As análises em placa de CCD revelavam muitas manchas e a cromatografia gasosa era de pouca utilidade, não apresentando sinais específicos. Como o material extraído das reações eletroquímicas apresentava baixa solubilidade em éter, sendo visível a precipitação de sólidos, optou-se por tentar extrair esta parte com éter, fazendo-se uma partição, e analisar as partes em separado. Este método não se mostrou muito eficiente, pois o precipitado não era uma única substância, e posteriormente percebeu-se que mesmo este sólido retirado também era solúvel em éter, apesar de ser necessário grande volume para isso.

Foram feitas várias eletrólises variando os solventes entre DMF, DMF com 5% de água, MeCN e MeCN/MeOH (30:70%). Foram utilizados os dois potenciais de redução encontrados na voltametria (-1,22 V e -1,60 V vs Ag/AgI). Os produtos isolados foram dímeros cíclicos e acíclicos que, diferente do ocorrido para o isômero I, mantiveram os grupos feniltio. Entre ácidos formados por hidrólise, apenas o ácido 2-feniltio-3-fenilpropenoato de metila **IIF** foi encontrado



Entre estes dímeros formados, dois possuíam dois grupos feniltio, IIA e IIB, e apresentavam deslocamentos químicos diferentes no espectro de ¹H-RMN, possivelmente por tratar-se de diastereômeros. O composto **IIC** é um dímero com apenas um grupo feniltio. Os hidrodímeros IID e IIE são distereoméricos e também apresentam deslocamentos químicos diferentes. A tabela 14 mostra as várias condições de eletrólises usadas e os rendimentos obtidos.

Tabela 14 – Eletrolises do 2-teniltio-3-tenil-propenoato de metila				
Entrada	Solvente	- <i>Ep</i> (vs A/Agl)	Dímeros (%)	Produtos de
				nidrolise (%)
1	DMF anidro	-1,22 V	IIA (3%)	
2	MeCN anidra	-1,22 V	IIB (3%)	IIF (27%)
3	MeCN anidra	-1,22 V	IIC (6%)	IIF (27%)

	4	MeCN anidra	-1,60 V	IIA (14%)	IIF (22%)
ł	5	DMF (5%H ₂ O)	-1,60 V	IIA (7%) e IIC (5%)	IIF (40%)
	6	MeCN/MeOH	-1,22 V	IID (2%) e IIE (3%)	-
	7	MeCN/MeOH	-1,22 V	IID (15%) e IIC (4%)	-

Os resultados indicam que a saída do grupo feniltio não é um processo favorecido como foi verificado para o substrato I, provavelmente porque se houvesse a clivagem da ligação carbono-enxofre, a molécula permaneceria na forma de um radical (Esquema 23). O carbono α -carbonílico teria de deslocalizar esse radical, mas grupos carbonílicos não são bons estabilizadores de radicais. Os anéis IIA, IIB e IIC se formaram através de acoplamento seguido de reação de Dieckmann. Os hexanoatos IID e IIE foram formados quando se realizou a eletrólise em meio prótico, como já ocorrera para o cinamato de metila.



Esquema 23 – Mecanismo de clivagem do grupo feniltio para II

O anel monossulfenilado **IIC** pode ter sido formado através da redução de **IIA** e **IIB**, o que levaria à dessulfuração. (Esquema 24)



Esquema 24- Formação de IIC

A diferença de deslocamentos químicos entre os prótons do anel de **IIA** e **IIB** é bastante acentuada, provavelmente devido à estereoquímica de ambos. Para os dois compostos, as constantes de acoplamento dos três hidrogênios indicam que há uma relação *cis* e outra *trans* entre eles. (Tabela 15)

Tabela 15- Deslocamentos químicos de IIA e IIB				
	Composto IIB	Composto IIA		
¢ , *	3,41 (s, 6H); 3,56 (dd, 2H, J =	¢ *	3,79 (d, 2H, J = 10,5 Hz); 3,83	
[★] →O [♦] Sφ CO ₂ Me	13,2 Hz, $J = 6,6$ Hz);:4,08 (2d,	[↑] →O [♦] S∳ CO ₂ Me	(s, 6H); 4,28 (dd, 2H, J = 12,3	
	2H, J = 13, 2 Hz; 4,21 (d, 2H,		Hz, J = 10,2 Hz); 4,44 (d, 2H, J	
	J = 6,6 Hz);		= 12,3 Hz)	

Não é possível opinar sobre a posição dos substituintes destes anéis ciclopentânicos, pois não há nenhuma informação sobre o posicionamento do feniltio e da metoxicarbonila. Para **IIC**, devido aos deslocamentos químicos dos prótons benzílicos apresentarem tripletos, a relação de ambos entre si e com os outros prótons adjacentes é a mesma, e dessa forma propõe-se que os substituintes estejam na configuração *trans*. (Figura 8)

 Composto IIC

 ϕ 3,22 (t, 2H, J = 11,4Hz); 3,44 (d, 2H, J = 12,6 Hz); 3,72 (s, 6H); 3,79 (2H, d, J =

 ϕ \star
 ϕ \star
 ϕ \star
 ϕ \star
 σ 11,7Hz); 3,86 (t, 2H, J = 12 Hz)



Figura 8 – Estereoquímica de IIC

Os hexanoatos **IID** e **IIF** apresentaram sinais no espectro de ¹H-RMN que não permitem concluir sobre a estereoquímica dos mesmos. Em ambos não há acoplamento entre os prótons dos carbonos 3 e 4. O 2,5-ditiofenil-3,4-difenil-hexanoato de dimetila **IID** apresentou deslocamentos químicos curiosos no espectro, pois os hidrogênio dos carbono α e β -carbonílicos não se desdobram, aparecendo sob a forma de singletos alargados. Em um trabalho sobre açúcares no qual foi feito a análise de ressonância magnética de vários derivados de ácidos D-manáricos e galactáricos, verificou-se que uma delas, o ácido 2,3,4,5tetra-*O*-metil-galactárico possuía substituintes nos quatro carbonos saturados apresentou deslocamentos semelhantes, ou seja, sem acoplamento aparente entre os hidrogênios vicinais. Pela configuração deste ácido, há um plano de simetria na molécula. Considera-se que **IID** possui esta configuração, estando sob a forma *meso*. (Tabela 16)

Compo	sto	Deslocamentos químicos (δ)
HO ₂ C HO ₂ C MeO H H CO ₂ H = OMe OMe	$\begin{array}{c} & CO_2H \\ MeO - H & (2) \\ H - OMe & (3) \\ H - OMe & (4) \\ MeO - H & (5) \\ CO_2H \end{array}$	3,23 (s, 6 H, 2 OMe); 3,32 (s, 6 H, 2 OMe); 3,63 [s, 2 H, H-2/5]; 3,78 (s, 2 H, H-3/4)

Tabela 16 - Deslocamentos químicos do o ácido 2,3,4,5-tetra-O-metil-galactárico

Novas eletrólises em MeCN foram realizadas com o objetivo de otimizar o rendimento dos anéis obtidos. Os experimentos realizados em MeCN e DMF levaram ao isolamento somente do composto **IIB**, com rendimento de 11% nas duas. Na eletrólise em DMF, o hidrodímero **IID** foi isolado em 4%, pela recristalização do produto bruto obtido da eletrólise em acetato de etila. O fato de não ter sido encontrado nehuma ciclopentanona com apenas um grupo de enxofre reforça a hipótese da dessulfuração.

3.3.3 Eletrólises do 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila III

A redução do éster **III** foi realizada em DMF anidro, no primeiro potencial (-1,4 V vs Ag/AgI) e utilizando-se cela dividida, poço de mercúrio como eletrodo de trabalho, platina como eletrodo auxiliar e prata como eletrodo de referência. A análise cromatográfica do produto bruto obtido mostrou tratar-se de uma mistura complexa, o que foi confirmado pela análise em ¹H-RMN. As tentativas de isolamento de produtos por placas preparativas e coluna cromatográfica de sílica *flash* não procederam e nenhum composto foi encontrado.

Devido à eletrólise em meio aprótico não poder fornecer produtos isoláveis, optou-se pela realização da mesma em solução de MeCN/MeOH.

A redução eletroquímica em -1,40 V (vs Ag/AgI) em uma mistura de MeCN/MeOH na proporção de 30:70 (%), consumiu 2,6 F/mol. Após a separação por cromatografia em coluna utilizando sílica, foram encontrados o 3-fenil-3-etiltio-propanoato de metila **IIIA**, cinamato de metila **34** e 3-fenil-propanoato de metila. Entre produtos hidrolisados, foi encontrado o ácido 3-fenil-3-etiltio-propenóico **IIIC.**



O composto **IIIA** foi formado pela hidrogenação do éster de partida, fenômeno normal pelo fato se ter usado um doador de prótons, o que favorece a hidrogenação. O cinamato de metila e o propanoato encontrados se formaram após a saída do grupo etiltio. O etanotiolato não foi isolado nem na forma de etanotiol ou de dissulfeto de dietila. Porém, como o ponto de ebulição do etanotiol é baixo e a reação estava sob atmosfera de nitrogênio, é possível que esta mercaptana tenha evaporado. Esta hipótese é corroborada pelo forte odor de etanotiol que foi despreendido durante a maior parte do tempo de duração da eletrólise. O dissulfeto provavelmente não se formou.

A passagem de quase três elétrons por molécula de substrato justifica a formação do composto hidrogenado **IIIB**. (Esquema 25)



Esquema 25 - Mecanismo da formação de IIIA e IIIB

Após otimizar as condições de eletrólise para o éster III, em um novo experimento foi encontrado além dos produtos 36, IIIA, IIIB e IIIC, o 3,4-difenil-hexanoato de dimetila na forma *meso* (IIID).



O potencial de redução usado para estas eletrólises preparativas fora determinado usando-se como solvente DMF. Foram feitos novos experimentos voltamétricos, utilizando MeCN e a mistura MeCN/MeOH como solventes, já que foi neste o meio reacional que ocorreram as reações eletroquímica. Como pode ser visto na fiigura 5, o voltamograma em MeCN revelou dois potenciais, em -1,42 V e –1,81 V (vs Ag/AgI). O pico menos negativo coincidiu com aquele encontrado em DMF, -1,42 V. (Figura 9)

Na voltametria realizada com acetonitrila e metanol, o potenciai registrados foi –1,20 V, onde o valor é menor do que encontrado em DMF e MeCN. (Figura 10)



<u>Condições reacionais</u>: Cela dividida; solvente: MeCN/0,1 mol Et₄ClO₄; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et₄ClO₄ / 0,05 mol/L Bu₄I); velocidade de varredura: 100 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol



<u>Condições reacionais</u>: Cela dividida; solvente: MeCN-MeOH/0,1 mol Et₄ClO₄; cátodo: pérola de mercúrio; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et₄ClO₄ / 0,05 mol/L Bu₄I); velocidade de varredura: 200 mVs⁻¹; concentração do substrato: 3 mmol

Devido a esta diferença entre os picos de redução, uma eletrólise foi feita neste valor menos negativo (-1,2 V vs Ag/AgI). Mantendo-se as condições experimentais já descritas, foram gastos 2,8F. Os produtos obtidos foram, 10% de cinamato de metila (**33**), 9% de 3-fenil-propanoato de metila (**IIIB**), 5 % de adipato de metila (**IIID**) e 4% de 3-fenil-3-etiltio-

Figura 10

propanoato de metila (IIIA) e 21% de 3,4-difenil-hex-3-enoato de dimetila IIIE Foram encontrados também 16 % do ácido 3-fenil-propanóico (IIIC) e o ácido cinâmico (15%).



Este hidrodímero semi-hidrogenado foi formado provavelmente pela união de dois radicais formados após a saída do grupo etiltio. Uma nova redução no dímero formado levou à formação de **IIIE**. (Esquema 26)



Esquema 26 – Formação do composto IIIE

A preferência pela formação do dímero **IIIE** sobre **IIID** pode ser explicada pelo potencial menos negativo, que não favoreceu uma nova transferência de elétrons, que levaria ao adipato. A saída do grupo etiltiolato da molécula mostrou-se um processo totalmente favorecido.

Para a série de eletrólises preparativas do 3-fenil-3-etiltio-propenoato de metila III foi utilizado cela de compartimento único, onde não há separação entre os eletrodos. Mantendo-se os mesmos eletrodos e a mesma mistura de solventes, foram consumidos 3,8F. Os produtos encontrados foram o 3-fenil-3-etiltio-propanoato de metila IIIA (39%), o 3-fenil-3-metoxi-propanoato de metila IIIF (9%) e o 3-fenil-3-oxo-2-metoxi-propanoato de metila IIIG (15%).



Os compostos **IIIF** provavelmente se formou por uma metoxilação no cinamato de metila formado *in situ*. O ceto-éster **IIIG** é produto de oxidação ocorrida no anodo. Após a retirada de um elétron, provavelmente do enxofre, ocorre metoxilação no carbono β -carbonílico. Uma nova oxidação leva à outra metoxilação, desta vez no carbono α . A substância permanece como um tiocetal, até ser hidrolisada, formando o ceto-éster.(esquema 27)



Esquema 27- Formação de IIIG

3.3.4 Eletrólises do 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila IV

Para este composto, também foram encontrados como produtos brutos misturas de razoável complexidade. Devido a este éster ser *a*-sulfenilado como o substrato **II**, procedeu-se de maneira semelhante, pois o produto bruto extraído também mostrava baixa solubilidade em éter. Assim, foram feitas várias eletrólises em DMF, MeCN anidra e com metanol, usando cela dividida, mantendo-se sempre mercúrio como eletrodo de trabalho e platina como eletrodo auxiliar. Em apenas um experimento o potencial foi mudado. Os produtos obtidos foram dímeros que mantiveram os grupos etiltio, produtos de hidrogenação e de hidrólise. Na maior parte dos trabalhos de identificação de compostos, particionou-se o material obtido da eletrólise através de recristalização em metanol, analisando a água-mãe em separado. A tabela 17 mostra as condições de eletrólises usadas, produtos obtidos e rendimento.



Tabela 17- Eletrólises de 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila IV				
Entrada	Solvente	<i>-Epc</i> (vs	Produtos	Hidrolisados
		Ag/AgI)		
1	DMF	-1,42V	IVC (9%)	IVA (32%)
2	DMF	-1,42V	IVC (7%)	IVA (32%), IB (3%)
3	MeCN	-1,42V	IVC (3%)	IVA (22%)
4	MeCN	-1,42V	IVD (17%)	IVA (12%)
5*	MeCN/MeOH	-1,42V	IVG (10%), IVE (2%)	IVA (8%)
6*	MeCN/MeOH	-1,15V	IVG (11%), IIIA (10%),	-
			IVE (7%)	

*não houve partição de produto.

Com exceção das entradas 5 e 6, todas as outras forneceram produtos apenas da parte recristalizada com metanol. Os resultados indicam que o grupo etiltio não abandona a molécula, pois apenas ácido cinâmico foi encontrado, e em quantidade muito pequena. O dímero **IVC** pode ter se formado através da redução de **IVD**, no mesmo processo mostrado no esquema 24. Como os deslocamentos químicos de ¹H-RMN apresentam um tripleto e um multipleto que em muito se assemelha a um dubleto e um tripleto sobrepostos, é

possível especular que sua estereoquímica seja *trans*, e que os dois tripletos pertençam aos prótons benzílicos (Figura 11). O espectro de ressonância magnética do anel **IVD** mostrou que os deslocamentos químicos dos hidrogênios do anel possuem uma relação *trans* e outra *cis* entre si, de modo que não foi possível determinar sua configuração. (Tabela 18)

Tabela 18 – deslocamentos químicos de VIC e IVD				
	Composto IVD	Composto IVC		
SEt	1,16 (q, 6H); 2,48-2,74 (m,	SEt	2,63 (q, 4H, J = 7,5 Hz); 3,19 (t,	
	4H); 3,43 (d, 2H, J = 10,2Hz);		2H, J = 10,8 Hz; 3,51 (d, 2H, J	
[↑] EtS΄ CO₂Me	3,87 (s, 6H); 4,02 (dd, 2H, J	[♥] CO₂Me	= 11,1 Hz); 3,73 (s, 6H); 3,79 -	
	=10 Hz e J = 12 Hz); 4,42 (d,		3,95 (m, 4H)	
	2H, J = 12,4 Hz)			



Figura 11 – Estereoquímica de IVC

O produto **IIIA** provavelmente se formou após a saída do grupo etitio, que logo em seguida fez uma adição de Michael na molécula dessulfurizada. Isto aconteceria pela dificuldade do grupo de abandono em estabilizar uma carga negativa.

Os derivado de hexanoatos **IVF e IVE** são dois diastereômeros, com deslocamentos químicos muito próximos, chegando mesmo a coincidir para um dos prótons saturados. Assim como nos compostos **IID** e **IIE** não há acoplamento entre os átomos de hidrogênio dos carbonos 3 e 4, de modo que os sinais correspondem à metade de hidrogênios existentes na molécula. Sua formação se deve à presença de prótons oriundos do metanol no meio reacional, o que impediu a formação dos dímeros cíclicos.