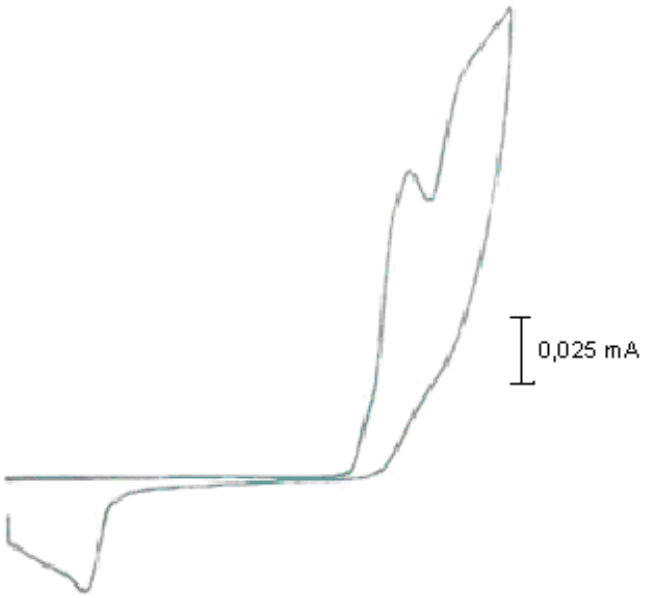
3.4 Oxidações dos substratos I a IV

Para investigar-se a oxidação anódica dos quatro compostos já estudados pela eletroredução, o primeiro passo foi realizar voltametrias para determinar-se quais os potenciaisl oxidativos destes compostos.

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

A figura 12 apresenta o voltamograma para o éster **I**, 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila, e as condições utilizadas para a voltametria.

Figura 12



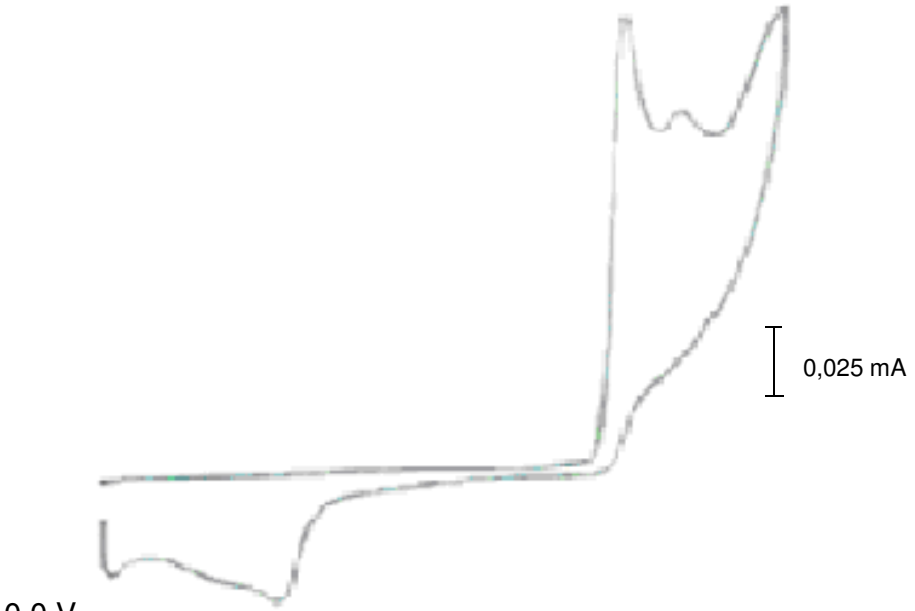
0,0 V +2,8V

Condições reacionais: Cela dividida; solvente: MeCN/0,1 mol Et_4ClO_4; anôdo: placa de platina; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et_4ClO_4/0,05 mol/L Bu_4I); velocidade de varredura: 100 mVs^{-1}; concentração do substrato: 3 mmol

Conforme pode ser visto, o voltamograma apresentou um pico anódico, em +2,26 (vs Ag/AgI).

Abaixo temos o voltamograma para o éster **II**, 3-fenil-2-feniltio-propenoato de metila. (Figura 13)

Figura 13



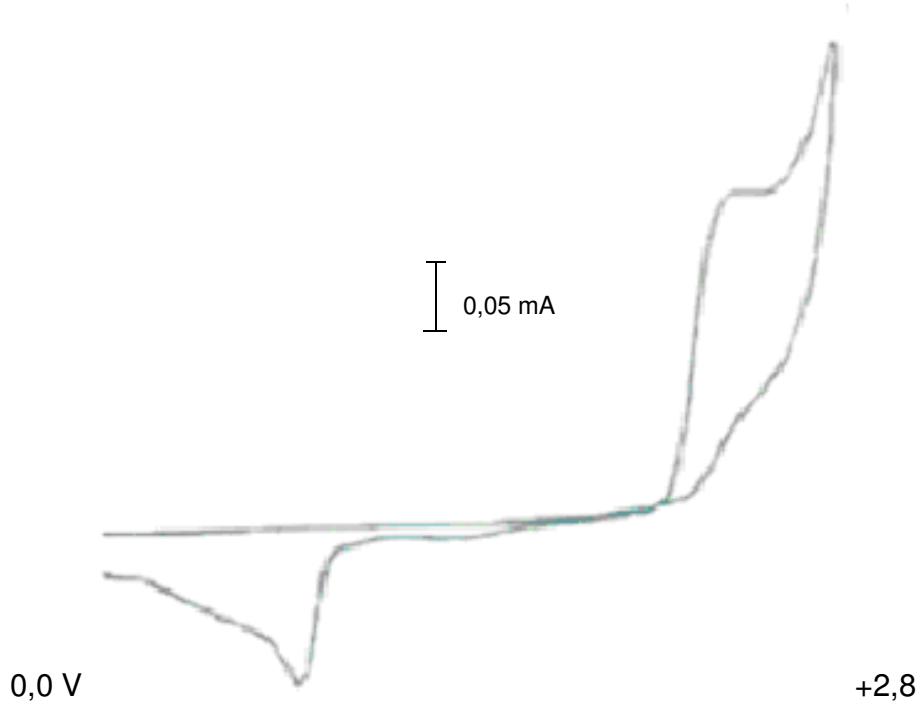
Condições reacionais: Cela dividida; solvente: MeCN/0,1 mol Et_4ClO_4; anôdo: placa de platina; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et_4ClO_4/0,05 mol/L Bu_4I); velocidade de varredura: 100 mVs^{-1}; concentração do substrato: 3 mmol/L

Foram encontrados dois potenciais de oxidação, +2,06, +2,32 (vs Ag/AgI).

3.4.2 Voltametria cíclica para 3-etiltio-3-fenil-propenoato de metila (III) e 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila (IV)

A voltametria realizada para o éster **III**, 3-fenil-2-etiltio-propenoato de metila, apresentou um potenciail de pico, em +2,40.

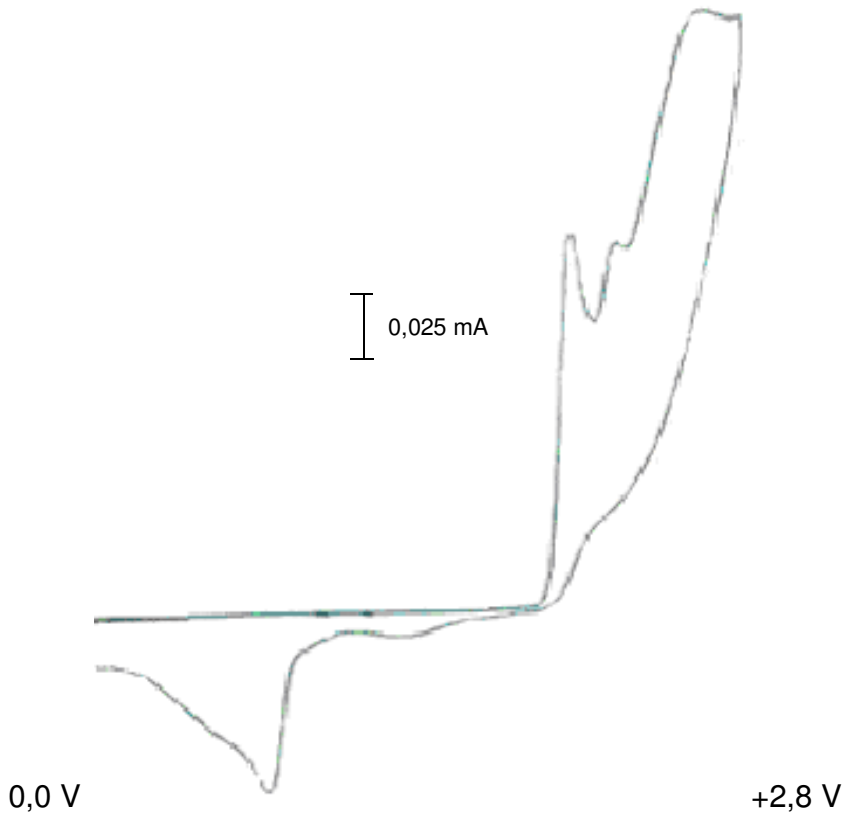
Figura 14



Condições reacionais: Cela dividida; solvente: MeCN/0,1 mol Et_4ClO_4; anôdo: placa de platina; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et_4ClO_4/0,05 mol/L Bu_4I); velocidade de varredura: 100 mVs^{-1}; concentração do substrato: 3 mmol

O voltamograma do último composto, o éster **IV** (3-fenil-2-etiltio-propenoato de metila), mostrou dois picos de oxidação, em +2,0 e +2,20 V (vs Ag/AgI) (figura 15).

Figura 15



Condições reacionais: Cela dividida; solvente: MeCN/0,1 mol Et_4ClO_4; anôdo: placa de platina; eletrodo de referência: Ag/AgI (fio de prata imerso em uma solução de MeCN/0,1 mol/L Et_4ClO_4/0,05 mol/L Bu_4I); velocidade de varredura: 100 mVs^{-1}; concentração do substrato: 3 mmol/L

3.5.1 Oxidações do 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila (I)

Iniciando-se com o composto **I**, 3-fenil-3-feniltio-propenoato de metila, foram realizadas eletrólises preparativas, utilizando cela dividida, placa de platina como eletrodo de trabalho, fio de tungstênio como eletrodo auxiliar e fio de prata imerso em solução de Bu_4NI como eletrodo de referência. A cela é a mesma que foi utilizada para as eletroreduções, porém há a necessidade de se usar um capilar de Luggin, no qual

será alocado o eletrodo de referência. Diferente do que ocorrera para as reduções, não foi usado DMF, pois este solvente é facilmente oxidado nas condições de eletrólise. Partiu-se da acetonitrila anidra (MeCN). A concentração usada na solução foi de 0,1 mol/L de substrato por solvente.

Aplicando-se o primeiro potencial de pico encontrado, de +2,25 V, observou-se que a corrente inicial era baixa, variando entre 80 e 100 mA (média entre as eletrólises), e que diminuía de forma muito rápida e o consumo de carga foi menor do que 1F (0,8 a 0,9 F). Após a extração, percebeu-se que cerca de metade do produto recuperado após a eletrólise era composto de material de partida, levando à conclusão de que o mesmo não estava sendo totalmente consumido no meio reacional.

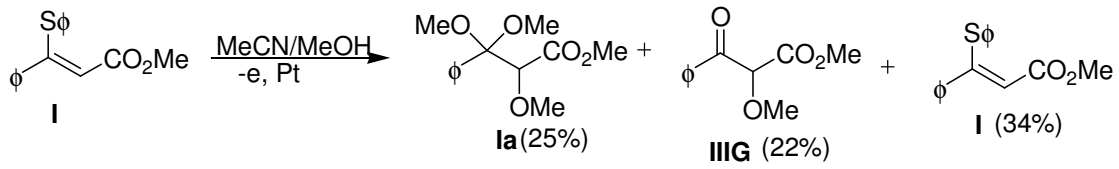
Quando se usou a mistura de solventes MeCN/MeOH, tornando o meio prótico, percebeu-se um grande aumento de corrente inical, entre 150 e 200 mA, o que era esperado, devido à presença do metanol. Mesmo mais alta, a corrente decaía rapidamente. Não houve alteração no consumo de carga, ficando esta próximo de 1F/mol, tal qual nas eletrólises em MeCN. Também semelhante foi a recuperação de material de partida após a extração, sendo que este constituía mais da metade do produto isolado.

Concluiu-se que a queda muito rápida da corrente era devido à formação de algum filme no eletrodo.

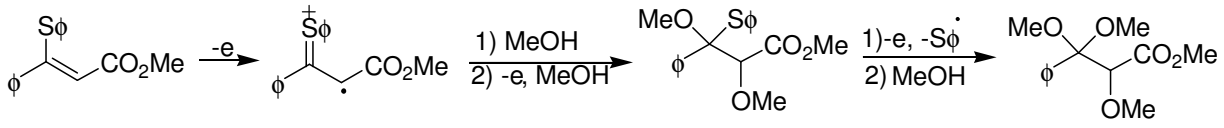
Optou-se por realizar as eletrólises com corrente controlada, ou seja, fixando-se a corrente em determinado valor, não mais o potencial. Este metodologia já havia sido relatada[33] em um estudo de oxidação anódica de sulfetos.

Estipulou-se o valor da corrente em 150 mA, por este ser próximo do valor inicial observado nas eletrólises efetuadas a potencial controlado. Utilizando cela

dividida, a combinação de acetonitrila e metanol e os eletrodos já descritos, fez-se o experimento. Houve um aumento do consumo de carga, 2,94 F. O potencial variou, tendo iniciado em +2,58 V e finalizado com +3,13 V. Após a extração, recuperou-se 34% do éster de partida. O restante extraído dividiu-se em 25% do éster **Ia** e 22% do ceto-éster **IIIG** e um produto que correspondia à cerca de 18% em massa do montante utilizado na eletrólise. O espectro de ^{1}H-RMN deste produto não apresentou picos definidos, sinal característico de se tratar de um ou mais polímeros.

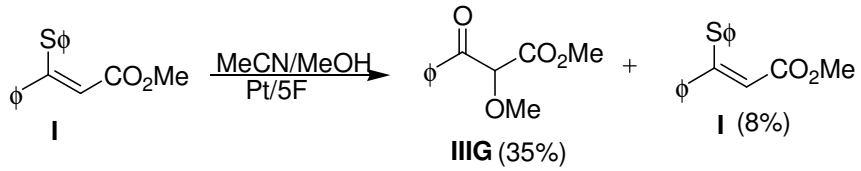


No composto **Ia** a cetona está protegida sob a forma de um cetal, e em **IIIG** temos o ceto-éster. É possível que a maior parte destes dois compostos estivesse sob a forma do cetal, mas que a exposição ao ar e o contato com a coluna de sílica-gel utilizada para a separação cromatográfica, levaram à hidrólise. Percebeu-se que, após duas separações cromatográficas, ocorria a hidrólise. A retirada do elétron ocorre provavelmente no átomo de enxofre, levando à formação do radical-cátion no qual o carbono α-carbonílico está sob a forma de um radical. O ataque nucleófilo do metanol e uma posterior oxidação deste radical, seguida de novo ataque leva a formação de um tioacetal. Como o tioacetal não foi isolado, provavelmente uma nova metoxilação levou à formação de **Ia**. (Esquema 27).



Esquema 27- Mecanismo da formação de **Ia**

Na repetição da eletrólise com corrente controlada, fixou-se a quantidade de elétrons a ser transferidos em 5F, com o objetivo de fazer a maior parte do substrato reagir. Esta estratégia funcionou, e apenas 8% do éster de material de partida foram isolados. Porém, uma mistura mais complexa também foi obtida. O composto **IIIG** foi obtido em 35%, e não foi isolado o cetal. Talvez o maior tempo presente no meio reacional ácido tenha sido responsável pela hidrólise. A fração de polímero encontrada anteriormente também foi encontrada, representando um total de 21% em massa do produto extraído.

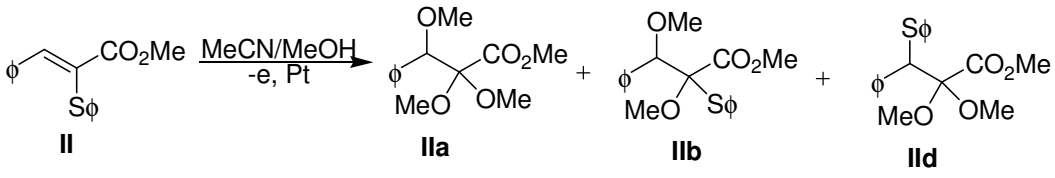


A eletrólise foi repetida em cela não dividida, em solução de acetonitrila e metanol, e foi esperado o tempo necessário para que passassem 5F/mol. Pelo espectro de ^{1}H-RMN, percebeu-se também que pouco material de partida restou. Desta vez, foi recuperado o composto **Ia**, não tendo sido encontrado o ceto-éster. Isto provavelmente ocorreu devido ao meio reacional estar neutro. A massa polimérica correspondeu á 25% em massa do que foi obtido após a extração.

3.5.2 Oxidações de 2-feniltio-3-fenil-propenoato de metila II

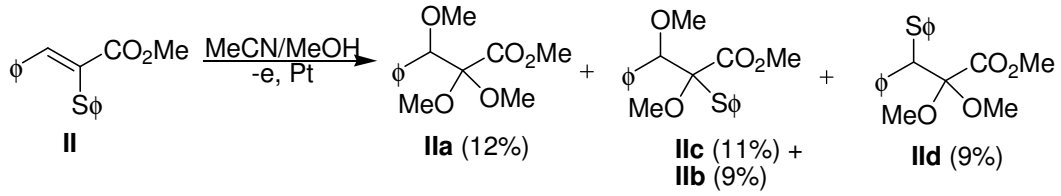
Iniciou-se a série de eletrólises para o éster **II**, 3-fenil-2-feniltio-propenoato de metila, usando a corrente controlada em 150 mA. As condições de eletrólises foram as mesmas usadas no substrato **I**. Usando acetonitrila anidra, não foi possível a passagem de 5F/mol, pois algo acontecia com o potenciostato que o sobrecarregava, tornando inviável o prosseguimento da mesma, e a eletrólise foi encerrada com a passagem de 2F/mol. O produto obtido desta eletrólise era um líquido viscoso escuro, constituída de uma mistura complexa, da qual não foi possível o isolamento de nenhum composto.

Utilizando a mistura MeCN/MeOH, foram consumidos 2,6F. Semelhante à eletrólise anterior, algo sobrecarregava o aparelho, sendo necessário interromper a eletrólise antes da passagem de 5F. O produto extraído apresentava um aspecto mais claro. Após a extração, foram isolados 11 % do composto **IIa,** 16 % do composto **IIb** e 6 % do composto **IId**.

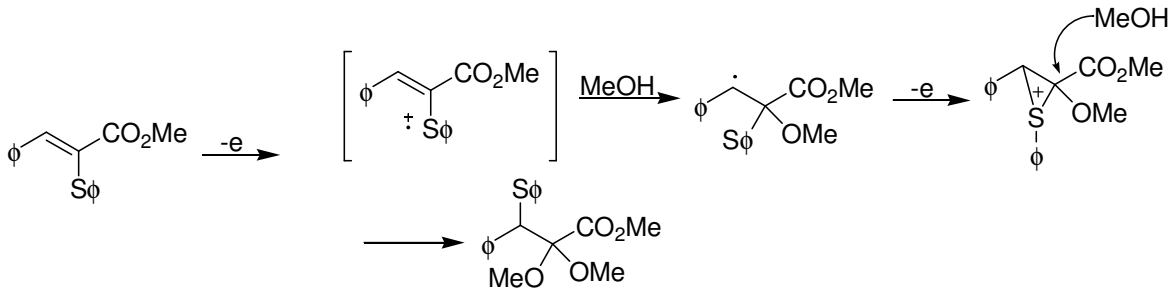


Em outra eletrólise feita nas mesmas condições, foram isolados 12% de **IIa**, 9% de **IIb**, 9 % de **IId** e 11% de **IIc**, estereoisômero de **IIb**.O composto **IIa** formou-se pela saída do grupo feniltio e sucessivas metoxilações. Na verdade, trata-se de um α-ceto-

éster, no qual o grupo cetona está mascarado na forma de um cetal. Os compostos **IIb** e **IIc** são intermediários deste processo, também mascarados na forma de um tioacetal.



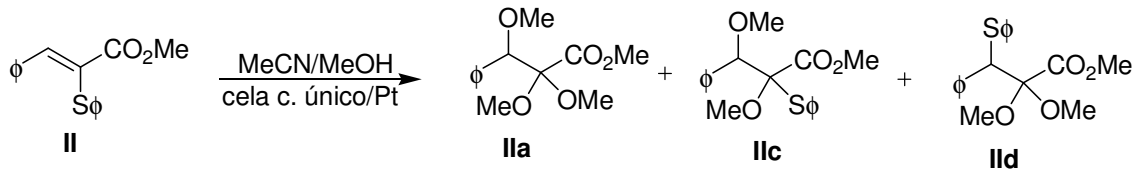
Os dois provavelmente são estereoisômeros, já que esta molécula possui dois centros estereogênicos Os deslocamentos químicos dos prótons benzílicos no espectro de ^{1}H-RMN mostraram ser muito próximos (4,60 e 4,61 ppm). O composto **IId** originou-se da migração do grupo feniltio, ocorrida durante o processo de oxidação, na qual há a formação do intermediário epissulfônio (esquema 28). O que levou à conclusão de sua formação foi o deslocamento químico do próton benzílico no espectro de ressonância magnética, em 5,08 ppm, bastante diferente dos encontrados para **IIb** e **IIc**.



Esquema 28 – mecanismo da formação de **IId**

Para que ocorresse a formação destes tioacetais e de **IId**, não houve retirada de elétrons necessária para que houvesse uma nova oxidação, ocasionando a saída do grupo feniltio e outra metoxilação.

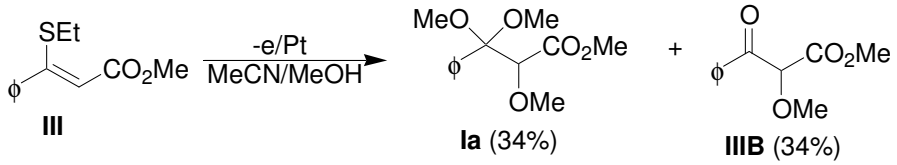
Quando o experimento foi feito em cela de compartimento único, foram isolados 22% de **IIa**, 14% de **IIc** e 3 % de **IId**.



Neste caso, ocorreu a formação de apenas um dos estereoisômeros do tioacetal. Talvez a cela não-dividida tenha favorecido a formação apenas deste. Estes resultados também indicam que a saída do grupo sulfenilado, quando este se encontra na posição α-carbonílica, não é tão favorecida como é para o isômero **I** mesmo na oxidação**.**

3.5.3 Oxidações de 3-etiltio-3-fenil-propenoato de metila III

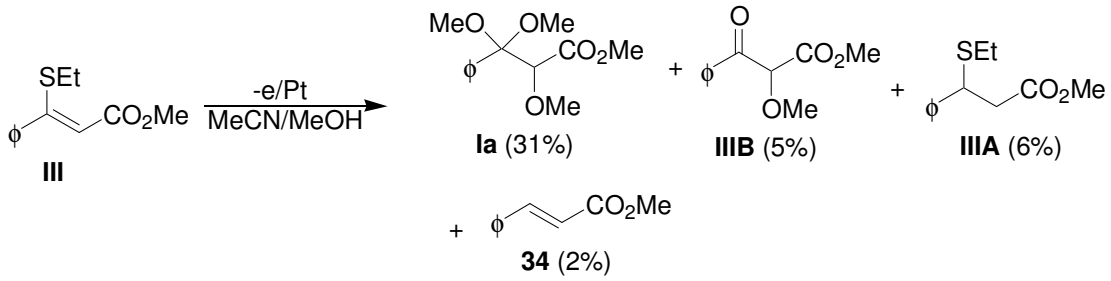
Iniciou-se as eletrólises preparativas para o éster III em cela dividida, usando MeCN/MeOH 30:70% como solvente, platina como anodo e corrente controlada em 150 mA. Após a passagem de 5F, foram isolados 2,3,3-trimetoxi-3-fenil-propanoato de metila **Ia** (34%), 2-metoxi-3-oxo-3-fenil-propanoato de metila **IIIB** (34%) e foi recuperado 7% de material de partida **III**.



Semelhante ao ocorrido em **I**, ocorre a quebra da ligação carbono-enxofre, originando produtos metoxilados.

Para a eletrólise em cela de compartimento único foi utilizado anodo de platina, catodo de tungstênio, prata como eletrodo de referência e corrente contínua em 150 mA. O solvente foi a mistura MeCN/MeOH 30:70%.

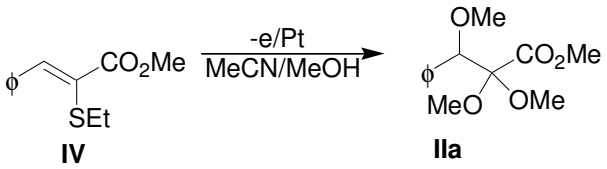
Foram encontrados 3-etiltio-3-fenil-propanoato de metila **IIIA** (6%), cinamato de metila **34** (2%), 2-metoxi-3-oxo-3-fenil-propanoato de metila **IIIB** (5%), 2,2,3-trimetoxi-3-fenil-propanoato de metila **Ia** (31%).



O composto **IIIA** foi formado pela hidrogenação do material de partida, ocorrida no catodo. O mesmo se aplica ao cinamato, que se formou após a saída do grupo sulfenilado, ainda que a porcentagem de produtos de redução tenha sido minoritária. Os ésteres **IIIB** e **Ia** são produtos de metoxilação.

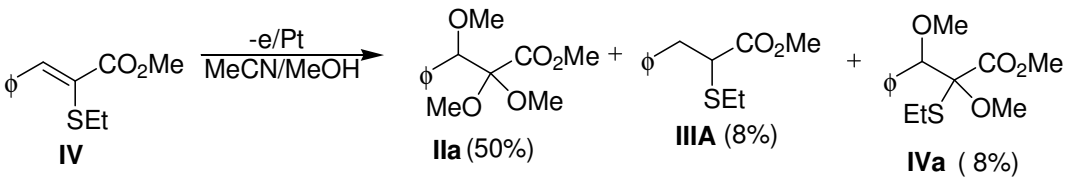
3.5.4 Oxidações de 2-etiltio-3-fenil-propenoato de metila IV

Seguiu-se a ordem de experimentos estabelecida para os outros ésteres, começando com cela dividida. Foi usado platina como eletrodo de trabalho, mistura se solventes MeCN/MeOH 30:70 % e corrente controlada em 150 mA.. Não foi possível a passagem de 5F, pois ocorreu sobrecarga do potenciostato, o que obrigou a interrupção do experimento com 4,19F transmitidos. Após separação em coluna cromatográfica, foi recuperado mterial de partida **III** (11%), 2,33-trimetoxi-propanoato de metila **IIa** (46%) e uma fração extraída apenas com a passagem de acetato de etila puro pela coluna, que correspondia à 22% em massa de **III**.



Esta fração que ficou mais tempo retida na coluna não foi analisada, mas especula-se que seja formada por materiais poliméricos formados na eletrólise.

Para a oxidação em cela de compartimento único, usou-se platina como anodo, tungstênio como catodo, MeCN/MeOH 70:30% como solvente e corrente controlada em 150 mA.



Mantendo-se na linha reacional que ocorreu em outros experimentos com cela de compartimento único na oxidação, formou-se compostos de oxidação e de redução eletroquímicas. Da oxidação obteve-se 2,3,3-trimetoxi-3-fenil-propanoato de metila **IIa** (50%) e 2-etiltio-2,3-dimetoxi-3-fenil-propanoato de metila **IVA** (8%), e como produto catódico foi encontrado o 3-etiltio-3-fenil-propanoato de metila **IIIA** (8%). Este último é resultado de hidrogenação, enquanto os outros são adutos metoxilados. A formação do tioacetal também foi percebida na oxidação do éster α-feniltiolado, indicando que também no processo anódico a dessulfuração não é um fenômeno tão favorável como para os isômeros β-sulfenilados. Outra prova desta diferença de reatividade é a não formação de cinamato de metila. Não foi encontrado nenhum indício de rearranjo do enxofre, como foi relatado descrito na oxidação de **II**.