BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

19.594

Recebido em 09/06/19
F. H. A.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
2-ARILÓXI-1-(3,4,5-TRIMETOXIFENIL)-
ETANONAS E ÁLCOOIS
CORRESPONDENTES**

RICARDO DEMANT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Prof. Dr. HANS VIERTLER

ORIENTADOR

SÃO PAULO

2000

“Oxidação Eletroquímica de 2-Arilóxi-1-(3,4,5-Trimetoxifenil)-Etanonas e Álcoois Correspondentes”.

RICARDO ALEXANDRE DEMANT

Tese de ~~Doutorado~~^{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:

Prof. Dr. HANS VIERTLER
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. HELENA MARIA CARVALHO FERRAZ
IQ - USP

Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO DE OLIVEIRA
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
08 DE FEVEREIRO DE 2000.

“Papão, esta tese é inteiramente dedicada a você, meu exemplo de vida, pelo seu incentivo, ajuda e compreensão sempre presentes”.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hans Viertler, pela amizade, orientação e ajuda, principalmente nos momentos de conclusão desta tese.

À Prof.a Dra. Vera Pardini, por todos esses anos (quase 27) de carinho e incentivo.

À minha irmã Tina, pelas conversas sempre hilariantes.

Ao meu irmão Beto, pela companhia permanente nos jogos do Timão, momentos sempre de desabafo e alegria, principalmente nestes dois últimos anos.

À Marisa, pela paciência, carinho e apoio constante.

Ao Adércio, pela compreensão e colaboração.

Aos amigos Cassius, Túlio e Marcelo (Gaúcho), pela amizade que foi se fortalecendo a cada ano; com o Túlio através da bola, e com o Cassius e Gaúcho através do copo.

Aos amigos da atlética Gibinha, Paulinho, Alex, Sérgio, Crazo, Grey, Marco, Ale, Meire, Fúlvio, Darius, César, Rodrigo, Caio, Greg, enfim, a todos aqueles que participaram daqueles anos memoráveis de Interquímicas, Torquim, Mau Mau infernal, etc ...

Aos amigos do laboratório, Fernando, Solange, Chico e Décio pela constante ajuda e anos de boa convivência.

Aos funcionários Suzana, Nilza, Sandra, Laerte e especialmente Cibele pela colaboração na realização deste trabalho.

A todos os técnicos da central analítica pelos serviços prestados.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

RESUMO	01
ABSTRACT	02
I - INTRODUÇÃO	03
II – OBJETIVO DO TRABALHO	12
III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
III-1 - Sínteses Orgânicas	13
III-2 - Voltametrias Cíclicas	18
III-3 - Eletrólises Preparativas	19
III-4 – Conclusão	27
IV - PARTE EXPERIMENTAL	28
IV-1 - Instrumentos e Métodos Gerais	28
IV-2 - Preparação dos Substratos	29
IV-2.1 - Ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico	29
IV-2.2 - Cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila	29
IV-2.3 - 3,4,5-trimetoxiacetofenona	30
IV-2.4 - 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona	32
IV-2.5 - 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I)	41
IV-2.6 - 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)	43
IV-2.7 - 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)	45
IV-2.8 - 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)	47

IV-3 - Experimentos Eletroquímicos	50
IV-3.1 – Equipamentos	50
IV-3.2 - Voltametria Cíclica	50
IV-3.3 – Eletrólise em acetonitrila	51
IV-3.3.1 – Eletrólise de CM-II	51
IV-3.4 – Eletrólises em metanol	52
IV-3.4.1 – Eletrólise de CM-II	52
IV-3.5 – Eletrólises em metanol contendo metóxido de sódio	53
IV-3.5.1 – Eletrólises a corrente controlada	54
IV-3.5.1.a – Eletrólise de CM-II	54
IV-3.5.1.b – Eletrólise de CM-I	55
IV-3.5.2 – Eletrólises a potencial controlado	56
IV-3.5.2.a – Eletrólise de CM-II	56
IV-3.5.2.b – Eletrólises de CM-IV	56
IV-3.5.2.c – Eletrólises de CM-III	58
IV-3.5.2.d – Eletrólises seguida de tratamento com ácido	70
 V - BIBLIOGRAFIA	 82
 ANEXO	 86

RESUMO

A investigação de degradação de compostos-modelo de lignina por meios eletroquímicos integra a linha de pesquisa desenvolvida neste grupo há um certo tempo.

Neste trabalho utilizou-se 4 compostos-modelo de lignina cujos anéis aromáticos representam unidade siringila, ou seja, três átomos de oxigênio ligados ao anel. São eles: 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I), 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II) e os dois álcoois correspondentes (CM-III) e (CM-IV), respectivamente.

Para sintetizar estes 4 compostos, foi necessário realizar uma rota sintética que se iniciou com a metilação do ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzóico até chegar ao composto chave 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4). A etapa de bromação da 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) foi a mais problemática pois em vários métodos distintos de bromação a cetona dibromada era obtida como produto secundário. A reação de bromocetona com o fenol 2- ou 4-metoxilado conduziu às cetonas (CM-I) e (CM-II) desejadas. Ambas foram reduzidas aos álcoois (CM-III) e (CM-IV) com borohidreto de sódio.

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica dos 4 compostos-modelo usando anodo de Pt em acetonitrila contendo perclorato de sódio revelaram que suas oxidações eram irreversíveis.

Eletrólises preparativas foram feitas principalmente em metanol contendo metóxido de sódio. Quanto à eletrólises preparativas das duas cetonas CM-I e CM-II, observou-se que na oxidação de CM-I houve formação de mistura complexa de produtos enquanto que na de CM-II, parte do material de partida foi recuperado. Já nas oxidações dos álcoois, os resultados obtidos dependeram principalmente da posição da metoxila no grupo fenóxi ligado à cadeia lateral. Quando esta metoxila se encontrava na posição orto, as misturas de reação continha como componente principal o material de partida. Com a metoxila na posição para, dois compostos principais foram isolados, e os seus dados espectroscópicos são coerentes com os esperados para derivados do 1,4-dioxaspiro-[4,5]-deca-6,9-dieno.

ABSTRACT

The investigation of the electrochemical degradation of lignin model compounds has been part of the research developed in this group for a certain time.

In the present work 4 lignin model compounds, in which one of the aromatic rings is representative of syringyl units, were used. They are, 2-(4-methoxyphenoxy)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanone (CM-I), 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanone (CM-II) and their corresponding alcohols (CM-III) and (CM-IV), respectively.

To synthesize these 4 compounds, a synthetic route was developed, beginning with the methylation of the 3,4,5-trihydroxy-benzoic acid. The key compound of this synthetic route was 2-bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanone (4). The bromination of the 3,4,5-trimethoxyacetophenone was the most problematic step, because the dibromated ketone was obtained as a by product in distinct methods. The reaction of the 2-bromo-1-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-ethanone with 2- and 4- methoxylated phenols afforded CM-I and CM-II. Both were reduced to CM-III and CM-IV with sodium borohydride.

The cyclic voltammetric experiments of the 4 model compounds using platinum anode in MeCN/ 0,1 M NaClO₄ revealed that their oxidations were irreversible.

Preparative electrolyses were made mostly in MeOH/MeONa. The electrolyses of the two ketones showed that when CM-I was oxidized a complex mixture of products was obtained, while in the oxidation of CM-II part of the starting material was recovered. In the oxidations of the two alcohols, the results obtained depended mostly on the position of the methoxy group in the phenoy group connected to the carbon-carbon side chain. When the methoxy group was at the ortho position, the reaction mixture contained the starting material as the main product. When this methoxy group was at the para position, two major compounds were isolated, and their spectroscopic data are consistent with those expected for 1,4-dioxaspiro-[4,5]-deca-6,9-diene derivatives.

I) INTRODUÇÃO

A crise do petróleo na década de 70 fez com que cientistas iniciassem pesquisas em busca de fontes alternativas de energia e de compostos orgânicos, já que tanto o petróleo como carvão mineral são fontes não renováveis de carbono.

Muitos estudos se voltaram para as plantas vivas (biomassa), que são ricas em compostos de carbono e, o mais importante, são fontes renováveis, tornando-se assim matéria-prima praticamente inesgotável. A produção de papel é feita em larga escala a partir da madeira que é constituída de hemicelulose (28 %), celulose (40 %), extrativos como taninos (4 %) e lignina (28 %). Essa lignina é um sub-produto da indústria do papel, e grande parte dela (75 %) é queimada para a produção de energia. Frequentemente os produtos resultantes dos processos de polpação tem sido descartados em rios sem tratamento adequado, contribuindo significativamente para o aumento da poluição de nosso ecossistema [FENGEL & WEGNER, 1984].

A exata estrutura química da lignina na madeira onde está geralmente ligada a polissacarídeos não é totalmente conhecida, porém vários estudos com carbono radioativo (^{14}C) têm confirmado que os álcoois para-cumarílico (I), coniferílico (II) e sinapílico (III) são os precursores primários e as unidades básicas de todas as ligninas (Esquema 1).

Esquema 1

A biossíntese da lignina a partir destas unidades monoméricas fenilpropânicas pode ser geralmente descrita como uma polimerização desidrogenativa. O primeiro passo para construir lignina macromolecular é a desidrogenação enzimática do álcool cinamílico, gerando sistemas mesoméricos com um próton perdido. O Esquema 2 mostra a formação de radicais fenoxila estabilizados por ressonância a partir do álcool coniferílico (II) pela transferência de um elétron.

Esquema 2

Apenas quatro das estruturas com o elétron não compartilhado estão envolvidas na biossíntese da lignina. Isto se deve ao fato do carbono correspondente na estrutura E ser estericamente impedido ou termodinamicamente desfavorecido [GLASSER, 1980].

As ligninas podem ser definidas como polímeros tridimensionais constituídos de unidades fenilpropânicas substituídas principalmente por grupos metoxila ou hidroxila. As unidades mais comuns encontram-se no Esquema 1. A união entre estas unidades no polímero ocorrem por ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio. Dados espectroscópicos sugerem que 12 % das unidades estão ligadas por ligações bifenílicas. O oxigênio fenólico está em 66 % das unidades como uma ligação etérea. Os principais modos de acoplamento dos radicais estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1

Modos de interação dos radicais fenoxila a partir de álcoois p-hidróxi-cinâmicos [GLASSER, 1980]

	A	B	C	D
A	peróxido instável	β - O - 4	4 - O - 5	1 - O - 4*
B	β - O - 4	β - β	β - 5	β - 1*
C	4 - O - 5	β - 5	5 - 5'	1 - 5'*
D	1 - O - 4*	β - 1	1 - 5'	1 - 1'*

*outras opções são possíveis

Na primeira etapa formam-se estruturas diméricas e alguns exemplos de ligações típicas estão mostrados no Esquema 3.

A lignina ainda está longe de ser utilizada intensamente na sua forma bruta para finalidades diversas além da de geração de energia, apesar de seu grande potencial para diferentes propósitos devido às suas propriedades químicas e à enorme quantidade de seus derivados produzidos como sub-produto do processo de polpação na indústria de papel.

Este processo convencional de polpação vem sendo utilizado na produção de celulose em escala industrial por muitos anos. A degradação parcial da lignina durante a polpação é devida à ruptura de certos tipos de ligações. Para analisar a complexa natureza destas reações, vários experimentos modelo foram realizados. A fissão das ligações entre ligninas e carboidratos na madeira durante o processo pode ser uma etapa importante na dissolução parcial da lignina. Durante a polpação muitas das ligações carbono-oxigênio são clivadas em extensões variadas. Deste modo, átomos de carbono com grupos hidroxila, alcoxila ou ariloxila constituem-se indubitavelmente no principal sítio de ataque por espécies reativas. Os átomos de carbono ligados a grupos alcoxila ou ariloxila são de importância particular como centros reativos, desde que a clivagem de tais ligações sempre resulta em um aumento da solubilidade em solução aquosa alcalina e numa fragmentação da lignina [MARTON, 1971].

Esquema 3

O campo de utilização da lignina pode ser dividido em quatro grupos gerais [FENGEL E WEGNER, 1984]:

- lignina como componente permanente em mecânica (lubrificante);
- lignina como combustível;
- lignina como material polimérico;
- lignina como fonte de compostos químicos de baixo peso molecular.

Devido ao caráter aromático da lignina, ela pode servir como uma fonte para um grande número de derivados químicos, provenientes hoje de petróleo e gás natural. A produção em larga escala de produtos de baixo peso molecular a partir da lignina em competição com a indústria petroquímica está restrita por fatores econômicos e tecnológicos.

Já foi mostrado que a habilidade de certos fungos e bactérias em degradar ligninas envolve a catálise por enzimas oxidantes [HIGUCHI, 1986] e [KIRK ET AL., 1986]. Dentre várias enzimas degradantes de lignina, a laccase tem chamado muito a atenção devido ao seu grande potencial para branqueamento [BOURBONNAIS & PAICE, 1990]. Recentemente foi demonstrado [XU ET AL., 1997] que a laccase proveniente da *Botrytis cineria*, na presença de mediadores redox como 1-hidroxibenzotriazol (HOBt) e 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolína-6-sulfonato (ABTS), catalisa oxidações benzílicas de substratos modelo fenólicos e não-fenólicos de lignina.

Outro método alternativo de degradação oxidativa de lignina estudado atualmente é a oxidação fotoquímica de modelos de lignina na presença de oxigênio singlete. Crestini e D'Aueia [CRESTINI & D'AUEIA, 1997] demonstraram que o tratamento de éteres não fenólicos do tipo β -O-4 (Esquema 3) na presença de oxigênio e Rose Bengal, um conhecido sensibilizador de oxigênio singlete, gera produtos derivados de uma quebra formal da ligação C β -O, conforme o Esquema 4.

Esquema 4

Entre todos os métodos de degradação e modificação da lignina, os métodos eletroquímicos geram um interesse especial, já que resultam em uma modificação mais profunda e sistemática da lignina.

As primeiras tentativas de uma oxidação eletroquímica de uma lignina foi realizada por volta de 1945. Bailey e Brooks [BAILEY & BROOKS, 1946] oxidaram uma lignina butanólica utilizando platina em 1 % NaOH. A degradação completa da lignina a ácidos e cetonas de baixo peso molecular foi observada após prolongada eletrólise.

Em trabalhos posteriores, foram desenvolvidas basicamente quatro linhas de pesquisa referentes a oxidação eletroquímica de lignina [SMIRNOV & KOVALENKO, 1992]:

- oxidação eletroquímica gerando produtos de baixo peso molecular na purificação de efluentes de lignina;
- oxidação eletroquímica gerando produtos de baixo peso molecular desejados, como vanilina;
- oxidação eletroquímica envolvendo uma modificação das macromoléculas, onde a fração polimérica é o produto desejado;
- oxidação eletroquímica com o propósito de análise quantitativa de efluentes da lignina.

Nos processos de oxidação degradativa descritos acima, tanto por via bioquímica como eletroquímica, a transferência de elétrons pode ser a reação chave para o processo de clivagem das ligações C_{α} - C_{β} , entre outras, da lignina.

Para compostos-modelo de lignina, o papel da transferência de elétrons na clivagem das ligações C_{α} - C_{β} foi esclarecido em detalhes usando, além de compostos-modelo de ligninas, um mediador cátion-radical [PARDINI ET AL., 1991]. A competição entre os modos de quebra da cadeia lateral em cátions-radicais aromáticos foi estudada recentemente usando 1-aryl-propanóis e 1,2-diaril-etanóis como substratos e 12-tungstocobaltato (III) de potássio em oxidações envolvendo transferência de um elétron [BACIOCCHI ET AL., 1996]. Os compostos utilizados neste trabalho encontram-se listados no Esquema 5:

Esquema 5

- 1) $Z = R_2 = \text{OMe}$; $R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{Me}$
- 2) $Z = \text{OMe}$; $R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{Me}$
- 3) $Z = R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_4 = \text{Me}$
- 4) $Z = R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_2 = \text{OMe}$; $R_4 = \text{Me}$
- 5) $Z = \text{OMe}$; $R_1 = R_3 = \text{H}$; $R_2 = \text{OH}$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$
- 6) $Z = \text{OMe}$; $R_2 = R_3 = \text{H}$; $R_1 = \text{OH}$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$
- 7) $Z = \text{OMe}$; $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{Me}$
- 8) $Z = R_1 = \text{OMe}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{Me}$
- 9) $Z = \text{OMe}$; $R_1 = R_2 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{Me}$
- 10) $Z = R_1 = R_2 = \text{OMe}$; $R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{Me}$

As oxidações ocorrem via formação de cátion-radical, com posterior fragmentação envolvendo a ligação $\text{C}_\alpha\text{-H}$ e/ou $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$, representada no Esquema 6:

Esquema 6

onde $\text{Co(III)W} = \text{K}_5[\text{Co(III)W}_{12}\text{O}_{40}]$

Os resultados obtidos nesses ensaios demonstram que o caminho que leva a quebra de ligação C-C é fortemente desfavorecido quando um grupo 4-metóxi está presente no anel. Este fato ocorre, provavelmente, devido à oposição do grupo 4-metóxi ao acúmulo de carga positiva no fragmento da ligação C-C no estado de transição que leva à ruptura.

Foi observado também que a presença de grupos OH no C $_{\alpha}$ ou C $_{\beta}$ aumenta a velocidade da quebra da ligação C-C, sendo que este efeito é muito maior com grupos OH quando comparado ao grupo OMe. A eficiência de tal assistência é quase a mesma para grupos α -e- β -OH, porém no primeiro caso a quebra da ligação C-C é homolítica e no outro é heterolítica.

Neste estudo obteve-se também informações de como substituintes no fragmento da ligação C-C influenciam a importância relativa das etapas de transferência de elétron e fragmentação com relação à velocidade de oxidação induzida pelo Co(III)W. Foi observado que quando apenas um grupo (OH ou OMe) está presente na cadeia lateral (tanto no C $_{\alpha}$ como no C $_{\beta}$) a etapa de fragmentação ou também ambas transferência de elétron e etapa de fragmentação contribuem para a velocidade total da oxidação. Contudo, com um grupo OH em ambos os carbonos da ligação fragmentada, a velocidade de quebra da ligação C-C se torna tão rápida que a etapa de transferência de elétron se torna determinante.

A oxidação anódica em metanol de alguns compostos-modelo de lignina (Esquema 7) foi estudada para elucidar os fatores que influenciam a competição entre quebra das ligações C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ e substituição [PARDINI ET AL., 1992].

Esquema 7

R : H, CH₃, CH₂O

Eletrólises preparativas destes compostos geraram o 3,4-dimetoxibenzaldeído como produto principal. Os resultados encontrados podem ser racionalizados em termos da rápida quebra das ligações $C_{\alpha}-C_{\beta}$ nos cátions-radicais intermediários primeiramente formados após a transferência de elétron, conforme o Esquema 8.

Esquema 8

A despolimerização de macromoléculas de ligninas através de oxidação eletroquímica direta permite obter compostos altamente funcionalizados .

A utilização de compostos-modelo justifica-se ao considerar a complexidade estrutural das ligninas, mas é importante que tais modelos possuam características estruturais semelhantes às das ligninas.

Quando compostos com estas características estruturais são oxidados eletroquimicamente ocorrem reações que envolvem tanto o anel aromático quanto a cadeia lateral. A extensão destas reações depende tanto da estrutura molecular como das condições experimentais empregadas [PARDINI ET AL., 1991 E PARDINI ET AL., 1992].

As ligninas de madeiras moles (gimnospermas), madeiras duras (dicotiledôneas, angiospermas) e gramíneas (monocotiledôneas, angiospermas) diferem quanto ao seu conteúdo de unidades guaiacila (anéis aromáticos que apresentam dois átomos de oxigênio), siringila (anéis aromáticos que apresentam três átomos de oxigênio) e p-hidroxifenila. Os estudos em nossos laboratórios [PARDINI ET AL., 1991; PARDINI ET AL., 1992 E KUWABARA ET AL., 1994], até o momento, tem se preocupado principalmente com compostos-modelo contendo unidades guaiacila. Portanto é de grande interesse o estudo detalhado de compostos-modelo cujos anéis aromáticos representem agora as unidades siringila.

II) OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos deste trabalho foram:

- a) sintetizar compostos-modelo de lignina trimetoxilados;
- b) analisar o comportamento eletroquímico destes compostos por voltametria cíclica, em soluções de acetonitrila e anodo de Pt;
- c) estudar as reações eletrooxidativas destes compostos, tendo em vista a sua degradação controlada.

Para o estudo eletroquímico detalhado, foram escolhidos os seguintes compostos-modelo (CM-I a CM-IV), de acordo com Esquema 9:

Esquema 9

CM-I

CM-III

CM-II

CM-IV

III) RESULTADOS E DISCUSSÃO

III-1) Sínteses orgânicas

Rota sintética para preparação da 2-bromo-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona, composto chave para a síntese dos compostos-modelo CM-I à CM-IV (Esquema 10).

Esquema 10

III-1.1) ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (1)

O ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico foi preparado a partir da reação do ácido 3,4,5-triidróxibenzóico com sulfato de dimetila em solução aquosa de NaOH 20%. O rendimento desta reação (85 %) foi próximo ao descrito na literatura [SUGIHARA ET AL., 1972] (90 %).

III-1.2) cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila (2)

O cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila foi obtido a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (2) e cloreto de tionila tendo o tolueno como solvente. Esta reação obteve rendimento (96 %) equivalente ao da literatura [KOO, 1953] (84-97%).

III-1.3) 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3)

Um método conveniente para se preparar algumas metil-cetonas consiste na acilação de compostos metoximagnesio derivados de malonato de dietila com cloretos de ácidos apropriados, seguidos de hidrólise e descarboxilação de dois grupos ésteres do acilmalonato de dietila resultante na presença de ácido.

O rendimento (50 %) da preparação descrita na literatura [WALKER & HAUSER, 1946] (IV-2.3.1) foi abaixo do esperado e as causas para este fato pareciam ser a dificuldade de obter o composto de Mg utilizando etanol e a formação do éster do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico. Assim, efetuou-se algumas modificações no procedimento substituindo o etanol por metanol e o éter anidro por tetraidrofurano. Nestas condições também era observada a formação do 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5) ao lado da cetona 3. Como não foi possível separá-lo por recristalização do produto tentou-se hidrolisá-lo durante o processo de alcalinização na preparação da cetona. Deixou-se agora a mistura em agitação durante a alcalinização por 45 minutos antes da extração com éter, porém os cromatogramas demonstraram que o éster não foi totalmente eliminado da cetona. Este fato só ocorreu quando submeteu-se a cetona (3) a uma purificação através de destilação.

III-1.4) 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4)

O procedimento descrito na referência [HORTON & THOMPSON, 1954] (IV-2.4.1) foi o único encontrado para a preparação do composto 4. Como o rendimento (50 %) foi baixo e também devido à dificuldade de reproduzir os resultados nesta preparação, foram empregados outros métodos de preparação desta bromocetona.

As análises cromatográficas dos produtos destas preparações, no entanto, mostraram que não houve o consumo total da cetona de partida (3) e a formação da 2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6). Quando estes dois problemas eram contornados, o rendimento da preparação caía a níveis muito baixos. Outro problema grave encontrado foi que frequentemente não ocorria a solidificação do produto bruto. Com isso, não era possível purificar este produto através de recristalizações, e era necessário recorrer a separações por cromatografia em coluna de sílica.

O método [LOPES ET AL., 1996] que apresentou maiores vantagens, utilizava o tribrometo de feniltrimetil-amônio (PTT) como agente bromante, o qual gerava como composto intermediário 2-(bromometil) -2-(3,4,5-trimetoxifenil)-1,3-dioxolano (7). O PTT quando dissolvido em THF é fonte de íons Br_3^- , que possui propriedades diferentes do bromo molecular. Este íon é muito menos eletrofílico e menos reativo frente a anéis aromáticos e ligações duplas. Portanto, ele é um reagente bromante seletivo para cetonas e cetais quando estas moléculas possuem duplas ligações ou núcleos aromáticos que podem ser atacados pelo bromo.

7

III-1.5) 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I) e de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)

Para a preparação dos dois compostos acima, realizou-se uma alteração substancial com relação ao procedimento descrito na literatura [BREZNY & MIHALOV, 1984]. Devido à pouca solubilidade do carbonato de potássio em acetona, a sua eficácia no processo era muito prejudicada. Para sanar este problema, adicionou-se um catalisador de transferência de fase à mistura reacional, o hidrogenossulfato de tetrabutilamônio.

Outro obstáculo encontrado nestas preparações, foi o acerto do tempo ideal de reação. Após alguns testes, percebeu-se que o tempo de reação deveria ser maior quando a quantidade de matéria prima aumentava.

III-1.6) 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III) e de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)

Para estas reduções, utilizou-se como agente redutor o boroidreto de sódio. Além deste reagente possuir uma grande seletividade, pode ser utilizado sem problemas em soluções aquosas ou alcoólicas.

A grande diferença entre estas duas reduções, foi que na preparação de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-II) era necessário um excesso de agente redutor para a transformação de toda a cetona de partida no produto desejado. Isto deve ser por causa da menor reatividade deste composto devido à presença do grupo metoxila na posição orto quando comparado com o composto 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I) com a posição para-metoxilada.

III-2) Voltametrias cíclicas

A Tabela 2 abaixo resume os valores encontrados nos estudos de voltametria cíclica com os compostos-modelo preparados. As condições experimentais estão descritas em IV-3.2

Tabela 2

Voltametrias cíclicas dos compostos-modelo CM-I a CM-IV em MeCN/0,1M NaClO₄

Composto	+ E _{P1} (V vs Ag/AgI)	+ E _{P2} (V vs Ag/AgI)
2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I)	1,66	1,90
2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)	1,93	2,08
2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)	1,70	1,80
2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)	1,84	1,94

Destes estudos voltamétricos, pode-se deduzir que todos os compostos sofrem oxidação irreversível, já que as diferenças dos potenciais dos picos de oxidação E_{p1} e E_{p2} e do de redução são maiores que 1 V.

A corrente de pico do processo de redução mostrou-se dependente do potencial de reversão do ciclo voltamétrico. Isto foi verificado ao reverter os ciclos em potenciais progressivamente menos positivos, o que causava uma diminuição da corrente de pico de redução. Com este estudo pode-se mostrar que a redução envolve produtos formados durante oxidação dos substratos. É provável que as reações de transferência de elétrons estão acopladas a reações químicas homogêneas, porém não foi realizado nenhum estudo com o objetivo de elucidar os mecanismos eletródicos [BARD & FAULKNER, 1980].

Uma comparação dos potenciais dos picos de oxidação mostra que tanto no substrato CM-I como em CM-III estes potenciais são menos positivos do que os dos análogos CM-II e CM-IV, respectivamente. As diferenças são paralelas àquela de cerca de 0,1 V entre os 1,2 e 1,4-dimetoxibenzenos [ZWEIG ET AL., 1964], sendo que o 2º apresenta o potencial menos positivo. Esta observação pode ser importante para o processo de oxidação ocorrer mais facilmente nos substratos 4-metoxifenóxi substituídos.

III-3) Eletrólises Preparativas

Como já foi citado anteriormente, a intenção deste trabalho é a investigação das possíveis quebras das ligações C_{α} - C_{β} da cadeia lateral com a transformação do anel aromático do substituinte em β , nos compostos-modelo de ligninas, gerando compostos de menor peso molecular.

Iniciou-se o estudo das eletrólises preparativas utilizando acetonitrila contendo NaClO_4 como solvente. Quando a 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona, CM-II, foi eletrolisada a potencial controlado (eletrólise IV-3.3.1) observou-se que o composto de partida foi recuperado (~ 70 %) após a passagem de $0,57 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tendo em vista este resultado a acetonitrila foi substituída pelo metanol e o composto CM-II foi novamente eletrolisado (eletrólise IV-3.4.1). O resultado desta eletrolise foi a recuperação do material de partida (~ 40 %), bem como a formação de uma mistura complexa de

componentes dos quais nenhum possuía uma porcentagem maior que 10 % nas análises por cromatografia a gás. Aproximadamente 30 % do produto bruto de eletrolise ficou retido na sílica durante a separação em coluna de SiO₂, sugerindo a formação de compostos de massa molecular mais elevada.

Passou-se, então, a utilizar como solvente metanol contendo metóxido de sódio e NaClO₄ como eletrólito suporte. A primeira eletrólise (eletrólise III-3.5.1.a) foi realizada a corrente controlada (potencial observado : 1,47 – 1,50 V vs Ag/Ag⁺) e a análise do produto bruto desta eletrólise por cromatografia a gás e separação em coluna de sílica revelou que não houve formação de nenhum composto em quantidade considerável, já que o material de partida foi recuperado em aprox. 69 % e outros 17 % de produto bruto ficaram retidos na sílica.

Decidiu-se então realizar uma última eletrólise preparativa do composto CM-II (eletrólise IV-3.5.2.a) em metanol contendo metóxido de sódio e NaClO₄ agora utilizando-se potencial controlado (1,10 V vs Ag/Ag⁺). Novamente o resultado foi a recuperação do material de partida (~ 40 %) e a ausência de compostos, na análise por cromatografia a gás, com porcentagem superior a 10%.

Para a eletrólise de CM-I (eletrólise IV-3.5.1.b), utilizou-se como solvente metanol contendo metóxido de sódio e NaClO₄. Esta eletrolise foi realizada a corrente controlada, tendo o potencial variado de 1,08 a 1,30 V vs Ag/Ag⁺. A análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas de uma das frações obtidas após submeter o produto de eletrólise à separação em uma coluna de sílica, revelou a existência de 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8), 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) e 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5). Estes compostos foram identificados pela comparação de seus espectros de massas com os dos respectivos padrões.

A formação da cetona (3) deve ter ocorrido pela redução catódica do material de partida como foi observado anteriormente no estudo de oxidação anódica de outros compostos-modelo de lignina [PARDINI ET AL., 1992]. A presença de (8) e do éster (5) é resultado da clivagem das ligações entre o anel aromático trimetoxilado e a cadeia lateral e dos átomos de carbono da cadeia lateral, respectivamente. Verifica-se, no entanto, que a eficiência destas reações de clivagem é baixa

Em uma outra fração a análise cromatográfica mostrou a presença de um único composto principal (85 %, m/z 360), porém seus espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , revelaram que existiam outros compostos na fração não detectados durante a análise cromatográfica. Este fato não permitiu sugerir uma estrutura para o componente principal detectado na cromatografia a gás.

Uma terceira fração cuja massa correspondia a aproximadamente 47 % da massa do produto bruto de eletrólise mostrou, pela análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa, ser constituída de múltiplos componentes, três dos quais com porcentagens maiores do que 10 %. Nos espectros de massas destes, no entanto, não foram observados íons moleculares pois os m/z máximos registrados eram ímpares, 451 e 541. Apesar de não terem sido registrados m/z correspondentes a íons moleculares, os valores de m/z maiores do que o correspondente ao íon molecular do material de partida permitem concluir que a oxidação eletroquímica nas condições experimentais empregadas não conduz à quebra da ligação C-C da cadeia lateral como reação principal conforme havia sido observado anteriormente para compostos carbonílicos análogos [PARDINI ET AL., 1992] mas provavelmente a metoxilações e outras reações descritas para compostos aromáticos contendo oxigênio [HAMMERICH & SVENSMARK, 1991].

Comparando os resultados obtidos na eletrólise de CM-I com os da cetona CM-II, nota-se grande diferença de comportamento. O composto CM-II mostrou ser dificilmente oxidado enquanto que CM-I foi completamente consumido durante o processo oxidativo, conduzindo a uma mistura de muitos componentes. Esta diversidade de reatividade é surpreendente quando a estrutura dos dois compostos é enfocada, isto é, a diferença de posição do grupo metoxila no fenóxi grupo da cadeia lateral. Nos experimentos de voltametria cíclica constatou-se que o potencial do primeiro pico de oxidação de CM-I era menos positivo do que o de CM-II, portanto CM-I é mais facilmente oxidado do que

CM-II. Esta diferença é semelhante àquela observada para os 1,2- e 1,4-dimetoxibenzenos, onde o 1,4 derivado é oxidado com maior eficiência em solução metanólica contendo KOH [WEINBERG & BELLEAU, 1973].

Os álcoois CM-III e CM-IV foram eletrolisados em metanol contendo NaClO_4 (0,1M) e NaOMe (0,2M). Esta condição experimental foi escolhida com base nos resultados da oxidação da cetona CM-I a corrente controlada onde esta estrutura foi completamente consumida e transformada em uma mistura complexa de produtos. Porém, optou-se pelas eletrólises a potencial controlado.

Nas duas eletrólises a potencial controlado do 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol, CM-IV (IV-3.5.2.b.1 e IV-3.5.2.b.2), observou-se que, após passagem de $4,50 \text{ F.mol}^{-1}$, os produtos de eletrólise isolados continham o reagente de partida como componente principal ($> 40 \%$). Foram também identificados o 1,2,4-trimetoxibenzeno (9) e 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8), porém em quantidade muito pequena. Com base nestas experiências conclui-se que a oxidação do substrato CM-IV ocorre com dificuldade nas condições experimentais utilizadas.

Várias eletrólises foram efetuadas com o 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol, CM-III (IV-3.5.2.c.1 a IV-3.5.2.c.8). Nas eletrólises IV-3.5.2.c.1, IV-3.5.2.c.3 à IV-3.5.2.c.8 as análises por cromatografia a gás mostraram a presença de um composto de estrutura desconhecida em porcentagens variáveis dependendo da quantidade de carga utilizada nas eletrólises. Deste modo, quando houve a passagem de 1 F/mol (IV-3.5.2.c.2) o reagente de partida foi recuperado ($> 80 \%$), e quando ocorreu a passagem de 2,5 F/mol (IV-3.5.2.c.3), 65 % do reagente de partida (CM-III) foi recuperado, além da formação de pequena porcentagem do composto desconhecido. O consumo do substrato de partida foi significativo quando 4 F/mol ou mais eram empregados nas eletrólises.

Uma análise mais detalhada dos produtos de e-etrólise foi feita na eletrólise IV-3.5.2.c.4, onde a fração isolada na extração com éter foi submetida a uma separação em coluna de alumina básica. Nesta análise constatou-se a presença de 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10), 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8) e 3-(metoximetóxi)-3,6,6-(trimetóxi)-1,4-ciclohexadieno (11), este último sugerido com base no espectro de massas, no qual não foi detectado o sinal com m/z 230.

Uma destas frações continha 64 % do composto de estrutura desconhecida mencionado anteriormente (m/z 364), cujo espectro de RMN de ^1H foi registrado. Cabe ressaltar que após o registro do espectro de RMN, a análise por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas realizada após alguns dias revelou que o composto com m/z 364 havia desaparecido e dois novos componentes principais foram detectados na mistura, a saber 4,4-dimetóxi-2,5-ciclohexadien-1-ona (12) e a 2-(3,4,5-trimetoxifenil)-1,4-dioxaspiro-[4,5]-6,9-decadien-8-ona (13), estruturas sugeridas com base nos espectros de massas.

Após a passagem de 3,36 F/mol na eletrólise de CM-III em IV-3.5.2.c.5, isolou-se o composto de estrutura desconhecida com pureza cromatográfica de 81 %, e com base nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C é sugerida a estrutura 14, 2-(3,4,5-trimetoxifenil)-8,8-dimetóxi-1,4-dioxaspiro-[4,5]-6,9-decadieno.

14

Em nova eletrólise a potencial controlado e passagem de 5,4 F/mol (IV-3.5.2.c.6), pela análise por cromatografia a gás, novamente foi observado o componente cuja estrutura sugerida é 14. Porém, quando o produto bruto de eletrólise foi submetido a uma separação em coluna de alumina básica, este componente foi separado e os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C eram diferentes dos registrados para a estrutura 14. O desaparecimento do sinal correspondente ao próton aromático do anel trimetoxilado de 14, bem como mudanças no espectro de RMN de ^{13}C permitem sugerir a estrutura 15, 2-[(1,3,4,4,5-pentametóxi)-2,4-cicloexadienil]-8,8-dimetóxi-1,4-dioxaspiro-[4,5]-6,9-decadieno, para o composto isolado.

15

Os compostos 14 e 15 apresentam o mesmo tempo de retenção nas análises por cromatografia a gás. Por causa de sua instabilidade, não foi possível caracterizá-los em todas as eletrólises, isto é, quando apenas uma análise cromatográfica foi realizada envolvendo o produto bruto de eletrólise, não se pode afirmar se houve formação de um ou outro ou uma mistura de ambos. Parece que com os resultados obtidos nas análises mais detalhadas dos produtos brutos de reação, o composto 14 é formado em primeiro lugar e com maior passagem de carga este é transformado no composto 15.

Foram feitas várias eletrólises com o substrato CM-III (IV-3.5.2.d.2 a IV-3.5.2.d.6) em que foram realizadas tentativas de transformar os produtos obtidos nas eletrólises em outros compostos tratando-os com metanol contendo ácido p-toluenossulfônico. Esperava-se que acetais existentes nas misturas de reação pudessem sofrer transacetalização e/ou rearomatização conduzindo a éteres aromáticos. Nas várias tentativas realizadas não foi possível fazer estas transformações, já que geralmente elas resultaram em misturas de vários componentes.

Em um caso (eletrólise IV-3.5.2.d.4) a transformação de uma fração que continha além do reagente de partida os componentes 14 e/ou 15, o tratamento com metanol contendo ácido p-toluenossulfônico conduziu a uma mistura cujo componente principal era o 1,2,4-trimetoxibenzeno (9). A formação deste composto parece indicar que o produto formado originalmente na oxidação anódica era o composto 14.

Comparando as oxidações eletroquímicas de CM-III e CM-IV em metanol contendo NaOMe conclui-se que CM-III é transformado em vários produtos enquanto que CM-IV é recuperado (> 40 %).

Conforme comentado nas eletrólises das cetonas, a posição do grupo metoxila no fenóxi grupo da cadeia lateral dos substratos parece desempenhar um papel importante nesta diferença de reatividade dos dois substratos. Quando são considerados os resultados das oxidações anódicas de dímeros modelo de ligninas [PARDINI ET AL., 1992], observa-se que a clivagem da ligação C_{α} - C_{β} , reação principal no caso dos dímeros, somente ocorre em pequena extensão no caso dos álcoois CM-III e CM-IV.

Nos casos dos dímeros modelo de lignina estudados [PARDINI ET AL., 1992], o fenóxi grupo da cadeia lateral continha o grupo metoxila na posição orto quer no álcool (16) quer na cetona (17).

16

17

O comportamento eletroquímico da cetona CM-II e de 17 é semelhante quanto a ocorrência da quebra da ligação $C_{\alpha}-C_{\beta}$. Esta quebra de ligação ocorre em baixa porcentagem no caso de 17 e não há indícios de sua existência no caso de CM-II. A diferença é a maior facilidade da oxidação de 17, já que ocorre uma recuperação bem menor de substrato de partida do que no caso de CM-II.

Com relação a CM-I pode-se concluir que este substrato é o mais reativo nas condições de eletrólise empregadas, sendo os principais produtos provavelmente provenientes de reações envolvendo o anel aromático do grupo fenoxila ligado a cadeia lateral. Também neste caso a quebra da ligação C-C da cadeia lateral não é importante.

A oxidação eletroquímica do álcool 16 conduziu a 30 % de 3,4-dimetoxibenzaldeído e foram recuperados 43 % do material de partida. Nas eletrólises de CM-IV em condições experimentais semelhantes, também uma porcentagem apreciável do material de partida foi recuperado, porém o 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10), produto esperado na clivagem da ligação $C_{\alpha}-C_{\beta}$, não foi o produto principal.

Baclocchi e col. [BACIOCCHI ET AL., 1996] em seus estudos da fragmentação da cadeia lateral de radicais cátions aril-alcanólicos, observaram que a presença de um grupo metoxila na posição 4 do anel aromático dificultava a quebra da ligação $C_{\alpha}-C_{\beta}$. É possível que no caso do substrato CM-IV a presença de três grupos metoxila no anel aromático seja responsável pela dificuldade de clivagem da cadeia carbônica lateral.

Uma explicação semelhante pode ser dada para os resultados da oxidação de CM-III, onde a quebra da ligação C-C é uma reação pouco importante. Pelos produtos observados, as reações de metoxilação anódica dos anéis aromáticos são as etapas principais de transformação do substrato de partida.

III-4) Conclusão

As oxidações anódicas dos compostos 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I), 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II) e dos dois álcoois correspondentes (CM-III) e (CM-IV) respectivamente, feitas em metanol contendo metóxido de sódio e usando anodo de platina, não conduzem a clivagem da ligação C-C das cadeias laterais. Portanto, não são promissoras para aplicações na degradação oxidativa de ligninas.

As diferenças de reatividade nas oxidações eletroquímicas de CM-I e CM-II, CM-III e CM-IV respectivamente, podem ser atribuídas à diferença de posição do grupo metoxila nos fenóxi grupos ligados a cadeia lateral. Assim, tanto CM-II como CM-IV são recuperados em porcentagens apreciáveis quando eletrolisados em MeOH/MeONa, enquanto que CM-I e CM-III são extensivamente consumidos nas mesmas condições.

No caso de CM-III dois produtos derivados do 1,4-dioxaspiro-[4,5]-6,9-decadieno foram identificados, ambos provenientes da metoxilação anódica de um ou dois anéis aromáticos do substrato.

IV) PARTE EXPERIMENTAL

IV-1) Instrumentos e Métodos Gerais

- Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram obtidos em diversos espectrômetros: Bruker AC-200 (200 MHz), Bruker DPX-300 (300 MHz) e Varian Unity/Inova (300 MHz).

Como padrão interno foi utilizado o tetrametilsilano (TMS), e como solvente o CDCl_3 .

- Os espectros de massa foram obtidos a 70 eV no espectrômetro CG-EM da Hewlett-Packard modelo 5988A acoplado a um cromatógrafo 5890.

- Os espectros de Infra-vermelho foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1750-FT, calibrado pela banda de absorção de poliestireno em 1610 cm^{-1} .

- As análises cromatográficas líquido-gás foram realizadas em um cromatógrafo HP modelo 5890 - série II equipado com um detector de ionização de chama e um integrador HP 3396 - série II.

Foi utilizada uma coluna Megabore HP-1 de 10 m de comprimento.

O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio.

A programação de temperatura empregada variou conforme as seguintes condições:

$t_i = 80\text{ ou }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t = 1\text{ min}$

$\Delta = 5\text{ ou }10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

$t_f = 250\text{ ou }270\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t = 30\text{ min}$

- Para a cromatografia em coluna foram utilizadas: sílica gel (70-230 mesh) 60 Å (Aldrich) e Alumina Básica (Merck), e para c.c.d., sílica gel e alumina neutra (Merck).

- Os pontos de fusão foram determinados no aparelho Electrothermal Digital Melting Point Apparatus IA 9100

- As análises elementares foram realizadas no analisador eletrônico modelo 240 da Perkin-Elmer no laboratório de micro-análise do Instituto de Química da USP.

- Os solventes foram purificados por métodos usuais, descritos na literatura [VOGEL, 1956B], com exceção de:

- a acetonitrila utilizada nas voltametrias e eletrólises foi purificada conforme a descrição da literatura [O'DONNELL ET AL., 1965].

- o metanol utilizado nas eletrólises foi previamente destilado, sendo então mantido sob refluxo por 4 horas com raspas de magnésio e iodo. A seguir foi destilado usando uma coluna de Vigreux e mantido sobre peneiras moleculares de 3 Å em frasco âmbar.

- todos os reagentes usados são produtos comerciais e estavam disponíveis em nosso laboratório. Quando necessário, procedemos a purificação dos mesmos.

IV-2) Preparação dos Substratos

IV-2.1) ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (1) [SUGIHARA ET AL., 1972]

A um balão de 3 bocas de 1 l equipado com condensador de refluxo e agitador mecânico, foram adicionados 50,0 g (0,266 mol) de ácido 3,4,5-triidroxibenzóico e 500 mL de solução aquosa de NaOH 20%. Após homogeneização da mistura, foram adicionados lentamente 150 ml (1,58 mol) de sulfato de dimetila a temperatura ambiente. Agitou-se a mistura por meia hora, seguido de um refluxo de 2 horas. Em seguida acidulou-se a mistura até pH<2, e o sólido formado foi filtrado a vácuo. Secou-se então em dessecador sobre ácido sulfúrico e posteriormente sobre pentóxido de fósforo. O sólido obtido foi recristalizado em água, com o auxílio de carvão ativo, gerando 53,1 g de ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (85 %; lit [SUGIHARA ET AL., 1972]: 90 %).

pf: 162-163 °C; lit [SUGIHARA ET AL., 1972]: 163 °C

IV-2.2) cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila (2) [KOO, 1953]

A um balão de 3 bocas de 50 ml, dotado de um condensador de refluxo com tubo de cloreto de cálcio e um funil de adição, contendo 4,77 g (22,0 mmol) de ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (1) em 10 ml de benzeno anidro, adicionou-se lentamente 4,80 ml (66,2 mmol) de cloreto de tionila a temperatura ambiente. Deixou-se a mistura em refluxo por 2,5 horas. Transferiu-se a mistura para um balão de uma boca e evaporou-se o solvente e o excesso de SOCl₂, obtendo-se 5,01 g de cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila (96 %; lit [KOO, 1953]: 84-97 %).

pf: 76-78 °C ; lit [KOO, 1953]: 76-78 °C

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS); δ: 3,93 (6H,s); 3,96 (3H,s); 7,37 (2H,s)

IV-2.3) 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) [ADAPTAÇÃO DE WALKER & HAUSER, 1946]

IV-2.3.1) Método 1

A um balão de 3 bocas de 100 ml, dotado de um condensador de refluxo com tubo de cloreto de cálcio, agitador mecânico e um funil de adição, foram adicionados 0,60 g (24,0 mmol) de magnésio, 2,7 ml (66,0 mmol) de metanol absoluto e alguns cristais de iodo. O metanol foi refluxado sob leve agitação até formação de uma mistura pastosa. Neste ponto, adicionou-se lentamente 11 ml de THF e, gota a gota, 3,90 g (24,0 mmol) de malonato de dietila. Após 5,5 horas de refluxo, foram adicionados 5,01 g (22,0 mmol) de cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila (2) em 15 ml de THF. Após refluxar por mais meia hora, a mistura foi resfriada e em seguida acidulada com ácido sulfúrico 10 % até pH<2. Extraiu-se então a mistura com três porções de éter. Em seguida, as frações etéreas reunidas foram lavadas com água, secadas com sulfato de magnésio e o éter removido à pressão reduzida.

Ao produto bruto obtido, adicionou-se 6,6 ml de ácido acético e uma solução de 0,8 ml de ácido sulfúrico concentrado em 4,4 ml de água e a mistura foi refluxada por 4,5 horas. Após esfriar, alcalinizou-se a mistura com solução de NaOH 20%. Extraiu-se com éter, lavou-se com água e secou-se a solução etérea com sulfato de magnésio anidro. Filtrou-se a solução e evaporou-se o solvente, obtendo-se 2,28 g de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (50 %).

pf: 68-73 °C ; lit [HORNING & KOO, 1951]: 75-77 °C

Cromatografia a gás:

composto 3: 89 %

EM: 210 (60), 195 (100), 152 (9), 109 (9)

produto secundário: 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5): 5,7 %

EM: 226 (100), 211 (62), 195 (31), 125 (15)

O produto bruto obtido foi recristalizado em clorofórmio e éter de petróleo, fornecendo 1,30 g do produto desejado.

pf: 76-78 °C ; lit [HORNING & KOO, 1951]: 75-77 °C

Cromatografia a gás:

composto 3: 96 %

produto secundário: 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5): 2,0 %

IV-2.3.2) Método 2

Num balão de 3 bocas de 250 ml equipado de agitador mecânico, funil de adição e condensador de refluxo com tubo de cloreto de cálcio, foram introduzidos 1,98 g (82,5 mmol) de magnésio, 7,5 ml (186 mmol) de metanol absoluto e alguns cristais de iodo. A mistura foi simplesmente aquecida (sem agitação) até que a mistura ficasse com um aspecto pastoso. Adicionou-se então, 7,5 ml de THF e deixou-se aquecer por mais 15 minutos. Depois, foram adicionados 14,4 g (90,0 mmol) de malonato de dietila em 30 ml de THF. Iniciou-se então a agitação. Após 3 horas, adicionou-se mais 3,15 g (20,0 mmol) de malonato de dietila. Deixou-se a mistura refluxar por meia hora e então foram adicionados 17,3 g (75,0 mmol) de cloreto de 3,4,5-trimetoxibenzoila (2) dissolvidos em THF. Após a adição, deixou-se refluxar por mais 30 minutos. Resfriou-se a solução e acidulou-se a mesma com ácido sulfúrico diluído 10 % até pH<2. Extraíu-se a mistura com 3 porções de éter. As frações etéreas reunidas foram então lavadas com água, secadas com sulfato de magnésio anidro e o éter removido à pressão reduzida.

Ao produto bruto obtido (28,0 g) adicionou-se 22 ml de ácido acético e uma solução de 2,8 ml de ácido sulfúrico em 15 ml de água. A mistura foi refluxada por 4,5 horas e depois resfriada em banho de gelo e água. Com a solução resfriada e ainda no banho, alcalinizou-se a mistura sob agitação com solução de NaOH 20%. Deixou-se a mistura sob agitação por mais 45 minutos. Finalmente extraíu-se a solução com três porções de éter, lavou-se com água e secou-se a solução etérea com sulfato de magnésio

anidro. Filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 9,30 g do produto desejado (59%).

pf: 69-72 °C ; lit [HORNING & KOO, 1951]: 75-77 °C

Cromatografia a gás:

composto 3: 88 %

produto secundário: 3,4,5-trimetóxi benzoato de metila (5): 7,6 %

O produto bruto obtido foi recristalizado em clorofórmio e éter de petróleo, fornecendo 7,30 g de 3,4,5-trimetoxiacetofenona.

pf: 76-79 °C ; lit [HORNING & KOO, 1951]: 75-77 °C

pe: 114-123 °C / 0,07 mm Hg

Cromatografia a gás:

composto 3: 98 %

produto secundário: 3,4,5-trimetóxi benzoato de metila (5): 1,5 %

IV-2.4) 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4)

IV-2.4.1) Método 1 [HORTON & THOMPSON, 1954]

Adicionou-se a um balão de 3 bocas de 250 ml, equipado com um termômetro para baixas temperaturas, 1,00 g (4,70 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) em 50 ml de éter seco. Colocou-se este balão em um banho de gelo. Quando a temperatura da solução baixou para 1,5 °C, adicionou-se uma solução previamente resfriada de 0,89 g (6,00 mmol) de bromo em 29 ml de éter seco. Deixou-se a solução sob agitação por 1 hora à 1,5 °C na presença de uma lâmpada de 150 W. Lavou-se a solução com água, evaporou-se o éter, gerando um resíduo oleoso. Após deixar sob vácuo, o resíduo

cristalizou, fornecendo 0,67 g de um produto amarronzado (50 %; lit [HORTON & THOMPSON, 1954]: 86%).

pf: 52-58 °C ; lit [HORTON & THOMPSON, 1954]: 63-67 °C

Cromatografia a gás:

composto 4: 74 %

IV-2.4.2) Método 2 [ADAPTAÇÃO DE HORTON & THOMPSON, 1954]

A um balão de uma boca de 125 ml foram adicionados 1,00 g (4,76 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) e 47 ml de éter anidro. Iniciou-se, então, uma lenta adição de solução de 0,76 g (4,76 mmol) de bromo em 29 ml de éter anidro. Após o final da adição, deixou-se a mistura sob agitação por 1 hora. Depois lavou-se com água, separou-se a solução etérea, secou-se com sulfato de magnésio anidro e removeu-se o solvente, obtendo-se 0,95 g de produto oleoso.

Cromatografia a gás:

composto 4 : 50 %

composto 3: 37 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 3,9 %

composto não identificado: 2,1 %

O produto obtido foi submetido a uma separação por coluna cromatográfica, utilizando-se 50 g de sílica e gradiente de hexano-acetato de etila como eluente, obtendo-se 0,48 g de um sólido cristalino.

pf: 56-65 °C; lit [HORTON E THOMPSON, 1954]: 63-65 °C

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,93 (6H,s); 3,94 (3H,s); 4,42 (2H,s); 7,24 (2H,m)

Cromatografia a gás:

composto 4: 65 %

composto 3: 19 %

composto não identificado: 14 %

IV-2.4.3) Método 3 [ADAPTAÇÃO DE PERRY ET AL., 1972]

A um balão de 3 bocas de 25 ml, dotado de um condensador de refluxo adaptado com um tubo secante de CaCl_2 , foram adicionados 1,00 g (4,70 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) em 3,5 ml de clorofórmio. Aqueceu-se a mistura a refluxo e então adicionou-se através de um funil de adição, de forma muito rápida, 0,80 g (4,79 mmol) de bromo dissolvidos em 1,2 ml de clorofórmio. Deixou-se a mistura sob refluxo por mais 20 minutos e então evaporou-se o solvente. O produto bruto foi recristalizado em metanol, gerando 0,35g (25 %) de um sólido cristalino.

pf: 64-67 °C; lit [HORTON & THOMPSON, 1954]: 63-67 °C

Cromatografia a gás:

composto 4: 90 %

IV-2.4.4) Método 4 [ADAPTAÇÃO DE PERRY ET AL., 1972]

A um balão de 3 bocas dotado de um condensador de refluxo e um funil de adição, adicionou-se 2,00 g (9,52 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) e 7,0 ml de clorofórmio. Estando esta solução sob agitação, adicionou-se lentamente a temperatura ambiente, 1,55 g (9,71 mmol) de bromo dissolvidos em 2,5 ml de clorofórmio. Após 3 horas de agitação, evaporou-se o solvente, obtendo-se 3,86 g de um produto bruto oleoso.

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,94 (6H,s); 3,97 (3H,s); 4,41 (2H,s); 7,25 (2H,m)

Cromatografia a gás:

composto 4: 70 %

composto 3: 16 %

IV-2.4.5) Método 5 [ADAPTAÇÃO DE PERRY ET AL., 1972]

A um balão de 1 boca foram adicionados 1,50 g (7,14 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) e 5,5 ml de clorofórmio. Este balão foi mergulhado num banho de gelo-água e exposto a uma lâmpada de 150 W. Pelo funil de adição, protegido com um tubo secante de cloreto de cálcio, foram adicionados 1,16 g (7,28 mmol) de bromo dissolvidos em 2,0 ml de clorofórmio. Após o final da adição, retirou-se o banho e a lâmpada, deixando-se a mistura sob agitação por mais 10 minutos. Evaporou-se então o solvente, resultando em 2,13 g de um produto bruto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 73 %

composto 3: 13 %

IV-2.4.6) Método 6 [ADAPTAÇÃO DE JAQUES & MARQUET, 1973]

IV-2.4.6.1) Metilssulfato de feniltrimetilamônio [L.FIESER & M.FIESER, 1973]

Em um balão de 3 bocas de 100 ml equipado com um termômetro, foram dissolvidos 10 ml (9,30 g / 76,3 mmol) de N,N-dimetilanilina em 38 ml de tolueno. A mistura foi aquecida, sob agitação magnética, até 40 °C, e então 7,30 ml (9,67 g / 76,3 mmol) de sulfato de dimetila foram adicionados lentamente através de um funil de adição. Após 1,5 horas de agitação à 40-50 °C, aqueceu-se a mistura por 1 hora em banho-maria. Após resfriamento, filtrou-se o sólido obtido, lavando-o com tolueno e secando sob vácuo, obtendo-se 15,2 g (79 %; lit [L.FIESER & M.FIESER, 1973]: 96 %) do produto desejado.

IV-2.4.6.2) Tribrometo de fenil-trimetilamônio (PTT) [L.FIESER & M.FIESER, 1973]

Em um balão de uma boca de 50 ml, 10,0 g (0,04 mol) de metilsulfato de fenil-trimetilamônio, foram dissolvidos em 10 ml de solução comercial aquosa de ácido bromídrico 48 %, diluído com 10 ml de água. Adicionou-se à essa solução, através de um funil de adição, 2,5 ml (7,75 g / 0,04 mol) de bromo. Esta adição levou aproximadamente 20 minutos. Deixou-se a mistura sob agitação por mais 5 horas e então filtrou-se o produto à vacuo, lavando-o com 10 ml de água. Esse produto bruto foi recristalizado em ácido acético, fornecendo 13,4 g de tribrometo de fenil-trimetilamônio (89 %; lit [L.Fieser & M.Fieser, 1973]: 86-93 %).

pf: 114-116 °C; LIT [L.FIESER & M.FIESER, 1973]: 115-116 °C

IV-2.4.6.3)

Em um balão de uma boca de 100 ml, dissolveu-se 1,00 g (4,76 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3) em 9,5 ml de THF. A esta solução, foram adicionados 1,80 g (4,76 mmol) de tribrometo de fenil-trimetilamônio em pequenas porções. Esta adição durou aproximadamente 15 minutos. Deixou-se a mistura sob agitação por 20 minutos e então adicionou-se 50 ml de água gelada. Como o produto separou sob forma oleosa, deixou-se a mistura por mais tempo a temperatura ambiente. Porém, não ocorreu cristalização. Adicionou-se então 3 ml de THF seguido de agitação. Mesmo assim não ocorreu cristalização. Extraíu-se com diclorometano, secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 1,48 g de um produto amarronzado.

Cromatografia a gás:

composto 4: 52 %

composto 3: 27 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 18 %

IV-2.4.7) Método 7 [ADAPTAÇÃO DE LOPES ET AL., 1996]

A um balão de uma boca de 50 ml foram adicionados 3,00 g (14,3 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3), 11 ml de THF e 6,5 ml de etilenoglicol. A essa solução foram adicionados 6,15 g (16,4 mmol) de PTT em 11 ml de THF. Deixou-se a mistura sob agitação por 18 horas. Jogou-se em 200 ml de água fria, extraiu-se com diclorometano, secou-se sob sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 4,02 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 27 %

composto 3: 5,8 %

2-(bromometil)-2-(3,4,5-trimetoxifenil)-1,3-dioxolano (7): 59 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 2,9 %

Obs: durante esta preparação, o composto (7) é formado como produto principal.

Este foi isolado e caracterizado:

pf: 123 - 125 °C

Análise Elementar: calculado: C = 46,8 % obtido: C = 46,8 %

H = 5,10 %

H = 5,02 %

EM: 334 (3), 332 (3), 240 (13), 239 (100), 196 (3), 195 (26), 181 (4), 152 (5), 81 (3), 79 (2)

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,66 (2H,s); 3,83 (3H,s); 3,87 (6H,s); 3,93 (2H,m); 4,19 (2H,m); 6,74 (2H,s)

A um balão de uma boca dotado de condensador de refluxo, foram adicionados 4,02 g (11,9 mmol) do produto obtido acima e 20 ml de solução de ácido sulfúrico 5 % (v/v). Deixou-se a mistura sob refluxo por 5 horas. Extraiu-se com diclorometano, secou-se sob sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 2,81 g de produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 70 %

composto 3: 9,6 %

composto 7: 3,41 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 3,2 %

O produto obtido acima foi recristalizado em etanol, lavando-se os cristais com etanol gelado. obtendo-se 0,69 g de produto cristalino.

Cromatografia a gás:

composto 4: 94 %

composto 3: 2,3 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 1,3 %

Concentrou-se a água-mãe desta recristalização, e submeteu-se a nova recristalização em etanol. gerando 0,35 g de produto cristalino.

Cromatografia a gás:

composto 4: 92 %

composto 3: 3,2 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 2,1 %

IV-2.4.8) Método 8 [ADAPTAÇÃO DE LOPES ET AL., 1996]

A um balão de uma boca de 500 ml foram adicionados 20,0 g (95,2 mmol) de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3), 73 ml de THF e 43 ml de etilenoglicol. A essa solução foram adicionados 43 g (114 mmol) de PTT em 76 ml de THF. Deixou-se a mistura sob agitação por 18 horas. Jogou-se em 1 l de água gelada, extraiu-se com diclorometano, secou-se sob sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 32,4 g de produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 25 %

composto 3: 0,8 %

composto 7: 64 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 4,1 %

Submeteu-se o produto obtido acima a hidrólise em 162 ml de solução de ácido sulfúrico 5 % (v/v) como nos moldes da preparação descrita em III-2.4.7, gerando 17,0 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 70 %

composto 3: 4,5 %

composto 7: 5,3 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 4,6 %

O produto obtido acima sofreu uma série de recristalizações, que estão mostradas na tabela 3:

Tabela 3

Recristalizações do composto 4 obtido na preparação IV-2.4.8

Recristalização	massa inicial (g)	massa final (g)	Composto 3 (% c.g.)	Composto 4 (% c.g.)	Composto 6 (% c.g.)	Composto 7 (% c.g.)
1°	17,0	12,3	7,4	77	2,2	4,3
2°	12,3	10,7	9,5	80	1,1	2,3
3°	10,7	7,15	7,8	88	X	2,2
4°	7,15	4,03	5,5	91	X	X

IV-2.4.9) Método 9 [ADAPTAÇÃO DE LOPES ET AL., 1996]

Repetiu-se por mais uma vez a preparação descrita em IV.-2.4.8, porém agora utilizando-se 25 % de excesso de PTT.

Massa de 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3): 25,0 g (0,119 mol)

Massa de PTT: 54,1 g (0,145 mol)

Massa obtida: 44,2 g

Colocou-se o produto bruto acima em um balão de uma boca, dotado de um condensador de refluxo, juntamente com 214 ml de solução 5 % (v/v) de ácido sulfúrico. Deixou-se a mistura sob refluxo por 5 horas. Resfriou-se, extraiu-se com diclorometano, secou-se sob sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 26,7 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 75 %

composto 3: 3,7 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 6,0 %

Este produto sofreu recristalização em etanol, gerando 18,9 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto 4: 79 %

composto 3: 4,6 %

2,2-dibromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (6): 6,5 %

IV-2.5) 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I) [ADAPTAÇÃO DE BREZNY & MIHALOV, 1984]

A um balão de uma boca de 50 ml foram adicionados 5,01 g (17 mmol) de 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4), 2,35 g (20 mmol) de 4-metoxifenol, 2,07 g (15 mmol) de carbonato de potássio, 0,59 g (1,73 mmol) de hidrogenossulfato tetrabutilamônio e 18 ml de acetona. Deixou-se a mistura sob agitação por 24 horas. Jogou-se em água fria, extraiu-se com diclorometano, lavou-se com solução de NaOH 3 mol.L⁻¹ e água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, gerando 5,52 g de um produto oleoso.

Cromatografia a gás:

composto CM-I: 71 %

composto 4: 7,1 %

4-metoxifenol: 2,1 %

Este produto sofreu separação por coluna cromatográfica, utilizando-se sílica e gradiente de hexano-acetato de etila como eluente, gerando 2,56 g de um sólido cristalino.

Cromatografia a gás:

composto CM-I: 99 %

Análise Elementar: calculado: C = 65,1 % obtido: C = 65,2 %
H = 6,02 % H = 6,06 %

EM: 332 (15), 195 (100), 181 (6), 123 (9), 110 (2)

CM-I

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,76 (3H-11,s); 3,91 (6H-3,5,s); 3,93 (3H-4,s); 5,17 (2H-6,s); 6,82 (2H-7,8,d,J=9,3 Hz); 6,90 (2H-9,10,d,J=9,3 Hz), 7,26 (2H,s) (Anexo: Espectros-1,2)

CM-I

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 55,5 (C-18); 56,3 (C-7,9); 60,8 (C-8); 71,7 (C-11); 105,6 (C-1,4); 114,6 (C15,16); 115,8 (C-13,14); 129,6 (C-2); 143,1 (C-5); 152,1 (C-12); 153,2 (C-6,3); 154,4 (C-17); 193,8 (C-10) (Anexo: Espectro-3)

IV-2.6) 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II) [ADAPTAÇÃO DE BREZNY & MIHALOV, 1984]

IV-2.6.1) Método 1

A um balão de 1 boca dotado de um condensador de refluxo com tubo secante, foram introduzidos 1,00 g (3,46 mmol) de 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4), 0,44 g (3,52 mmol) de guaiacol, 0,50 g (3,55 mmol) de carbonato de potássio e 6,5 ml de acetona. Aqueceu-se a mistura e deixou-se sob refluxo por 17 horas. Filtrou-se então a solução, lavando o sal inorgânico com acetona e em seguida evaporou-se o solvente. Adicionou-se água ao resíduo, extraiu-se com 3 porções de diclorometano e lavou-se as frações orgânicas reunidas primeiro com solução NaOH 3M e depois com água. Por fim, secou-se o extrato orgânico com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, gerando 0,41 g de um produto oleoso. A análise por cromatografia a gás, porém, revelou que o composto desejado CM-II estava presente com apenas 36 %.

IV-2.6.2) Método 2

A um balão de uma boca de 25 ml, foram adicionados 1,00 g (3,46 mmol) de 2-bromo-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4), 0,44 g (3,52 mmol) de guaiacol, 0,47 g (4,02 mmol) de carbonato de potássio, 0,12 g (0,354 mmol) de hidrogenossulfato tetrabutylamônio e 7 ml de acetona. Deixou-se essa mistura sob agitação por 7 horas, e então jogou-se em 70 ml de água gelada. Extraiu-se com diclorometano, lavou-se com solução de NaOH 3 M e água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 0,92 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás :

composto CM-II: 81 %

composto 4: 13 %

Este produto foi recristalizado em clorofórmio e metanol, obtendo-se 0,56 g de um produto sólido.

Cromatografia a gás:

composto CM-II: 98 %

composto 4: 1,3 %

Análise Elementar: calculado: C = 65,1 %

H = 6,03 %

obtido: C = 64,2 %

H = 6,03 %

EM: 332 (8), 196 (10), 195 (100), 167 (5), 152 (5), 137 (5), 122 (6), 109 (5)

CM-II

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS); δ: 3,86 (3H-11,s); 3,90 (6H-3,5,s); 3,92 (3H-4,s); 5,27 (2H-6,s); 6,92 (4H-7,8,9,10,m); 7,30 (2H-1,2,s) (Anexo: Espectro-4)

CM-II

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 55,6 (C-18); 56,1 (C-7,9); 60,8 (C-8); 72,1 (C-11); 105,6 (C-1,4); 111,9 (C16); 114,5 (C-17); 120,6 (C-15); 122,3 (C-13); 129,6 (C-2); 142,9 (C-5); 147,2 (C-14); 149,5 (C-12); 153,0 (C-3,6); 193,6 (C-10) (Anexo: Espectro-5)

Esta preparação foi repetida por mais 3 vezes, utilizando-se as seguintes quantidades de reagentes e tempos de reação, mostrado na Tabela 4:

Tabela 4

Preparações do composto-modelo CM-II

Preparação	Composto 4	massa obtida (g)	massa após recristalização (g)	CM-II (% c.g.)
IV-2.5.3	5,01 g (17 mmol)	5,14	2,63 ($\eta = 47\%$)	96
IV-2.5.4*	8,02 g (27 mmol)	8,42	3,77 ($\eta = 42\%$)	96
IV-2.5.5*	12,0 g (41 mmol)	11,7	6,60 ($\eta = 48\%$)	97

* obs: adicionou-se 2 espátulas de catalisador após 24 horas de agitação

IV-2.7) 2-(4-metoxifenoxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III) [ADAPTAÇÃO DE VOGEL, 1956A]

A um balão de 1 boca foram adicionados 8,70 g (26,2 mmol) de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4) e 40 ml de metanol. O composto não se dissolveu totalmente no metanol. Mesmo assim, procedeu-se com a adição da solução de NaBH_4 em NaOH que foi preparada da seguinte forma: dissolveu-se 0,48 g (13,2 mmol) de NaBH_4 em 0,75 ml de uma solução de NaOH 2M e diluiu-se esta solução em 6,0 ml de água. Ao adicionar esta solução a mistura reacional, o sólido dissolveu-se completamente. Deixou-se sob agitação por 30 minutos e então procedeu-se com um

teste para verificar se havia NaBH_4 na solução: em um tubo de ensaio, adicionou-se ácido sulfúrico diluído e uma alíquota da solução. Como ocorreu liberação de hidrogênio, provando que NaBH_4 estava em excesso na solução, comprovou-se que praticamente toda a cetona de partida havia sido reduzida. Logo, evaporou-se o solvente, adicionou-se água ao resíduo e extraiu-se com diclorometano, lavando-se em seguida com água. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e por fim, evaporou-se o solvente gerando 7,13 g (81 %) de um produto sólido.

pf: 78,5-83 °C

Cromatografia a gás:

composto CM-III: 97 %

EM: 334 (24), 316 (19), 301 (20), 211 (12), 197 (100), 195 (21), 181 (65), 169 (83), 154 (35), 138 (84), 124 (90), 109 (40)

CM-III

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,76 (3H-13,s); 3,98 (3H-5,s); 4,04 (6H-4,6,s); 3,94 (1H-8,d.d.(falso tripleto),J=9,6 Hz, 8,8 Hz); 4,04 (1H-8',d.d., J=9,6 Hz, 3,3 Hz); 5,02 (1H-7,d.d., J=8,8 Hz, 3,3 Hz); 6,67 (2H-2,3,s); 6,85 (4H-9,10,11,12,m) (Anexo: Espectros-6,7,8)

CM-III

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 55,6 (C-18); 56,0 (C-7,9); 60,7 (C-8); 72,7 (C-10); 74,2 (C-11); 103,1 (C-1,4), 114,6 (C-15,16); 115,6 (C-13,14); 135,4 (C-2); 137,5 (C-5); 152,4 (C-3,6); 153,2 (C-12); 154,2 (C-17) (Anexo: Espectros-9,10)

IV-2.8) 2-(2-metoxifenoxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV) [ADAPTAÇÃO DE VOGEL, 1956A]

IV-2.8.1) Método 1

A um balão de uma boca de 100 ml foram introduzidos 6,40 g (19,3 mmol) de 2-(2-metoxifenoxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (4) e 40 ml de metanol. Adicionou-se então uma solução contendo 0,26 g (7,02 mmol) de NaBH_4 em 0,38 ml de solução NaOH 2 M e 3,2 ml de água. Deixou-se esta mistura sob agitação por 30 minutos. Então, submeteu-se uma alíquota da mistura reacional ao teste já descrito em III-2.7. Como não ocorreu saída de bolhas, ou seja, não ocorreu liberação de hidrogênio, adicionou-se mais uma espatulada de NaBH_4 e deixou-se sob agitação por mais 30 minutos. Então, evaporou-se o solvente, adicionou-se água ao resíduo e extraiu-se com diclorometano. Adicionou-se posteriormente NaCl para quebrar a emulsão formada. Secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se 4,92 g de um produto oleoso.

Cromatografia a gás:

composto CM-IV: 82 %

composto CM-II: 16 %

Como ainda havia reagente de partida no produto final, realizou-se uma separação por coluna cromatográfica, utilizando-se 55 g de sílica e gradiente de hexano-acetato de etila como eluente. Após separação das frações, evaporou-se o solvente, gerando 3,40 g de um produto sólido branco.

Cromatografia a gás:

composto CM-IV: 99 %

IV-2.8.2) Método 2

Esta preparação foi repetida nos mesmos moldes da preparação descrita em IV-2.8.1, porém agora utilizando-se um excesso de NaBH_4 .

Massa de 2-(4-metoxifenoxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona: 6,60 g (19,8 mmol)

Massa de NaBH_4 : 0,37 g (10,1 mmol)

Volume de solução de NaOH 2 M: 0,55 ml

Volume de água: 4,5 ml

Volume de metanol: 40 ml

Tempo de agitação: 45 minutos

Massa obtida: 5,30 g (80 %)

Cromatografia a gás:

composto CM-IV: 100 %

EM: 334 (20), 210 (18), 197 (100), 195 (11), 181 (41), 169 (66), 154 (24), 138 (53), 124 (22)

Análise Elementar: calculado C = 64,1 %

obtido: C = 64,6 %

H = 6,59 %

H = 6,59 %

CM-IV

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,84 (3H-13,s); 3,86 (6H-4,6,s); 3,87 (3H-5,s); 3,97 (1H-8,d.d. (falso triplete), $J=9,9$ Hz, $9,3$ Hz); 4,17 (1H-8',d.d., $J=10,0$ Hz, $3,33$ Hz); 5,02 (1H-7,d.d., $J=9,2$ Hz, $2,9$ Hz); 6,66 (2H-2,3,s); 6,83 (4H-9,10,11,12,m) (Anexo: Espectros-11,12,13)

CM-IV

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 55,9 (C-18); 56,2 (C-7,9); 60,8 (C-8); 72,5 (C-10); 76,4 (C-11); 103,5 (C-1,4), 112,2 (C-16); 116,3 (C-17); 121,1 (C-15); 122,6 (C-13); 1135,3 (C-2); 137,8 (C-5); 148,1 (C-14); 150,2 (C-12); 153,4 (C-3,6) (Anexo: Espectro-14)

IV-3) Experimentos Eletroquímicos

IV-3.1) Equipamentos

Para os experimentos de voltametria cíclica, foram utilizados um potenciostato-gerador de onda triangular construído no IQ-USP, um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research modelo 273A e um registrador XY, Houston Instruments série 2000.

Para as eletrólises, 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.

IV-3.2) Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram registrados nas seguintes condições experimentais:

- eletrodo de trabalho: pérola de platina
- eletrodo auxiliar: placa de platina polida (1,0x1,5 cm)
- eletrodo de referência: Ag/AgI, constituído de um fio de prata mergulhado na solução de eletrólito suporte ($\text{MeCN}/0,1\text{M NaClO}_4$) contendo iodeto de tetrabutyl-amônio TBAI (0,04M)
- velocidade de varredura: 200 mVs^{-1}

Foram realizados ainda outros tipos de estudos voltamétricos com os compostos-modelo:

- registro de voltamogramas após vários ciclos voltamétricos;
- inversão do ciclo na medida em que este atingia potenciais de picos de oxidação;
- variação na velocidade de varredura.

IV-3.3) Eletrólise em Acetonitrila

IV-3.3.a) Cella Utilizada

Foi utilizada uma cela de dois compartimentos do tipo H, sendo os compartimentos de trabalho e auxiliar separados por um disco sinterizado de porosidade média; como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de platina (1,0x1,5 cm) e como eletrodo auxiliar também platina (1,0x1,5cm). Utilizou-se ainda como eletrodo de referência Ag/AgI, tendo como eletrólito 0,04 M TBAI em MeCN/0,1M NaClO₄.

IV-3.3.b) Procedimento geral para tratamento dos produtos de eletrólise

Ao final da eletrólise, evaporou-se a MeCN, adicionou-se água e extraiu-se a fase aquosa com diclorometano. Posteriormente, lavou-se os extratos orgânicos com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e então evaporou-se o solvente.

IV-3.3.1) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)

Numa cela de dois compartimentos foram eletrolisados 0,166 g (0,50 mmol) do substrato em 10 ml de solução 0,1M NaClO₄/MeCN com um potencial aplicado de 1,90 – 2,08 V vs Ag/AgI. A corrente inicial foi de 14 mA e a final de 5 mA. Após passar uma

carga de $0,56 \text{ F.mol}^{-1}$, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento geral obtendo-se 0,130 g de um produto oleoso. Este produto bruto foi cromatografado em coluna de sílica (8 g) em gradiente de hexano-acetato de etila como eluente. Obteve-se uma fração (0,129 g) cujo principal componente era CM-II (89 %).

IV-3.4) Eletrólises em metanol

IV-3.4.a) Celas Utilizadas

Foi utilizada uma cela de dois compartimentos descrita em IV-3.3.a, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de platina (1,0x1,5 cm) e como eletrodo auxiliar também platina (1,0x1,5cm). Utilizou-se ainda como eletrodo de referência Ag/Ag^+ , tendo como eletrólito 0,01 M AgNO_3 /0,1M NaClO_4 /MeOH.

IV-3.4.b) Procedimento geral para tratamento dos produtos de eletrólise

Ao final da eletrólise, evaporou-se o metanol, adicionou-se água ao produto de eletrólise, e extraiu-se com diclorometano. Depois, lavou-se o extrato orgânico com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e finalmente evaporou-se o solvente, obtendo-se assim os produtos de eletrólise.

IV-3.4.1) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)

Em uma cela de dois compartimentos foram eletrolisados 0,165 g (mmol) de substrato em 10 ml de solução 0,1M NaClO_4 /MeOH sob um potencial aplicado de 1,10 V vs Ag/Ag^+ . A corrente inicial indicava 35 mA e a final 5 mA. Após a passagem de $1,42 \text{ F.mol}^{-1}$, tratou-se a mistura de reação de acordo com o procedimento geral obtendo-se 0,176 g de um produto oleoso. O produto bruto passou por uma coluna cromatográfica, utilizando-se 7,0 g de sílica e um gradiente de hexano-acetato de etila como eluente. Através dos testes com placas cromatográficas, agrupou-se as frações em 2 grupos:

Fração 1: 0,092 g

Cromatografia a gás: CM-II: 74 %

Fração 2: 0,038 g

Massa de produto retido na sílica: 0,046 g

As duas frações acima foram analisadas por cromatografia a gás. Observa-se que na primeira fração, o composto de partida estava presente em grande quantidade. Na fração final, o cromatograma revelou uma grande mistura de compostos, sendo que nenhum destes compostos possuía uma porcentagem cromatográfica maior que 10 %.

IV-3.5) Eletrólises em metanol contendo metóxido de sódio

IV-3.5.a) Celas Utilizadas

Para estas eletrólises, utilizou-se apenas células de compartimento único. Como eletrodo de trabalho utilizou-se placa de platina (tamanho variado) e como eletrodo auxiliar um fio de tungstênio. O eletrodo de referência utilizado variou de acordo com cada eletrólise entre Ag/AgI e Ag/Ag⁺, tendo como eletrólito correspondente 0,04 M TBAI/0,1 M NaClO₄/MeOH e 0,01 M AgNO₃/0,1M NaClO₄/MeOH, respectivamente.

IV-3.5.b) Procedimento geral de tratamento dos produtos de eletrólises

IV-3.5.b.1) Extração direta com diclorometano ou éter

Ao final da eletrólise, evaporou-se o metanol, adicionou-se água ao produto de eletrólise, e extraiu-se com diclorometano ou éter. Depois, lavou-se o extrato orgânico com água, secou-se com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e finalmente evaporou-se o solvente, obtendo-se assim os produtos de eletrólise. Posteriormente acidulou-se as fases aquosas da extração anterior e extraiu-se com diclorometano. Secou-se as fases orgânicas com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se assim produtos derivados da acidulação da fase aquosa.

IV-3.5.b.2) Adição de éter e posterior decantação da fase etérea

Ao final da eletrólise, evaporou-se o metanol, adicionou-se éter ao resíduo oleoso e decantou-se a fase etérea. Desta extração, obteve-se a primeira fração. Depois adicionou-se água ao resíduo da decantação, extraíndo em seguida com diclorometano. Secou-se as fases orgânicas com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e então evaporou-se o solvente. Deste obteve-se uma segunda fração. Para finalizar, acidulou-se as fases aquosas da extração anterior e extraiu-se com diclorometano. Secou-se as fases orgânicas com sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Deste obteve-se uma terceira fração.

IV-3.5.1) Eletrólises a corrente controlada

IV-3.5.1.a) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)

Em uma cela de compartimento único, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 2,5x2,5cm, foram eletrolisados 0,581 g (1,75 mmol) de substrato em 35 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH aplicando-se uma corrente constante de 200 mA. O potencial inicial medido foi de 1,50 V vs Ag/Ag⁺ e o final de 1,47 V vs Ag/Ag⁺. Após a passagem de 3,50 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento IV-3.5.b.1 (CH₂Cl₂) e obteve-se 0,362 g de um óleo. O produto bruto sofreu uma separação por coluna cromatográfica filtrante, utilizando-se 13 g de sílica e como eluente acetato de etila. Ao final lavou-se a sílica com metanol. Recolheu-se as 2 frações abaixo:

Fração 1: 0,273 g

Fração 2: 0,019 g

O produto contido na fração 1 foi submetido a nova separação por coluna cromatográfica, utilizando-se 15 g de sílica e como eluente hexano 8 : 2 acetato de etila, sendo no final a sílica lavada com metanol. Ao analisar os resultados obtidos nos ensaios de cromatografia a gás das frações recolhidas nesta coluna (massa total = 0,250 g),

observou-se que não houve a formação de nenhum composto com porcentagem maior que 10 %.

IV-3.5.1.b) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-I)

Em uma cela de compartimento único, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 2,5x2,5cm, foram eletrolisados 0,745 g (2,25 mmol) de substrato em 45 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH aplicando-se uma corrente constante de 200 mA. O potencial inicial foi de 1,08 V vs Ag/Ag⁺ e o final 1,30 V vs Ag/Ag⁺. Após a passagem de 3,50 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento IV-3.5.b.1 (CH₂Cl₂), obtendo-se 0,541 g de um óleo. Este foi submetido a uma separação em coluna cromatográfica, utilizando-se 14 g de sílica e como eluente acetato de etila. Ao final lavou-se a sílica com metanol. Recolheu-se duas frações, onde:

Fração 1: 0,496 g

Fração 2: 0,017 g

O produto contido na fração 1 foi submetido a nova separação por coluna cromatográfica, utilizando-se 15 g de sílica e como eluente hexano 8 : 2 acetato de etila, sendo que no final submeteu-se a sílica a uma lavagem com metanol. Através dos testes com placas cromatográficas, agrupou-se as frações do seguinte modo:

Fração 1: 0,124 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
14	185 (9), 169 (100), 138 (75), 95 (16)
16	198 (50), 183 (100), 155 (31), 140 (22) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
21	210 (83), 195 (100), 137 (8), 81 (9) 3,4,5-trimetoxiacetofenona (3)
29	226 (100). 211 (87), 195 (29), 155 (20) 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5)

Fração 2: 0,116 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
85	360 (5), 195 (100), 165 (99), 107 (10)

Fração 3: 0,254 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
12	451 (61), 373 (46), 187 (95), 156 (100), 73 (41)
12	543 (2), 259 (18), 197 (100), 135 (61)
25	541 (1), 259 (17), 197 (100), 135 (79)

IV-3.5.2) Eletrólises a potencial controlado

IV-3.5.2.a) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanona (CM-II)

Em uma cela de compartimento único, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 2,5x2,5 cm, foram eletrolisados 0,581 g (1,75 mmol) em 35 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 1,10 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 42 mA e a final ficou em 35 mA. Após a passagem de 2,22 F.mol⁻¹, tratou-se a mistura de reação segundo o procedimento IV-3.5.b.1 (CH₂Cl₂), obtendo-se 0,320 g de produto bruto. Este foi cromatografado em coluna de sílica (14 g) usando como eluente um gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a sílica com metanol. As análises por cromatografia a gás das frações obtidas nesta coluna mostraram uma recuperação de aprox. 0,250 g (43 %) do reagente de partida. Não foi observado a formação de nenhum outro composto com porcentagem cromatográfica considerável (> 10 %).

IV-3.5.2.b.1) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)

Em uma cela de compartimento único, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 1,0x1,5 cm, foram eletrolisados 0,254 g (0,76 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 1,04 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 105 mA e a final ficou em 35 mA. Após a passagem de 4,50 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise segundo o procedimento IV-3.5.b.2, obtendo-se 0,231 g de um produto separado em três frações:

Fração 1: 0,062 g (éter)

c.g. (%)	EM m/z (%)
5	168 (100), 153 (91), 125 (61), 95 (12) 1,2,4-trimetoxibenzeno (9)
10	198 (1), 185 (100), 169 (10), 111 (20)
12	198 (55), 183 (100), 155 (32), 125 (19) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
60	334 (27), 197 (100), 169 (56), 138 (46) CM-IV

Fração 2: 0,149 g (CH₂Cl₂)

c.g. (%)	EM m/z (%)
86	334 (27), 197 (100), 169 (53), 138 (44) CM-IV

Fração 3: 0,021 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
77	334 (27), 197 (100), 169 (53), 138 (44) CM-IV

Apesar de grande quantidade de material de partida recuperado, observou-se a formação de pequena quantidade de 1,2,4-trimetoxibenzeno (9) (5 %) e 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8) (12 %) na fração 1.

IV-3.5.2.b.2) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)

Em uma cela de compartimento único submersa em um banho de gelo e água, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de 1,0x1,5 cm, foram eletrolisados 0,258 g (0,76 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 1,14 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 135 mA e a final ficou em 43 mA. Após a passagem de 4,50 F.mol⁻¹, o produto de eletrólise foi isolado (0,314 g) segundo o procedimento IV-3.5.b.2.

Fração 1: 0,136 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
5,4	13
6,7	14
17,1 (CM-IV)	45

Fração 2: 0,189 g (CH₂Cl₂)

t.r. (min)	c.g. (%)
17,1 (CM-IV)	71

Fração 3: 0,016 g

t.r. (min)	c.g. (%)
8,0	13
9,3	18
17,1 (CM-IV)	22

Observou-se novamente que a maior parte do material de partida foi recuperada. Não foi identificado nenhum composto além do reagente de partida com porcentagens cromatográficas maiores que 10 %.

IV-3.5.2.c.1) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único submersa em um banho de gelo e água, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de platina de 1,0x1,5 cm, foram eletrolisados 0,255 g (0,75 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH, tendo sido aplicado um potencial constante de 0,90 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 195 mA e a final 73 mA. Após a passagem de 4,50 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise segundo o procedimento IV-3.5.b.2, obtendo-se o produto dividido nas três frações descritas abaixo:

Fração 1: 0,180 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
6,1	15
17,6	28
18,0 (CM-III)	29

Fração 2: 0,147 g (CH₂Cl₂)

t.r. (min)	c.g. (%)
16,1	10
18,1 (CM-III)	41

Fração 3: 0,055 g

Observa-se que novamente ocorre boa recuperação de reagente de partida. Porém, surgiu um fato novo nesta eletrólise: pela primeira vez ocorreu a formação de um novo composto (acredita-se de peso molecular semelhante ao material de partida; t.r. 17,6 min) com percentual cromatográfico acima de 10 %. Já na fração 3 não foi observada formação de nenhum composto com percentual cromatográfico considerável.

IV-3.5.2.c.2) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Esta eletrólise foi realizada nas mesmas condições da eletrólise descrita em III-3.5.2.c.1. Neste caso, foram eletrolisados 0,255 g (0,75 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH agora sob um potencial aplicado de 1,00 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 140 mA e a final 128 mA. Após a passagem de 1 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise segundo o procedimento IV-3.5.b.2, obtendo-se 0,340 g dividido nas seguintes frações:

Fração 1: 0,208 g (éter)

Cromatografia a gás: CM-III: 94 %

Fração 2: 0,082 g (CH_2Cl_2)

Cromatografia a gás: CM-III: 20 %

Fração 3: 0,050 g

Nesta eletrólise observou-se grande recuperação do material de partida. Este fato já era esperado, já que ocorreu a passagem de apenas 1 F.mol^{-1} .

IV-3.5.2.c.3) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Nesta eletrólise utilizou-se condições idênticas a eletrólise descrita em IV-3.5.2.c.2, porém desta vez passaram-se $2,50 \text{ F.mol}^{-1}$. Após tratamento do produto de eletrólise, obteve-se 0,265 g separados em três frações:

Fração 1: 0,195 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
------------	----------

17,6	11
------	----

18,1 (CM-III)	63
---------------	----

Fração 2: 0,052 g (CH_2Cl_2)

t.r. (min)	c.g. (%)
------------	----------

18,1 (CM-III)	80
---------------	----

Fração 3: 0,015 g

Novamente nota-se uma grande recuperação do material de partida.

IV-3.5.2.c.4) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 1,0x1,5 cm, foram eletrolisados 0,419 g (1,25 mmol) de substrato em 25 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 0,90 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial 130 mA e a final 31 mA. Após a passagem de 5,76 F.mol⁻¹, o produto de eletrólise foi tratado segundo o procedimento usual IV-3.5.b.2, obtendo-se 0,455 g divididos nas três frações:

Fração 1: 0,294 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
4,8	20,2
16,7	12,2
15,8	22
16,1 (CM-III)	10

Fração 2: 0,131 g (CH₂Cl₂)

t.r. (min)	c.g. (%)
15,8	51
18,1 (CM-III)	4

Fração 3: 0,031 g

Observação: devido a uma pequena alteração na coluna do aparelho de cromatografia a gás, os tempos de retenção dos compostos baixaram em aproximadamente 2 min. Portanto, o composto de t.r. 15,8 min. encontrado na Fração 1 e 2 corresponde ao composto de t.r. 17,6 min. encontrado em IV-3.5.2.c.1 e IV-3.5.2.c.3.

A fração 1 (fração etérea) foi submetida a uma separação em coluna cromatográfica, utilizando-se alumina básica e como eluente gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a alumina com metanol. Através de testes com placas cromatográficas, agrupou-se em diversas frações:

Fração 1: 0,065 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
18	185 (8), 169 (100), 138 (60), 123 (28)
18	198 (57), 183 (100), 155 (28), 140 (13), 125 (18)
	1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
50	199 (5), 185 (29), 169 (67), 167 (86), 152 (26), 138 (53), 123 (100)
	3-(metoximetóxi)-3,6,6-trimetóxi-1,4-cicloexadieno (11) [M^+ 230] não detectado

Fração 2: 0,039 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
22	199 (5), 185 (29), 169 (67), 167 (86), 152 (26), 138 (53), 123 (100)
	3-(metoximetóxi)-3,6,6-trimetóxi-1,4-cicloexadieno (11) [M^+ 230] não detectado
58	196 (100), 181 (42), 110 (18) 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10)

Fração 3: 0,014 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
24	196 (100), 181 (41), 110 (14) 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10)
17	339 (1), 245 (1), 201 (4), 185 (92), 148 (13), 133 (23), 105 (100)

Fração 4: 0,021 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
62	383 (2), 340 (8), 169 (14), 148 (29), 133 (42), 105 (100)

Fração 5: 0,018 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
10	364 (67), 303 (52), 195 (39), 194 (49), 181 (64), 179 (48), 165 (33), 153 (61), 139 (64), 137 (100), 123 (36), 105 (28)
27	383 (2), 340 (8), 169 (14), 148 (29), 133 (42), 105 (100)

Fração 6: 0,022 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
64	364 (66), 303 (55), 195 (32), 194 (50), 181 (58), 179 (46), 165 (34), 153 (58), 139 (66), 137 (100), 123 (29)

- após a realização de um espectro de rmn de ^1H desta fração (Anexo – Espectro 15), ou seja, após o produto permanecer em contato com clorofórmio deuterado, obteve-se o seguinte espectro de massas para esta fração:

c.g. (%)	EM m/z (%)
44	154 (5), 139 (15), 123 (100), 95 (37) 4,4-dimetóxi-2,5-cicloexadien-1-ona (12)
31	319 (M+1,17), 318 (M,77), 229 (31), 196 (36), 195 (32), 182 (45), 181 (99), 179 (32), 167 (20), 151 (33), 122 (49), 94 (100), 66 (94) 2-(3,4,5-trimetoxifenil)-espiro-1,4-dioxa-6,9-decadien-8-ona (13)

Fração 7: 0,070 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
52	226 (18), 196 (14), 195 (100), 152 (11), 109 (4)

Fração 8: 0,023 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
24	317 (20), 316 (100), 301 (84), 299 (12), 158 (8), 123 (16)
39	334 (37), 197 (100), 137 (57), 124 (58) CM-III

Fração 9: 0,014 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
10	196 (100), 181 (41), 110 (19)
35	199 (11), 198 (100), 183 (24), 155 (9), 127 (25), 123 (13), 95 (20)
42	334 (37), 197 (100), 137 (57), 124 (58) CM-III

Fração 10: 0,012 g

Massa total: 0,297 g

Esta separação por coluna cromatográfica gerou dados bastante interessantes. Observa-se que nas 3 primeiras frações existem compostos de baixa massa molecular. O espectro de RMN de ^1H (Anexo: Espectro-15) da fração 6 (na qual se observa a presença de um composto com $m/z = 364$) embora apresente sinais de impureza, apresenta os principais sinais descritos na fração 2 da eletrólise IV-3.5.2.c.5., sugerindo que se trata do mesmo composto.

A segunda fração (fração diclorometano) também foi submetida a uma separação em coluna cromatográfica, utilizando-se alumina básica e como eluente gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a alumina com metanol. Através de testes com placas cromatográficas, agrupou-se em duas frações. A análise pela cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas mostrou que ambas as frações (massa total 0,118 g) eram constituídas de grande número de compostos, e portanto não foram examinadas. Este resultados ao ser comparado com a análise por cromatografia a gás da fração isolada após a eletrólise comprova que os produtos originalmente existentes na mistura de reação foram transformados.

IV-3.5.2.c.5) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de 1,0x1,5 cm, foram eletrolisados 0,581 g (1,75 mmol) de substrato em 35 ml de solução 0,1M NaClO_4 /0,2M NaOMe/MeOH sob potencial aplicado de 0,90 V vs Ag/Ag^+ . A corrente inicial foi de 140 mA e a final de 33 mA. Após a passagem de 3,36 F.mol^{-1} , tratou-se o produto de eletrólise conforme o procedimento IV-3.5.b.1 (éter), obtendo-se 0,436 g. A massa final total foi de 0,452 g.

t.r. (min)	c.g. (%)
4,5	12
5,8	15
15,5	33
15,7 (CM-III)	17

Este produto bruto (fração etérea) foi submetido a uma separação em coluna cromatográfica, utilizando-se alumina básica e como eluente gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a alumina com metanol. Através de testes com placas cromatográficas, agrupou-se em 3 frações:

Fração 1: 0,143 g

Fração 2: 0,051 g

Esta fração 2 ao ser analisada pela cromatografia a gás revelou conter 81 % do composto com t.r. 15,5 min e os espectros de rmn de ^1H e ^{13}C foram registrados.

14

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,23 (3H-12,s); 3,24 (3H-13,s); 3,77 (3H-4,s) sobreposto a 3,77 (1H-7,d.d., $J=8,3\text{Hz}$, $7,8\text{Hz}$); 3,80 (6H-3,5,s); 4,34 (1H-7',d.d.,

J=8,3Hz, 6,1Hz); 5,09 (1H-6,d.d., J=7,8Hz, 6,1Hz); 5,97 (1H-11,d.d., J=10,5Hz, 2,4Hz); 6,00 (1H-10,d.d., J=10,5Hz, 2,4Hz); 6,07 (1H-8,d.d., J=9,6Hz, 2,4Hz); 6,10 (1H-9,d.d., J=10,5Hz, 2,1Hz); 6,53 (2H-1,2,s) (Anexo: Espectros-16 a 23)

14

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 50,2 (C-18); 50,3 (C-19); 56,3 (C-7,9); 60,8 (C-8); 71,8 (C-11); 78,6 (C-10); 93,2 (C-17); 99,8 (C-12); 103,6 (C-2,3); 129,9 (C-1,16); 130,7 (C-15); 131,0 (C-13); 131,6 (C-14); 133,8 (C-6); 153,6 (C-4,5) (Anexo: Espectros- 24 a 28)

Fração 3: 0,115 g

Os cromatogramas das frações 1 e 3 não apresentaram a formação de nenhum composto com porcentagem cromatográfica considerável, ou seja, maior que 10 %.

IV-3.5.2.c.6) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único submersa em um banho de gelo e água cujo eletrodo de trabalho consistia de uma placa de Pt de 2,5x2,5 cm, foram eletrolisados 0,584 g (1,75 mmol) de substrato em 35 ml de solução de 0,1M NaClO_4 /0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial agora aplicado de 1,70 V vs Ag/AgI . A corrente inicial

foi de 250 mA e a final ficou em 43 mA. Após a passagem de $5,34 \text{ F.mol}^{-1}$, tratou-se o produto bruto conforme o procedimento IV-3.5.b.1 (éter), obtendo-se 0,568 g. A massa final total foi de 0,583 g.

t.r. (min)	c.g. (%)
4,4	12
15,4	35
15,7 (CM-III)	13
16,2	13

Este produto bruto (fração etérea) foi submetido a uma separação em coluna cromatográfica, utilizando-se alumina básica e como eluente gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a sílica com metanol. Através de testes com placas cromatográficas, agrupou-se em 3 frações:

Fração 1: 0,200 g

Fração 2: 0,154 g

Esta fração 2 pela análise de cromatografia a gás era constituída de 85 % do composto de t.r. 15,5 min e, portanto, os seus espectros de ^1H e ^{13}C foram registrados.

15

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,17 (3H-14,s); 3,26 (3H-12,s); 3,28 (3H-13,s); 3,32 (6H-4,s); 3,71 (3H-3,s); 3,73 (3H-5,s); 3,96 (1H-7,d.d., $J=8,6\text{Hz}$, $6,8\text{Hz}$); 4,11 (1H-7',d.d., $J=8,7\text{Hz}$, $6,8\text{Hz}$); 4,31 (1H-6,t, $J=6,8\text{ Hz}$); 4,89 (1H-2,d, $J=1,95\text{Hz}$); 4,96 (1H-1,d, $J=1,95\text{ Hz}$); 5,94-6,10 (4H-8,9,10,11,m) (Anexo: Espectros - 27 a 33)

15

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 50,0 (MeO); 50,03 (MeO); 50,4 (MeO); 52,1 (MeO); 52,3 (MeO); 54,9 (MeO); 55,0 (MeO); 66,2 (CH_2); 76,3 (Cq); 82,6 (CH); 93,0 (Cq); 95,2 (Cq); 100,1 (CH); 100,3 (CH); 129,2 (C-H); 130,4 (CH); 130,7 (CH); 131,6 (CH); 155,4 (Cq); 155,4 (Cq) (Anexo: Espectros - 34 a 41)

Fração 3: 0,091 g

Massa final: 0,446 g

Pelo tempo de retenção observado na análise de cromatografia a gás da fração 2, esperava-se encontrar novamente o composto de m/z 364. Porém, na análise de espectrometria de massas este fato não foi observado, sugerindo que tal produto tenha se decomposto durante os ensaios de cromatografia a gás.

IV-3.5.2.c.7) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Nesta eletrólise utilizou-se exatamente as condições da eletrólise descrita em IV-3.5.2.c.6. Após a passagem de 5,24 F.mol⁻¹, obteve-se 0,525 g do produto proveniente da fração etérea. A massa final total foi de 0,609 g.

Fração Etérea	
t.r. (min)	c.g. (%)
4,4	17
15,3	35
15,6 (CM-III)	9
16,1	10

Este produto bruto foi submetido a uma separação por coluna cromatográfica filtrante, utilizando-se alumina básica e como eluente gradiente de hexano-acetato de etila. Ao final lavou-se a alumina com metanol. Através de testes com placas cromatográficas, agrupou-se em 4 frações:

Fração 1: 0,131 g	
c.g. (%)	EM m/z (%)
11	185 (9), 169 (100), 154 (10), 138 (77), 123 (52)
40	199 (4), 185 (28), 169 (72), 167 (100), 152 (35), 138 (53), 123 (97) 3-(metoximetóxi)-3,6,6-trimetóxi-1,4-cicloexadieno (11) [M ⁺ 230] não detectado
15	198 (49), 183 (100), 155 (60), 140 (34), 125 (35) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
28	196 (100), 181 (53), 110 (18) 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10)

Massa total das 4 frações reunidas: 0,431 g

As outras três frações quando analisadas pela cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, revelaram a ausência do composto de t.r. 15,3 min., significando que o mesmo havia se transformado quimicamente. Os compostos registrados na fração 1 já foram observados em eletrólises anteriores.

IV-3.5.2.c.8) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Novamente utilizou-se as mesmas condições da eletrólise IV-3.5.2.c.7. Após a passagem de 5,08 F.mol⁻¹, e realizar o tratamento de produto de eletrólise segundo o procedimento IV-3.5.b.1 (éter), obteve-se 0,578 g de produto correspondente a fração etérea. A massa final ficou em 0,612 g.

Fração Etérea	
t.r. (min)	c.g. (%)
4,1	13
15,0	40
15,3 (CM-III)	8

IV-3.5.2.d) Eletrólises em metanol contendo metóxido de sódio seguida de tratamento com ácido p-toluenossulfônico

IV-3.5.2.d.1) Eletrólise de 2-(2-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-IV)

Em uma cela de compartimento único, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de platina de 1,5x2,0 cm, foram eletrolisados 0,251 g (0,75 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 1,04 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 62 mA e a final de 28 mA. Após a passagem de 4,50

F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise conforme o procedimento IV-3.5.b.2, obtendo-se 0,240 g divididos nas seguintes frações:

Fração 1: 0,104 g (éter)

c.g. (%)	EM m/z (%)
72	334 (27), 197 (100), 169 (53), 138 (47) CM-IV

Fração 2: 0,112 g (CH₂Cl₂)

c.g. (%)	EM m/z (%)
19	196 (100), 181 (51), 110 (31) 3,4,5-trimetoxibenzaldeído (10)
11	224 (7), 210 (18), 198 (63), 195 (100), 181 (27), 155 (14), 127 (32) 95 (26)
25	334 (22), 197 (100), 169 (78), 138 (61) CM-IV

Fração 3: 0,023 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
20	260 (4), 259 (29), 227 (60), 199 (10), 181 (10), 169 (29), 133 (100), 105 (15), 59 (36)
14	228 (2), 227 (12), 226 (100), 212 (20), 211 (58), 198 (24), 197 (15), 195 (14), 193 (19), 182 (26), 181 (19), 153 (20), 125 (22)

Massa total: 0,240 g

Pode-se observar uma recuperação de material de partida considerável nas frações 1 e 2.

O procedimento para tratamento com ácido p-toluenossulfônico era o seguinte: em um balão de uma boca eram adicionados 0,1 M de ácido p-toluenossulfônico dissolvido em metanol e determinada fração do produto de eletrólise. Agitava-se a solução por 24 horas, adicionava-se MeONa até neutralização, evaporava-se $\frac{3}{4}$ do metanol para então adicionar água fria. Extraía-se com éter, secava-se com sulfato de magnésio anidro, filtrava-se e então evaporava-se o solvente. A fase aquosa era acidulada com HCl e extraída com diclorometano.

0,031 g do produto contido na fração 1 sofreu o tratamento descrito acima com 0,150 g de ácido p-toluenossulfônico em 10 ml de metanol. Obteve-se 0,058 g de um óleo.

c.g. (%)	EM m/z (%)
67	334 (29), 197 (100), 169 (58), 138 (49) CM-IV

Portanto, pode-se observar que grande parte deste produto obtido, e que é perceptível em análises cromatográficas, é composto pelo material de partida.

Massa obtida após adição de HCl e NaCl à solução aquosa e extração: 0,006 g

IV-3.5.2.d.2) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 1,5x2,0 cm, foram eletrolisados 0,250 g (0,75 mmol) de substrato em 15 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial aplicado de 1,04 V vs Ag/Ag⁺. A corrente inicial foi de 160 mA e a final de 54 mA. Após a passagem de 4,40 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise conforme o procedimento IV-3.5.b.2, obtendo-se 0,335 g divididos nas seguintes frações:

Fração 1: 0,166 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
6,1	12
17,6	27
18,0 (CM-III)	37

Fração 2: 0,102 g (CH_2Cl_2)

t.r. (min)	c.g. (%)
------------	----------

17,6	24
------	----

18,0 (CM-III)	46
---------------	----

Fração 3: 0,064 g

Massa total: 0,335 g

Juntou-se as duas primeiras frações e procedeu-se com uma separação por coluna cromatográfica, utilizando alumina básica como fase estacionária e hexano 7 : 3 acetato de etila como eluente. Ao final lavou-se a alumina com metanol.

Fração inicial: 0,144 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
3	198 (46), 183 (100), 155 (38), 140 (24), 125 (24) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
3	200 (10), 199 (100), 183 (56), 168 (39), 155 (24), 125 (34)
12	364 (36), 303 (52), 181 (80), 137 (100), 77 (40)
65	334 (27), 210 (38), 197 (98), 181 (75), 169 (100), 138 (67), 124 (66), 109 (37)

Fração intermediária: 0,024 g

Fração final: 0,068 g

Pegou-se então o produto contido na fração inicial (0,144 g) e submeteu-o a tratamento com 0,687 g de ácido p-toluenossulfônico em 40 ml de metanol. Obteve-se 0,084 g de um óleo.

c.g. (%)	EM m/z (%)	
14	168 (94), 153 (100), 125 (68), 110 (28)	1,2,4-trimetoxibenzeno (9)
62	334 (28), 197 (100), 169 (85), 138 (59)	CM-III
11	428 (4), 194 (100), 179 (32), 75 (6)	
7	428 (2), 194 (100), 179 (31), 75 (8)	

Além do reagente de partida, observa-se a presença do composto 1,2,4-trimetoxibenzeno (9) com 14 %. Para os compostos com pico de íon molecular m/z 428 não foram sugeridas estruturas.

Massa obtida após adição de HCl e NaCl à solução aquosa e extração: 0,022 g

IV-3.5.2.d.3) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Nesta eletrólise utilizou-se exatamente as mesmas condições da eletrólise descrita em IV-3.5.2.d.2. Após o tratamento do produto de eletrólise, obteve-se 0,341 g divididos nas seguintes frações:

Fração 1: 0,237 g (éter)

t.r. (min)	c.g. (%)
6,1	15
17,6	28
18,0 (CM-III)	30

Fração 2: 0,061 g (CH₂Cl₂)

t.r. (min)	c.g. (%)
16,1	12
18,0 (CM-III)	29

Fração 3: 0,017 g

Massa total: 0,314 g

Submeteu-se a fração etérea obtida a uma separação em coluna cromatográfica filtrante, utilizando-se alumina básica e hexano 7 : 3 acetato de etila. Ao final, lavou-se a alumina com metanol. Separou-se em duas frações principais.

Fração 1: 0,155 g

Fração 2: 0,015 g

Submeteu-se os compostos presentes na fração 1 a nova separação em coluna cromatográfica, utilizando novamente alumina e hexano 7 : 3 acetato de etila, e metanol no final.

Fração 1': 0,112 g

Fração 2': 0,020 g

Finalmente, tratou-se o produto contido na fração 1' (0,112 g) com 0,534 g de ácido p-toluenossulfônico em 30 ml de metanol, obtendo-se 0,059 g de um óleo.

Resolveu-se então, realizar uma placa preparativa com o produto obtido deste tratamento com ácido p-toluenossulfônico. Foram recolhidas 5 frações desta placa, que após agitação em diclorometano, filtração e evaporação do solvente, resultaram nos seguintes resultados:

Fração 1: 0,003 g

Fração 2: 0,008 g

c.g. (%)	EM m/z (%)	
99	168 (100), 153 (90), 125 (51), 110 (21)	1,2,4-trimetoxibenzeno (9)

Fração 3: 0,005 g

Fração 4: 0,009 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
85	428 (94), 194 (100), 179 (23), 75 (9)

Fração 5: 0,024 g

Apesar desta tentativa de separação, só foi possível identificar o composto 1,2,4-trimetoxibenzeno (9) presente na fração 2. As outras frações consistiam de misturas de muitos compostos, sendo que nenhum deles possuía uma porcentagem cromatográfica maior que 10 %. Quanto à fração 4, novamente observa-se a formação do composto com pico de íon molecular m/z 428.

IV-3.5.2.d.4) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Em uma cela de compartimento único, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de Pt de 2,5x2,5cm, foram eletrolizados 0,584 g (1,75 mmol) de substrato em 35 ml de solução 0,1M NaClO₄/0,2M NaOMe/MeOH sob um potencial de 1,70 a 1,75 V vs Ag/AgI. A corrente inicial foi de 133 mA e a final de 63 mA. Após a passagem de 4,87 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento IV-3.5.b.1 (éter) e obteve-se 0,566 g de um produto proveniente da fração etérea. A massa final total foi 0,580 g.

Fração Etérea	
t.r. (min)	c.g. (%)
4,3	16
15,3	38
15,6 (CM-III)	10

Submeteu-se 0,510 g da fração etérea a uma separação por coluna cromatográfica, utilizando-se alumina básica e gradiente hexano/acetato de etila, obtendo-se 0,354 g de um óleo.

Tratou-se parte deste óleo (0,127 g) com 0,606 g de ácido p-toluenossulfônico em 70 ml de metanol. Ao final deste tratamento, obteve-se 0,100 g de um produto oleoso.

t.r. (min)	c.g. (%)
3,6	37
6,3	6
9,6	11
13,4	8

c.g. (%)	EM m/z (%)
56	168 (87), 153 (100), 125 (80), 110 (36), 95 (19), 79 (20), 69 (31) 1,2,4-trimetoxibenzeno (9)
7	198 (46), 183 (100), 155 (36), 140 (28), 125 (35), 69 (34) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
12	181 (100), 180 (25), 148 (100), 108 (56), 82 (15), 69 (30)
10	212 (12), 211 (100), 196 (19), 181 (16), 95 (7)

Este produto foi submetido à uma separação por coluna cromatográfica utilizando-se sílica e gradiente hexano/acetato de etila. Agrupou-se em 2 frações:

Fração 1: 0,021 g

t.r. (min)	c.g. (%)
3,6 (1,2,4-trimetoxibenzeno)	98

Fração 2: 0,054 g

t.r. (min)	c.g.(%)
5,6	16
9,4	22
9,7	47

Massa total: 0,076 g

IV-3.5.2.d.5) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Nesta eletrólise utilizou-se exatamente as mesmas condições descritas na eletrólise IV-3.5.2.d.4. Após a passagem de 4,94 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento IV-3.5.b.1 (éter), obtendo-se 0,477 g do produto referente a fração etérea. A massa final total foi de 0,494 g.

Fração Etérea

t.r. (min)	c.g. (%)
4,3	16
5,6	12
15,3	28
15,6 (CM-III)	14

Tratou-se parte do produto obtido acima (0,255 g) com 1,213 g de ácido p-toluenossulfônico em 140 ml de metanol. Obteve-se 0,208 de um óleo.

t.r. (min)	c.g. (%)
3,6 (1,2,4-trimetoxibenzeno)	30
9,7	13
26,4 (CM-III)	10

IV-3.5.2.d.6) Eletrólise de 2-(4-metoxifenóxi)-1-(3,4,5-trimetoxifenil)-etanol (CM-III)

Nesta eletrólise utilizou-se exatamente as mesmas condições descritas na eletrólise IV-3.5.2.d.5. Após a passagem de 4,87 F.mol⁻¹, tratou-se o produto de eletrólise de acordo com o procedimento IV-3.5.b.1 (éter), obtendo-se 0,566 g do produto referente a fração etérea. A massa final total foi de 0,581 g.

Fração Etérea	
t.r. (min)	c.g. (%)
4,1	17
15,2	36
15,5 (CM-III)	4
15,8	14

Submeteu-se a fração etérea obtida na eletrólise acima a uma separação por coluna cromatográfica filtrante, utilizando-se alumina básica e gradiente hexano/acetato de etila. No final, lavou-se a alumina com metanol. Separou-se em 3 frações.

Fração 1: 0,180 g

t.r. (min)	c.g. (%)
2,8	15
4,2	48
4,7	14
5,4	12

Fração 2: 0,240 g

t.r. (min)	c.g. (%)
14,9	85

Fração 3: 0,158 g

Massa total: 0,578 g

Analisando-se os cromatogramas das frações acima, observou-se a presença do composto com m/z 364 na fração 2. Portanto, submeteu-se o produto contido na fração 2 uma nova separação por coluna cromatográfica, obtendo-se na fração principal 0,100 g.

15

RMN de ^1H (CDCl_3/TMS); δ : 3,16 (3H-14,s); 3,26 (3H-12,s); 3,27 (3H-13,s); 3,32 (6H-4,s); 3,70 (3H-3,s); 3,72 (3H-5,s); 3,95 (1H-7,d.d., $J=8,7\text{Hz}$, $6,9\text{Hz}$); 4,10 (1H-7',d.d., $J=8,8\text{Hz}$, $6,8\text{Hz}$); 4,31 (1H-6,t, $J=6,8\text{Hz}$); 4,88 (1H-2,d, $J=1,95\text{Hz}$); 4,96 (1H-1,d, $J=1,95\text{Hz}$); 5,94-6,10 (4H-8,9,10,11,m) (Anexo: Espectros – 42 a 47)

15

RMN de ^{13}C (CDCl_3/TMS); δ : 50,1 (MeO); 50,5 (MeO); 50,6 (MeO); 52,3 (MeO); 52,4 (MeO); 55,1 (MeO); 55,2 (MeO); 66,2 (CH_2), 76,3 (Cq); 82,5 (CH); 93,0 (Cq); 95,2 (Cq); 100,0 (?); 100,1 (CH); 100,2 (CH); 129,2 (CH); 130,4 (CH); 130,7 (CH); 131,6 (CH); 155,2 (Cq); 155,3 (Cq) (Anexo: Espectros 48 a 51)

Tratou-se então este produto obtido acima (0,100 g) com 0,430 g de ácido p-toluenossulfônico em 25 ml de metanol. Ao final do tratamento, obteve-se 0,051 g de um óleo que foi posteriormente submetido à uma separação por coluna cromatográfica utilizando-se sílica e gradiente hexano/acetato de etila. Agrupou-se em 2 frações:

Fração 1: 0,023 g

c.g. (%)	EM m/z (%)
81	168 (92), 153 (100), 125 (68), 110 (26) 1,2,4-trimetoxibenzeno (9)
4	198 (42), 183 (100), 155 (46), 140 (28), 125 (35) 1,2,3,5-tetrametoxibenzeno (8)
8	226 (100), 211 (67), 195 (31), 155 (45), 125 (21), 109 (15) 3,4,5-trimetoxibenzoato de metila (5)

Fração 2: 0,013 g

V) BIBLIOGRAFIA

Baclocchi, E., *Acta Chem.Scand.*, 1990, **44**, 645

Baclocchi, E., Bietti, M., Putignani, L. & Steenken,S., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996, **118**, 5952).

Bailey, A. & Brooks, H.M., *J.Am.Chem.Soc.*, 1946, **68**, 445

Bard, A.J. & Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Son, 1980, cap 11.

Bourbonnais, R., & Paice, M.G., *Febs. Lett.*, 1990, **267**, 99-102

Brezny, R. & Mihalov, V., *Cell.Chem.Tecnol.*, 1984, **18** (6), 575

Chum, H.L., & Baiser, M.M., "*The Electrochemistry of Biomass and Derived Materials*", ACS Monograph 183, Am.Chem.Soc., Washington, 1985, 244.

Crestini, C., D'Auria, M., *Tetrahedron*, 1997, **53**, 7877-7888

Fengel, D. & Wegner, G., "*Wood, Chemistry-Ultrastructure, Reactions*", Walter de Gruyter, 1984.

Fieser, L. & Fieser,M., "*Reagents for Organic Syntheses*", Wiley, New York, 1973, Vol 4, 387.

Glasser, W.G., "Lignin" em : "*Pulp and Paper Chemistry and Chemical Tecnology*", Ed.J.P.Casey, Vol.1, 3a edição, Wiley-Intersci.. New York, 1980, 39-111.

Hammerich, O. & Svensmark, B., "Anodic Oxidations of Oxigen-Containing Compounds em Organic Electrochemistry", H.Lund e M.M.Baizer (editores), 3º ed., Marcel Dekker, Inc. 1991, cap 16.

Higuchi, T., *Wood Res.*, 1986, **73**, 58

Horning, E. & Koo, J., *J.Am.Chem.Soc.*, 1951, **73**, 5828

Horton, W.J. & Thompson, G., *J.Am.Chem.Soc.*, 1954, **76**, 1909.

Jacques, J. & Marquet, A., *Organic Syntheses*, 1973, **53**, 111.

Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Tecnology", Vol.23, 3a edição, J.Wiley & Sons, 1983, 704.

Kirk, T., Tien, M., Kerstin, P., Mozuch, M. & Kalyanaraman, B., *Biochem.J.*, 1986, **236**, 275

Koo, J., *J.Am.Chem.Soc.*, 1953, **75**, 721.

Kuwabara, I.H., Comninos, F.C.M., Pardini, V.L., Viertler, H. & Toma, H.E., *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 2401.

Labat, G. & Munier, B., *J.Org.Chem.*, 1989, **54**, 5008.

Lopes, C., Lopes, R., Silva, D. & Mors, W., Abstracts - VII Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 1996, 40

Marton, J., "Reactions in Alkaline Pulping" em "Lignins Occurence, Formation, Structure and Reactions" Eds K.V.Sarkanen e C.H.Ludwig, John Wiley & Sons, New York, 1971, 639-694.

O'Donnel, J.F., Ayres, J. & Mann, C., *Anal.Chem.*, 1965, **37**, 161.

Pardini, V.L., Smith, C.Z., Utley, J.H.P., Vargas, R.R. & Viertler, H., *J.Org.Chem.*, 1991, **56**, 7305.

Pardini, V.L., Utley, J.H.P., Vargas, R.R. & Viertler, H., *Tetrahedron*, 1992, **48**, 7221.

Perry, C.W., Kalnins, M.V. & Deitcher, K., *J.Org.Chem.*, 1972, **37** (26), 4375.

Smirnov, V., & Kovalenko, E., *Soviet Electrochem.*, 1992, **28**, 600-614

Sugihara, H., Watanabe, M. & Kawamatsu, V., *Liebigs Ann.Chem.*, 1972, **763**, 109.

Umezawa, T., *Wood Research*, 1988, **75**, 21.

Utley, J.H.P. & Smith, C.Z., *Patente Americana* No. 4786382 (22 de Novembro de 1988); *Patente Européia* No. 0245418 (11 de Abril de 1990).

Utley, J.H.P., Smith, C.Z. & Viertler, H., *J. Applied Electrochem.*, 1989, **19**, 534.

Vogel, A.I., “*Text-Book of Practical Organic Chemistry*”, Longman Inc., 3a edição, 1956a, 881.

Vogel, A.I., “*Text-Book of Practical Organic Chemistry*”, Longman Inc., 3a edição, 1956b.

Walker, H. & Hauser, C., *J.Am.Chem.Soc.*, 1946, **68**, 1386.

Weinberg, N.L. & Belleau, B., *Tetrahedron*, 1973, **29**, 279.

Xu, H., Lai, Y., Slomczynski, D., Nakas, J., Tanenbaum, S., *Biotechnology Letters*, 1997, **19**, 957-960.

Zweig, A., Hodgson, W.G. & Jura, W.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 1964, **86**, 4124.

ANEXOS

Espectro 1: RMN de ¹H de CM-I (IV-2.5)

Espectro 2: RMN de ^1H de CM-I (IV-2.5) : ampliação 6,6 – 7,4 ppm

Espectro 3: RMN de ^{13}C de CM-I (IV-2.5)

Espectro 4: RMN de ¹H de CM-II (IV-2.6.2)

Espectro 5: RMN de ¹³C de CM-II (IV-2.6.2)

Espectro 7: RMN de ¹H de CM-III (IV-2.7) : ampliação 3,0 – 5,2 ppm

Espectro 8: RMN de ¹H de CM-III (IV-2.7) : ampliação 6,6 – 7,3 ppm

Espectro 10: RMN de ¹³C de CM-III (IV-2.7) : ampliação 56 – 154 ppm

Current Data Parameters
NAME proton25
EXPNO 8
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 970221
Time 12.03
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Dui1 13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 0
SWH 3324.468 Hz
FIDRES 0.101455 Hz
AQ 4.9283571 sec
RG 161
DN 150.400 usec
DE 4.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec
P1 11.00 usec
DE 4.50 usec
SF01 300.1312949 MHz
NUC1 1H
PL1 2.00 dB

F2 - Processing parameters
SI 16384
SF 300.1300050 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
CX 22.00 cm
F1P 9.000 ppm
F1 2701.17 Hz
F2P -0.500 ppm
F2 -150.07 Hz
PP4CH 0.43182 ppm/cm
HZCH 129.60159 Hz/cm

Espectro 11: RMN de ^1H de CM-IV (IV-2.8.2)

Espectro 12: RMN de ^1H de CM-IV (IV-2.8.2) : ampliação 6,5 – 7,3 ppm

Espectro 13: RMN de ^1H de CM-IV (IV-2.8.2) : ampliação 3,6 – 5,4 ppm

Espectro 14: RMN de ^{13}C de CM-IV (IV-2.8.2)

Espectro 15: RMN de ^1H da fração 6 obtida em IV-3.5.2.c.4

Espectro 16: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2160.532	7.203	6.5	40	1139.962	3.801	372.6	79	950.497	3.169	2.2
2	2118.782	7.064	2.7	41	1137.521	3.792	28.0	80	946.835	3.157	8.8
3	1983.520	6.613	2.2	42	1132.882	3.777	6.9	81	931.345	1.971	13.1
4	1958.616	6.530	93.7	43	1129.463	3.766	228.5	82	494.415	1.648	11.2
5	1836.782	6.124	9.0	44	1121.162	3.738	15.8	83	369.163	1.231	1.7
6	1834.829	6.117	9.3	45	1109.687	3.700	2.5	84	362.815	1.210	6.2
7	1831.655	6.107	2.1	46	1107.978	3.694	1.7	85	358.176	1.194	7.8
8	1826.527	6.089	22.3	47	1106.269	3.688	3.3	86	355.490	1.185	14.9
9	1825.063	6.085	16.5	48	1087.713	3.626	1.7	87	352.072	1.174	2.5
10	1824.330	6.082	18.0	49	1083.562	3.612	4.5	88	348.410	1.162	4.2
11	1820.179	6.068	2.7	50	1080.388	3.602	7.0	89	347.433	1.158	3.0
12	1817.005	6.058	18.2	51	1066.960	3.557	2.0	90	340.353	1.135	4.3
13	1814.808	6.050	18.3	52	1053.287	3.512	3.2	91	333.272	1.111	2.0
14	1805.286	6.019	18.8	53	1052.310	3.508	4.1	92	249.283	0.831	3.6
15	1803.089	6.011	24.4	54	1033.022	3.444	2.6	93	244.888	0.816	3.1
16	1800.647	6.003	4.7	55	1030.825	3.437	4.2	94	242.691	0.809	11.8
17	1798.205	5.995	5.3	56	1027.651	3.426	3.6	95	235.854	0.786	3.9
18	1796.741	5.990	14.3	57	1025.209	3.418	2.7	96	-0.000	-0.000	7.3
19	1794.299	5.982	25.6	58	1023.012	3.411	4.3				
20	1792.590	5.976	10.9	59	1020.814	3.403	2.1				
21	1788.439	5.962	4.8	60	1017.640	3.393	9.4				
22	1786.242	5.955	14.4	61	1012.757	3.376	6.2				
23	1783.800	5.947	9.4	62	1010.071	3.367	4.7				
24	1781.115	5.938	2.4	63	1007.142	3.358	12.9				
25	1779.161	5.932	1.9	64	1005.188	3.351	10.3				
26	1533.541	5.113	9.6	65	1000.794	3.337	4.5				
27	1527.437	5.092	11.2	66	995.910	3.320	16.5				
28	1525.728	5.087	11.8	67	994.201	3.315	7.2				
29	1519.624	5.066	10.6	68	992.736	3.310	3.8				
30	1311.359	4.372	14.8	69	986.388	3.289	1.8				
31	1305.255	4.352	14.9	70	981.994	3.274	6.0				
32	1303.058	4.344	16.9	71	977.843	3.260	12.0				
33	1296.954	4.324	15.5	72	976.378	3.255	7.2				
34	1217.604	4.059	2.9	73	971.251	3.238	233.6				
35	1210.523	4.036	3.5	74	970.274	3.235	241.3				
36	1161.204	3.871	6.2	75	965.879	3.220	13.0				
37	1159.006	3.864	9.6	76	962.949	3.210	17.2				
38	1149.973	3.834	3.9	77	959.287	3.198	2.8				
39	1145.089	3.818	4.2	78	955.381	3.185	6.0				

Espectro 17: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: registros numéricos

Espectro 18: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 3,2 – 3,8 ppm

Espectro 19: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 3,2 – 6,5 ppm

Espectro 20: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 4,4 – 6,0 ppm

Espectro 21: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 4,4 – 6,6 ppm

Espectro 22: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 5,1 – 6,1 ppm

Espectro 23: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 5,8 – 6,1 ppm

Espectro 24: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5

Espectro 25: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5 : DEPT

INDEX	FREQUENCY PPM	HEIGHT
1	10091.639	133.791 1.7
2	9928.974	131.635 4.7
3	9884.153	131.041 4.5
4	9855.448	130.660 5.0
5	9797.533	129.692 5.3

PULSE SEQUENCE Pulw. 45.0 degrees Acq. time 1.815 sec Width 16501.7 Hz 940 repetitions	OBSERVE C13, 75.4223502 Pulw. 45.0 degrees Acq. time 1.815 sec Width 16501.7 Hz 940 repetitions	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FT size 65536 Total time 44 minutes	Ricardo PE-23-F10 Solvent: CDCl3 Ambient temperature UNITplus-300 "Inoval"
--	---	---	---

Espectro 26: RMN de ¹³C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.5: ampliação 129 – 134 ppm

Espectro 27: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2195.935	7.321	6.2	40	1049.869	3.500	1.9
2	1827.504	6.093	11.1	41	1048.160	3.494	2.6
3	1825.551	6.086	6.6	42	1042.788	3.477	2.1
4	1823.353	6.079	2.3	43	1037.905	3.460	11.3
5	1817.494	6.059	16.9	44	1034.975	3.450	10.0
6	1815.785	6.054	19.0	45	1029.848	3.433	8.3
7	1810.657	6.037	2.2	46	1022.523	3.409	3.1
8	1803.089	6.011	44.5	47	1018.373	3.395	9.3
9	1793.322	5.979	15.9	48	1016.664	3.389	8.9
10	1791.857	5.974	21.6	49	1005.921	3.354	2.0
11	1783.068	5.945	7.4	50	993.469	3.312	363.8
12	1781.847	5.940	9.5	51	985.900	3.287	39.9
13	1694.195	5.648	8.0	52	981.261	3.271	206.6
14	1488.616	4.963	23.6	53	977.110	3.258	200.1
15	1486.907	4.957	27.5	54	962.949	3.210	3.6
16	1466.398	4.889	27.2	55	961.240	3.205	3.3
17	1464.445	4.882	23.8	56	957.090	3.191	2.8
18	1299.640	4.333	9.8	57	949.033	3.164	168.8
19	1293.048	4.311	25.9	58	929.012	3.097	2.0
20	1286.211	4.288	14.3	59	920.955	3.070	2.6
21	1239.089	4.131	11.9	60	909.235	3.031	1.8
22	1232.253	4.108	11.6	61	617.713	2.059	7.5
23	1230.544	4.103	17.5	62	613.807	2.046	5.2
24	1223.708	4.080	13.4	63	378.197	1.261	3.9
25	1194.409	3.982	15.7	64	376.244	1.254	3.2
26	1187.572	3.959	14.9	65	369.407	1.232	4.6
27	1185.863	3.954	12.8	66	362.083	1.207	3.7
28	1182.934	3.944	2.1	67	264.909	0.883	2.1
29	1178.783	3.930	10.2	68	262.223	0.874	2.9
30	1162.913	3.877	2.9	69	256.607	0.856	2.3
31	1150.949	3.837	2.1	70	255.387	0.851	3.7
32	1145.089	3.818	25.8	71	0.000	0.000	6.3
33	1116.767	3.723	147.1				
34	1111.152	3.704	151.3				
35	1107.001	3.691	12.3				
36	1099.921	3.667	9.0				
37	1096.991	3.657	2.1				
38	1064.274	3.548	2.4				
39	1051.822	3.507	2.3				

Espectro 28: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: registro numérico 1

PULSE SEQUENCE	OBSERVE	H1, 299.9494514	DATA PROCESSING	Ricardo Solvent: CDC13 Ambient temperature UNITYplus-300 "Inova1"
Pulse 45.0 degrees			FT size 32768	
Acq. time 3.744 sec			Total time 1 minute	
Width 4000.0 Hz				
16 repetitions				

Espectro 29: RMN de ¹H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 3,8 – 5,0 ppm

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT	INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1835.805	6.120	9.3	40	1163.889	3.880	25.6
2	1829.457	6.099	68.6	41	1151.926	3.840	18.1
3	1828.481	6.096	96.1	42	1145.822	3.820	224.5
4	1826.283	6.089	59.3	43	1135.811	3.787	8.0
5	1824.330	6.082	18.0	44	1131.905	3.774	9.6
6	1818.470	6.063	144.5				
7	1816.517	6.056	165.3				
8	1811.390	6.039	17.8				
9	1806.262	6.022	125.9				
10	1804.065	6.015	379.9				
11	1797.717	5.993	17.6				
12	1794.055	5.981	137.4				
13	1792.834	5.977	185.7				
14	1784.044	5.948	69.1				
15	1782.823	5.944	85.3				
16	1782.091	5.941	68.5				
17	1781.114	5.938	52.5				
18	1694.927	5.651	71.5				
19	1691.753	5.640	8.0				
20	1690.777	5.637	11.7				
21	1511.811	5.040	11.1				
22	1510.834	5.037	11.3				
23	1488.593	4.966	205.0				
24	1487.639	4.960	236.3				
25	1467.375	4.892	236.1				
26	1465.421	4.886	203.3				
27	1300.616	4.336	88.6				
28	1293.780	4.313	237.7				
29	1286.944	4.291	126.3				
30	1278.375	4.265	6.8				
31	1240.066	4.134	106.1				
32	1233.229	4.111	105.6				
33	1231.276	4.105	154.0				
34	1224.684	4.083	118.6				
35	1195.385	3.985	137.2				
36	1188.549	3.962	133.9				
37	1186.840	3.957	112.9				
38	1183.666	3.946	16.8				
39	1180.003	3.934	89.8				

Espectro 30: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: registro numérico 2

PULSE SEQUENCE zgpg30 Pulse program Acq time 3.24 sec Width 4000.0 Hz 16 repetitions	OBSERVE H1, 299.9494514 DATA PROCESSING F1, 32788 Total time 1 minute	Ricardo Solvent: CDCl3 Ambient temperature UNITYplus-300 "nova1"
---	--	---

Espectro 32: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 3,8 – 6,0 ppm

Espectro 33: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 5,9 – 6,1 ppm

Espectro 34: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6

Espectro 35: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: DEPT

Espectro 36: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: DEPT

ADEPT SPECTRUM ANALYSIS

index	frequency	ppm	intensity
1 D	9922.7	131.549	44.615
2 D	9852.9	130.624	46.363
3 D	9830.5	130.327	44.273
4 D	9735.6	129.068	43.359
5 D	7557.8	100.196	44.209
6 D	7545.7	100.036	48.990
7 D	6223.0	82.500	39.602
8 T	4985.2	66.090	40.599
9 Q	4150.4	55.024	41.890
10 Q	4146.9	54.977	48.441
11 Q	3944.5	52.293	34.306
12 Q	3931.6	52.123	37.177
13 Q	3804.0	50.431	44.002
14 Q	3772.0	50.007	59.979

Number of protonated carbons: 14

CH : 7
CH2: 1
CH3: 6

Espectro 37: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: registro numérico

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	6232.005	82.622	4.0
2	5835.192	77.414	3.0
3	5806.861	76.887	3.1
4	5774.731	76.559	3.1
5	5757.608	76.332	2.6
6	4990.113	66.157	5.5

PULSE SEQUENCE Pulse 45.0 degrees Acq. time 1.815 sec Width 16501.7 Hz 1024 repetitions	OBSERVE C13, 75.4223557 DECOUPLE H1, 299.9509572 Power 39 dB, continuously on WALTZ-16 modulated	DATA PROCESSING Line broadening 1.0 Hz FI size 6536 Total time 31 minutes	Ricardo Solvent: CDCl3 Ambient temperature UNITYplus-300 "Inova1"
---	--	--	--

Espectro 38: RMN de ¹³C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 66 – 82 ppm

Espectro 39: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 50 – 55 ppm

Espectro 40: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 130 – 154 ppm

Espectro 41: RMN de ¹³C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.c.6: ampliação 92 – 104 ppm

Espectro 42: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6

region	start	ppm	end	integral
1	6.72263		6.65264	0.373576
2	6.10821		5.91889	9.59683
3	4.98789		4.93221	2.26595
4	4.89435		4.84757	2.31876
5	4.34194		4.26918	2.25707
6	4.14792		4.0465	3.00743
7	3.99137		3.91421	2.38006
8	3.74884		3.67167	14.9469
9	3.33199		3.29533	14.2872
10	3.28183		3.23842	13.8688
11	3.17572		3.14389	6.85948
12	2.06255		2.03265	1
13	1.8214		1.77413	1.01636
14	1.29665		1.22623	3.19239
15	0.917553		0.839419	1.48116

Espectro 43: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: registro numérico

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	614.051	2.047	124.7
2	538.851	1.796	29.7
3	385.277	1.284	40.0
4	380.394	1.266	26.1
5	378.197	1.251	93.0
6	371.116	1.237	38.5
7	271.501	0.905	11.9
8	264.909	0.883	42.5
9	258.072	0.860	13.4

Espectro 44: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 0,8 – 2,1 ppm

Espectro 45: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 3,2 – 3,8 ppm

INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	1299.640	4.333	64.9
2	1292.804	4.310	153.3
3	1285.967	4.287	89.8
4	1238.822	4.133	50.4
5	1238.113	4.128	69.5
6	1232.741	4.110	54.3
7	1231.520	4.106	64.0
8	1229.567	4.099	108.7
9	1225.417	4.085	21.6
10	1222.731	4.076	71.5
11	1193.432	3.979	81.8
12	1186.352	3.955	83.3
13	1184.643	3.950	74.2
14	1177.806	3.927	56.9

Espectro 46: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 3,8 – 4,2 ppm

Espectro 47: RMN de ^1H da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 4,8 – 6,7 ppm

Espectro 49: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 20 – 65 ppm

Espectro 50: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 76 – 100 ppm

Espectro 51: RMN de ^{13}C da fração 2 obtida em IV-3.5.2.d.6: ampliação 130 – 180 ppm

CM-I

Espectro 52: Voltametría Cíclica de CM-I

Y : 1 cm = 50 μ A

X : 1 cm = 200 mV

Espectro 53: Voltametria Cíclica de CM-II

Y : 1 cm = 50 μ A
X : 1 cm = 167 mV

CM-IV

Y : 1 cm = 50 μ A

X : 1 cm = 222 mV

Espectro 55: Voltametria Cíclica de CM-IV