UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE 3,3' – (1,X – FENILENO) – BIS – (2 – PROPENOATOS DE ETILA)

RICARDO CURILAZO

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hans Viertler

São Paulo, 12 de Abril de 2006

RICARDO CURILAZO

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE 3,3' - (1,X - FENILENO) – BIS – (2 – PROPENOATOS DE ETILA)

Dissertação apresentada ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. (Área: Química Orgânica).

Orientador: Prof. Dr. Hans Viertler

SÃO PAULO
2006

“Para construir são necessários amor e trabalho, estudo e competência, compreensão e serenidade, disciplina e devotamento.

Para destruir, porém, basta um golpe.”

A Deus, a minha querida mãe Noraci Durante Curilazo, a minha irmã Cristina Curilazo, a minha sobrinha Gabriella Maria Curilazo Dias, como também a todos os meus familiares e amigos.

A Hans Viertler e Vera Lúcia Pardini

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo Dom da vida.

A todos os meus familiares, em especial à minha querida mãe Noraci Durante Curilazo, por todo apoio e motivação sem os quais não realizaria nada em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Hans Viertler pelas incomensuráveis amizade, paciência, compreensão e, acima de tudo, pela confiança em mim depositada para a realização do presente trabalho.

À Profa. Dra. Vera Lúcia Pardini por toda atenção, amizade e apoio em todas as etapas deste trabalho.

À Lígia Del Bussio, essa pessoa tão especial em minha vida, pelo carinho, companhia, atenção e incentivo em todos os momentos.

Aos grandes parceiros e amigos Eduardo Costa Ramos, Nelson L. C. Domingues, Ricardo L. Szulc, Ricardo J. de Pauli pelo companheirismo.

Às funcionárias Sandra Gomes e Nilza Xavier por todo o auxílio dispendido em meu favor.

Ao Prof. Dr. Marcos N. Eberlin e Rodrigo Catharino do Laboratório Thomson, Instituto de Química - Unicamp Campinas-SP pela realização das análises de espectrometria de massas com ionização por Eletrospray.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização do presente trabalho.

CURILAZO, Ricardo. **Redução Eletroquímica de 3,3' – (1,X – Fenileno) – bis – (2 – propenoatos de etila).** 2006. Dissertação (Mestrado em Química (Área: Química Orgânica)) – Universidade de São Paulo.

RESUMO

A redução eletroquímica de 3,3'-(1,3- e 1,4-fenileno)-bis-(2-propenoatos de etila), sistemas diolefínicos cujas duplas ligações estão separadas por um anel benzênico, foi investigada em N,N-dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (MeCN) e metanol/acetonitrila (MeOH/MeCN) (7:3) (v/v). As eletrólises a potencial controlado em DMF e MeCN conduziram a hidrodímeros cíclicos derivados da ciclopentanona com elevada estereosseletividade, análogos aos produtos formados a partir de ésteres do ácido cinâmico nas mesmas condições experimentais. Ao lado dos hidrodímeros, quantidades variáveis de produtos de polimerização e de hidrogenação das duplas ligações dos grupos etoxicarbonilvinila eram formados. Foram examinados a influência do pH, concentração inicial dos substratos e presença de doadores de prótons (MeOH/MeCN) sobre o curso da redução eletroquímica. A maior complexidade dos produtos de eletrólise no substrato 1,4-substituído quando comparada as produtos do 1,3-substituído pode ser explicada, em parte, pela maior interação eletrônica dos grupos etoxicarbonilvinila através do anel aromático no primeiro.

Palavras chave: redução eletroquímica; hidrodímero cíclico; ésteres α,β–insaturados.

CURILAZO, Ricardo. **Redução Eletroquímica de 3,3' – (1,X – Fenileno) – bis – (2 – propenoatos de etila).** 2006. Dissertação (Mestrado em Química (Área: Química Orgânica)) – Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

The electrochemical reduction of ethyl 3,3'-(1,3 and 1,4-phenylene)-bis-(2-propenoates), diolefinic systems whose double bonds are separated by a benzene ring, was investigated in N,N-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (MeCN) and methanol/acetonitrile (MeOH/MeCN) (7:3) (v/v). Controlled potential electrolyses in DMF and MeCN afforded cyclic hydrodimers derivatives of cyclopentanone with high stereoselectivity as are the products formed from cinnamic acid esters under similar experimental conditions. Besides the hydrodimers variable amounts of polymerization and side chain carbon-carbon double bond hydrogenation products were formed. The influence of pH, initial concentration of substrates and the presence of proton donors (MeOH/MeCN) upon the electrochemical reduction was examined. The formation of more complex reaction mixtures in the case of the 1,4-substituted substrate when compared with the 1,3-substituted may be explained, at the least partially, due to a larger electronic interaction between the ethoxycarbonylvinyl groups through the aromatic ring in former.

Key-words: electrochemical reduction; cyclic hydrodimer; α,β-unsaturated esters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 1- Acoplamento redutivo de alcenos ativados..... 16

Esquema 2- Processo de Obtenção da adiponitrila..... 17

Esquema 3- Mecanismo para reduções eletroquímicas..... 19

Esquema 4- Redução Eletroquímica do ácido cinâmico (a) em meio básico e (b) em meio ácido..... 21

Esquema 5- Hidrociclização de ésteres do ácido cinâmico..... 22

Esquema 6- Produtos da eletrólise do *o*-metoxicarbonilcinamato de metila..... 23

Esquema 7- Redução eletroquímica de enonas na presença de doadores de prótons..... 27

Esquema 8- Rota proposta para a formação do composto (5a)..... 33

Esquema 9- Produtos formados nas eletrólises de (5)..... 34

Esquema 10 Redução de sistemas diolefínicos isolados pelo grupo Z..... 37

Esquema 11 Rota de preparação dos substratos (7) e (6)..... 39

Figura 1 - Voltamograma cíclico do substrato (7). Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1};Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{-1}..... 42

Figura 2 - Voltamograma cíclico do substrato (7). (a) varredura invertida após o primeiro e (b) após o segundo pico de redução. Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{--1}..... 44

Figura 3 - Voltamograma cíclico do substrato (7). Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP contendo 6,8% (v/v) de H_2O; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 8,25 mmol L^{-1}..... 45

Figura 4 - Voltamograma cíclico do substrato (7). Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}..... 47

Figura 5 - Voltamogramas cíclicos do substrato (7). (a) varredura invertida após o primeiro e (b) após o segundo pico de redução. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}... 48

Figura 6 - Voltamogramas cíclicos do substrato (7). (a) voltamograma completo e (b) quarto ciclo com inversão no sentido da varredura na faixa de –0,32 V. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{-1}..... 49

Figura 7 - Voltamograma cíclico do substrato (7). Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP contendo 1% (v/v) de Metanol anidro; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato –

Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}..... 51

Figura 8 - Voltamograma cíclico do substrato (6) Condições: Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 4,23 mmol L^{-1}..... 53

Figura 9 - Foto ilustrativa da eletrólise de (7) em DMF / TEAP em cela dividida..... 56

Figura 10- Voltamograma cíclico do hidrodímero cíclico (9) (a) Voltamograma completo e (b) inversão da varredura após o primeiro pico de redução. Condições: Solvente – DMF 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,24 mmol L^{-1}..... 60

Figura 11- Ampliações das regiões espectrais (a) de 2.50 a 3.70 ppm e (b) de 3.80 a 4.50 do espectro de RMN – ^1H (200 MHz) ($CDCl_3$/TMS) correspondentes aos prótons do anel de cinco membros do Hidrodímero cíclico (9) (Espectro 12, Anexos..... 63

Figura 12 - Ampliações das regiões espectrais (a) de 2.60 a 3.80 ppm e (b) de 3.90 a 4.30 do espectro de RMN – ^1H (500 MHz) ($CDCl_3$/TMS) correspondentes aos prótons do anel de cinco membros do Hidrodímero cíclico (15) (Espectro 27, Anexos)..... 74

Figura 13 - Ampliações espectrais (a) da região de 0.97 ppm irradiada e (b) de 3.00 a 4.40 ppm do espectro de RMN – ^1H (500 MHz) ($CDCl_3$/TMS) do Hidrodímero cíclico (15) (Espectro 31, Anexos)..... 76

Figura 14 - Voltamograma cíclico do hidrodímero cíclico (15). Condições:

Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,25 mmol L^{-1}..... 77

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos do hidrodímero cíclico (15). Inversão no sentido da varredura de potencial após (a) o primeiro e (b) o segundo pico de redução. Condições: Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,25 mmol L^{-1}..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos das reações de ciclização de alguns cinamatos..... 24

Tabela 2 - Cargas utilizadas para as eletrólises de ésteres do ácido cinâmico..... 25

Tabela 3 - Potenciais de redução para o substrato (7)..... 55

Tabela 4 - Potenciais de redução para o substrato (6) em MeCN..... 70

SUMÁRIO

I	**INTRODUÇÃO**	**16**
I.1	Hidrodimerizações de duplas ligações ativadas	16
I.2	Reduções eletroquímicas de substratos aromáticos	20
I.2.1	Hidrociclização de ésteres do ácido cinâmico	20
I.2.2	Reduções de cetonas aromáticas α,β – insaturadas	26
I.2.3	Substratos aromáticos com dois grupos 2-alcoxicarbonilvinila	30
II	**OBJETIVOS**	**38**
III	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**39**
III.1	Sínteses dos substratos de partida (7) e (6)	39
III.2	Experimentos de Voltametria Cíclica	41
III.2.1	Voltametrias cíclicas para o substrato 3.3' - (1,3-fenileno) – bis - (2 - propenoato de etila) (7)	41
III.2.1.1	Voltametria cíclica de (7) em DMF seco	41
III.2.1.2	Voltametria cíclica de (7) em MeCN anidra	46
III.2.2	Voltametrias cíclicas para o substrato 3,3' - (1,4 - fenileno) – bis - (2-propenoato de etila) (6)	52
III.2.2.1	Voltametrias cíclicas de (6) em MeCN anidra	52
III.3	Eletrólises preparativas a potencial controlado	54
III.3.1	Eletrólises preparativas para o substrato (7)	55
III.3.1.1	Eletrólises de (7) em DMF seco	56
III.3.1.2	Eletrólises de (7) em MeCN anidra	64
III.3.1.3	Eletrólises de (7) em MeOH/MeCN (7:3) (v/v)	65
III.3.2	Eletrólises preparativas para o substrato 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-	

propenoato de etila) (6)..... 70

III.3.2.1 Eletrólises preparativas de (6) em MeCN anidra..... 71

IV CONCLUSÕES..... 80

V PARTE EXPERIMENTAL..... 84

V.1 Métodos Gerais..... 84

V.1.1 Análises Cromatográficas (CG)..... 84

V.1.2 Colunas Cromatográficas..... 84

V.1.3 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)..... 85

V.1.4 Ponto de Fusão (p.f.)..... 85

V.1.5 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear..... 85

V.1.6 Espectros de Infravermelho..... 86

V.1.7 Análises Elementares (CHN)..... 86

V.1.8 Espectrometria de massas de baixa resolução (EM-IE)..... 86

V.1.9 Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (EM-IES)..... 86

V.1.10 Experimentos Eletroquímicos..... 87

V.1.10.1 Voltametrias cíclicas..... 87

V.1.10.2 Eletrólises preparativas..... 88

V.2 Solventes e Reagentes..... 90

V.2.1 Solventes convencionais..... 90

V.2.2 Solventes empregados nos Experimentos Eletroquímicos..... 91

V.3 Procedimentos empregados nas sínteses dos substratos (7) e (6)..... 92

V.3.1 Preparação do substrato (7)..... 92

V.3.1.1 Síntese do α,α' – dibromo – m – xileno (7a)..... 92

V.3.1.2 Síntese do Isoftalaldeído (7b)..... 94

V.3.1.3 Síntese do ácido 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenóico) (7c)..... 96

V.3.1.4 Síntese do substrato 3.3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) (7). 98

V.3.2 Preparação do substrato (6)..... 100

V.3.2.1 Síntese do α,α' – dibromo – p – xileno (6a)..... 100

V.3.2.2 Síntese do tereftalaldeído (6b)..... 102

V.3.2.3 Síntese do 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenóico) (6c)..... 104

V.3.2.4 Síntese do substrato 3.3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila)(6). 105

VI Análises referentes aos produtos das eletrólises preparativas..... 107

VI.1 Produtos formados nas eletrólises de (7)..... 107

VI.2. Produtos formados nas eletrólises de (6)..... 113

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 117

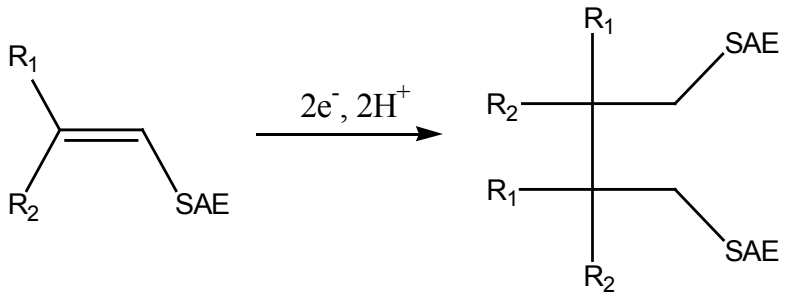
ANEXOS..... 119

CURRICULUM VITAE..... 158

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Hidrodimerizações de duplas ligações ativadas

A redução eletroquímica de alcenos ativados com substituintes sacadores de elétrons (SAE) como CO_2R, COR, CN, NO_2 e C=NR constitui uma importante reação formadora de ligações carbono-carbono que fornece um produto de acoplamento redutivo. Tais acoplamentos, que possuem aspectos mecanísticos e cinéticos bem esclarecidos, conduzem normalmente à formação de estruturas diméricas lineares[1], como genericamente representado no Esquema 1.

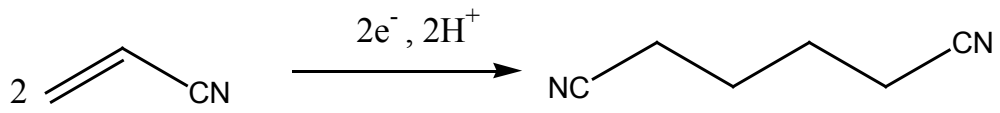


SAE = CO_2R, COR, CN, NO_2, C=NR

Esquema 1 - Acoplamento redutivo de alcenos ativados

1 - Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. "*Reductive Coupling*" em **Organic Electrochemistry.** Lund, H. e Hammerich, O. (Editores), 4ª Edição, Marcel Dekker, **2001,** capítulo 21, p. 795.

O exemplo mais conhecido desta classe de reações, conhecidas como eletro-hidrodimerizações (EHD), é a transformação da acrilonitrila em adiponitrila[2] (Esquema 2), processo este que foi utilizado industrialmente na produção industrial do Nylon 66



Esquema 2 – Processo de obtenção da adiponitrila

O mecanismo para tais reações de eletro-hidrodimerização, o qual é bastante conhecido[1], envolve na primeira etapa a formação de um radical-ânion intermediário, que por sua vez pode reagir por diversos caminhos levando à formação de outros produtos além do dímero linear anteriormente representado (Esquema 1, p. 16), como por exemplo, a hidrogenação da dupla ligação ou ainda a polimerização (Esquema 3)

1- Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. "*Reductive Coupling*" em **Organic Electrochemistry.** Lund, H . e Hammerich, O. (Editores), 4ª Edição, Marcel Dekker, **2001,** capítulo 21, p. 795.
2- Baizer, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1963,** 15, 973.

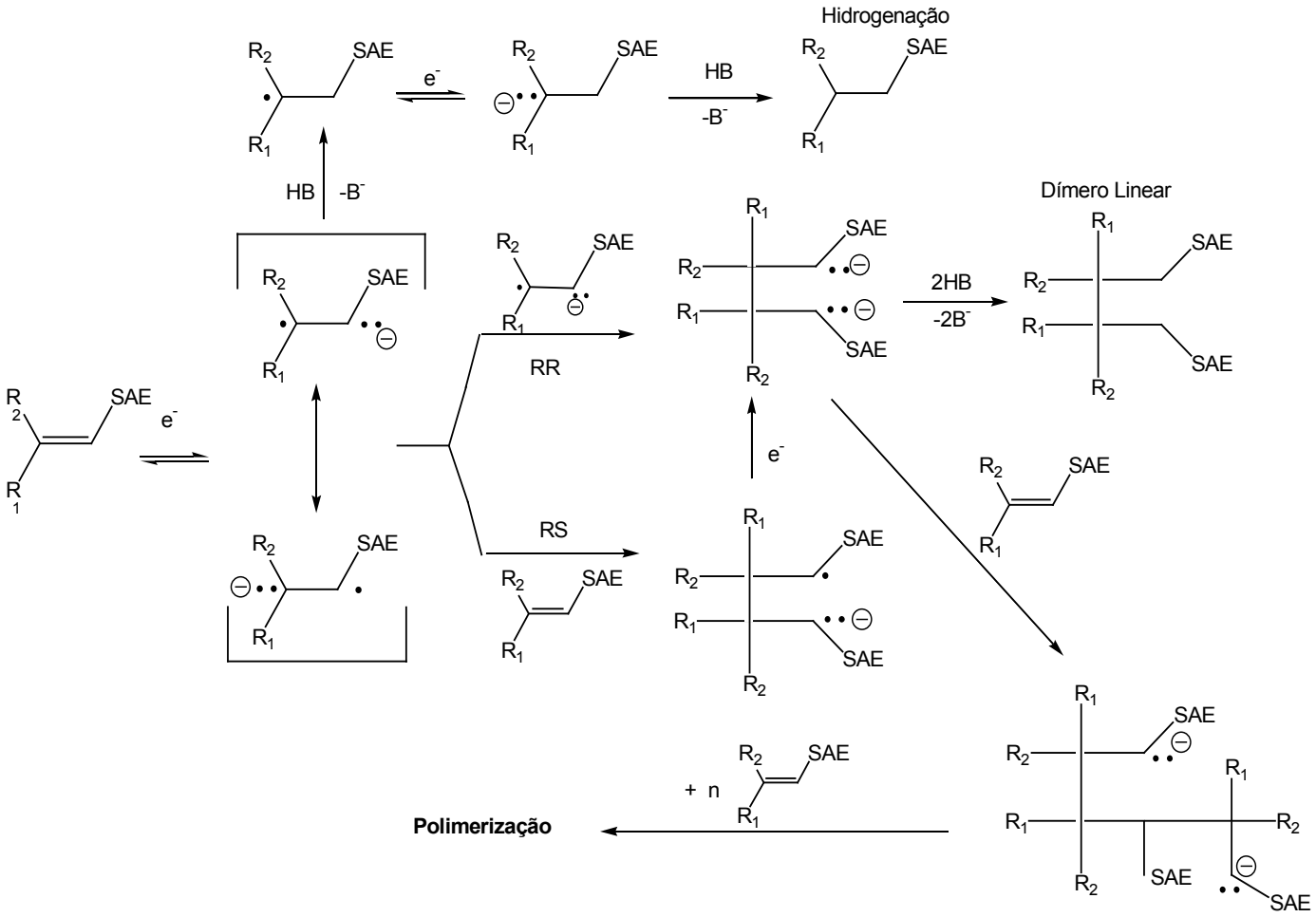
A competição entre as reações acima mencionadas é governada por efeitos como a natureza do substrato e o meio reacional. Além disso, sabe-se ainda que em solventes apróticos secos a polimerização pode ser uma das reações preferenciais, porém, na presença de um doador de prótons suficientemente ácido, a hidrogenação torna-se a principal rota.

Com relação à etapa de formação do dímero consideram-se dois tipos de mecanismos distintos. No primeiro, a ligação C-C se forma através de duas moléculas já reduzidas, ou seja, através da ligação entre dois radicais – ânions gerando um produto di-aniônico (mecanismo usualmente denominado RR: Radical – Radical). No outro mecanismo se observa um ataque do radical – ânion em uma molécula do substrato ainda não reduzida, fornecendo desta forma um radical – ânion dimérico que sofre um novo processo de redução, gerando assim, o mesmo di–ânion (mecanismo usualmente denominado RS: Radical – Substrato). Em ambos os mecanismos o produto dimérico linear é formado por posterior protonação. O Esquema 3 ilustra esses dois mecanismos, bem como os demais caminhos reacionais mencionados anteriormente.

No mecanismo RS, a segunda transferência de elétron pode não ocorrer na superfície do eletrodo, mas sim no seio da solução caso o passo de acoplamento seja lento. A maioria dos substratos apresenta reações de ordem dois quando submetidos a condições que levam à dimerização[3].

---

3 – Fussing, I.; Güllu, M.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* **1996**, 649.



Esquema 3 – Mecanismos para reduções eletroquímicas.

I.2 - Reduções Eletroquímicas de Substratos Aromáticos

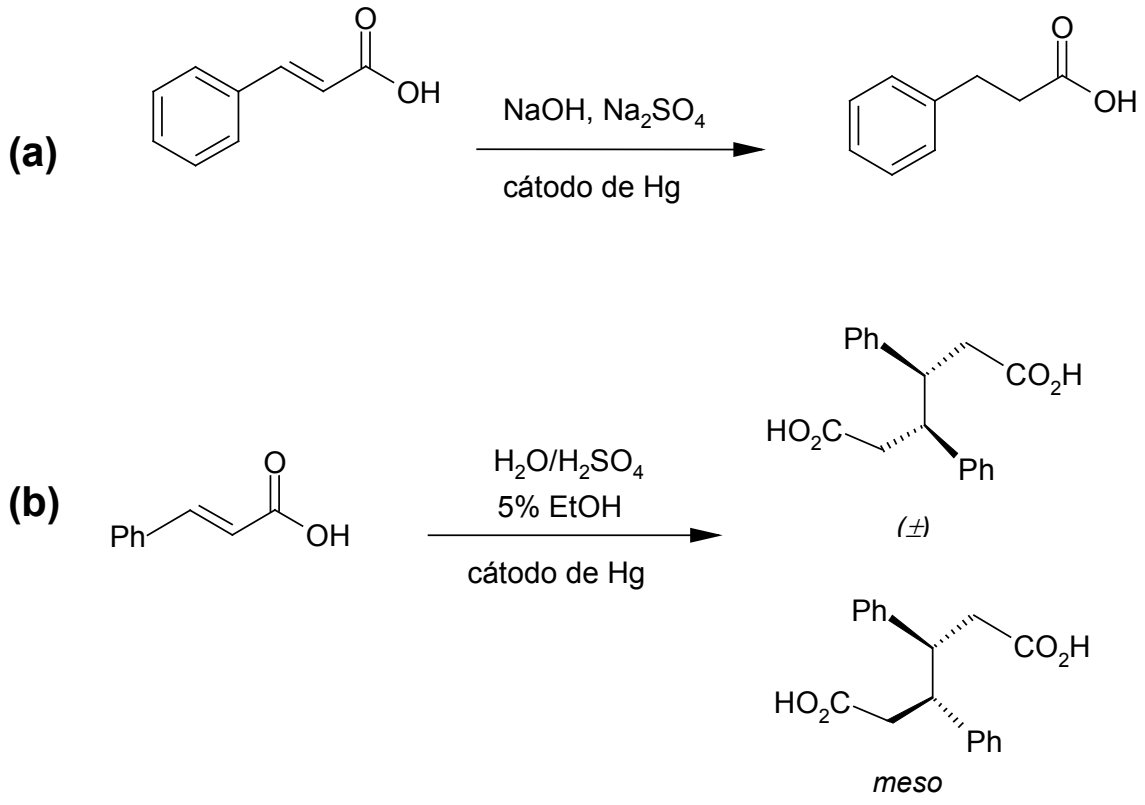
I.2.1 - Hidrociclização de Ésteres do Ácido Cinâmico

Os estudos do ácido cinâmico e seus derivados do ponto de vista da redução eletroquímica foram alvo de investigação acurada, uma vez que estes apresentam em sua estrutura unidades fenilpropênicas ativadas por substituintes sacadores de elétrons (-CO_2H e –CO_2R).

Em relação ao ácido cinâmico, dentre outros, efetuaram-se estudos como a redução do mesmo em meio alcalino com cátodo de mercúrio[4] onde se verificou a ocorrência da hidrogenação da dupla ligação (Esquema 4(a)), como também, a redução de tal composto em solução aquosa de ácido sulfúrico contendo 5% de etanol[5a] (Esquema 4(b)), estudo este que conduziu à primeira constatação da formação de produtos de dimerização do ácido cinâmico, isto é, a formação dos diastereoisômeros (*(±)* e *meso*) do ácido 3,4-difeniladípico.

---

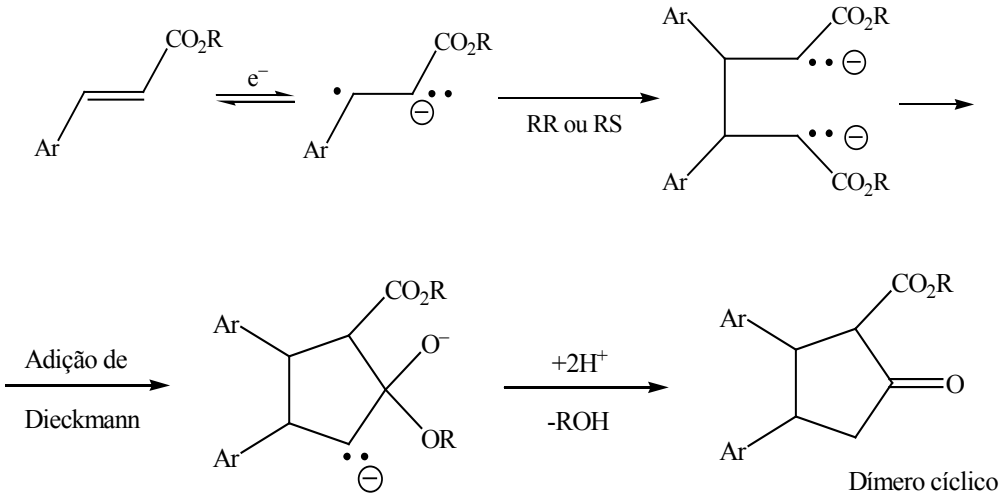
4 – Ingersoll, A. W. *Org. Synth. Coll. Vol. I* **1929,** 311.
5 – (a) Wilson, C. L.; Wilson, K. B. *Trans. Electrochem. Soc.* **1943,** 84, 153. (b) Gonçalves, C. S. *Dissertação de Mestrado IQ – USP,* **2004.**



Esquema 4 – Redução eletroquímica do ácido cinâmico (a) em meio básico e (b) em meio ácido.

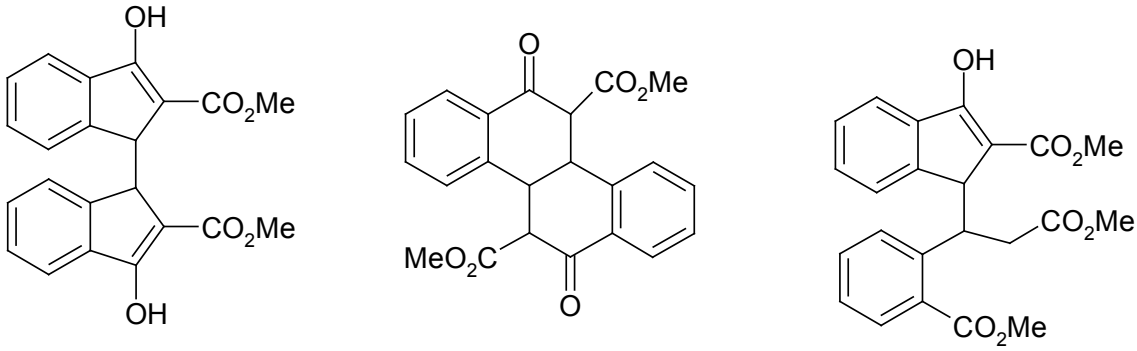
Por sua vez, os ésteres do ácido cinâmico substituídos tanto no anel quanto nos carbonos da dupla ligação são compostos bastante estudados do ponto de vista da hidrodimerização, em função da natureza do substituinte carboxilato permitir que o intermediário dimérico di-aniônico possa, ao invés de ser protonado e gerar o dímero linear, conduzir a um dímero cíclico com anel de cinco membros através de uma reação de Dieckmann, como mostrado no Esquema 5. Dentre estes podem se destacar,

por exemplo, os cinamatos de metila *orto*-substituídos estudados[5b] em nosso laboratório, que submetidos a eletrólises preparativas a potencial controlado em DMF seco e cátodo de mercúrio, conduzem à formação de produtos de hidrogenação e do dímero cíclico com anel de cinco membros (Esquema 5), como também, a uma conveniente obtenção de moléculas policíclicas como no caso do *orto*-metoxicarbonilcinamato de metila (Esquema 6).



Esquema 5 – Hidrociclização de ésteres do ácido cinâmico

5 – (a) Wilson, C. L.; Wilson, K. B. *Trans. Electrochem. Soc.* **1943,** 84, 153. (b) Gonçalves, C. S. *Dissertação de Mestrado IQ – USP,* **2004.**



Esquema 6 – Produtos das eletrólises do *o*-metoxicarbonilcinamato de metila[5b]

Outro exemplo importante se trata do trabalho de *Utley e col.* [6] que estudaram alguns ésteres do ácido cinâmico ilustrados nas Tabelas 1 e 2. Estas reações foram conduzidas facilmente em solventes apróticos como N,N-dimetilformamida (DMF) ou acetonitrila (MeCN) contendo brometo de tetraetilamônio (TEAB) como eletrólito de suporte, levando a ótimos rendimentos para a maioria dos ésteres. A reação de polimerização pode ser observada também em algumas situações. A Tabela 1 mostra alguns rendimentos de reação (% de dímero cíclico), o meio reacional / eletrólito de suporte, bem como o potencial aplicado em cada experimento.

---

5 – (a) Wilson, C. L.; Wilson, K. B. *Trans. Electrochem. Soc.* **1943,** 84, 153. (b) Gonçalves, C. S. *Dissertação de Mestrado IQ – USP,* **2004.**
6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961

TABELA 1 – Rendimentos das reações de ciclização em alguns cinamatos[6]

Composto	Meio[a]	$-E_{red}(V)$[b]	Rend. (%)
Cinamato de mentila	MeCN / TEAB	1,5	90
O-cinamoil-lactato de etila	DMF / TEAB	1,4	86
O-cinamoil-mandelato de metila	DMF / TEAB	1,2	99
O-cinamoil-mandelato de isopropila	DMF / TEAB	1,3	99

[a] [TEAB] = 0,1 $mol.L^{-1}$; [b] *vs.* Ag/AgBr. Cela dividida; Eletrodo de trabalho: poço de Hg; Auxiliar: eletrodo de grafite.

Quando a reação é realizada em solventes próticos como metanol, observa-se um aumento na velocidade da reação justificado pela melhor solvatação do intermediário radical – ânion em meio de maior polaridade e pela presença de ligações de hidrogênio. Em alguns casos, o solvente prótico inibe a formação do dímero cíclico pelo aumento da importância das reações de hidrogenação ou formação do dímero linear[7].

A quantidade de carga nestes processos é de 1,0 F (Faraday) para a dimerização / ciclização e pode se observar que na maioria das reduções realizadas em solventes apróticos (DMF ou MeCN) a carga utilizada é próxima de 1,0 F. A Tabela 2 ilustra alguns resultados experimentais de cargas utilizadas no processo de eletrólise.

---

6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961.
7 – Fussing, I.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 328.

Nota-se que os valores em sua maioria são próximos de 1,0 F como esperado para a ciclização. No entanto, observa-se que para alguns produtos como o 2,3 – di – O – cinamoiltartarato de dietila e o 3,4 – di – O – cinamoil – 1, 2, 5,6 – di – O-isopropilideno – D- manitol a carga é próxima de 2,0 F. Nestes casos o produto principal não é a cetona cíclica, mas sim o ácido cinâmico resultante da clivagem eletroredutiva do substrato de partida e o produto de polimerização, haja vista que estes processos envolvem realmente uma quantidade de carga maior do que aquela esperada para a ciclização[6].

TABELA 2 – Carga utilizada para eletrólises de ésteres de ácido cinâmico[6]

Composto	**Meio**[a]	**Q(F)**
Cinamato de mentila	MeCN / TEAB	1,54
	DMF / $LiClO_4$	1,05
O-cinamoil-lactato de etila	DMF / TEAB	1,10
O-cinamoilmalato de dietila	DMF / TEAB	1,50
O-cinamoil-N-propionilefedrina	DMF / TEAB	1,00
2,3-di-O-cinamoiltartarato de dimetila	DMF / $LiClO_4$	2,20
3,4-di-O-cianamoil-1,2:5,6-di-O-isopropilideno-D-manitol	DMF / $LiClO_4$	2,00

[a][Elet.Sup.] = 0,1 $mol.L^{-1}$.

6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961.

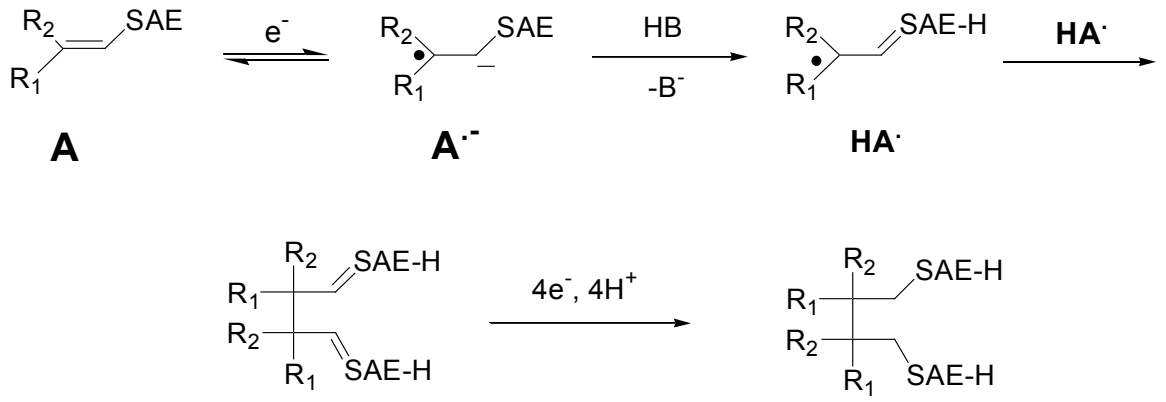
I.2.2 - Reduções de Cetonas Aromáticas α,β-insaturadas (Enonas)

Frente à redução eletroquímica, enonas podem reagir tanto como cetonas como alcenos ativados, fornecendo desta forma pinacóis, produtos de acoplamentos - β,β' ou acoplamentos mistos[1].

Uma outra característica importante das reduções catódicas de enonas é que os respectivos radicais – ânions ($A^{\bullet -}$, Esquema 7), na presença de doadores de prótons são protonados no átomo de oxigênio em um processo rápido e o radical - enólico resultante ($HA^{\bullet}$, Esquema 7) é mais difícil de ser reduzido do que o substrato de partida (A, Esquema 7). Como conseqüências deste fato, tem-se que uma rápida dimerização dos radicais – enol pode competir com um processo de redução adicional, como também, o processo de hidrogenação da dupla ligação (Esquema 3, p.19) compete em menor extensão com o acoplamento para esta classe de composto carbonílico α,β-insaturado[1].

Outros fatores podem influenciar o curso da redução eletroquímica de cetonas α,β-insaturadas, tais como fatores estruturais e estéricos que podem alterar, por exemplo, a posição do acoplamento redutivo (carbono-β ou carbono carbonílico) e conseqüentemente a distribuição dos produtos de acoplamento redutivo[1].

1- Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. "*Reductive Coupling*" em **Organic Electrochemistry.** Lund, H . e Hammerich, O. (Editores), 4ª Edição, Marcel Dekker, **2001,** capítulo 21, p. 795.



SAE = COR

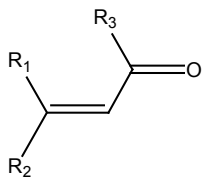
R = R_1 = R_2 = Alquil, Aril

Esquema 7 – Redução eletroquímica de enonas na presença de doadores de prótons

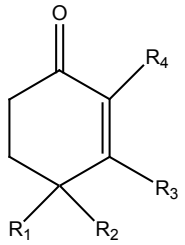
Vinil – alquil – cetonas **(1)**[8] e cicloalquenonas – alquil – substituídas como **(2)**[9], no geral fornecem misturas de produtos diméricos oriundos de acoplamentos - β,β', acoplamento carbonil-carbonil ou acoplamento misto carbonil – carbono β, ao passo que estiril – alquil – cetonas **(3)**[10a] e estiril - aril – cetonas **(4)**[10b] geram quase que exclusivamente hidrodímeros lineares e cíclicos a partir de acoplamentos - β,β'.

---

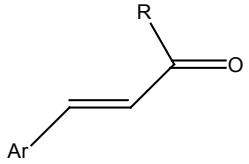
8 – Wiemann, J.; Bouguerra, M. L.. *Ann. Chim.* (Paris) **1967,** 2, 35.
9 – Tissot, P.; Gulacar, F. O.; Margaretha,P.; Surbeck, J. P. *Helv. Chim. Acta* **1981,** 64, 1570.
10 – (a) Berthelot, J.; *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 179. (b) Utley, J. H. P.; Smith, C. Z.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, 1053.



(1)

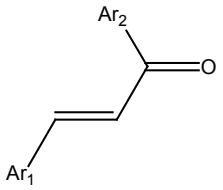


(2)



Ar: Ph; R: alquil

(3)



$Ar_1 = Ar_2$: Ph

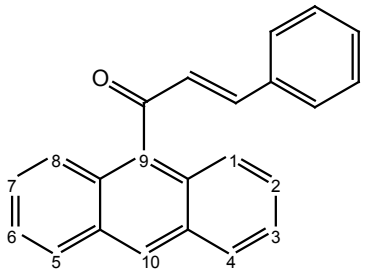
(4)

Com o intuito de se avaliar os efeitos proporcionados por fatores estruturais e estéricos sobre o curso da redução eletroquímica de enonas realizaram-se estudos[11a] em MeCN e DMF com eletrodo de platina utilizando-se técnicas de voltametria cíclica, voltametria com eletrodo de disco rotatório e coulometria com potencial controlado da 9 – antranil – estiril – cetona **(4a)** e 9,10 – antranil – bis – (estiril cetona) **(4b)**.

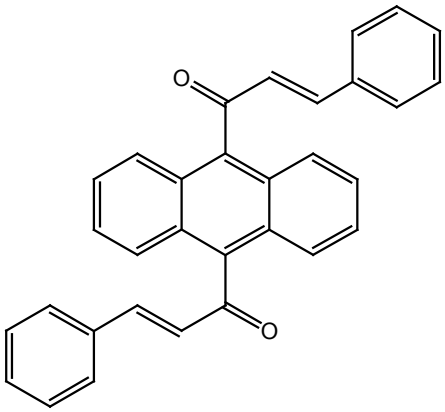
---

11 – (a) Teherani, T. H.; Tinker, L. A.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1978,** 90, 117. (b) Bard, A. J.; Faulkner, L. P. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2ª Edição, John Wiley & Sons, **2001**, p. 505.

Em MeCN o radical – ânion derivado de **(4a)** dimeriza (k_{dim} = 10^5 M^{-1} s^{-1})[11a] formando um intermediário di – aniônico bastante estável. Em sua maior parte formado via acoplamento na posição β. Em uma escala coulométrica este di – ânion pode ser reoxidado ao material de partida em um potencial anódico próximo de 1,0 V em relação à redução de **(4a).**



(4a)



(4b)

Por sua vez, a 9,10 – antranil – bis – (estiril – cetona) **(4b)** é reduzida reversivelmente levando a formação de um di – ânion estável, agora monomérico, que não demonstrou tendência a acoplar. Além disso, o perfil da onda cíclica voltamétrica para esse composto, sugere que os grupos ceto – estiril situados nas posições 9 e 10 não interagem, de forma que tal processo redutivo ocorre em duas etapas cujos potenciais padrão diferem pelo valor previsto estatisticamente[11b] de 36 mV.

---

11 – (a) Teherani, T. H.; Tinker, L. A.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1978,** 90, 117. (b) Bard, A. J.; Faulkner, L. P. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2ª Edição, John Wiley & Sons, **2001**, p. 505.

Como resultado final das constatações mencionadas tem-se que a falta de interações eletrônicas entre os dois grupos ceto – estiril no di –ânion monomérico derivado de **(4b)**, como também a rápida dimerização (k_{dim} = 10^5 M^{-1} s^{-1}) observada para **(4a)**, são proporcionadas pelos grupos estarem direcionados quase completamente para fora do plano do anel antracênico, evidenciando as grandes influências destas características sobre o comportamento eletroquímico destes substratos.

I.2.3 - Substratos Aromáticos com dois grupos 2-alcoxicarbonilvinila ($CH=CHCO_2R$)

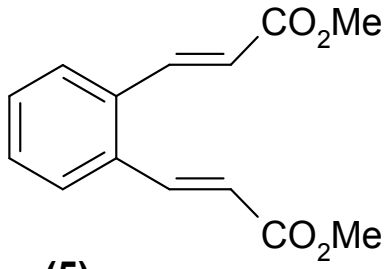
Como visto na seção I.2.1 (p. 20), ésteres do ácido cinâmico podem ser submetidos a eletrólises em condições apropriadas e resultar no produto dimérico cíclico apresentando anel de cinco membros (Esquema 5, p. 22). A partir disso, uma substância que possui em sua estrutura dois grupos 2-alcoxicarbonilvinila, deve apresentar um comportamento relacionado.

Alguns estudos realizados indicam que quando os grupos que participam do acoplamento estão ligados por uma cadeia carbônica que contenha ligações duplas, existe uma interação entre os mesmos e esta afetará a redução destes grupos, como observado para as cetonas α,β-insaturadas (seção I.2.2 p. 26), onde o efeito estérico aliado à ocorrência ou não de interações eletrônicas, influenciou significativamente o comportamento eletroquímico dos substratos.

Tal interação eletrônica foi observada também no estudo do 3,3' – (1,2 – fenileno) – bis – (2-propenoato de metila) **(5)**[12]. Neste caso, os estudos prévios de voltametria cíclica de **(5)** mostraram a presença de duas ondas de redução reversíveis, separadas por uma diferença de aproximadamente 300 mV[12].

---

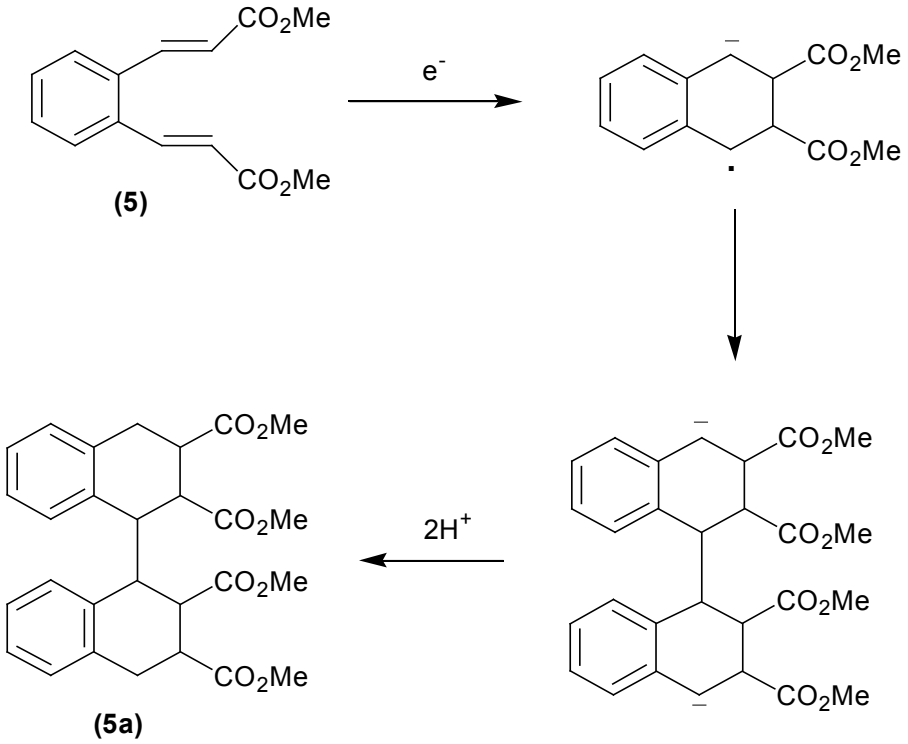
12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.



(5)

Devido a esta diferença, a redução do substrato **(5)** em eletrólises preparativas ocorre somente em um dos grupos funcionais que participa do acoplamento. Baseando-se em dados espectrais de RMN – ^{1}H e – ^{13}C acreditava-se que o principal produto de eletrólise seria o *cis* – ou *trans* – tetrahidronaftaleno – 2,3 – dicarboxilato de dimetila **(5a)** (Esquema 8) formado pelo acoplamento intramolecular – α,α', favorecido estericamente em relação ao acoplamento intramolecular – β,β' que conduziria à formação de um derivado do benzociclobuteno.

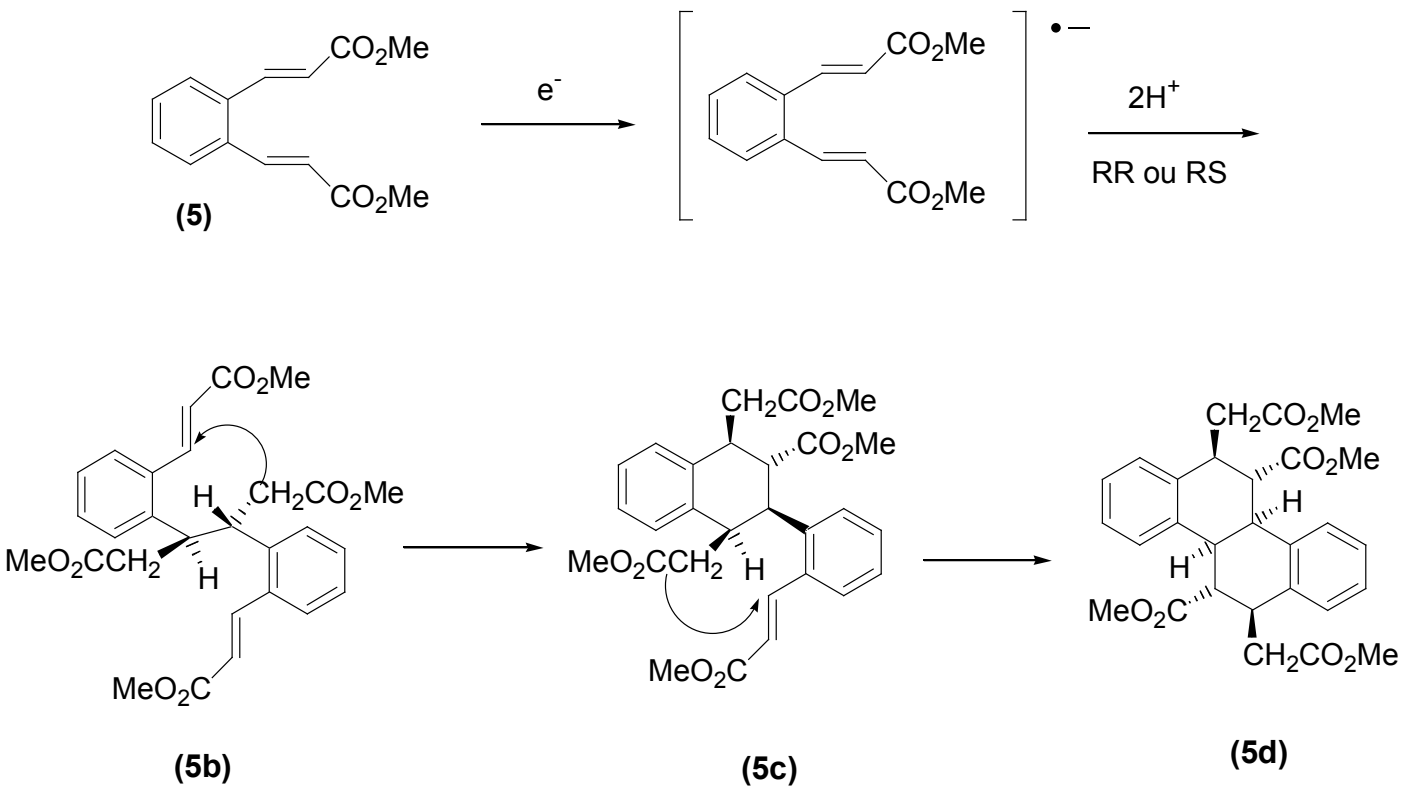
12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.



Esquema 8 - Rota proposta[12] para a formação do composto **(5a).**

Porém, a estrutura de proposta para **(5a)** estava errada, como provado em estudo posterior [13], onde experimentos cristalográficos de raios – X conduziram então à correta e exata estereoestrutura do hidrodímero cíclico obtido pela redução de **(5)**, isto é, o composto **(5d)**, além da caracterização dos outros produtos formados **(5b)** e **(5c)** em tal experimento (Esquema 9).

12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.
13 – Andersson, J.; Eberson, L.; Svensson, C *Acta Chem. Scand* **1978**. B32, 234
.

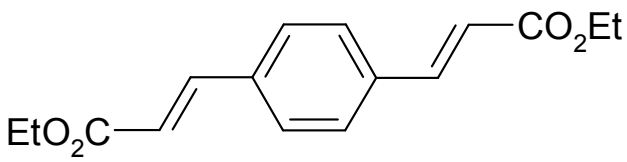


Esquema 9 – Produtos formados nas eletrólises de **(5)**

Nota-se que o produto **(5b)** é produzido pela redução de um dos grupos 2-metoxicarbonilvinila de uma molécula e acoplamento RR ou RS entre elas. Os demais produtos formam-se por reações intramoleculares a partir do composto **(5b)**. Assim, **(5c)** é gerado por um ataque do tipo Michael do ânion formado a partir deste sobre o carbono do outro grupo 2-metoxicarbonilvinila na mesma molécula. Por sua vez, o produto **(5d)** é formado pelo ataque intramolecular do tipo Michael em **(5c)** como ilustrado no Esquema 8. Em termos de rendimento total, o produto **(5d)** representa 62%

e **(5b)** e **(5c)** 38% do total dos dímeros produzidos (58%). O monômero totalmente hidrogenado corresponde a 28% da mistura de produtos de eletrólise enquanto 10% eram do mono-hidrogenado.

Estudos preliminares[14] do comportamento eletroquímico do 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(6)** revelaram a existência de dois picos de redução reversíveis em -1,00 e -1,20 V (vs Ag/AgI) nos experimentos de voltametria cíclica em 0,1 mol L^{-1} TEAP/DMF.

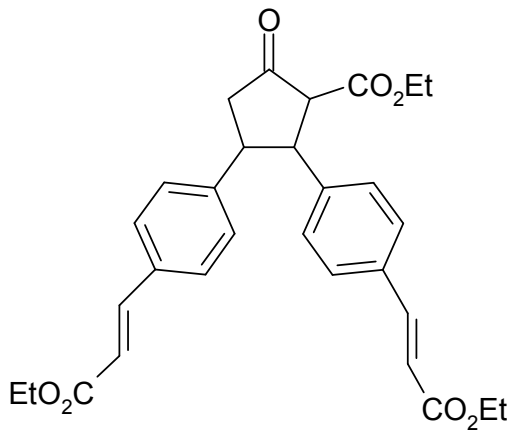


(6)

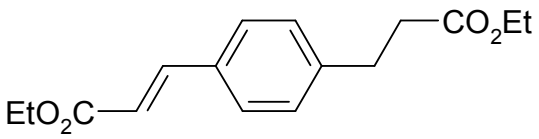
O primeiro pico de redução (-1,00 V vs Ag/AgI) mostrou corresponder à uma transferência reversível de um elétron gerando um radical – ânion bastante estável, provavelmente por causa da deslocalização eletrônica estendida envolvendo o grupo $-CH=CHCO_2Et$ situado na posição 4 do anel aromático.

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ* **2003,** EQ-118.

As eletrólises preparativas de **(6)** realizadas a potencial controlado (-1,00 V vs Ag/AgI) em DMF contendo 0,1 mol L^{-1} de TEAP como eletrólito de suporte, conduziram a misturas muito complexas de produtos após a passagem de 1,0 F, não sendo possível durante estes estudos[14] a identificação do dímero cíclico ilustrado a seguir, esperado para o acoplamento redutivo de **(6)**.

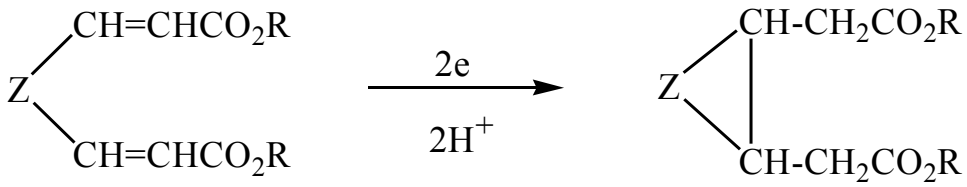


Porém quando quantidades variáveis de água foram adicionadas ao sistema, o comportamento do radical – ânion se modificou drasticamente e o produto de hidrogenação de um dos grupos 2-etoxicarbonilvinila, abaixo ilustrado, foi isolado.



14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ* **2003,** EQ-118.

Ao comparar os resultados dos experimentos de voltametria do composto **(6)** com os de **(5)**, verifica-se que ambos os substratos apresentam dois picos de redução reversíveis separados por 200 e 300 mV respectivamente. Como em sistemas diolefínicos onde Z é uma cadeia carbônica sem ligações duplas isolando os grupos (Esquema 10) não são observadas estas diferenças, estas foram atribuídas à conjugação estendida entre os dois grupos funcionais[12] no caso de **(5)** e **(6)**.



Esquema 10 - Redução de sistemas diolefinicos isolados pelo grupo Z

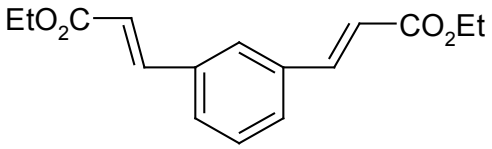
12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.

II - Objetivos

A partir dos fatos expostos anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo a investigação da redução eletroquímica de 3,3' – (1,3 – fenileno) - **(7)** e 3,3'–(1,4–fenileno)–bis–(2–propenoatos de etila) **(6)** em N,N-dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (MeCN) anidros e os mesmos solventes contendo doadores de prótons como água, metanol, malonato de dietila e 4 –clorofenol.

Com relação ao substrato **(6)** serão ampliados os estudos já realizados[14] em etapas anteriores do presente trabalho, com o intuito de estabelecer se o acoplamento proporcionado pela redução eletroquímica pode ser realizado de forma satisfatória.

Por sua vez, o substrato 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(7)**, demonstra ser um bom modelo para se avaliar a influência da conjugação sobre o curso da eletro-hidrodimerização .



(7)

Neste caso, em função dos dois grupos 2-alcoxicarbonilvinila estarem em posição relativa meta a conjugação estendida existente nos 1,2- e 1,4- derivados não deve ocorrer.

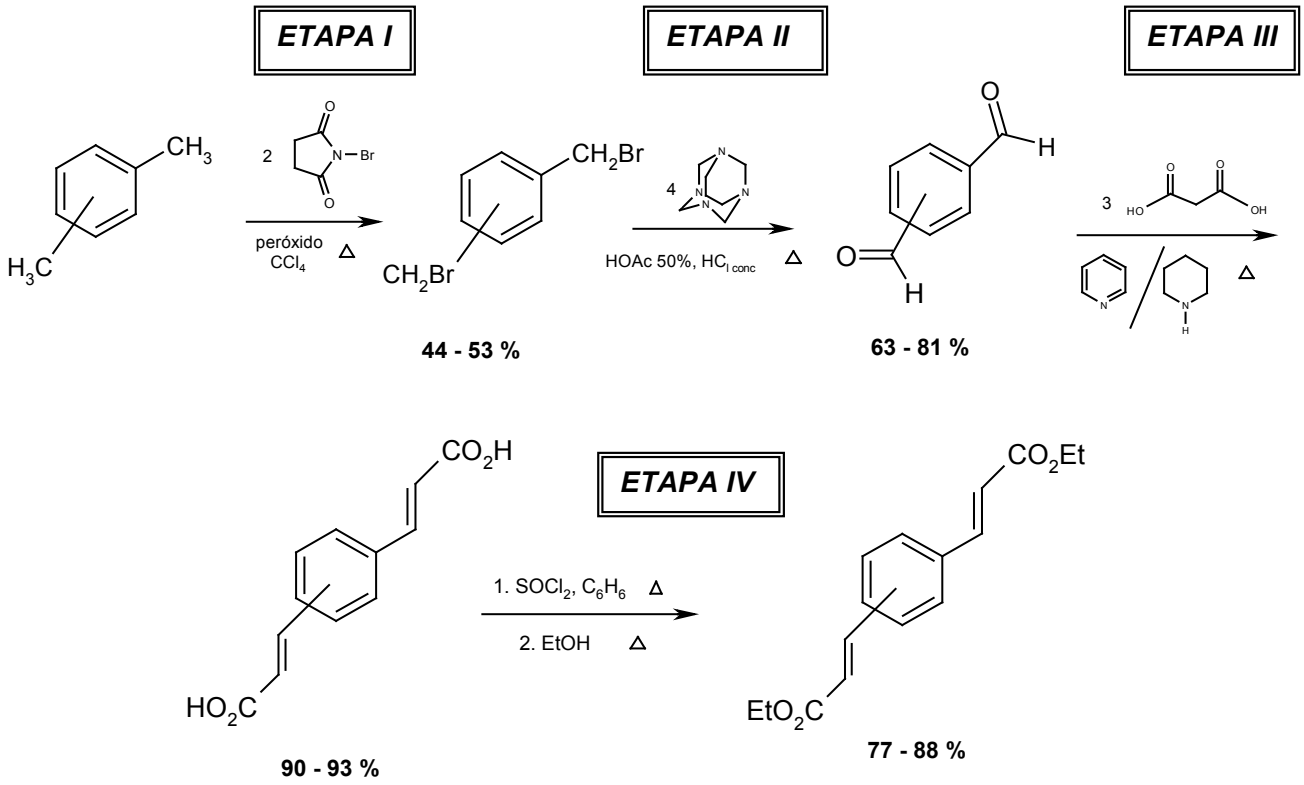
---

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

III – Resultados e Discussão

III.1 – Sínteses dos substratos de partida (7) e (6)

Os substratos de interesse 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(7)** e 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(6)** foram sintetizados tendo como matérias primas *meta* - e *para* – xileno respectivamente, seguindo a rota sintética ilustrada no Esquema 11.



Esquema 11 – Rota de preparação dos substratos **(7)** e **(6)**

O substrato **(7)** foi sintetizado (procedimentos seção V.3.1 p. 92), utilizando-se métodos conhecidos na literatura[23-35](*). Após a otimização de condições experimentais, como por exemplo, as proporções de reagentes e o tempo de refluxo, os rendimentos obtidos em todas as etapas foram bastante satisfatórios.

Por sua vez, a rota utilizada anteriormente[14] na obtenção do substrato **(6)** apresentou algumas dificuldades, como por exemplo, na primeira etapa de preparação do $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ – tetrabromo – p – xileno. As condições reacionais utilizadas (adição de bromo, controle do aquecimento, etc.) foram de difícil controle, o que não ocorreu quando se empregou NBS para a obtenção do composto dibromado (α,α' – dibromo – p - xileno) como no caso de **(7)** (ETAPA I, Esquema 11 p. 39). Assim, o composto **(6)** também foi preparado seguindo-se a mesma rota sintética de **(7)**.

Além do fato acima descrito, outros motivos nos levaram a seguir os procedimentos bem sucedidos para o substrato **(7)**, foram desvantagens tais como um maior tempo de reação, condições mais enérgicas de difícil controle e baixos rendimentos de reação, encontradas na preparação do tereftalaldeído a partir do composto tetra – bromado (segunda etapa, rota obedecida em estudos prévios[14]). A preparação do tereftalaldeído a partir do α,α' – dibromo – p xileno (ETAPA II, Esquema 11 p.39) com hexametilenotetramina apresentou grande eficiência proporcionada por

---

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118.
(*) – Referências Bibliográficas (p. 117)

fatores como um menor tempo de reação, condições reacionais mais brandas e controláveis e, acima de tudo, a obtenção de altos rendimentos para a obtenção do tereftalaldeído com elevado grau de pureza.

Com a utilização das condições de reação otimizadas anteriormente para o substrato **(7)**, as etapas posteriores de preparação do ácido, do dicloreto de ácido e finalmente do substrato **(6)** (ETAPAS III e IV respectivamente, Esquema 11 p.39) foram efetuadas sem problemas e de forma bastante eficiente.

III.2 – Experimentos de Voltametria Cíclica

III.2.1 – Voltametrias cíclicas para o substrato 3.3' - (1,3 - fenileno) – bis - (2 - propenoato de etila) (7)

III.2.1.1 – Voltametria Cíclica de (7) em DMF seco

Realizaram-se experimentos de voltametria cíclica com a finalidade de se determinar os potenciais de redução do 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis (2 – propenoato de etila) **(7)** para que estes servissem como orientação para o potencial a ser aplicado nas eletrólises preparativas a potencial controlado. O voltamograma registrado em DMF seco para o substrato **(7)** é apresentado na Figura 1.

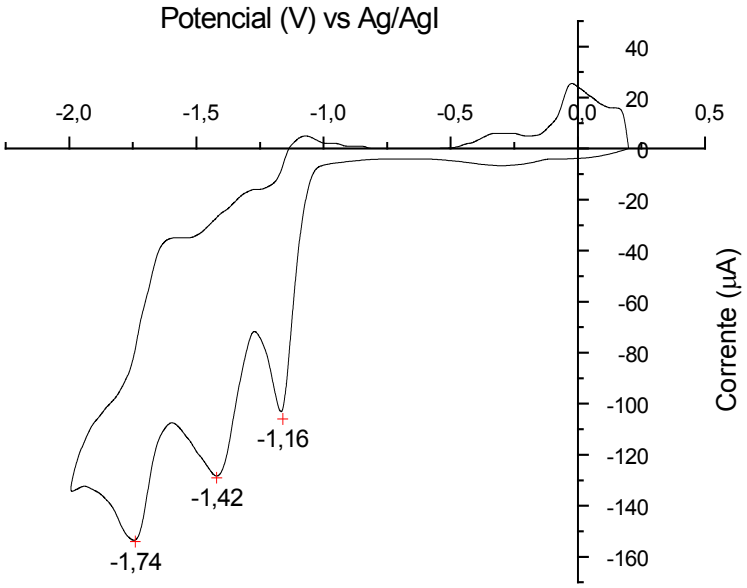


Figura 1 – Voltamograma cíclico do substrato **(7)**. Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{-1}.

Nota-se que o substrato apresenta três picos de redução situados em -1,16, -1,42 e -1,74 V (vs Ag/AgI), valores estes muito próximos aos encontrados para o substrato 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(6)** (-1,16, -1,36 e -1,52 V vs Ag/AgI) em estudos anteriores[14].

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

Durante a varredura do potencial, observou-se o aparecimento de uma coloração violeta intensa na região em torno do eletrodo de trabalho quando este atinge o valor do primeiro pico de redução. Esta coloração característica do radical – ânion intermediário se mantém até o momento em que o potencial atinge no ciclo reverso, o ponto onde o radical – ânion é reoxidado na superfície do eletrodo, servindo esta observação para evidenciar a grande estabilidade do intermediário formado.

Quando se analisam os voltamogramas cíclicos dos compostos 3,3' – (1,2 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de metila) **(5)**[12,13] e 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(6)**[14] verifica-se que ambos substratos apresentam dois picos de redução reversíveis separados por 200 e 300 mV, respectivamente. Como citado anteriormente, em sistemas diolefínicos cujos grupos funcionais estão separados por cadeias carbônicas sem duplas ligações (Esquema 10, p. 37) não são observadas estas diferenças, as mesmas foram atribuídas à conjugação estendida entre os dois grupos funcionais presentes em **(5)** e **(6)**. A diferença entre o primeiro e o segundo pico de redução encontrada para o substrato **(7)** (Figura 1, p. 42) por sua vez, deve ser de origem diversa da dos substratos **(5)** e **(6)** considerando-se que a conjugação estendida entre os grupos olefínicos quando em posição meta é esperada ser muito menor do que nos substratos **(5)** e **(6)**.

---

12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.
13 – Andersson, J.; Eberson, L.; Svensson, C *Acta Chem. Scand.* **1978,** B32, 234.
14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

Ainda analisando a Figura 1 (p. 42) observa-se que os picos de redução apresentam cada qual uma certa reversibilidade, fato este também encontrado para o composto **(6)**[14], o que pode ser melhor percebido analisando-se as Figuras 2(a) e (b). Quando os sentidos das varreduras são invertidos logo após cada um dos dois primeiros picos, nota-se uma corrente anódica referente à oxidação das espécies geradas em cada um dos picos de redução. Desta forma, pode se dizer que a permanência dos respectivos intermediários por longos períodos de tempo no compartimento catódico permite aos mesmos sofrerem processos de oxidação.

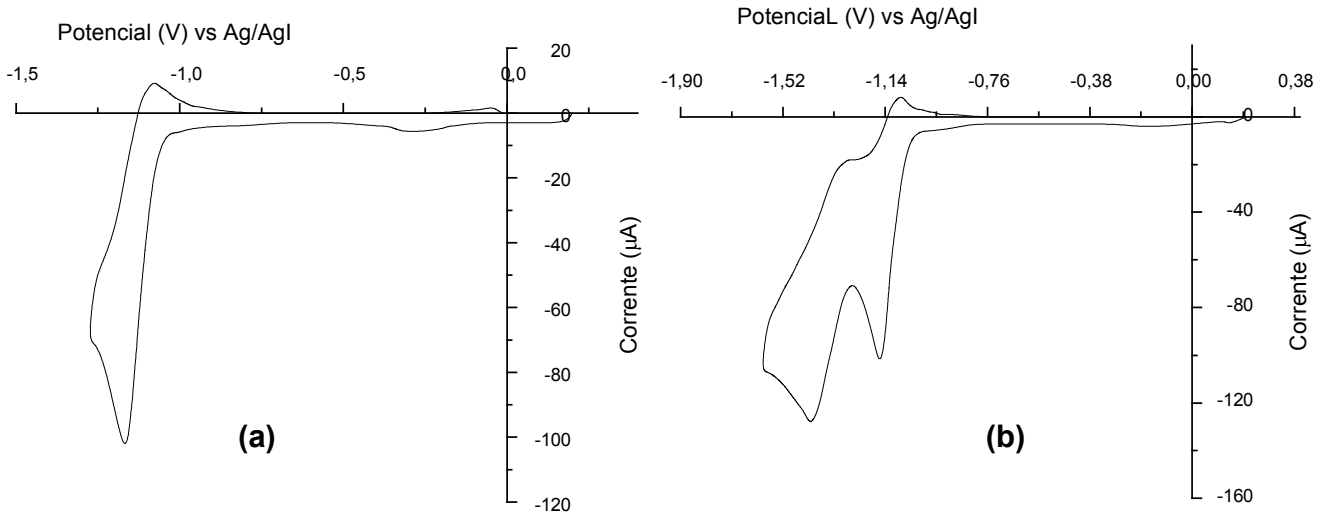


Figura 2 – Voltamogramas cíclicos do substrato **(7)**. (a) varredura invertida após o primeiro e (b) após o segundo pico de redução. Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{-1}.

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

Outro parâmetro estudado por voltametria cíclica foi o efeito da adição de um doador de prótons, nesse caso a água, sobre os processos eletródicos observados anteriormente. Na Figura 3 é mostrado o voltamograma do substrato **(7)** em solução de DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP contendo 6,8% de H_2O (v / v) cuja varredura foi invertida após o segundo pico de redução.

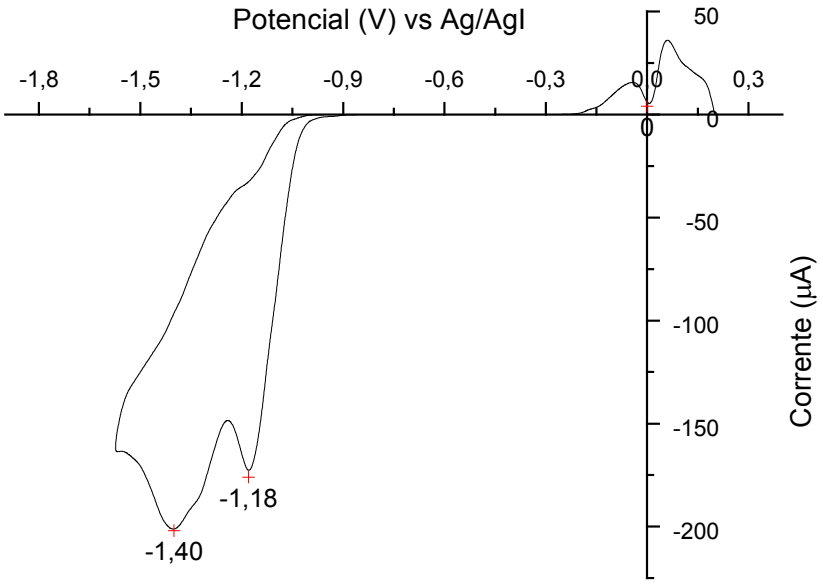


Figura 3 – Voltamograma cíclico do substrato **(7)**. Condições: Solvente – DMF / 0,1 mol L^{-1} TEAP contendo 6,8% (v/v) de H_2O; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 8,25 mmol L^{-1}.

Levando-se em conta os dados experimentais ilustrados na Figura 3, observa-se uma tendência de aproximação dos dois primeiros picos de redução em comparação ao voltamograma mostrado na Figura 1 (p.42), além do leve deslocamento

do primeiro pico em sentido negativo e do significativo aumento na corrente catódica. Tais observações permitem constatar, juntamente com a diminuição da coloração violeta na superfície do eletrodo, que o efeito da solvatação proporcionado pela adição de água efetivamente afeta o comportamento do intermediário radical – aniônico.

III.2.1.2 – Voltametria Cíclica de (7) em MeCN anidra

Em virtude de acetonitrila ser um solvente que possui hidrogênios com relativa acidez (pKa da ordem de 24), desejou se avaliar o processo de redução eletroquímica do substrato **(7)** neste solvente, uma vez que além da característica acima mencionada influenciar comprovadamente a estabilidade do intermediário, a acetonitrila apresenta menor viscosidade do que o DMF, o que pode favorecer outros tipos de interações não observadas em DMF.

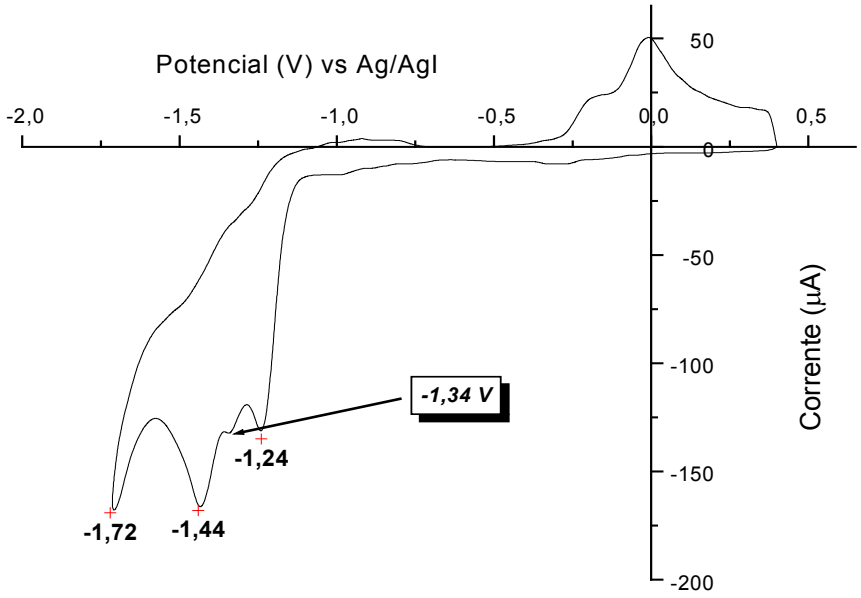


Figura 4 – Voltamograma cíclico do substrato **(7)**. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}.

Analisando a Figura 4 nota-se a presença de três picos de redução em -1,24, -1,44 e -1,76 V (vs Ag/AgI), os quais apresentam um pequeno deslocamento no sentido negativo em relação aos observados em DMF (Figura 1, p.42), porém, em MeCN ocorre o aparecimento de um novo pico de redução em -1,34 V (vs Ag/AgI) enfatizando suas características diferenciadas.

Uma outra diferença observada nestes voltamogramas quando comparados aos registrados em DMF seco (seção III.2.1.1, p. 41), são os picos de oxidação situados na região de -0,30 a +0,40 V. Neste caso notou-se com a realização de experimentos subseqüentes que as correntes de oxidação (i_{pa}) para estes picos

eram dependentes da extensão da varredura de potencial no sentido negativo, ou seja, quanto mais negativo foi o potencial alcançado, maiores foram as respectivas i_{pa} , como pode ser observado analisando-se os voltamogramas ilustrados nas Figuras 4 e 5.

Com relação à reversibilidade dos picos de redução do substrato em MeCN, esta praticamente não existe como pode ser visualizado nas Figuras 5 (a) e (b), onde as varreduras foram invertidas após o primeiro e o segundo pico de redução respectivamente. Este comportamento é diferente do observado em DMF seco (seção III.2.1.1, p. 41),

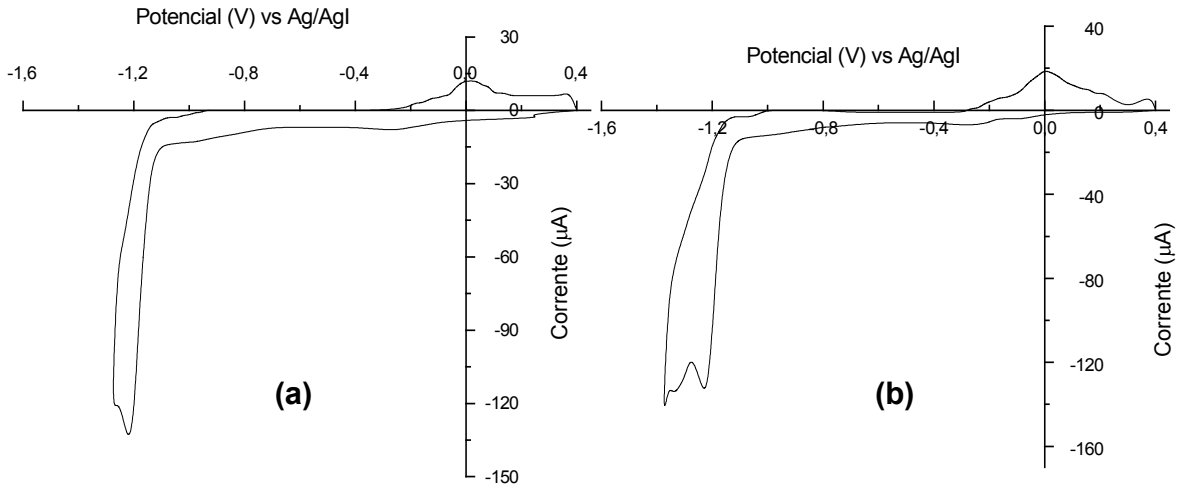


Figura 5 – Voltamogramas cíclicos do substrato **(7)**. (a) varredura invertida após o primeiro e (b) após o segundo pico de redução. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}.

Um outro fato importante observado na realização da voltametria cíclica de **(7)** em MeCN, foi o aparecimento de um pico de redução em -0,32 V após a realização de um ciclo voltamétrico, passagem de nitrogênio pela solução e novo registro de um voltamograma (Figura 6(a)), fato este que é uma notória diferença entre a MeCN e o DMF, tornando tal pico alvo de investigação acurada.

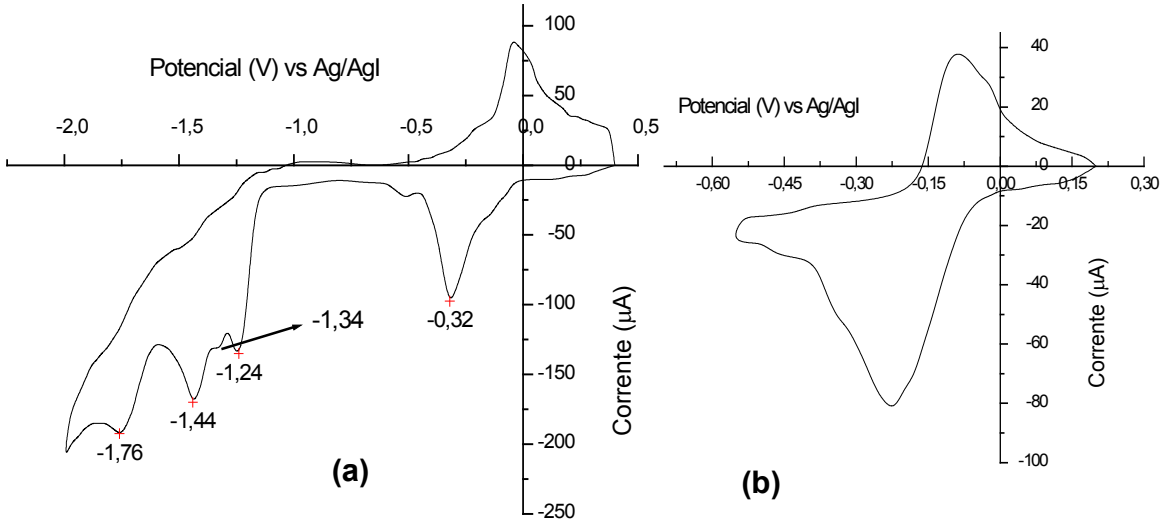


Figura 6 – Voltamogramas cíclicos do substrato **(7)**. (a) voltamograma completo e (b) quarto ciclo com inversão no sentido da varredura na faixa de –0,32 V. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,0 mmol L^{-1}.

O surgimento do pico em -0,32 V na Figura 6(a) (p. 49) não pode ser atribuído a nenhum fator referente ao solvente ou ao eletrólito de suporte, uma vez que estes foram previamente testados na faixa de potencial aplicado (+0,4 a -2,0 V vs Ag/AgI) antes da adição do substrato.

Por se tratar de um pico que surge após um ciclo voltamétrico, tem-se certamente que o mesmo se refere a alguma espécie gerada durante a varredura de potencial no sentido negativo possivelmente reoxidada na varredura inversa, e esta por sua vez, acumula-se na superfície do eletrodo de modo a não ser liberada para a solução pela simples passagem do nitrogênio utilizado para manter a atmosfera inerte. Conseguiu-se, porém, eliminar tal sinal pela realização de ciclos com inversão no sentido da varredura do potencial em cerca de -0,50 V (Figura 6(b), p. 49), o que proporcionou, após a prévia redução observada na varredura no sentido negativo, a oxidação de tal espécie, acarretando em sua liberação para o seio da solução de tal forma que o pico de redução em -0,32 V (vs Ag/AgI) não foi observado no registro do próximo voltamograma. Este procedimento foi usado antes do registro de outros voltamogramas. Desta forma, o voltamograma ilustrado na Figura 4 (p. 47) corresponde sem sombra de dúvidas aos processos eletródicos inerentes ao substrato **(7)** de interesse do presente trabalho.

O estudo da influência da presença de doadores de prótons neste solvente foi efetuado empregando-se metanol anidro. Neste caso a presença de doador de prótons influenciou o comportamento eletroquímico do substrato como mostrado na Figura 7. Nesta Figura observa-se uma aproximação dos picos de redução de forma bem mais pronunciada quando comparada com o efeito da adição de água em DMF (Figura 3, p. 45), além do deslocamento dos picos de redução em sentido de potenciais mais positivos.

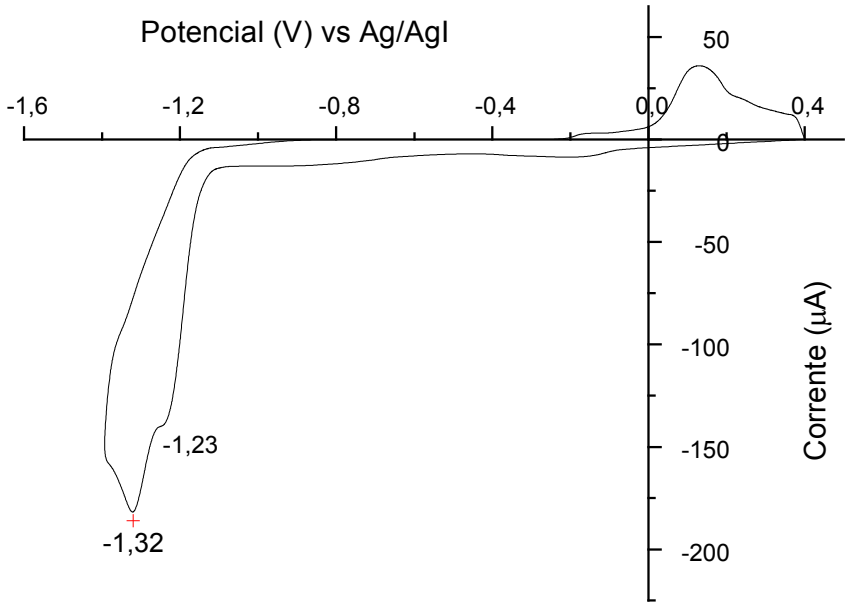


Figura 7 – Voltamograma cíclico do substrato **(7)**. Condições: Solvente – MeCN / 0,1 mol L^{-1} TEAP contendo 1% (v/v) de Metanol anidro; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 100 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,84 mmol L^{-1}.

III.2.2 – Voltametrias cíclicas para o substrato 3,3' - (1,4 - fenileno) – bis - (2 – propenoato de etila) (6)

III.2.2.1 – Voltametria Cíclica de (6) em MeCN anidra

Nos estudos anteriormente realizados[14] foram obtidos os potenciais de redução para o substrato **(6)** tanto em DMF como MeCN . No presente trabalho, foram realizadas somente eletrólises preparativas a potencial controlado do substrato **(6)** somente em MeCN com base nos potenciais observados no respectivo voltamograma cíclico ilustrado na Figura 8. Entretanto, para ambos solventes os estudos de voltametria cíclica referentes à reversibilidade, efeito de doador de prótons, etc., para o substrato **(6)** foram efetuados em etapas prévias[14] à realização deste trabalho, cujos resultados são semelhantes aos do substrato **(7)** descritos na seção III.2.1 (p. 41) do presente relato.

---

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

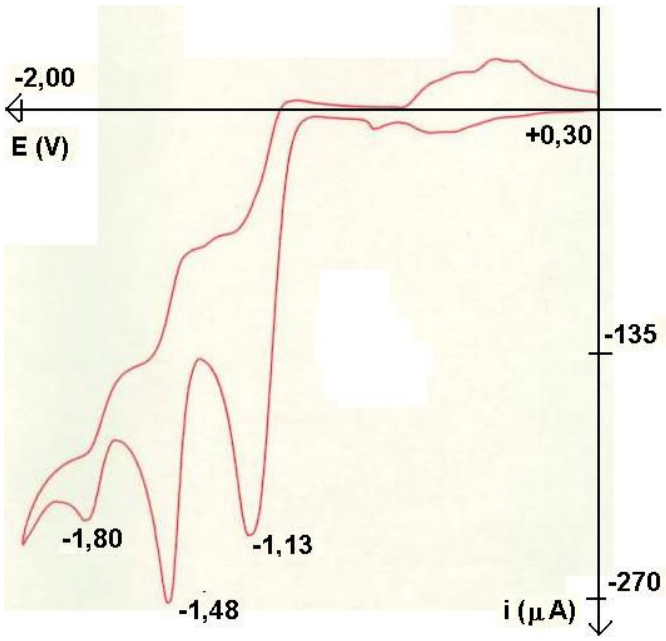


Figura 8[14] – Voltamograma cíclico do substrato **(6)** Condições: Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 4,23 mmol L^{-1}.

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

III.3 – Eletrólises Preparativas a Potencial Controlado

Em relação ao substrato **(7)**, alvo de investigação inicial, efetuaram-se eletrólises preparativas em DMF, MeCN e MeOH / MeCN (7:3) (v / v) contendo 0,1 mol L^{-1} de TEAP como eletrólito de suporte. Por sua vez, em relação ao substrato **(6)** foram ampliados os estudos já realizados[14] com a realização de eletrólises em MeCN / TEAP.

Os resultados inerentes a estas eletrólises são descritos a seguir com a indicação das condições experimentais utilizadas (tipo de cela eletroquímica, solvente, potencial aplicado, concentração inicial de substrato, carga consumida). Para todos os casos utilizou-se como eletrodo de trabalho poço de mercúrio, uma placa de platina como contra-eletrodo e como referência um eletrodo de Ag/AgI (fio de prata em 0,05 mol L^{-1} de TBAI em DMF ou MeCN / TEAP).

Com relação aos produtos isolados, estes foram purificados e caracterizados por técnicas analíticas convenientes sendo os respectivos resultados expostos de maneira detalhada na seção VI (p. 107) do presente trabalho. Além disso, as respectivas porcentagens dos produtos de eletrólise foram calculadas a partir da massa inicial de substrato, salvo exceções indicadas em local apropriado no texto que segue.

---

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

III.3.1 – Eletrólises Preparativas do Substrato (7)

A Tabela 3 lista os picos de redução obtidos para o substrato **(7)** nos experimentos de voltametria cíclica (seção III.2.1, p. 41) os quais são aplicados de forma controlada nas eletrólises preparativas com exceção dos potenciais situados em regiões mais negativas em função destes ocasionarem interferências como a redução do solvente e/ou do eletrólito de suporte.

TABELA 3 – Potenciais de redução para o substrato 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(7)**[a]

Solvente	**-Epc (V)**				**Conc.de substrato (7) (mmol L^{-1})**
	1	2	3	4	
DMF	1,16	1,42	1,74	-	1,0
MeCN	1,24	1,34	1,44	1,76	1,84

[a] Condições Experimentais: Eletrólito: 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho: Eletrodo de mercúrio sobre platina; Eletrodo Auxiliar: Placa de platina; Eletrodo de referência: Ag/AgI; Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}.

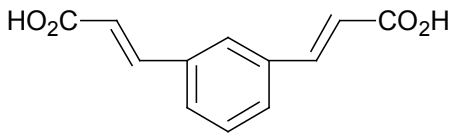
III.3.1.1 – Eletrólises de (7) em DMF seco

Um primeiro fato observado na realização do experimento é a formação e manutenção de uma coloração violeta intensa (Figura 9) com a aplicação do potencial controlado e esta permanece por um longo período de tempo, mesmo após o término da eletrólise.

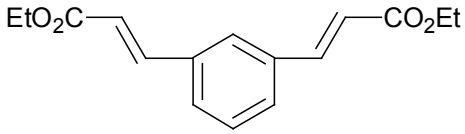
Figura 9 – Foto ilustrativa da eletrólise de (7) em DMF/TEAP em cela dividida.

Em primeira instância realizaram-se eletrólises com 0,05 mol L^{-1} de **(7)** utilizando cela eletroquímica de dois compartimentos (Figura 9) no primeiro pico de potencial (-1,16 V vs Ag/AgI) em DMF/TEAP.

Sob estas condições, após a passagem de 0,74 F de carga, encontraram-se como produtos o ácido 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenóico) **(7c)** (31%) e uma mistura cuja análise por cromatografia a gás (CG) e CG – EM mostrou ser constituída de 21% do substrato **(7)** e 79% do produto de hidrogenação de um dos grupos 2-etoxicarbonilvinila **(8)**, sendo essa mistura correspondente a 9% da quantidade total dos produtos de eletrólise recuperados.

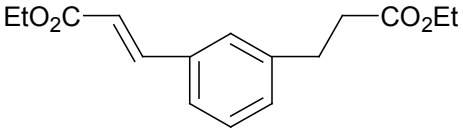


(7c)



(7)

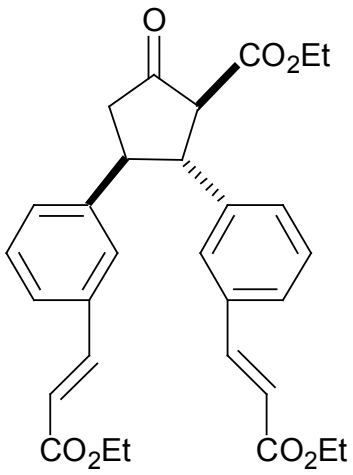
+



(8)

A formação de **(7c)** é justificada pela clivagem do substrato de partida favorecida pelo aumento do pH no compartimento catódico. A formação do produto mono-hidrogenado **(8)**, no entanto, é surpreendente, dadas as condições apróticas e anidras do solvente empregado, não havendo desta forma, explicações plausíveis que justifiquem a sua presença.

Sob as condições antes citadas, também foram obtidas fortes evidências para a presença do hidrodímero cíclico (HDC) **(9)** esperado para o acoplamento redutivo, porém, em quantidade e pureza aquém da almejada para uma melhor caracterização do mesmo.



(9)

Por outro lado, quando a concentração inicial de **(7)** foi dobrada (0,1 mol L^{-1}), a eletrólise realizada sob as mesmas condições descritas anteriormente forneceu, além dos produtos **(7c)** (25%) e a mistura (**(7) + (8)**) (6%), o hidrodímero cíclico **(9)**, que foi purificado por recristalização de etanol (Rendimento de 25%) e caracterizado por técnicas adequadas (Espectros 12 – 17, Anexos). A carga utilizada para esta eletrólise foi de 0,72 F, carga esta próxima de 1,0 F que é a necessária para a ocorrência do processo de dimerização / ciclização que leva à formação de **(9).**

A partir deste dado, confirma-se que o aumento da concentração de substrato favoreceu a formação do produto dimérico cíclico **(9)**. Este efeito em conjunto com outros como a natureza do substrato e o meio reacional, governam a competição entre as reações possíveis (Esquema 3, p.19) para a redução de alcenos ativados.

Em ambos experimentos foram obtidos produtos de maior massa molecular que não foram caracterizados. Estes se formaram em função das condições empregadas nestas eletrólises favorecerem também a polimerização induzida pelo di – ânion básico (Esquema 3, p.19). Este processo de polimerização e a formação do produto de hidrogenação são as reações que competem com a reação de acoplamento que conduz à formação do hidrodímero cíclico.

Quando as eletrólises de 0,1 mol L^{-1} do substrato **(7)** foram realizadas no segundo pico de redução observado em DMF / TEAP utilizando cela dividida (-1,42 V vs Ag/AgI) foram encontrados como produtos 14% do ácido **(7c),** 24% do dímero cíclico **(9)** e produtos oligoméricos de massas moleculares elevadas não caracterizados, após o consumo de uma carga de 1,09 F. Sob estas condições não foi observada a formação de produto de hidrogenação da dupla ligação. Apesar da carga utilizada estar bem próxima da esperada para o processo de dimerização / ciclização (1,0 F), a ausência do produto monoidrogenado **(8)** e a semelhança dos rendimentos do ácido **(7c)** e do dímero **(9)** com os das eletrólises em –1,16 V (vs Ag/AgI), parece indicar que a maior carga foi utilizada na redução de um produto formado na eletrólise.

Pelo menos duas possibilidades podem ser consideradas para essa redução: a do composto monoidrogenado, que assim explicaria sua ausência entre os produtos de eletrólise isolados e a do hidrodímero cíclico **(9)**. Para verificar estas possibilidades seria necessário se examinar o comportamento eletroquímico dos produtos. Como apenas o hidrodímero cíclico **(9)** encontrava-se disponível realizou-se um experimento de voltametria cíclica para o mesmo em DMF / TEAP, cujo resultado é mostrado na Figura 10(a). Nesta Figura, são observados dois picos de corrente em função do potencial situados em –1,54 V e –1,80 V (vs Ag/AgI). O primeiro pico por sua vez, apresenta uma certa reversibilidade, como observado com a inversão no sentido da varredura após tal pico (Figura 10(b)).

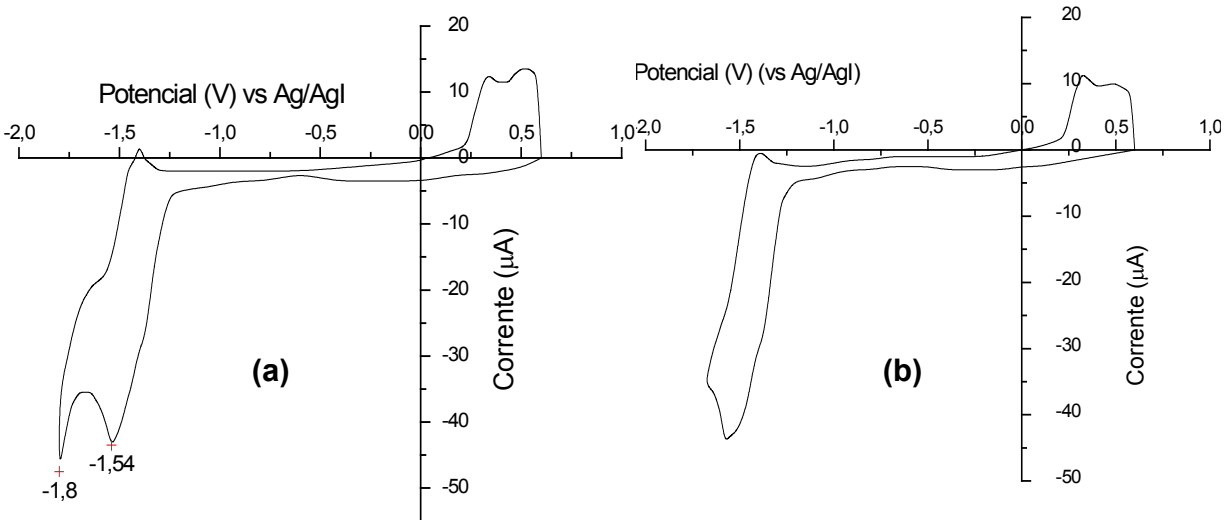


Figura 10 – Voltamograma cíclico do hidrodímero cíclico **(9)** (a) Voltamograma completo e (b) inversão da varredura após o primeiro pico de redução. Condições: Solvente – DMF 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 4,23 mmol L^{-1}

Ainda analisando o voltamograma cíclico do HDC **(9)** ilustrado na Figura 10(a), pode se constatar a ausência do pico de potencial na faixa de -1,16 V presente para o substrato **(7)** em DMF (Figura 1, p.42), fato que comprova que o pico de redução de **(7)** corresponde a uma transferência reversível de um elétron acoplada a uma reação química, isto é, a formação de uma ligação carbono – carbono através de um acoplamento – β,β' entre dois radicais – ânions derivados de **(7)**, que por subseqüentes reações conduzem ao hidrodímero cíclico **(9).**

Os resultados de voltametria cíclica não permitiram a exclusão do envolvimento da redução do hidrodímero cíclico **(9)** na eletrólise em –1,42 V (vs Ag/AgI), pois o potencial do primeiro pico de redução (-1,54 V vs Ag/AgI) em seu voltamograma está muito próximo ao potencial do segundo pico de redução do substrato **(7)**. Uma segunda evidência que aponta para uma redução de **(9)** são os picos anódicos observados tanto para **(9)** como para **(7)**.

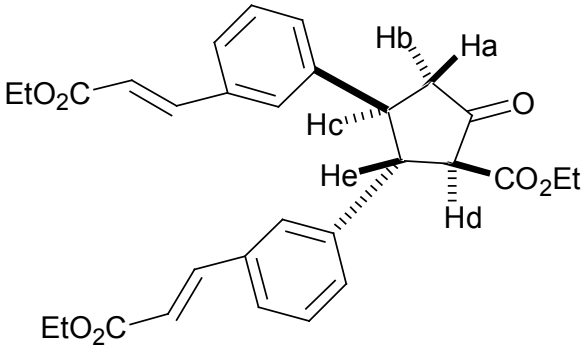
A realização de eletrólises de **(9)** com o potencial controlado em -1,54 V vs Ag/AgI, com posterior identificação dos produtos formados, poderia comprovar o envolvimento da redução de **(9)**. Porém, a pouca quantidade de **(9)** purificado, dadas as dificuldades encontradas para o isolamento do mesmo a partir da mistura bruta complexa dos produtos das eletrólises, não nos permitiu a realização de tal experimento.

Assim, com base na realização dos experimentos em DMF, fica evidenciado que para as condições empregadas, somente um dos dois grupos etoxicarbonilvinílicos presentes na molécula é reduzido e se comporta de forma independente com relação ao outro grupo.

No presente trabalho, uma outra característica importante da eletro-hidrodimerização também foi confirmada, isto é, sua natureza altamente estereosseletiva[3,6,15] com a formação do hidrodímero cíclico com os substituintes do anel de cinco membros todos em *trans.* Tal confirmação foi estabelecida com base nas constantes de acoplamento[16] obtidas do espectro de RMN – ^{1}H (Espectro 12, Anexos), cujos resultados mostrados na Figura 11 são condizentes, por exemplo, com as do dímero cíclico formado na redução catódica do cinamato de etila cuja estrutura foi confirmada por estudos cristalográficos de raios–X[6].

---

3 – Fussing, I.; Güllu, M.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* **1996**, 649.
6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961.
15 – Klemm, L. H.; Olson, D. R. *J.Org. Chem* **1973**, 38, 3390.
16 – Smith, C. Z.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 492.



(9)

$^{2}J_{(a,b)\,(gem)}$ **: 18,6 Hz;**
$^{3}J_{(a,c)\,(trans)}$ **: 12,0 Hz;**
$^{3}J_{(b,c)\,(cis)}$ ***: 8,0 Hz;***
$^{3}J_{(c,e)(trans)}$***: 12,0 Hz;***
$^{3}J_{(d,e)(trans)}$***: 12,0 Hz;***

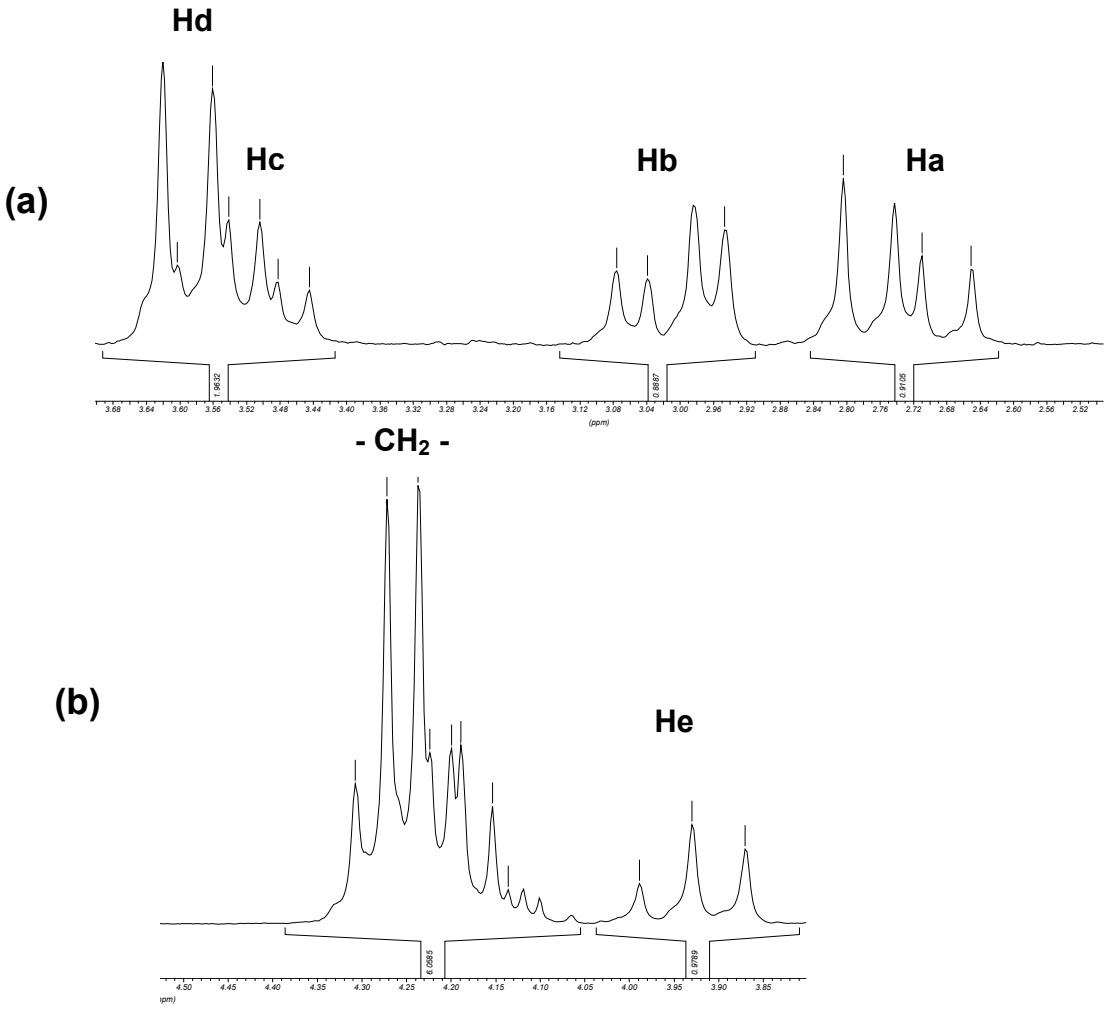


Figura 11 - Ampliações das regiões espectrais (a) de 2.50 a 3.70 ppm e (b) de 3.80 a 4.50 do espectro de RMN – ^{1}H (200 MHz) ($CDCl_3$/TMS) correspondentes aos prótons do anel de cinco membros do Hidrodímero cíclico **(9)** (Espectro 12, Anexos).

III.3.1.2 – Eletrólises de (7) em MeCN anidra

Realizaram-se neste solvente apenas eletrólises preparativas com o potencial controlado no primeiro pico observado para **(7)** o mesmo (-1,24 V vs Ag/AgI), em cela eletroquímica dividida.

Quando se utilizou 0,05 mol L^{-1} de concentração inicial de **(7)** ao final da eletrólise encontraram-se como produtos 11% do ácido **(7c)** e 18% do hidrodímero cíclico **(9)** com a passagem de uma carga de 0,66 F. Por sua vez, quando a concentração de **(7)** foi dobrada para 0,1 mol L^{-1} nenhum efeito benéfico foi observado em favor da formação do dímero cíclico. Foram encontrados 13% de **(7c)** e 17% de **(9)** como produtos sob estas condições com o consumo de 0,72 F de carga.

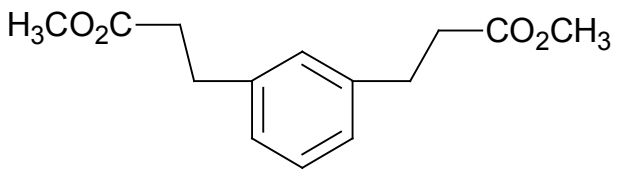
Em ambos os casos também houve a formação de produtos de massas moleculares elevadas outrora mencionados, bem como não foram encontrados produtos de hidrogenação que seriam preferencialmente formados neste solvente e não em DMF como descrito na seção III.3.1.1 (p. 56), uma vez que a acetonitrila possui em sua estrutura hidrogênios com uma maior acidez (pKa da ordem de 24) em relação ao DMF.

III.3.1.3 – Eletrólises de (7) em MeOH / MeCN (7:3) (v / v)

Em função da baixa solubilidade do eletrólito de suporte em MeOH, se justifica a adição de 30% em volume de acetonitrila na mistura de solventes utilizada para a realização destes experimentos eletroquímicos.

A mudança das condições experimentais apróticas descritas nas seções III.3.1.1(p.56) e III.3.1.2 (p. 64) para a mistura MeOH / MeCN gera importantes diferenças que estão relacionadas com a acidez e a capacidade de formar ligações de hidrogênio do metanol.

Sob estas condições, com a realização de eletrólises preparativas em ambas concentrações de **(7)** (0,05 e 0,1 mol L^{-1}) em cela dividida com a aplicação controlada de -1,24 V (vs Ag/AgI), foram encontrados como produtos 15 e 17% do ácido 3,3' - (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenóico) **(7c)**, além do produto de hidrogenação das duas duplas ligações com total transesterificação dos grupos etoxicarbonila ao metoxicarbonila **(10)**, correspondendo a 10 e 14% para as respectivas concentrações iniciais de **(7)**. Ao final destes experimentos foram consumidos 2,79 e 2,50 F respectivamente, concordando não só com a formação de **(10)**, ou seja, são necessários dois mols de elétrons para que este se forme, como também com a dos possíveis oligômeros que necessitam do consumo de uma maior carga para serem formados sob as condições próticas utilizadas.



(10)

Nos experimentos de voltametria cíclica do substrato **(7)** em MeCN (seção III.2.1.2, p. 46) onde foi feito o estudo da influência de doador de prótons pela adição de 1% (v / v) de MeOH anidro, constatou-se a tendência pronunciada de aproximação dos picos de redução (Figura 7, p.51) . Este efeito pode explicar a presença de **(10)** entre os produtos de eletrólise isolados neste caso, pois tal aproximação dos picos pode proporcionar a possível redução concomitante dos dois grupos alcoxicarbonilvinila presentes na molécula, que em seguida são prontamente protonados dadas as condições experimentais nas quais se efetuaram os experimentos acima descritos. A transesterificação, por sua vez, é favorecida pelo aumento do pH no compartimento catódico da cela eletroquímica.

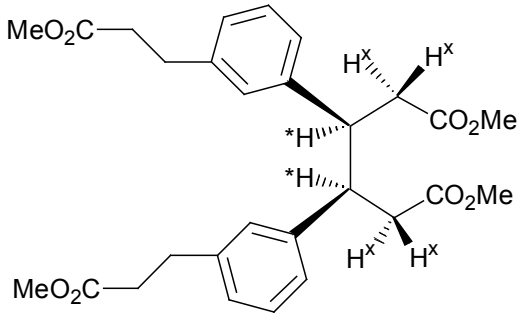
Pode se constatar que o metanol tem grande influência sobre o curso da reação, e à primeira vista, parece diminuir sensivelmente a interação eletrônica dos grupos etoxicarbonilvinílicos. Esta interação em meio aprótico se reflete nos experimentos de voltametria cíclica na diferença dos potenciais dos picos de redução (de 200 e 300 mV aproximadamente) e nas observações feitas anteriormente (seções

III.3.1.1(p. 56) e III.3.1.2 (p. 64)), pela redução de apenas um dos dois grupos 2 – etoxicarbonilvinila presentes no substrato.

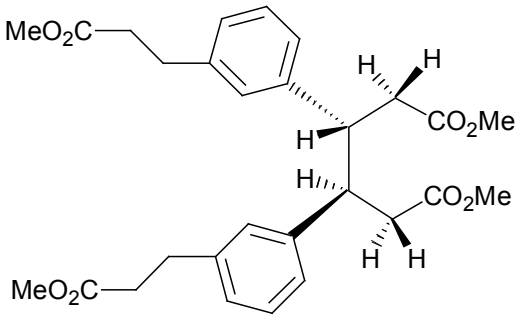
Com a realização destes experimentos foram também encontradas evidências para a formação dos hidrodímeros lineares transesterificados e hidrogenados no segundo grupo, *meso* – **(11a)** e (±) **(11b)**, esperados para o acoplamento redutivo de **(7)** sob estas condições. Tais evidências estão baseadas em dados espectrais como a presença de um multipleto na região de 2,30 – 3,00 ppm ($CDCl_3$ / TMS) referente a quatro hidrogênios, (marcados com x em **(11a)**), e outro multipleto na região espectral de 3,40 – 3,60 ppm correspondente a dois hidrogênios (marcados com o símbolo* em **(11a)**), (Espectro 20, Anexos). Estes dados, por sua vez, são coerentes com os resultados encontrados para compostos similares derivados do ácido 3,4-difeniladípico cujas estruturas foram anteriormente elucidadas[17-19]. Infelizmente, os compostos **(11a)** e **(11b)** foram obtidos com uma pureza aquém da desejada que permitisse além de uma melhor elucidação estrutural, a determinação das quantidades correspondentes a cada estereoisômero (*meso e* ±) ou uma possível mistura dos mesmos.

---

17 – Kise, N.; Iitaka, S.; Iwasaki, K.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **2002,** 67, 8305.
18 – Kise, N.; Mashiba, S.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **1998,** 63, 7931.
19 – Kise, N.; Echigo, M.; Shono, T. *Tetrahedron Lett.* **1994,** 35, 1897.



***meso* (11a)**



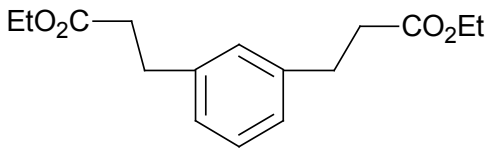
(±) (11b)

Visando se estudar o efeito do pH sobre o curso da redução de **(7)** em MeOH / MeCN (7:3) (v / v), realizou-se um experimento em uma cela não – dividida, aplicando-se o mesmo potencial dos experimentos anteriores (-1,24 V vs Ag/AgI) com uma concentração inicial de 0,1 mol L^{-1} de **(7)** onde foram consumidos 2,67 F. Nesse caso não foi isolado o ácido **(7c)**, o que é esperado em função da manutenção do pH constante durante o processo eletrolítico e o que também justifica o fato da hidrólise de **(7)** ser bastante favorecida com o aumento do pH quando se utiliza cela de dois compartimentos .

A completa transesterificação observada em cela dividida é desfavorecida quando se trabalha com cela não – dividida, onde são minimizadas as variações de pH. Foram isolados os produtos **(12)**, **(13a)** e **(13b)**. O composto **(12)** formado pela hidrogenação dos dois grupos 2- etoxicarbonilvinila foi encontrado sob a forma de uma mistura onde **(12)** corresponde a 68%* da mesma e esta a 17% do total dos produtos de eletrólise recuperado.

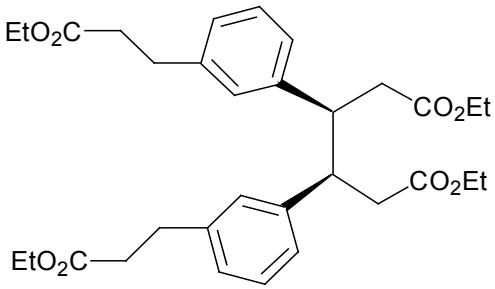
---

*Porcentagem obtida por CG - Massas

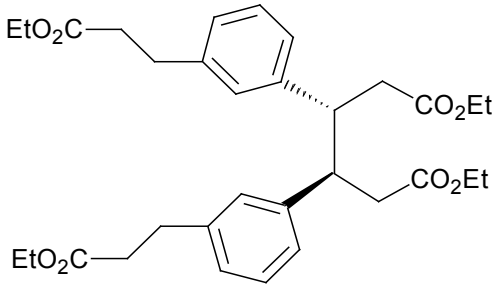


(12)

Os produtos **(13a)** e **(13b)** são hidrodímeros lineares totalmente hidrogenados, mas não transesterificados. Para confirmar a presença destes compostos existem evidências espectrais obtidas com a análise do espectro de RMN – ^{1}H (Espectro 23, Anexos), além da presença bastante pronunciada do pico do íon quasi -molecular $(MH)^{+}$ em m/z = 555,40 no espectro de massas com ionização por eletrospray (Espectro 24, Anexos). Novamente, as evidências são semelhantes àquelas propostas pela literatura[17-19] para compostos similares, mas, por causa das dificuldades de isolamento, com pureza abaixo da satisfatória.



***meso* (13a)**



(±) (13b)

17 – Kise, N.; Iitaka, S.; Iwasaki, K.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **2002,** 67, 8305.
18 – Kise, N.; Mashiba, S.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **1998,** 63, 7931.
19 – Kise, N.; Echigo, M.; Shono, T. *Tetrahedron Lett.* **1994,** 35, 1897.

III.3.2 – Eletrólises Preparativas do substrato 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) (6)

Com base nos experimentos de voltametria cíclica[14] realizados em MeCN para o substrato **(6)** (Tabela 4), foram realizadas eletrólises preparativas neste solvente, cujos resultados são mostrados na seqüência.

TABELA 4 – Potenciais de redução * para o substrato 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(6)**[14]

-Epc (V)			Concentração de (6) (mmol L^{-1})
1	**2**	**3**	
1,13	1,48	1,80	4,23

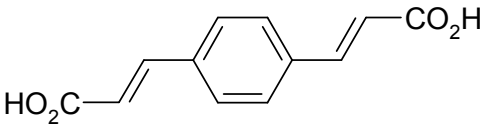
* Condições experimentais: Eletrólito: 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho: Eletrodo de mercúrio sobre platina; Eletrodo auxiliar: placa de platina; Referência: Ag/AgI (fio de prata, 0,05 mol L^{-1} TBAI em MeCN/TEAP). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}.

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

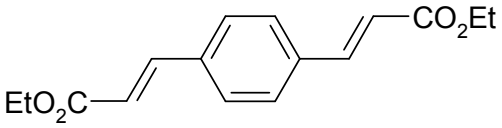
III.3.2.1 – Eletrólises de (6) em MeCN anidra

Com o intuito de se ampliarem os estudos realizados[14] para o substrato **(6)** efetuaram-se eletrólises preparativas com o mesmo em MeCN, com o potencial controlado em -1,13 V (vs Ag/AgI) em cela eletroquímica de dois compartimentos.

Inicialmente, foi utilizada concentração de **(6)** de 0,1 mol L^{-1}. Neste caso, encontraram-se como produtos o ácido 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenóico) **(6c)** (20%) e uma mistura constituída de 76%* do produto mono – hidrogenado **(14)** e 24% do substrato de partida **(6)**, mistura esta correspondente a 14% da quantidade total de produtos recuperada após o consumo de 0,95 F.

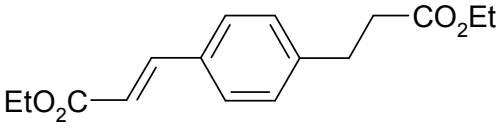


(6c)



(6)

+

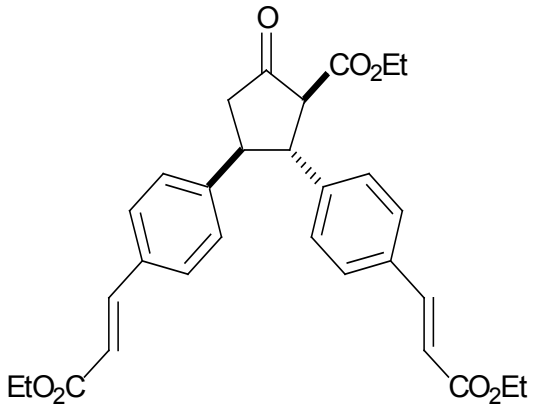


(14)

---

* Porcentagem obtida por CG – Massas

Sob estas condições experimentais, existiam fortes evidências para a presença do hidrodímero cíclico **(15)** esperado para o acoplamento redutivo de **(6)**, porém, ele foi obtido com baixa pureza e em baixa quantidade em virtude da complexidade da mistura bruta dos produtos de eletrólise formada para esses experimentos.



(15)

Levando em conta esse fato, foram feitos experimentos sob as mesmas condições dos anteriores, porém, dobrando-se a concentração inicial do substrato **(6)** (0,2 mol L^{-1}). Com isso, a eletrólise preparativa levou à obtenção do ácido **(6c)** (18%) e uma mistura de produtos após o consumo de uma carga de 0,72 F. Esta foi submetida a separação cromatográfica em coluna de sílica gel eluída com hexanos / acetato de etila em diferentes proporções, levando ao isolamento da mistura **(6)** + **(14)** (15%) e do hidrodímero cíclico **(15)** em quantidade suficiente para sua recristalização de MeOH, obtendo-se o mesmo com uma pureza elevada (p.f.: 109 – 110°C) permitindo a sua caracterização e elucidação estrutural acuradas, fato este não obtido nos estudos

realizados anteriormente[14]. Com isso, também pode se chegar ao rendimento de 20% para **(15)** além de ratificar o efeito benéfico proporcionado pelo aumento da concentração no favorecimento da formação do dímero cíclico, fato este também observado para o substrato **(7)** (seção III.3.1, p.55).

Como no caso do composto **(7)** inicialmente estudado, em ambos os experimentos descritos para **(6)** na presente seção foram obtidos produtos de massas elevadas cuja caracterização não foi alcançada.

Em relação à estrutura do hidrodímero cíclico **(15)**, novamente, os substituintes do anel de cinco membros estão todos em configuração *trans*, fato este, confirmado com base nas constantes de acoplamento obtidas pelo espectro de RMN – ^{1}H (500 MHz) (Espectro 27, Anexos), ilustradas na Figura 12, e que são coerentes com as obtidas para compostos similares cujas estruturas foram determinadas por raios– X[6]. Estes resultados ratificam a natureza altamente estereosseletiva[3,6] da eletro-hidrodimerização.

---

3 – Fussing, I.; Güllu, M.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* **1996**, 649.
6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Montevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961.
14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ.* **2003**¸EQ-118

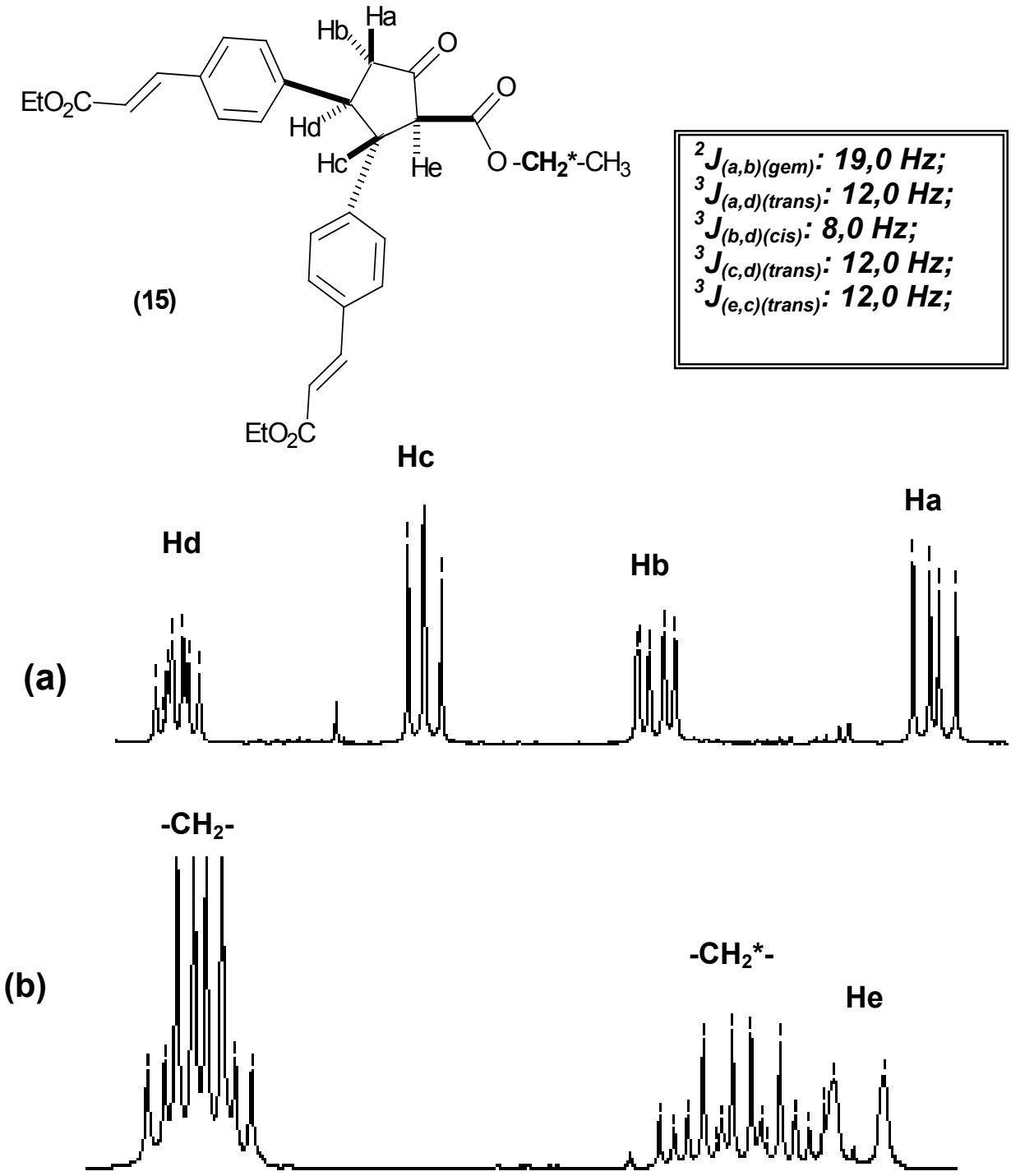
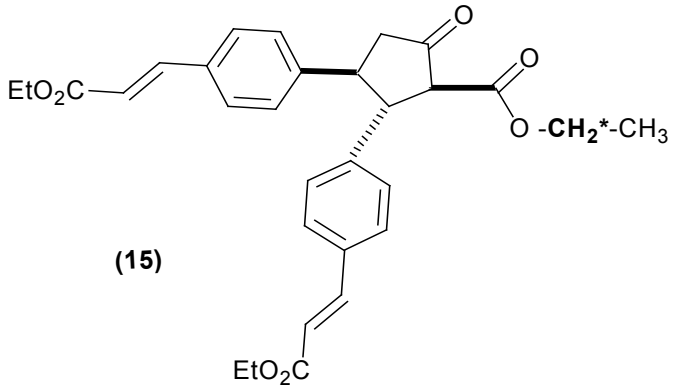


Figura 12 – Ampliações das regiões espectrais (a) de 2.60 a 3.80 ppm e (b) de 3.90 a 4.30 do espectro de RMN – ^1H (500 MHz) ($CDCl_3$/TMS) correspondentes aos prótons do anel de cinco membros do Hidrodímero cíclico (15) (Espectro 27, Anexos).

Como observado no lado direito da Figura 12(b) (p. 74), o sinal (quadrupleto) esperado para os prótons metilênicos (**-CH_2*-**) não está definido como o esperado. Por isso, realizou-se para **(15)** um experimento de RMN – ^1H com irradiação em 0,97 ppm, sinal este correspondente ao grupo –CH_3 ligado ao –CH_2 cujos prótons apresentaram problemas de desdobramento de sinais. Como resultado deste experimento (Espectro 31, Anexos), observa-se então (Figura 13) a obtenção de dois dubletos (Figura 13(b)) correspondentes aos prótons **-CH_2*-**, implicando que os mesmos experimentam ambientes químicos diferentes, ou seja, tratam-se de prótons diastereotópicos com deslocamentos químicos diferentes e acoplamento spin–spin geminal, fato este que não fora observado para o hidrodímero cíclico **(9)**,no qual os grupos 2-etoxicarbonilvinila estão em posição meta.

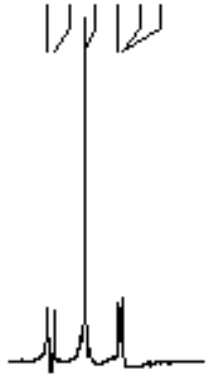


(15)

$^{2}J^{*}_{(gem)}$**:11,5 Hz;**

-CH$_3$ irradiado

(a)



(b)

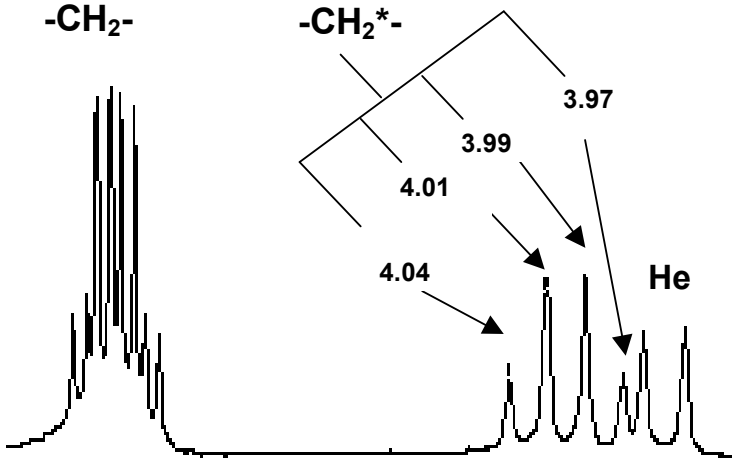


Figura 13 – Ampliações espectrais (a) 0.97 ppm irradiada e (b) de 3.00 a 4.40 ppm do espectro de RMN – ^{1}H (500 MHz) ($CDCl_3$/TMS) do Hidrodímero cíclico **(15)** (Espectro 31, Anexos).

Também se desejou avaliar o comportamento eletroquímico de **(15)** com a realização de um experimento de voltametria cíclica cujo resultado é ilustrado na Figura 14

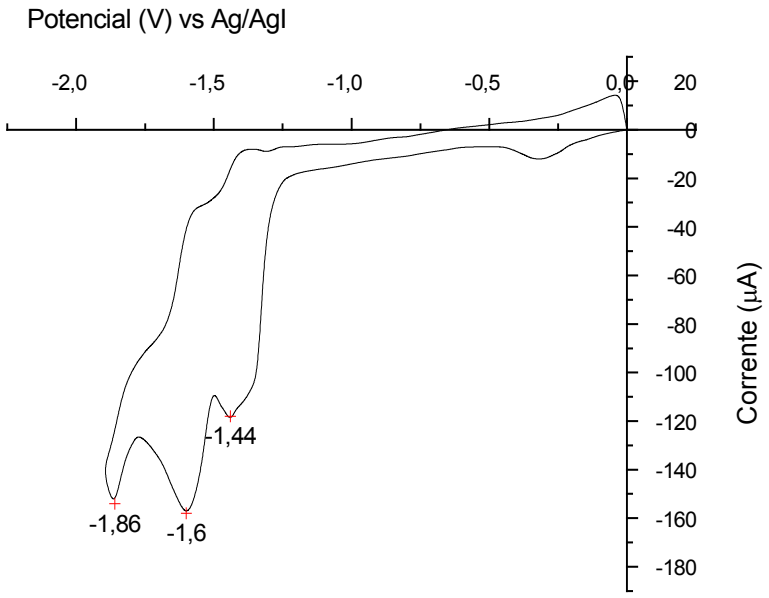


Figura 14 – Voltamograma cíclico do hidrodímero cíclico **(15)**. Condições: Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,25 mmol L^{-1}

.

Nessa figura são observados três picos de corrente em função do potencial situados respectivamente em -1,44, -1,60 e -1,86 V (vs Ag/AgI), os dois primeiros apresentando uma certa reversibilidade quando o sentido da varredura é vertido após os mesmos (Figura 15(a) e (b)), e o último correspondente à redução do solvente e/ou eletrólito de suporte. Esta constatação foi feita quando se registrou o

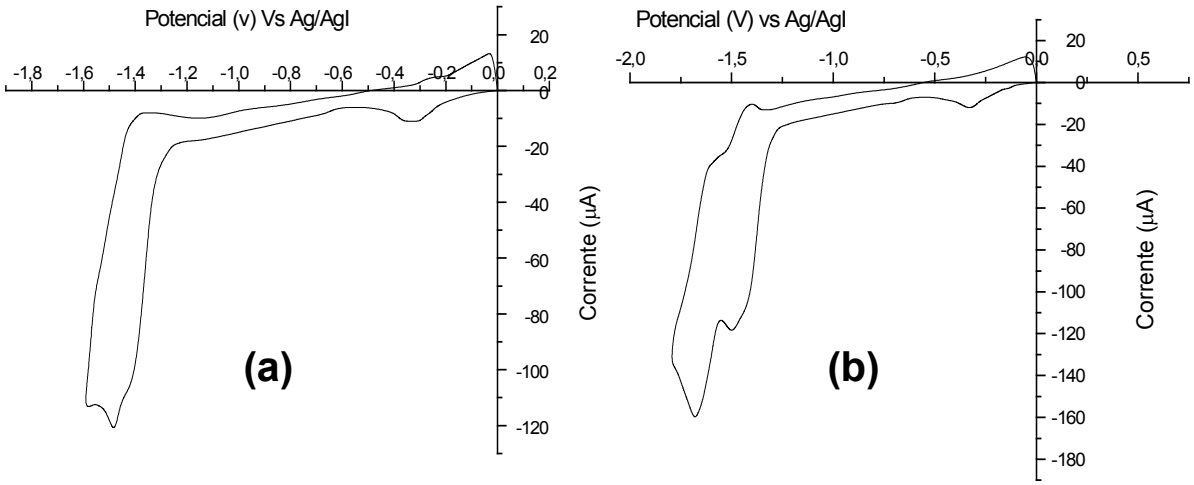


Figura 15 – Voltamogramas cíclicos do hidrodímero cíclico **(15)**. Inversão no sentido da varredura de potencial após (a) o primeiro e (b) o segundo pico de redução. Condições: Solvente – MeCN 0,1 mol L^{-1} TEAP; Eletrodo de trabalho - eletrodo de mercúrio depositado sobre pérola de platina; Eletrodo auxiliar – placa de platina; Eletrodo de referência – Ag/AgI; Velocidade de varredura – 50 mV s^{-1}; Concentração de substrato – 1,25 mmol L^{-1}

primeiro ciclo voltamétrico sem a presença do substrato **(15)**. Pode se notar também o desaparecimento do pico de redução situado na região de -1,13 V, observado para o substrato **(6)** (Figura 8, p.53), implicando que este corresponde a uma transferência heterogênea de um elétron na superfície do eletrodo, acoplada à reação química de formação de uma ligação carbono – carbono que dá origem ao di – ânion dimérico que leva a formação de **(15)**. Este fato, aliado aos resultados descritos para as eletrólises de **(6)**, contribuíram para confirmar que somente um dos grupos presentes é reduzido de forma independente. Esta redução, porém, tem conseqüências diferentes como a

formação de misturas de maior complexidade em comparação às formadas nas eletrólises do substrato **(7)**.

Esta diferença de comportamento eletroquímico dos substratos **(6)** e **(7)** com relação aos produtos formados não tem uma explicação simples, porém, indica que a posição relativa dos grupos etoxicarbonilvinila exerce uma influência importante sobre o curso das reações envolvidas nos processos eletroquímicos dos substratos investigados.

IV – Conclusões

Com base nos experimentos de voltametria cíclica com o substrato **(7)**, pode se concluir que os mesmos mostraram que o comportamento eletroquímico de **(7)** é semelhante àquele observado para o substrato **(6)**. Assim, apesar da expectativa das interações eletrônicas entre os grupos etoxicarbonilvinila no composto **(7)** serem menores do que no substrato **(6)**, os experimentos parecem apontar o contrário. De fato, quando as possíveis interações entre os grupos substituintes são examinadas com base em estruturas de ressonância dos substratos **(6)** e **(7)**, uma diferença nessas interações é esperada. O mesmo não se aplica necessariamente aos intermediários radical-ânion e aos processos de sua formação. Um exame mais detalhado com base em cálculos permitiria uma comparação da estabilidade e reatividade dos substratos e respectivos intermediários e, quem sabe, compreender melhor os processos investigados.

Quando se examinam as eletrólises preparativas do substrato 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(7)** em DMF anidro e os resultados obtidos para ambos potenciais aplicados de forma controlada, pode se concluir que, além de apenas um dos grupos presentes na molécula ser reduzido, este se comporta de forma independente tanto em relação ao outro grupo, como também, em relação ao potencial aplicado, quer seja em regiões mais ou menos negativas.

Em se tratando do hidrodímero cíclico **(9)**, cuja purificação e caracterização foram extremamente satisfatórias, ficou evidenciada a alta diastereosseletividade do processo de eletro-hidrodimerização com a formação somente do estereoisômero todo trans.

Para os experimentos em DMF pode ainda se concluir que a utilização de cela eletroquímica de dois compartimentos onde ocorre o aumento no pH, o aumento da concentração inicial do substrato **(7)**, favorece a formação preferencial do hidrodímero cíclico.

Por sua vez, as eletrólises de **(7)** conduzidas em MeCN apresentaram comportamento similar às realizadas em DMF, porém, com algumas diferenças como a não formação de produtos de hidrogenação esperados para este solvente e a não formação preferencial do produto dimérico cíclico, quando a concentração inicial de substrato foi dobrada.

Com relação ao efeito do pH, conclui-se que para ambos os solventes empregados, DMF e MeCN, este tem papel importante quando se trabalha com cela dividida, isto é, o aumento do pH no compartimento catódico favorece não só a formação do hidrodímero cíclico, como também a formação de oligômeros com massas moleculares elevadas, formação esta provavelmente induzida pelo di – ânion básico que se forma em tais condições, além é claro do processo de hidrólise que conduz ao respectivo ácido.

As eletrólises de **(7)** efetuadas na presença de doadores de prótons, (MeOH /MeCN (7:3) (v / v)) em celas divididas, apesar da não purificação ideal para uma elucidação estrutural completa e satisfatória dos hidrodímeros lineares dada a complexidade das misturas de produtos obtidas, nos leva a conclusões importantíssimas. Uma delas consiste na grande influência no comportamento do substrato possibilitando a possível redução concomitante dos dois grupos 2-alcoxicarbonilvinila. Além desta, o efeito do pH favorece além da hidrólise do substrato de partida, a transesterificação dos substratos e produtos formados nas eletrólises, ao passo que estes processos não foram observados em cela de um compartimento onde tais efeitos são minimizados ou inexistentes.

Em se tratando dos resultados referentes ao substrato 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) **(6)**, pode se concluir dentre outras coisas, que o efeito do aumento da concentração inicial se mostrou mais eficiente para este do que para o substrato **(7)**. Além disso, os resultados obtidos foram extremamente satisfatórios no que diz respeito à obtenção, purificação e caracterização do hidrodímero cíclico **(15)** esperado para o acoplamento redutivo de **(6)**, não purificado e caracterizado de forma satisfatória nos estudos realizados anteriormente.

Finalmente, confrontando os resultados descritos ao longo do presente trabalho, pode se concluir que os substratos estudados apresentam comportamento semelhante frente a eletro-hidrodimerização. Entretanto, o substrato **(7)** conduz à formação preferencial do dímero cíclico com elevada diastereosseletividade e produtos

de menor complexidade quando comparado ao substrato **(6)**. Com isso pode se concluir que estas diferenças significativas se devem possivelmente à diferença estrutural dos substratos estudados, porém, sem poder afirmar que esta diferença seja conseqüência da maior ou menor conjugação estendida entre os grupos etoxicarbonilvinila nos 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2- propenoato de etila) **(7)** e no 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2- propenoato de etila) **(6)**.

V – Parte Experimental

V.1 – Métodos Gerais

V.1.1 – Análises Cromatográficas (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas empregando-se um cromatógrafo a gás HP modelo 5890 A equipado com um detector de ionização em chama e um integrador de mesma procedência. Para tais análises utilizou-se uma coluna HP-17 (crosslinked 50% PhMeSilicone de 10m x 0,53 mm e 2,0 μm filme) tendo nitrogênio como gás de arraste.

V.1.2 – Colunas Cromatográficas

Na realização das colunas cromatográficas utilizou-se Silicagel 60 (70 – 230 mesh) Merck e como solventes hexanos e acetato de etila em diferentes proporções e devidamente purificados.

V.1.3 – Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Tais experimentos foram realizados utilizando placas de silicagel sobre folhas de alumínio da Merck.

V.1.4 – Pontos de Fusão (p.f.)

Os pontos de fusão dos diversos substratos foram determinados com um aparelho Kofler e os respectivos resultados são apresentados sem correção.

V.1.5 – Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear para os substratos de partida, seus respectivos precursores e dos produtos das eletrólises foram registrados em aparelhos de 200 MHz Bruker AC-200, 300 MHz procedentes da Bruker modelo DRX – 300 e da Varian modelo INOVA 300, e 500 MHz Bruker DRX – 500, em todos os casos tendo como padrão interno tetrametilsilano (TMS) e solvente $CDCl_3$ fornecido pela ACROS® ou similares.

V.1.6 – Espectros na região do Infravermelho

Estes espectros foram obtidos em um aparelho Perkin – Elmer FT – IR modelo 1750.

V.1.7 – Análises Elementares (CHN)

Para estes experimentos utilizou-se um aparelho Perkin – Elmer CHN modelo 2400.

V.1.8 – Espectrometria de Massas de Baixa Resolução (EM – IE)

Nesse caso, se utilizou um CG – Massas Shimadzu 14B / QP5050A com ionização por impacto eletrônico.

V.1.9 – Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Ionização por Eletrospray (EM – IES)

Estes espectros foram obtidos utilizando-se tanto um aparelho Bruker Esquire 3000 Plus (IQ – USP) como um espectrômetro de massas Q – TOF procedente da Micromass (Reino Unido) com configuração híbrida tempo-de-vôo com quadrupolo ortogonal de propriedade do laboratório Thomson, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP. As condições típicas utilizadas para

este aparelho incluem voltagem capilar de 1kV, voltagem do cone 40 V e temperatura de dessolvatação do gás de arraste de 100 °C.

Para ambos os aparelhos, as amostras de interesse foram previamente secas e em seguida diluídas em metanol contendo 0,01% de ácido fórmico, para posterior injeção e análise das mesmas.

V.1.10 – Experimentos Eletroquímicos

V.1.10.1 – Voltametrias Cíclicas

Para a realização dos experimentos de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato / galvanostato Princeton Applied Research modelo 273 A acoplado a um registrador XY modelo RE 0074 da mesma marca. Os experimentos foram realizados com as seguintes condições experimentais:

- Cela eletroquímica dividida em dois compartimentos;
- Solvente / Eletrólito de suporte: DMF ou MeCN secos / 0,1 mol L^{-1} de perclorato de tetraetilamônio (TEAP[20]);
- Eletrodo de trabalho: mercúrio depositado sobre platina;
- Eletrodo auxiliar: placa de platina;

---

20 – House, H.O; Feng, E.; Peet, N. P. *J. Org. Chem.* **1971,** 36**, 2371**

- Eletrodo de referência: Eletrodo de Ag/AgI (fio de Ag em solução 0,05 mol L^{-1} de iodeto de tetrabutilamônio (TBAI) em DMF ou MeCN / TEAP).
- Velocidade de varredura variando entre 50 e 400 mV s^{-1}.

V.1.10.2 – Eletrólises Preparativas

Nas eletrólises preparativas a potencial controlado utilizou-se um potenciostato / galvanostato Princeton Applied Research modelo 173 equipado com um seguidor de corrente modelo 176. A carga consumida no decorrer das eletrólises foi medida com o uso de um integrador eletrônico manufaturado no IQ –USP. Tais experimentos foram realizados nas seguintes condições experimentais.

- Celas eletroquímicas de um ou dois compartimentos;
- Solventes / Eletrólito de suporte: DMF ou MeCN secos ou MeOH / MeCN (7:3) (v / v) / 0,1 mol L^{-1} TEAP;
- Eletrodo de trabalho: poço de mercúrio com 2,5 cm de diâmetro;
- Eletrodo auxiliar: placa de platina;
- Referência: Ag/AgI.

Após o término das eletrólises, ponto que é determinado pela queda da corrente inicialmente observada até 5% de seu valor inicial, o conteúdo do compartimento catódico foi tratado como descrito a seguir :

- **DMF:** Transferiu-se o conteúdo do compartimento catódico para um erlenmeyer de volume apropriado contendo aproximadamente 170 mL de água destilada. Em seguida a solução aquosa foi acidulada com HCl diluído (1:1) (v / v) até que o pH da solução se mantivesse entre 2 e 3. Após a verificação do pH a mistura foi extraída com éter etílico (3X 65 mL). A fase etérea foi então lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (1X 20 mL), água destilada (2X 20 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2X 20 mL) e seca com sulfato de magnésio

- **MeCN:** Nesse caso a MeCN bem como a mistura MeOH / MeCN (7:3) (v / v) foram transferidas para um balão de volume adequado com posterior rotoevaporação da maior parte do solvente. Em seguida fez-se a diluição com água destilada (≅ 100 mL) e esta solução foi então acidulada com HCl (1:1) (v / v) até pH entre 2 e 3. A partir disso procederam-se as extrações com éter (3X 35 mL), lavagens com solução saturada de bicarbonato (1X 15 mL), água (2X 15 mL), solução saturada de cloreto de sódio (2X 15 mL) e subseqüente secagem com sulfato de magnésio.

A seguir, nos três casos o éter foi rotoevaporado, obtendo-se após a retirada de vestígios de solventes com o auxílio de uma bomba de vácuo, as misturas brutas dos produtos de eletrólise. Seus constituintes foram separados por cromatografia em coluna de silicagel tendo como solventes hexanos e acetato de etila em proporções variadas.

A porção da solução de bicarbonato de sódio saturada em cada caso foi então acidulada com HCl concentrado para a verificação da formação dos ácidos correspondentes por hidrólise durante o processo eletrolítico dos ésteres **(7)** e **(6)**.

V.2 – Solventes e Reagentes

V.2.1 – Solventes Convencionais

Solventes como tetracloreto de carbono, hexanos (p.e. 60 – 68 °C), piridina seca, piperidina, benzeno seco, etanol anidro, clorofórmio, éter etílico e acetato de etila foram purificados segundo métodos conhecidos descritos na literatura[21].

---

21 – Vogel, A. I. *Textbook of practical Organic Chemistry* .Longman. 5ª Edição, p. 395 – 413.

V.2.2 – Solventes empregados nos Experimentos Eletroquímicos

A N,N-Dimetilformamida (DMF) utilizada para a realização das voltametrias cíclicas e eletrólises preparativas foi purificada pela agitação deste solvente com sulfato de cobre anidro por um período de não menos de 48 horas com posterior decantação do sulfato de cobre e destilação a pressão reduzida[22a].

Por sua vez, a acetonitrila foi purificada pela seguinte adaptação da literatura[22b,c]: Colocaram-se 1,6 L de acetonitrila em um balão de volume apropriado juntamente com 20,0 g de carbonato de sódio anidro e 30,0 g de permanganato de potássio.

Em seguida destilou-se a uma velocidade de coleta do destilado de 5 a 10 mL / min. O destilado obtido foi então acidulado com ácido sulfúrico concentrado com posterior decantação do sulfato de amônio precipitado. Na seqüência a acetonitrila foi destilada de pentóxido de fósforo (40,0 g) com uma vazão de 20 mL / hora recolhendo-se uma fração “cabeça” de 80 mL. A acetonitrila purificada é então mantida sob peneira molecular previamente ativada.

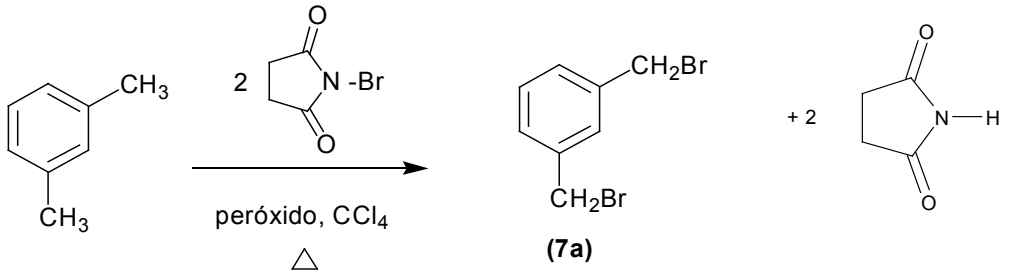
---

22 – (a) Tanaka, N. ; Jullard, J. *Recommended Methods for Purification of Solvents and Test for Purities.* Coetzee, J.F. (Editor), Pergamon Press, **1983**, p.33. (b) McClure, J.E.; Maricle, D.L. *Anal. Chem.* **1967**, 39, 326. (c) O’Donnel, F.; Ayres, J. T.; Mamn, C. K. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1161.

V.3 – Procedimentos Empregados nas Sínteses dos substratos (7) e (6)

V.3.1 – Preparação do Substrato (7)

V.3.1.1 – Síntese do α,α' – dibromo – m – xileno (7a)[23]



Em um balão de 3 bocas de 500 mL, equipado com um condensador de refluxo protegido por um tubo secante, uma manta de aquecimento e um agitador mecânico, adicionaram-se 230 mL de CCl_4, 25,8 mL (22,30 g, 0,219 mol) de m-xileno e 74.76 g (0,420 mol) de N-bromosuccinimida (NBS)[24a]. Em seguida adicionaram-se 840 mg de peróxido de benzoíla, cuja função é iniciar a halogenação via radical livre. Em seguida, se aqueceu a mistura sob agitação, deixando a mesma refluxar por um período de 4 horas.

---

23 – Atkinson, E. F. J.; Thorpe, J.F. *J. Chem Soc.* **1907,** 91, 1696.
24– (a) Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 5ª Edição, p. 442. (b) Clarke, H. T.; Behr, L. D.; Carothers, W. H.; McEwen, W. L.. *Org. Synth. Coll. Vol. II,* **1942,** 562.

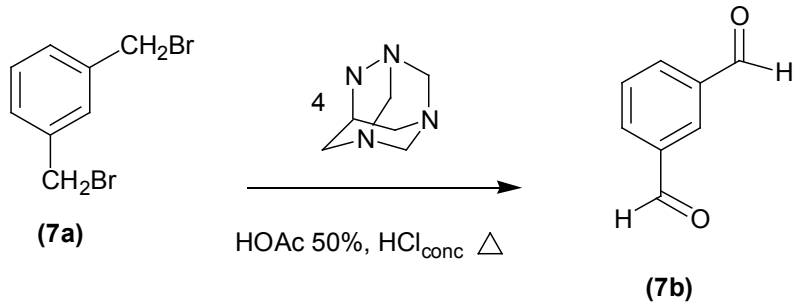
Após o resfriamento da aparelhagem fez-se a filtração para a retirada da succinimida, que por sua vez foi recristalizada em etanol[24b] para posterior reaproveitamento. Na seqüência fez-se a evaporação do solvente (CCl_4) a pressão reduzida. Ao final desta última etapa obteve-se a mistura bruta (49,09 g) constituída dos derivados mono-, di- e tri-bromados e esta foi conduzida à geladeira para que todo o derivado di-bromado **(7a)** de interesse se cristalizasse. Em seguida realizou-se a filtração dos cristais com posterior recristalização destes em hexanos. Após a formação dos cristais e filtração foram obtidos 21,37 g de α,α' – dibromo-m-xileno **(7a)** o que significou um rendimento de 44%.

Análises do α,α' – dibromo-m-xileno (7a)

- $p.f._{exp}$ = 74 – 76 °C (p.f. lit.[25] = 77 °C).
- **RMN – ^1H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro – 1 (anexos)):** 4,48 (4H,s); 7,31 – 7,42 ($4H_{arom}$, m).

23 – Atkinson, E. F. J.; Thorpe, J.F. *J. Chem Soc.* **1907,** 91, 1696.
24– (a) Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 5ª Edição, p. 442. (b) Clarke, H. T.; Behr, L. D.; Carothers, W. H.; McEwen, W. L.. *Org. Synth. Coll. Vol. II,* **1942,** 562.
25 – *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press 57ª Edição, **1976 – 1977,** p.148.

V.3.1.2 – Síntese do Isoftalaldeído[26] (Reação de Sommelett[27])



Hexametilenoteramina[28] (11,2 g), α,α' – dibromo-m-xileno **(7a)** (5,3 g) e ácido acético 50% foram juntamente refluxados sob agitação em um balão de 3 bocas de 250 mL equipado com um condensador de refluxo, com o auxílio de uma manta de aquecimento com agitação magnética por 2 horas.

Em seguida adicionaram-se 20 mL de ácido clorídrico concentrado e o refluxo foi continuado por 10 minutos. Após o término da reação e resfriamento, foram adicionados 250 mL de uma solução 10 % de NaOH com o objetivo de se neutralizar a maior parte do ácido e desta forma, assegurar um melhor rendimento como recomendado pela literatura[29].

---

26 – Jennings, K.F. *J. Chem. Soc. (London)* **1957,**1172.
27 – Angyal, S. J. *Org. Reac.* **1954**, **8,** 197.
28 – Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 3ª Edição, p. 326.
29 – Ackerman, J. H.; Surrey, A. R.; Brown, K.H.; Noland, W. E.; Parham, W. E. *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973,** 668.

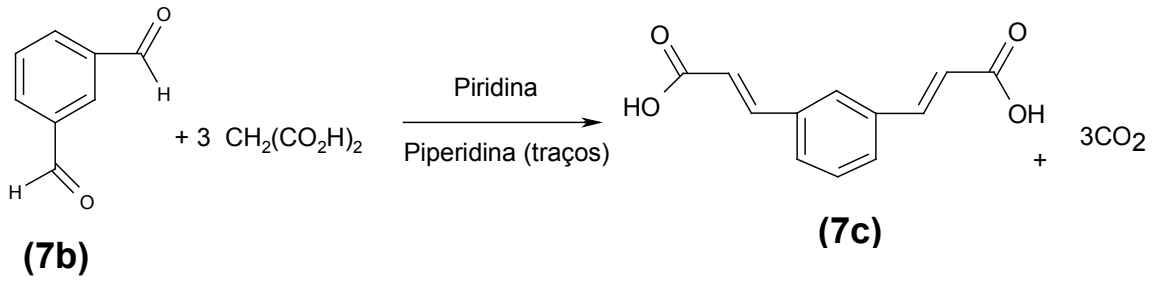
Na seqüência o meio aquoso foi extraído com clorofórmio (3x 125 mL), com posterior lavagem dos extratos com água (3x 100 mL) e secagem com sulfato de magnésio. Após a rotoevaporação do clorofórmio obtiveram-se 1,67 g do isoftalaldeído **(7b)** (63% de rendimento), que na seqüência foi recristalizado da mistura de etanol / água.

Análises do Isoftalaldeído (7b):

- P. f. $_{exp}$ = 78-80 °C (Lit.[26] 78 – 81 °C)
- **RMN – ^{1}H (300 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro – 2 (Anexos)):** 7,75 (1H_{arom}, t , ^{3}J= 7,8 Hz); 8,17 (2H_{arom}, d , ^{3}J=7,8 Hz); 8.39 (1 H_{arom}, s); 10,13 (2$H_{aldeído}$, s)

26 – Jennings, K.F. *J. Chem. Soc. (London)* **1957,**1172.

V.3.1.3 – Síntese do ácido 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 - propenóico)[30] (7c) (Condensação de Knoevenagel com modificação de Verley-Doebner)[31]



A um sistema constituído de um balão de 3 bocas de 25 mL equipado com termômetro, condensador de refluxo protegido com tubo secante, adaptado a uma manta de aquecimento com agitação magnética, foram adicionados 30 ml de piridina seca, 0,6 ml de piperidina, 2,7 g (0,0202 mol) de isoftalaldeído **(7b)** e 4,2 g (0,0606 mol) de ácido malônico seco. Em seguida, se o aqueceu a mistura controlando-se a temperatura entre 90 e 100 °C com o auxílio do termômetro. Nesse momento observou-se uma grande evolução de gás carbônico. Ao final do período de 3 horas a evolução de CO_2 praticamente cessou, fato este que indicou o final da reação.

---

30 – Ried, W.; Königstein, F. J. *Chem. Ber.* **1959,** 92**, 2532.**
31 **–** Jones, G. *Org. Reac.* **1967**, 15, 204.

Em seguida, acidulou-se a mistura com uma solução 10% de ácido sulfúrico (100 mL) até pH entre 1 e 2 para que todo ácido precipitasse. Após a acidulação, realizou-se a filtração obtendo-se desta forma 4,08 g do ácido 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenóico) **(7c)** puro (Rendimento: 93%).

Análise do ácido 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenóico) (3F):

- $P.f_{exp}$ = 274 – 278 °C (Lit.[30] = 277 °C)

30 – Ried, W.; Königstein, F. J. *Chem. Ber.* **1959,** 92**,** 2532**.**

V.3.1.4 – Síntese do Substrato 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenoato de etila) (7) [33,34]

Inicialmente preparou-se o dicloreto de 3,3' – (1,3 – fenileno) – bis – (2 – propenoíla)[32] refluxando o ácido **(7c)** (9,64 g, 0,044 mol) com um excesso de cloreto de tionila (9,5 mL, 0,132 mol) na presença de benzeno seco sob fio de sódio (30 mL). Quando não se observou mais a evolução de HCl e dióxido de enxofre, o aquecimento foi parado permitindo-se que o sistema atingisse a temperatura ambiente.

Em seguida realizou-se a reação de esterificação no mesmo sistema com a adição de excesso de etanol anidro (35 mL), deixando a mistura refluxar sob agitação por 1 hora. Após o resfriamento a mistura foi suspensa em água até um volume aproximado de 150 mL.

---

32 – Savareze, J. J.; Ginsburg, S.; Brawell, L.; Kitz, R. J. *J. Pharm. Exp. Ther.* **1979,** 208, 436.
33 – Ruggli, P.; Staub, S. *Helv. Chim. Acta* **1934,** 17, 1523.
34 – Michels, H. P.; Nieger, M.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1994,** 127, 1167.

A suspensão aquosa foi então extraída (3X 50 mL $CHCl_3$), lavada (1X 30 mL solução saturada de $NaHCO_3$, 3X 50 mL H_2O e 3X 50 mL solução saturada de NaCl) e seca com sulfato de magnésio. Após a filtração do secante, realizou-se a rotoevaporação do solvente, obtendo-se ao final o substrato **(7)** (9,30 g, 77% rendimento) que foi recristalizado de uma mistura etanol / água[33] (9:1) (v / v).

Análises do substrato 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) (7):

- P.f. $_{exp}$ = 48 – 50 °C (Lit.[34] = 49 °C);
- **RMN – ^{1}H (300 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro 3 (Anexos)) :** 1,35 (6H, t , ^{3}J = 6,9 Hz); 4,28 (4H , q , ^{3}J = 6,9 HZ); 6,47 (2H_{olef} , d , ^{3}J = 16,5 Hz); 7,41 (1H_{arom} , dd , ^{3}J =6,9 Hz, ^{3}J = 6,9 Hz);7,53 (2H_{arom} , d , ^{3} J= 6,9 Hz); 7,65 (1H_{arom} , s); 7,68 (2H_{olef} , d , ^{3}J = 16,5 Hz).

- **RMN – ^{13}C (50 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro 4 (Anexos)):** 14,19; 60,51; 119,26; 127,50; 129,35; 135,14; 143,54; 166,58.

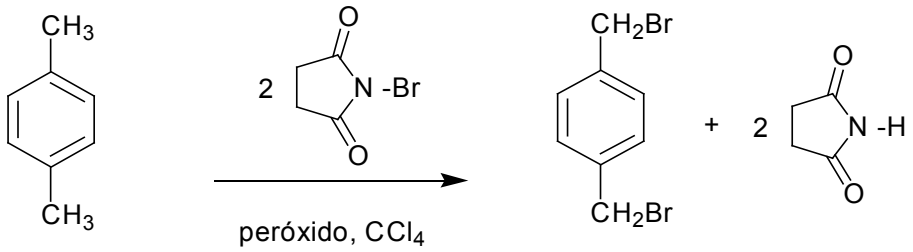
- **Espectro de Infravermelho (pastilha de KBr) (Espectro 5 (Anexos)) :** ν_{max} (C-H) = 3035 cm^{-1}; 1727 cm^{-1} (C=O) ; 1637 cm^{-1} (C=C); 1176 cm^{-1} (C-O) **;** 1035 cm^{-1}; 986 cm^{-1} ; 856 cm^{-1} ; 791 cm^{-1}

---

33 – Ruggli, P.; Staub, S. *Helv. Chim. Acta* **1934,** 17, 1523.
34 – Michels, H. P.; Nieger, M.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1994,** 127, 1167.

V.3.2 – Preparação do Substrato (6)

V.3.2.1 – Síntese do α,α' – dibromo – p- xileno (6a)[35]



(6a)

Em um balão de 3 bocas de 250 mL equipado com um condensador de refluxo protegido por um tubo secante, uma manta de aquecimento com agitação magnética adicionaram-se 90 mL de CCl_4, 10 mL (8,611 g, 0,081 mol) de para–xileno e 28,83 g (0,162 mol) de N-bromosuccinimida. Em seguida foram adicionados 300 mg de peróxido de benzoíla com subseqüente início do aquecimento da mistura sob agitação, deixando a mesma refluxar por um período de 4 horas.

35 – Wenner, W. *J. Org. Chem.* **1952,** 17, 523.

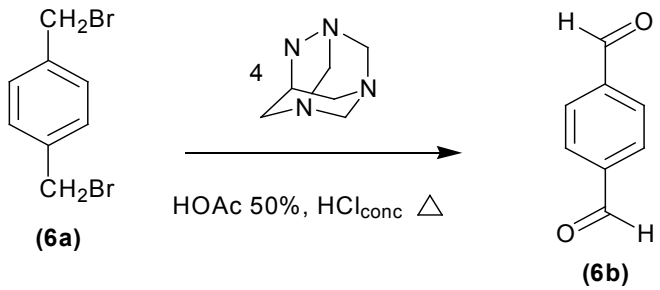
Após o resfriamento da aparelhagem, realizou-se a filtração da succinimida com posterior rotoevaporação do tetracloreto de carbono. Obteve-se com isso a mistura bruta dos produtos de bromação (22,73 g), que por sua vez, foi submetida à destilação a pressão reduzida (10 – 12 mmHg)[35], onde o composto de interesse **(6a)** foi coletado entre 125 e 155 °C (11,26 g, 53% rendimento) que pro sua vez, foi recristalizado de etanol quente.

Análises do α,α' – dibromo-p-xileno (6a)

- $p.f._{exp}$ = 139 – 141 °C (p.f. lit.[35] = 142 - 144 °C).
- **RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro – 6 (Anexos)):** 4,48 (4H,s); 7,37 ($4H_{arom}$, s).

35 – Wenner, W. *J. Org. Chem.* **1952,** 17, 523.

V.3.2.2 – Síntese do Tereftalaldeído (6b) (adaptação da literatura[26])



Hexametilenotetramina (4,15 g), α,α' – dibromo-p-xileno **(6a)** (1,95 g) e ácido acético 50% (15,0 mL) foram juntamente refluxados sob agitação em um balão de 3 bocas de 100 mL equipado com um condensador de refluxo e uma manta de aquecimento com agitação magnética por um período de 2 horas.

Em seguida foram adicionados 7,5 mL de HCl concentrado e o refluxo foi continuado por 10 minutos. Após resfriamento e neutralização da maior parte do ácido com solução 10% de NaOH, a fase aquosa foi extraída com clorofórmio (3X 30 mL) lavada com água (3x 30 mL) e seca com sulfato de magnésio

---

26 – Jennings, K.F. *J. Chem. Soc. (London)* **1957,**1172.

Após a rotoevaporação de todo o clorofórmio e retirada de vestígios deste em uma bomba de vácuo, foram obtidos 0,800 g do tereftalaldeído **(6b)**, correspondendo a 81% de rendimento.

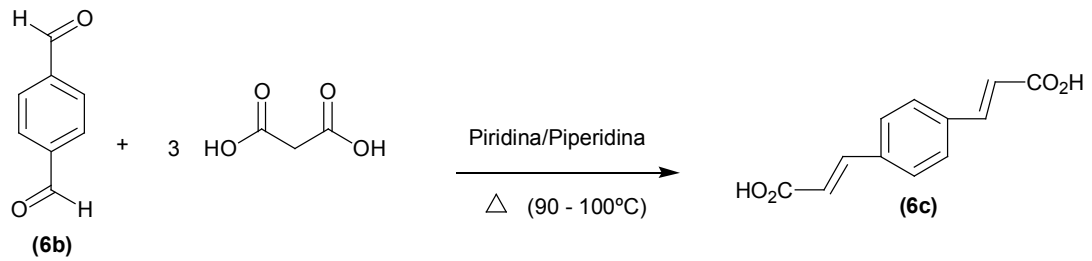
Análises do tereftalaldeído (6b):

- p.f.$_{exp}$ = 111 – 113 °C (p.f. lit.[36] = 115 - 116 °C).

- **RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro – 7 (Anexos)):** 8,06 (4H$_{arom}$, s); 10,14 (2H$_{aldeído}$,s);

36 – Snell, J. M.; Weissberger, A.; Shriner, R. L.; Moon, N. S. *Org. Synth. Coll. Vol. III* **1955,** 788.

V.3.2.3 – Síntese do ácido 3,3' – (1,4 – fenileno) – bis – (2 – propenóico) (6c) (adaptação da literatura[30])



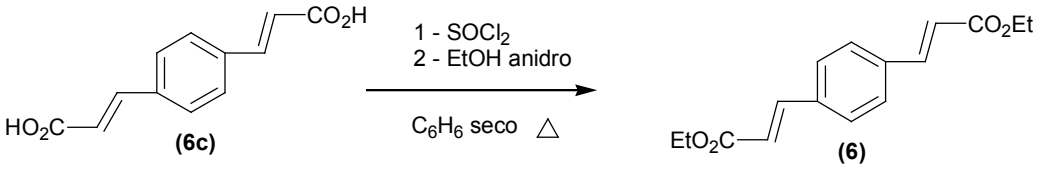
A um sistema constituído de uma balão de 3 bocas de 100 mL equipado com termômetro, condensador de refluxo protegido por um tubo de cloreto de cálcio, adaptado a uma manta com agitação magnética, foram adicionados 56 mL de piridina seca, 1,0 mL de piperidina, 5,02 g de tereftalaldeído **(6b)** e 11,67 g de ácido malônico seco. O aquecimento foi efetuado controlando-se a temperatura entre 90 e 100 °C, deixando a mistura em aquecimento sob agitação até que praticamente não houvesse evolução de dióxido de carbono (3,5 horas). Na seqüência, após o resfriamento da mistura, acidulou-se a mesma com solução de H_2SO_4 10% até pH entre 1 e 2, precipitando dessa forma todo o ácido **(6c)**

Análise do ácido 3,3'–(1,4–fenileno)–bis–(2–propenóico) (6c):

- p. f. $_{exp.}$: > 350 °C (Lit.[37] >300 °C)

30 – Ried, W.; Königstein, F. J. *Chem. Ber.* **1959,** 92**, 2532.**
37 – Ruggli, P.; Theilheimer, W. *Helv. Chim. Acta* 1941, **24,** 899**.**

V.3.2.4 – Síntese do substrato 3,3' - (1,4 - fenileno) – bis - (2 - propenoato de etila) (6)[37]



Primeiramente preparou-se o respectivo dicloreto refluxando-se 3,12 g do ácido **(6c)** com cloreto de tionila (3,1 mL) em benzeno seco (fio de sódio) (30 mL). Quando não mais se observou a evolução de HCl e após resfriamento da mistura, a esterificação foi realizada pela adição de grande excesso de etanol anidro (40 mL). Em seguida a mistura foi resfriada, suspensa em água, extraída com diclorometano, lavada ($NaHCO_3$, H_2O, NaCl) e seca com sulfato de magnésio. Após rotoevaporação do solvente foram obtidas 3,46 g (88% rendimento) do substrato de interesse **(6)** que foram devidamente recristalizadas de etanol.

37 – Ruggli, P.; Theilheimer, W. *Helv. Chim. Acta* **1941**, 24, 899.

Análises do substrato 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) (6):

- P.f. $_{exp}$ = 92 – 94 °C (Lit.[37] = 96 °C);

- **RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro 8 (Anexos)) :** 1,34 (6H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 4,27 (4H , q , ^{3}J = 7,0 HZ); 6,47 (2H_{olef} , d , ^{3}J = 16,0 Hz); 7,54 (4H_{arom}, s); 7,68 (2H_{olef} , d , ^{3}J = 16,0 Hz).

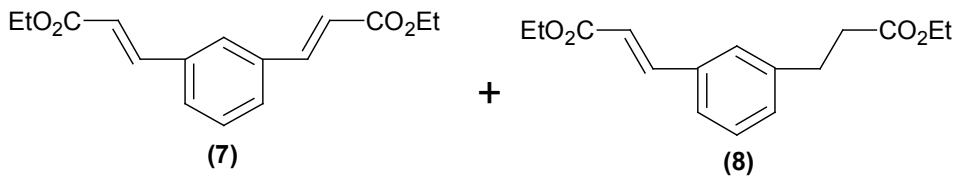
- **RMN – ^{13}C (50 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$ / TMS) (Espectro 9 (Anexos)):** 14,10; 60,40; 119,15; 128,29; 135,95; 143,18; 166,48.

37 – Ruggli, P.; Theilheimer, W. *Helv. Chim.* ***Acta*** **1941**, **24**, 899.

VI - Análises referentes aos Produtos das Eletrólises Preparativas

VI.1 – Produtos formados nas eletrólises de (7)

- **Mistura éster (7) + mono-hidrogenado (8) (21:79) (Cromatograma 1, Anexos)**

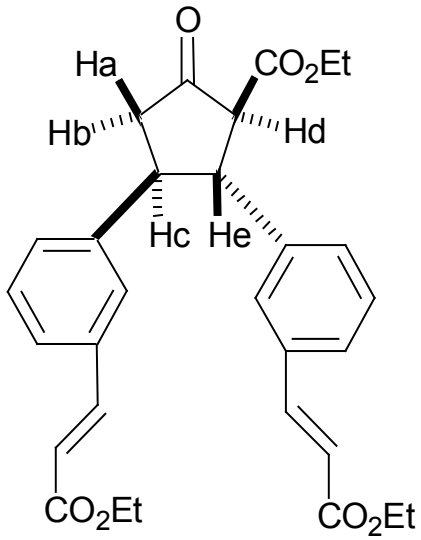


Composto (7) (EM – IE) (Espectro 10a, Anexos) m/z (intensidade): 274 (20,10); 245 (65,13); 229 (39,00); 217 (7,00); 199 (89,60); 183 (38,70); 173 (11,00); 155 (100,00); 144 (7,00); 127 (94,00); 115 (46,00); 102 (63,40); 91 (19,30); 77 (43,70); 63 (33,00); 45 (64,70).

Composto (8) (EM – IE) (Espectro 10b, Anexos) m/z (intensidade): 276 (15,00); 231 (10,00); 202 (18,00); 184 (60,70); 156 (100,00); 143 (14,00); 128 (72,60); 115 (88,60); 102 (29,30); 91 (20,00); 77 (34,00); 63 (16,00) 45 (30,60);

Mistura (7) + (8) – RMN - ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 11, Anexos): 1,23 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 1,35 (6H, t , ^3J = 7,0 Hz); 2,63 (2H, t , ^3J = 7,9 Hz); 2,93 (2H, t , ^3J = 7,9 Hz); 4,13 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 4,25 (6H, q , ^3J = 7,0 Hz); 6,43 ($2H_{olef}$, d , ^3J = 16,0 Hz); 6,47 ($1H_{olef}$, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,25 – 7,57 ($8H_{arom}$, m); 7,66 ($2H_{olef}$, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,69 ($2H_{olef}$, d , ^3J = 16,0 Hz).

- **Hidrodímero cíclico (9)**



(9)

Sólido (EtOH) p. f.: 84 – 86 °C;

HDC (9): RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 12, Anexos): 1,24 (3H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 1,33 (6H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 2,73 (Ha, dd , $^{2}J_{(a,b)\ (gem)}$ = 18,6 Hz, $^{3}J_{(a,c)(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,01 (Hb, dd , $^{3}J_{(b,c)(cis)}$ = 8,0 Hz); 3,52 (Hc, td , $^{3}J_{(c,e)(trans)}$ = 12,0 Hz), 3,61 (Hd, d , $^{3}J_{(d,e)(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,93 (He, t , $^{3}J_{(trans)}$ = 12,0 Hz); 4,19 (2H, q , ^{3}J = 7,0 Hz); 4,25 (4H, q , ^{3}J = 7,0 Hz); 6,34 (H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 6,35 (H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 7,15 – 7,40 (8H_{arom}, m); 7,58 ((H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 7,59 (H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz);

HDC (9): RMN – ^{13}C (50 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 13, Anexos): 14,13; 14,23; 14,28; 46,55; 47,16; 53,06; 60,47; 60,54; 61,78; 63,49; 118,76; 127,09; 127,31; 129,08; 129,27; 134,48; 134,95; 139,32; 140,17; 142,80; 144,10; 166,78; 167,84, 207,27.

HDC (9): DEPT 135° δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 14, Anexos): 14,15; 14,20; 14,34; 46,63; 47,25; 51,14; 55,88; 60,62; 61,88; 63,55; 118,76; 127,16 – 129,37 (CH_{arom}, m); 144,02.

HDC (9): HETCOR (^{1}H – ^{13}C): Espectro 15 (Anexos).

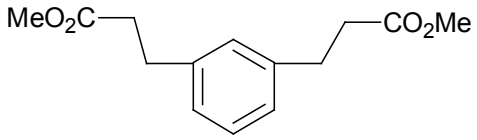
HDC (9): EM – IES (Alta Resolução) (Espectro 16, Anexos) m/z (intensidade): 505,3405 (MH)(50,00); 367,1884 (50,00); 339,1743 (25,30); 321,1376 (72,40); 307,1698 (100,00); 212,7976 (25,30); 129,9332 (25,30).

HDC (9): EM – IES (EM/EM) (Espectro 17, Anexos) m/z (intensidade): 505 (MH) (50,00); 367 (50,00); 339 (25,00); 321 (75,00); 307 (100,00); 213 (50,00); 183 (50,00); 130 (50,00); 113 (50,00).

HDC (9): Análise Elementar (CHN):

- Calculado para C30H32O7: C: 71,41; H: 6,39; O: 22,20.
- Encontrado para C30H32O7: C: 70,89; H: 6,21; O: 22,90;

- **Composto (10)**

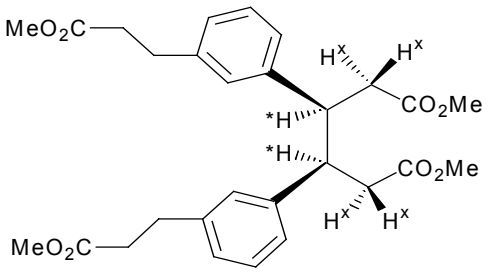


(10)

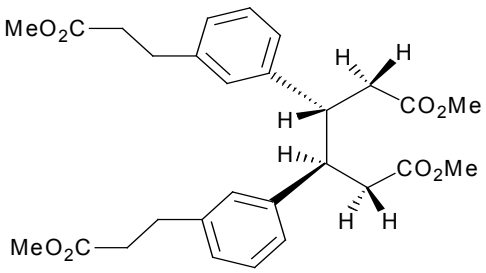
Composto (10): EM – IE (Cromatograma 2 e Espectro 18, Anexos) m/z (intensidade): 250 (29,10); 218 (4,50); 190 (58,30); 158 (100,00); 148 (8,70); 130 (85,90); 117 (78,70); 105 (34,80); 91 (38,80); 77 (17,30); 65 (20,60); 39 (12,50).

Composto (10): RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 19, Anexos): 2,61 (4H, t , ^{3}J = 7,9 Hz); 2,93 (4H, t , ^{3}J = 7,9 Hz); 3,63 (6H, s); 7,03 – 7,36 ($4H_{arom}$, m).

- **Compostos (11a) ou (11b) "IMPUROS":** Espectro 20 (Anexos)

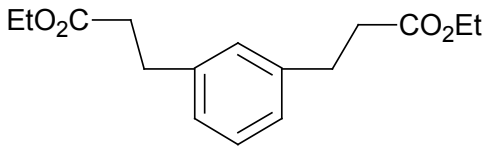


***meso* (11a)**



(±) (11b)

- **Composto (12)**

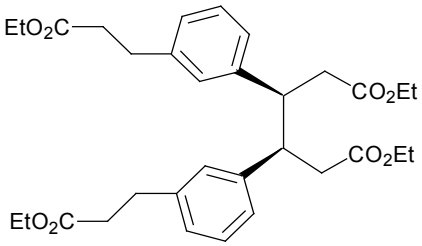


(12)

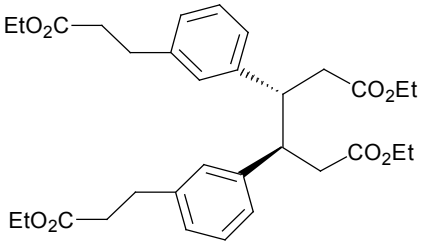
Composto (12): EM – IE (Cromatograma 3 e Espectro 21, Anexos) m/z (intensidade): 278 (31,90); 204 (56,30); 187 (59,40); 158 (100,00); 145 (7,00); 130 (80,30); 117 (71,30); 105 (27,00); 91 (31,40); 77 (12,00); 55 (6,00); 39 (6,00).

Composto (12): RMN – ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 22, Anexos): 1,23 (6H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 2,60 (4H, t , ^{3}J = 7,9 Hz); 2,92 (4H, t , ^{3}J = 7,9 Hz);

- **Compostos (13a) ou (13b) "IMPUROS":**
  - **RMN – ^{1}H (200 MHz) ($CDCl_3$/TMS):** Espectro 23 (Anexos);
  - **EM – IES :** Espectro 24 (Anexos);



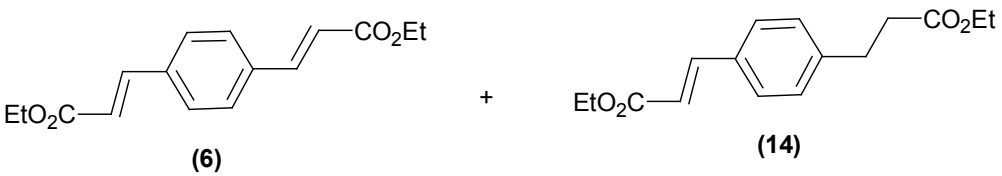
***meso* (13a)**



(±) (13b)

V.2 - Produtos formados nas eletrólises de (6)

- **Mistura éster (6) + mono-hidrogenado (14) (24:76) (Cromatograma 4, Anexos)**

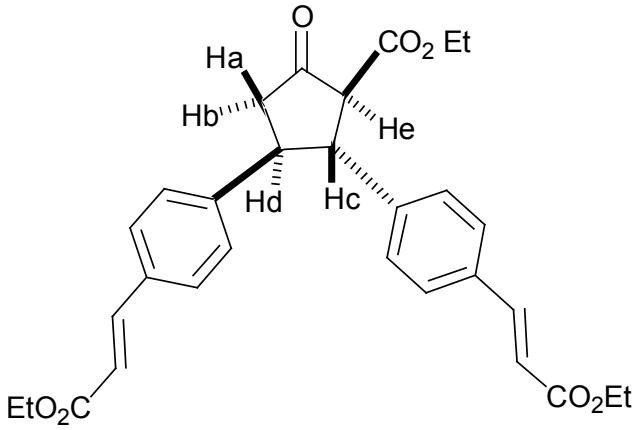


Composto (6): EM – IE (Espectro 25a, Anexos) m/z (intensidade): 274 (30,10); 246 (4,00); 229 (30,10); 201 (12,60); 183 (19,40); 174 (4,00); 155 (14,60); 143 (4,00); 127 (28,20); 115 (10,70); 102 (10,50); 77 (10,70); 64 (10,50); 51 (10,50); 44 (100,00).

Composto (14): EM – IE (Espectro 25b, Anexos) m/z (intensidade): 276 (90,30); 231 (22,30); 205 (74,80); 202 (92,20); 175 (17,50); 174 (27,20); 157 (71,90); 143 (52,40); 129 (55,40); 115 (79,60); 103 (17,50); 77 (29,10); 64 (11,70); 51 (11,90); 44 (100,00).

Mistura (6) + (14) – RMN - ^{1}H (200 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 26, Anexos): 1,23 (3H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 1,33 (6H, t , ^{3}J = 7,0 Hz); 2,62 (2H, t , ^{3}J = 7,9 Hz); 2,96 (2H, t , ^{3}J = 7,9 Hz); 4,12 (2H, q , ^{3}J = 7,0 Hz); 4,25 (6H, q , ^{3}J = 7,0 Hz); 6,36 (1H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 6,48 (2H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 7,19 – 7,42 (8H_{arom}, m); 7,48 (1H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz); 7,65 (2H_{olef}, d , ^{3}J = 16,0 Hz);

- **Hidrodímero cíclico (15)**



(15)

Sólido (MeOH) p. f.: 109 – 110 °C;

HDC (15): RMN – ^{1}H (500 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 27, Anexos): 0,97 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 1,33 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 1,35 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 2,62 (Ha, dd , $^2J_{(a,b)\ (gem)}$ = 19,0 Hz, $^3J_{(a,d)(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,02 (Hb, dd , $^3J_{(b,d)(cis)}$ = 8,0 Hz); 3,35 (Hc, t , $^3J_{(c.d)(trans)}$ = 12,0 Hz), 3,71 (Hd, td , $^3J_{(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,95 (He, d , $^3J_{(trans)}$ = 12,0 Hz); 4,01 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 4,25 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 4,27 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 6,42 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 6,44 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,22 – 7,55 (8H_{arom}, m); 7,66 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,68 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz);

HDC (15): RMN – ^{13}C (50 MHz) δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 28, Anexos): 13,95; 14,25; 44,00; 45,54; 56,18; 60,33; 60,51; 61,10; 118,49; 127,65; 128,39; 128,91;133,82; 137,72; 141,88; 142,74; 143,87; 166,87; 172,24; 211,45.

HDC (15): DEPT 135° δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 29, Anexos): 13,95; 14,23; 44,00; 45,51; 56,16; 60,32; 60,50; 61,09; 118,43; 127,63; 128,37; 128,47; 128,90; 143,77; 143,86.

HDC (15): COSY (^1H – ^1H) (500 Mz) ($CDCl_3$/TMS): Espectro 30 (Anexos).

HDC (15): RMN – ^1H (500 MHz) irradiado em 0,97 ppm, δ em ppm ($CDCl_3$/TMS) (Espectro 31, Anexos): 0,97 (3H, s); 1,33 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 1,35 (3H, t , ^3J = 7,0 Hz); 2,62 (Ha, dd , $^2J_{(a,b)\ (gem)}$ = 19,0 Hz, $^3J_{(a,d)(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,02 (Hb, dd , $^3J_{(b,d)(cis)}$ = 8,0 Hz); 3,35 (Hc, t , $^3J_{(c.d)(trans)}$ = 12,0 Hz), 3,71 (Hd, td , $^3J_{(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,95 (He, d , $^3J_{(trans)}$ = 12,0 Hz); 3,97 (1H, d , $^2J_{(gem)}$ = 11,5 Hz); 4,01(1H, d , $^2J_{(gem)}$ = 11,5 Hz); 4,25 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 4,27 (2H, q , ^3J = 7,0 Hz); 6,42 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 6,44 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,22 – 7,55 (8H_{arom}, m); 7,66 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz); 7,68 (H_{olef}, d , ^3J = 16,0 Hz);

HDC (15): EM – IES (Alta Resolução) (Espectro 32, Anexos) m/z (intensidade): 543.1957 (M+K) (96,60); 527.1946 (M+K) (100,00); 505.2280 (M+H) (73,80); 455.1848 (18,00); 433.1924 (15,60); 391.2752 (12,20); 316.3039 (16,00); 288.2815 (27,90); 164.9799 (6,60).

HDC (15): Análise Elementar (CHN):

- Calculado para C30H32O7 : C: 71,41; H: 6,39; O: 22,20.
- Encontrado para C30H32O7: C: 70,60; H: 6,54; O: 22,86;

VII – Referências Bibliográficas

1 - Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. "*Reductive Coupling"* em **Organic Electrochemistry.** Lund, H . e Hammerich, O. (Editores), 4ª Edição, Marcel Dekker, **2001,** capítulo 21, p. 795.

2 - Baizer, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1963,** 15, 973.

3 – Fussing, I.; Güllu, M.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2,* **1996**, 649.

4 – Ingersoll, A. W. *Org. Synth. Coll. Vol. I* **1929,** 311.

5 – (a) Wilson, C. L.; Wilson, K. B. *Trans. Electrochem. Soc.* **1943,** 84, 153. (b) Gonçalves, C. S. *Dissertação de Mestrado, IQ – USP,* **2004.**

6 – Utley, J. H. P.; Güllu, M.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1,* **1995**, 1961.

7 – Fussing, I.; Hammerich, O.; Hussain, A.; Nielsen, M. F.; Utley, J. H. P. *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 328.

8 – Wiemann, J.; Bouguerra, M. L. *Ann. Chim.* (Paris) **1967,** 2 , 35.

9 – Tissot, P.; Gulacar, F. O.; Margaretha,P.; Surbeck, J. P. *Helv. Chim. Acta* **1981,** 64 , 1570.

10 – (a) Berthelot, J.; *Electrochim. Acta* **1987**, 32 , 179. (b) Utley, J. H. P.; Smith, C. Z.; Motevalli, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, 1053.

11 – (a) Teherani, T. H.; Tinker, L. A.; Bard, A. J. *J. Electroanal. Chem.* **1978,** 90, 117. (b) Bard, A. J.; Faulkner, L. P. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2ª Edição, John Wiley & Sons, **2001**, p. 505.

12 – Andersson, J.; Eberson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976,** 565.

13 – Andersson, J.; Eberson, L.; Svensson, C *Acta Chem. Scand.* **1978,** B32, 234.

14 – Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ* **2003,** EQ-118.

15 – Klemm, L. H.; Olson, D. R. *J.Org. Chem* **1973**, 38, 3390.

16 – Smith, C. Z.; Utley, J. H. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 492.

17 – Kise, N.; Iitaka, S.; Iwasaki, K.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **2002,** 67, 8305.

18 – Kise, N. Mashiba, S.; Ueda, N. *J. Org. Chem.* **1998,** 63, 7931.

19 – Kise, N.; Echigo, M.; Shono, T. *Tetrahedron Lett.* **1994,** 35, 1897.

20 – House, H.O; Feng, E.; Peet, N. P. *J. Org. Chem.* **1971,** 36**,** 2371.

21 – Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 5ª Edição, p. 395 – 413.

22 – (a) Tanaka, N. ; Jullard, J. *Recommended Methods for Purification of Solvents and Test for Purities.* Coetzee, J.F. (Editor), Pergamon Press, **1983**, p.33. (b) McClure, J.E.; Maricle, D.L. *Anal. Chem.* **1967**, 39, 326. (c) O'Donnel, F.; Ayres, J. T.; Mamn, C. K. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1161.

23 – Atkinson, E. F. J.; Thorpe, J.F. *J. Chem Soc.* **1907,** 91, 1696.

24– (a) Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 5ª Edição, p. 442. (b) Clarke, H. T.; Behr, L. D.; Carothers, W. H.; McEwen, W. L.. *Org. Synth. Coll. Vol. II,* **1942,** 562.

25 – *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press 57ª Edição, **1976 – 1977,** p.148.

26 – Jennings, K.F. *J. Chem. Soc. (London)* **1957,**1172.

27 – Angyal, S. J. *Org. Reac.* 1954, 8, **197.**

28 – Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry* .Longman. 3ª Edição, p. 326.

29 – Ackerman, J. H.; Surrey, A. R.; Brown, K.H.; Noland, W. E.; Parham, W. E. *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1973,** 668.

30 – Ried, W.; Königstein, F. J. *Chem. Ber.* **1959,** 92**, 2532.**

31 – Jones, G. *Org. Reac.* **1967**, 15, 204.

32 – Savareze, J. J.; Ginsburg, S.; Brawell, L.; Kitz, R. J. *J. Pharm. Exp. Ther.* **1979,** 208, 436.

33 – Ruggli, P.; Staub, S. *Helv. Chim. Acta* **1934,** 17, 1523.

34 – Michels, H. P.; Nieger, M.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1994,** 127, 1167.

35 – Wenner, W. *J. Org. Chem.* **1952,** 17, 523.

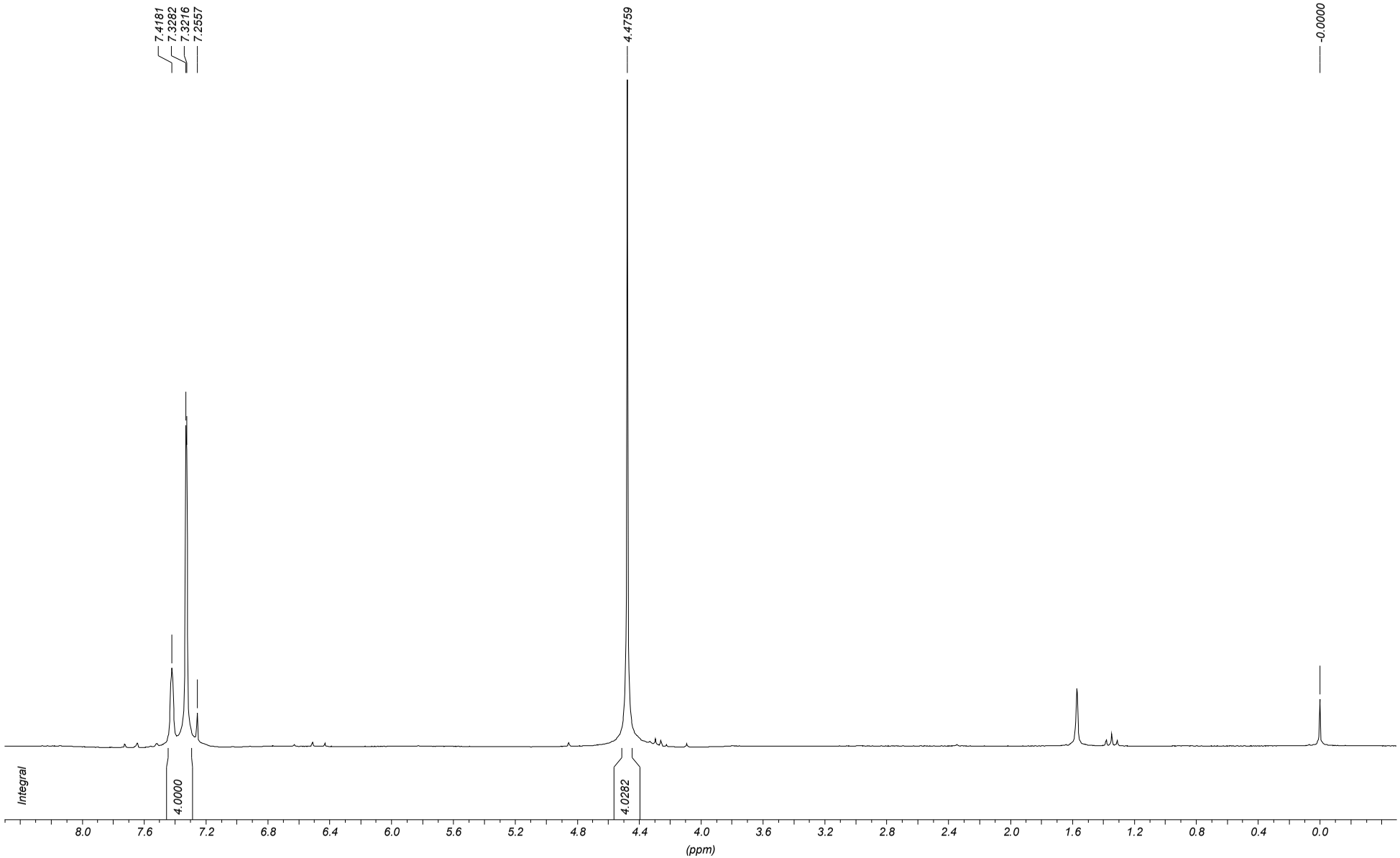
36 – Snell, J. M.; Weissberger, A.; Shriner, R. L.; Moon, N. S. *Org. Synth. Coll. Vol. III* **1955,** 788.

37 – Ruggli, P.; Theilheimer, W. *Helv. Chim. Acta* 1**941**, 24**,** 899.

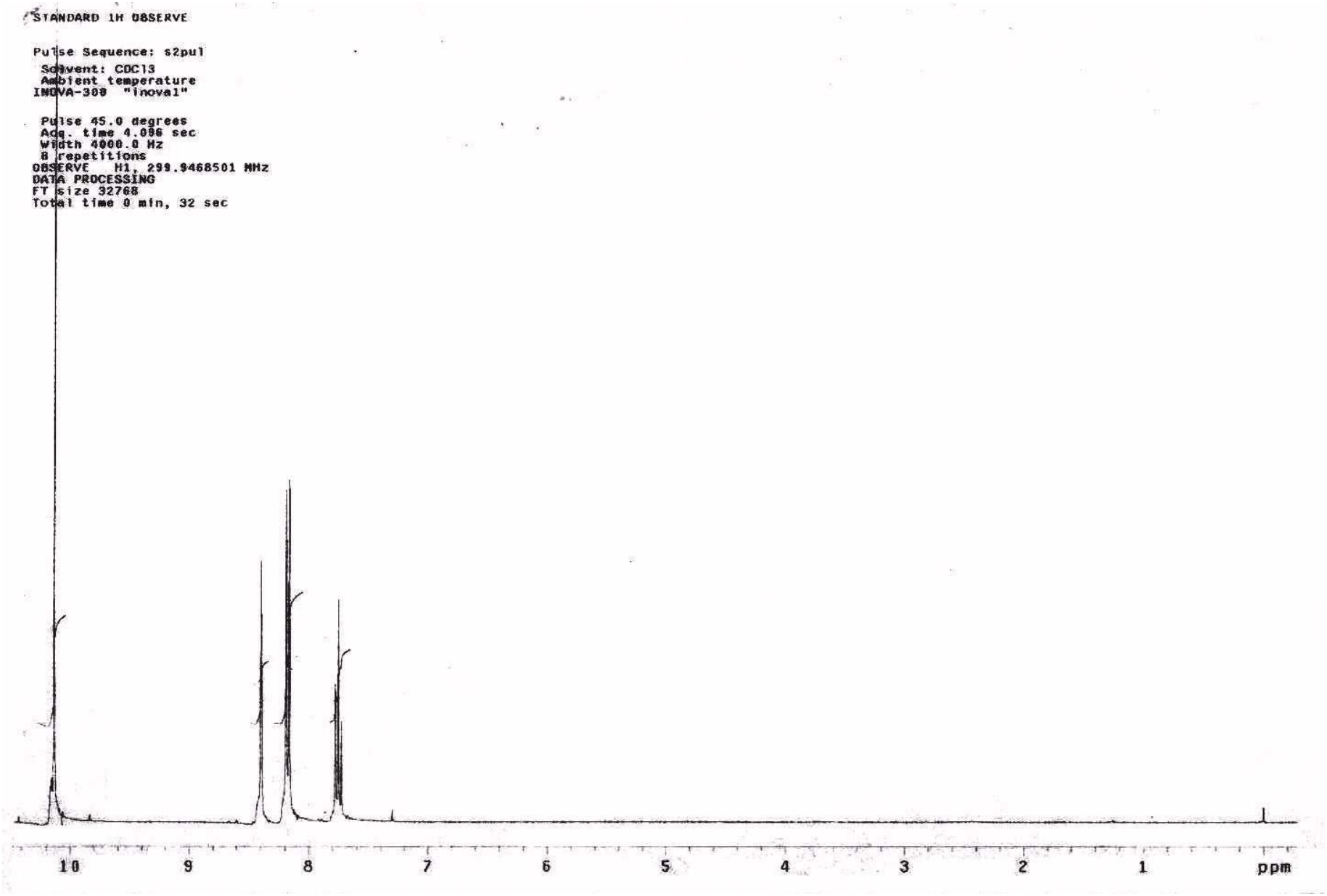
38 – Muller, M. S.; Cornelsen, J. M.; *Normas e Padrões para Teses, Dissertações e Monografias.* Eduel, 5ª Edição Atualizada, Londrina, **2003**.

ANEXOS

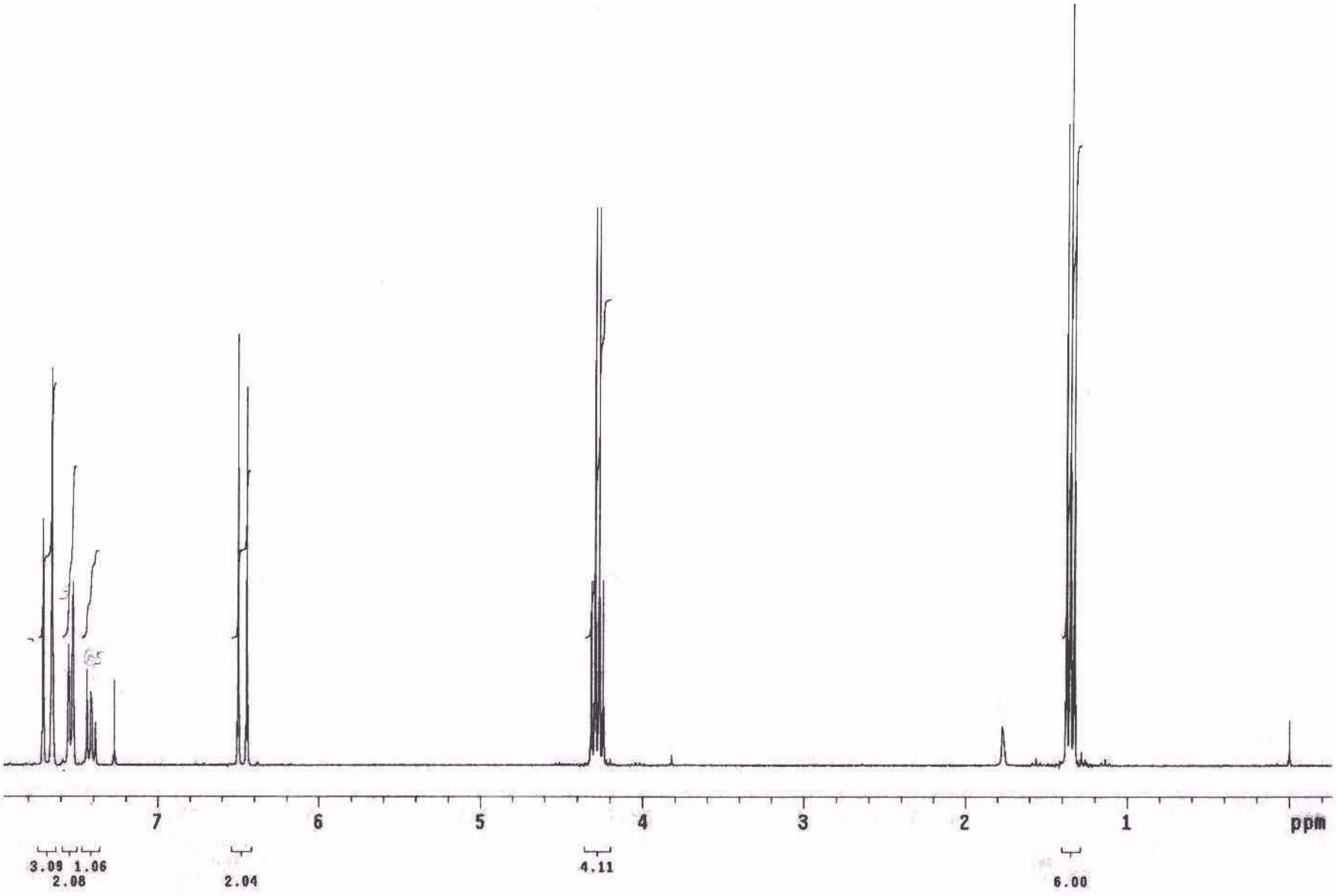
Espectro 1 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) α, α' – dibromo – m – xileno **(7a)**



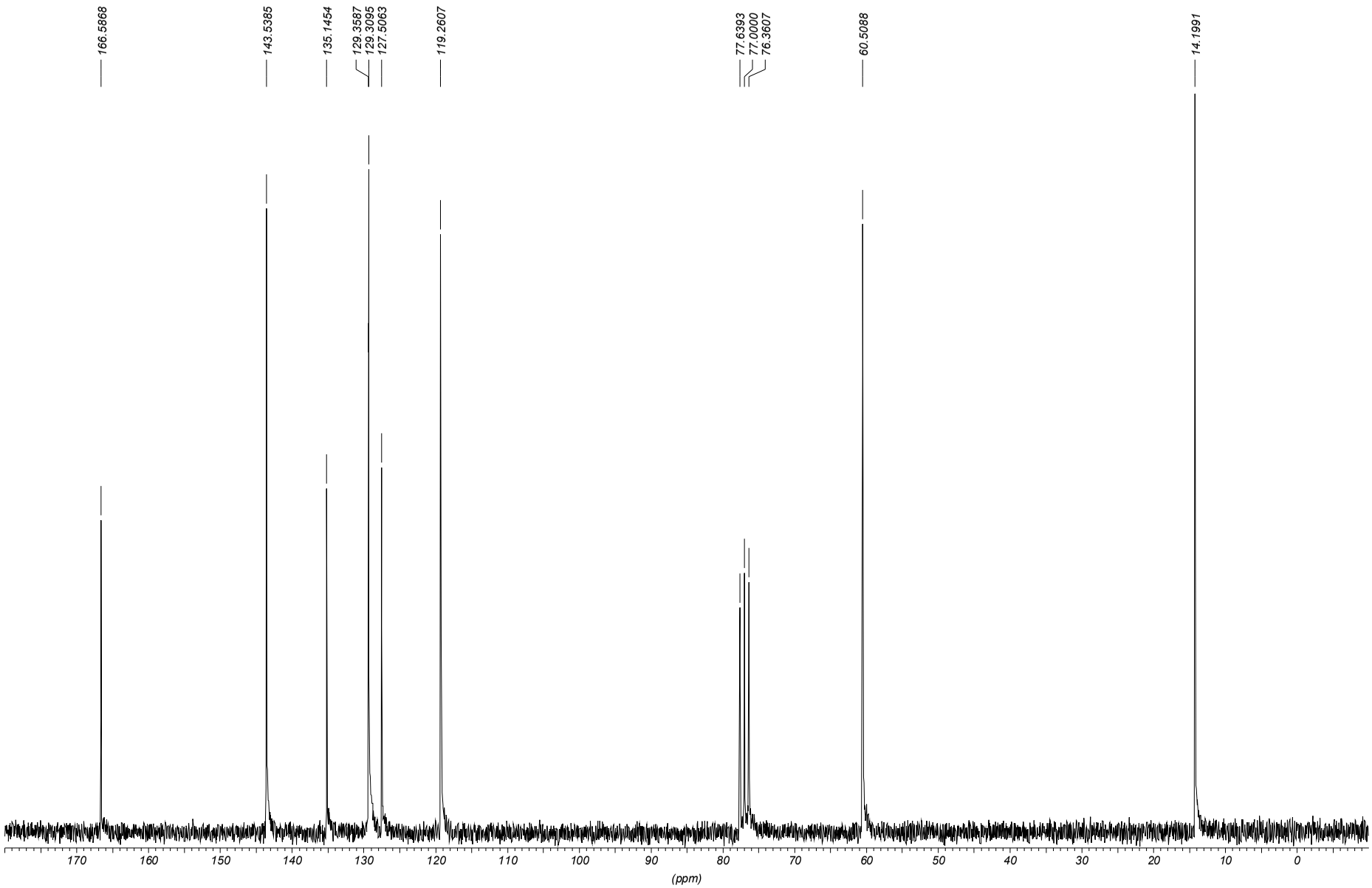
Espectro 2 - (^{1}H – 300 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Isoftalaldeído **(7b)**



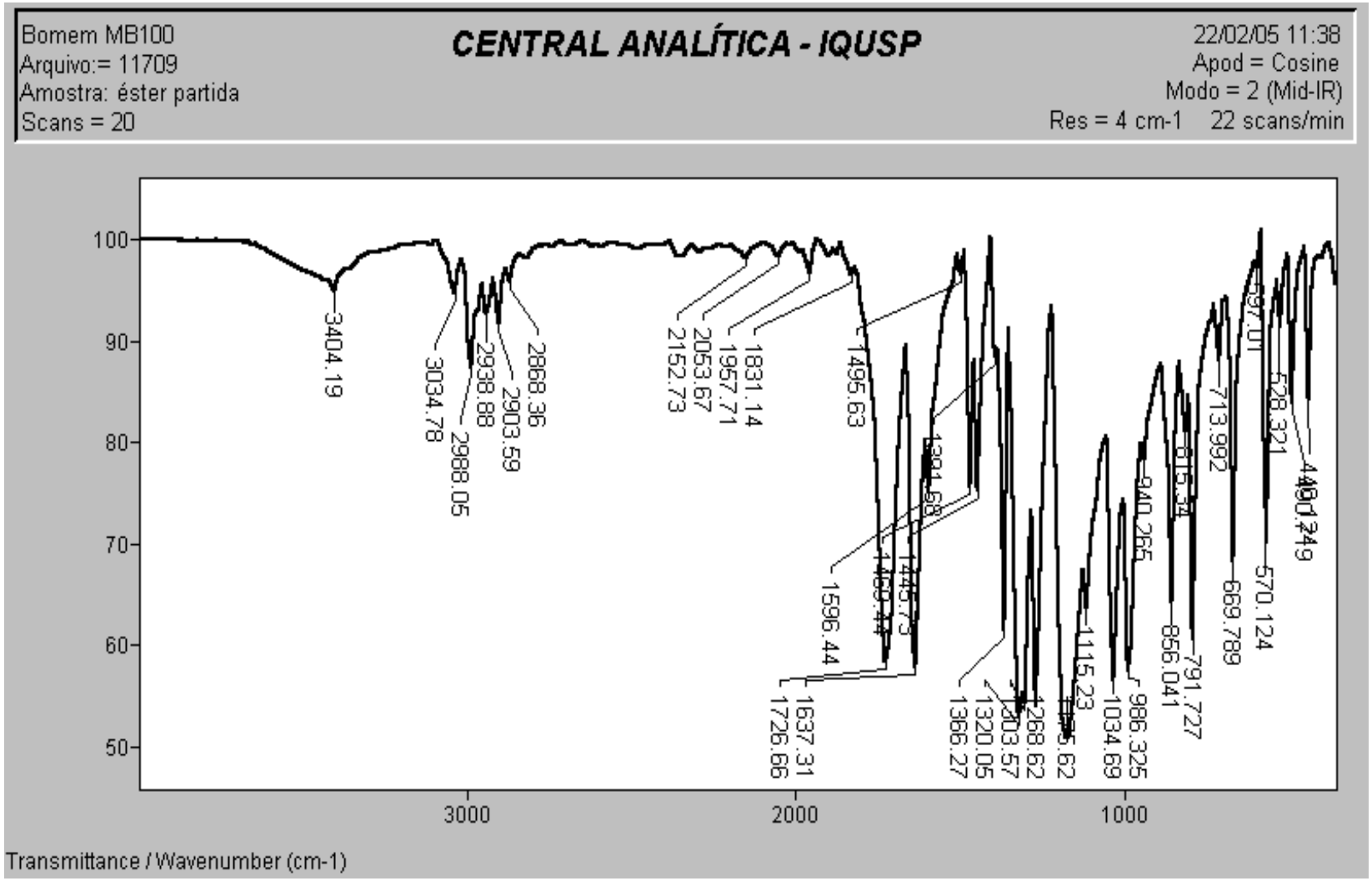
Espectro 3 - (^{1}H – 300 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(7)**



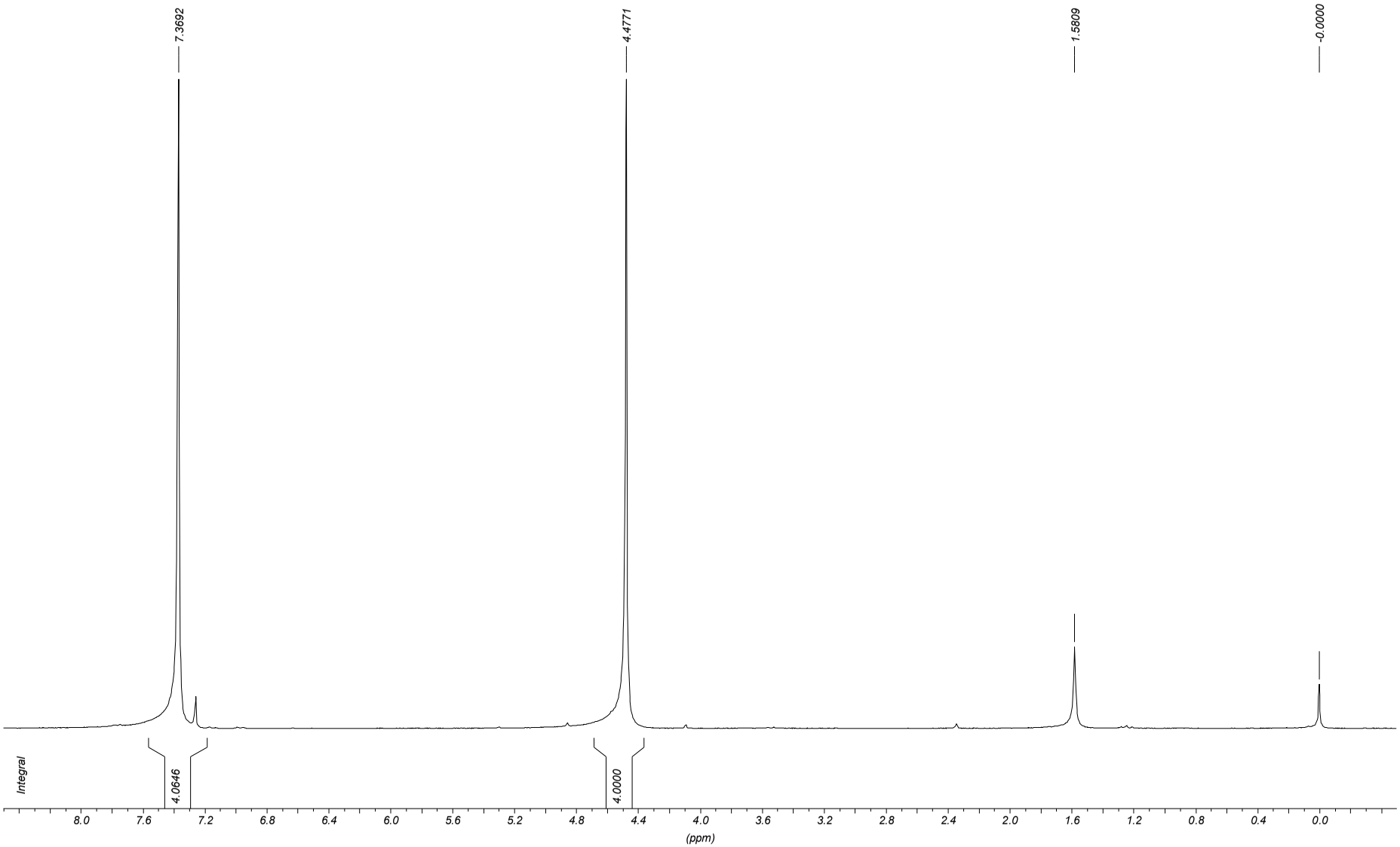
Espectro 4 - (^{13}C – 50 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila **(7)**



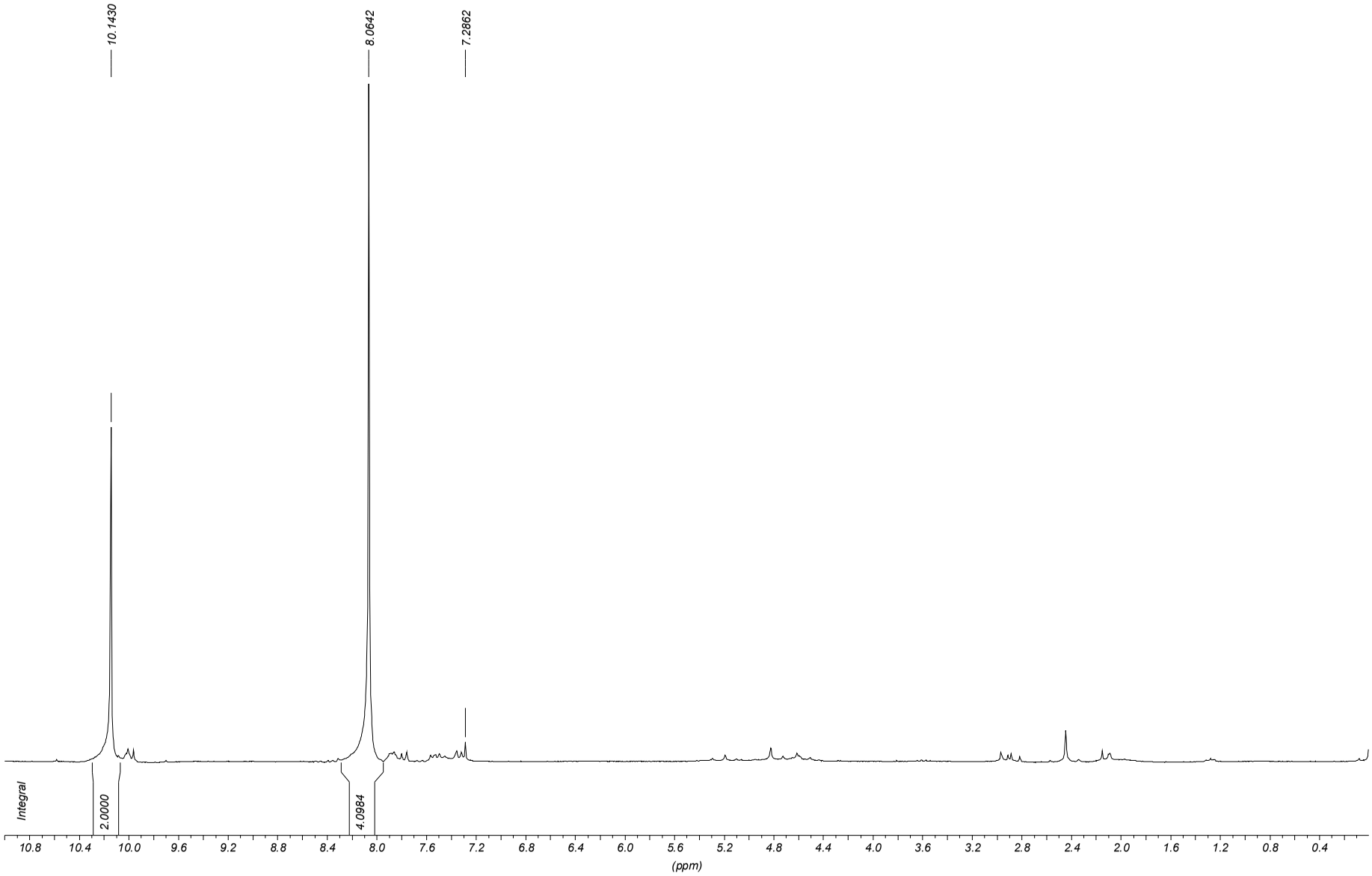
Espectro 5 - Infravermelho (pastilha de KBR) 3,3'-(1,3-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila **(7)**



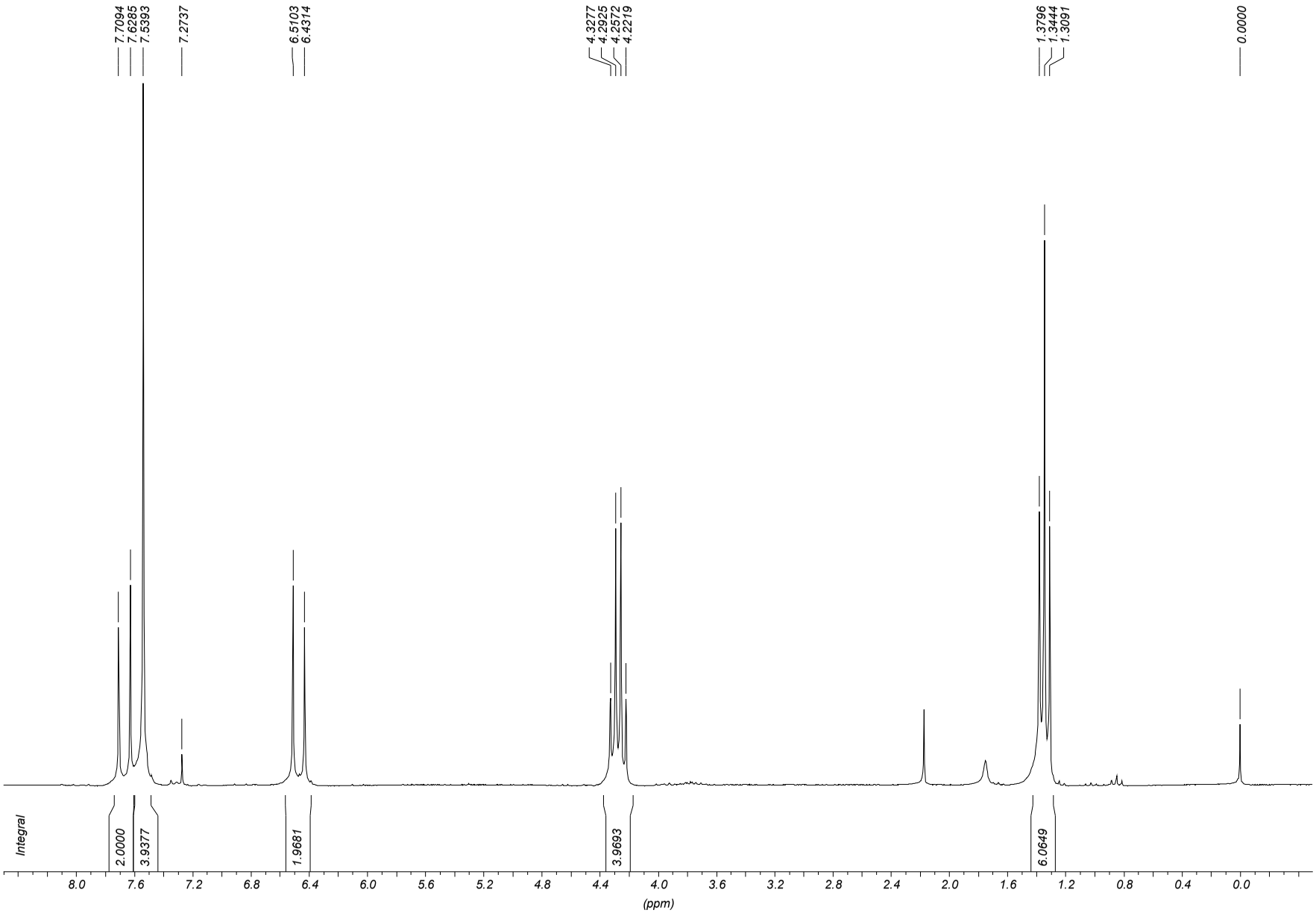
Espectro 6 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) α, α' – dibromo – p – xileno **(6a)**



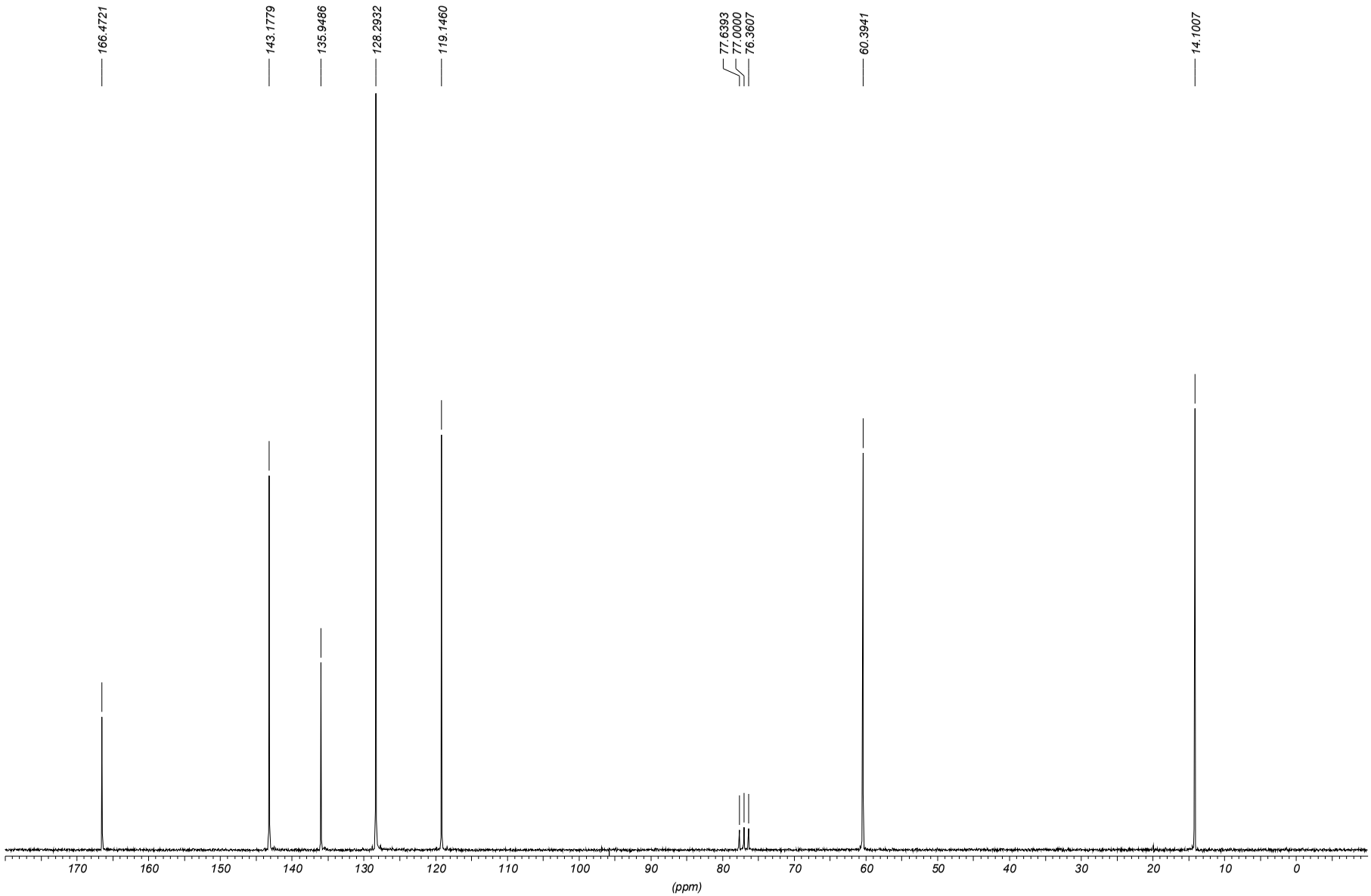
Espectro 7 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Tereftalaldeído **(6b)**



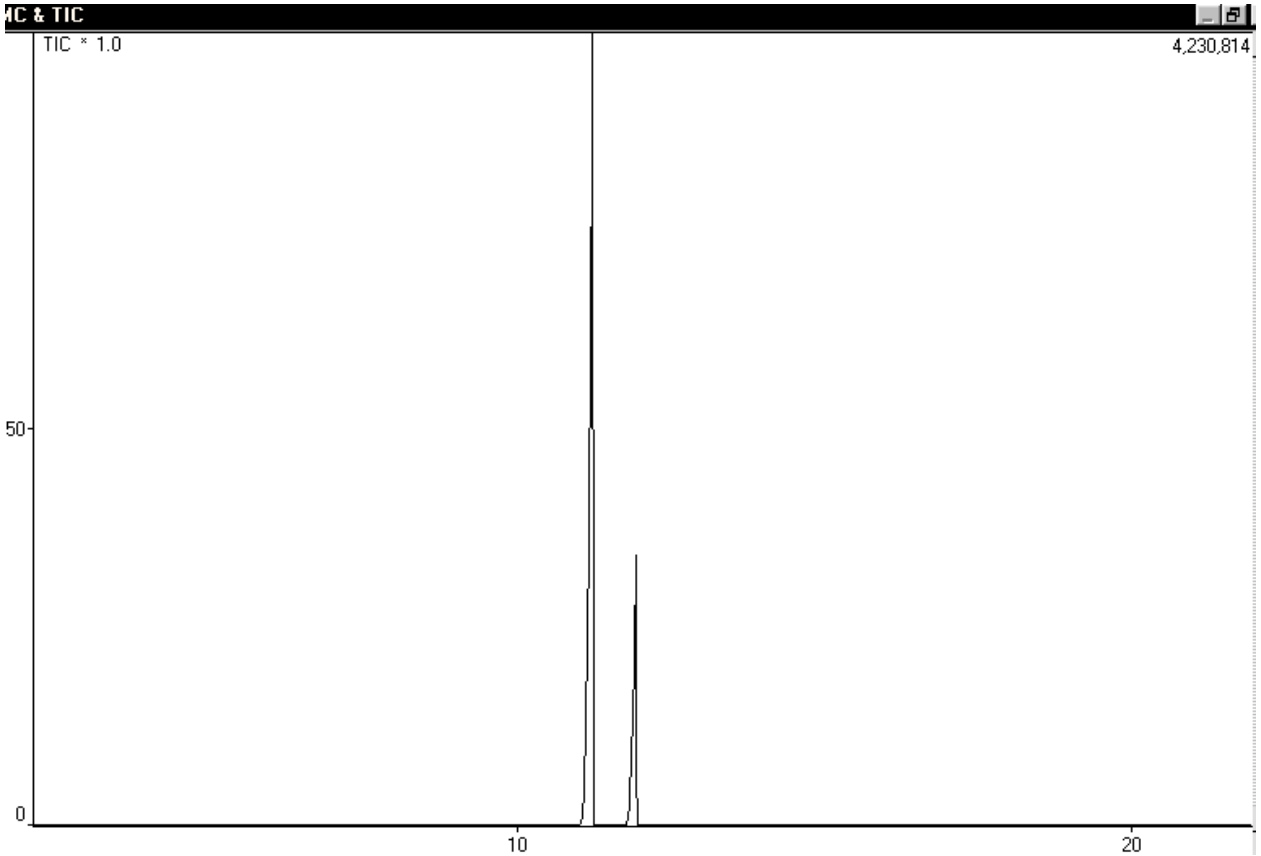
Espectro 8 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(6)**



Espectro 9 - (^{13}C – 50 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) 3,3'-(1,4-fenileno)-bis-(2-propenoato de etila) **(6)**

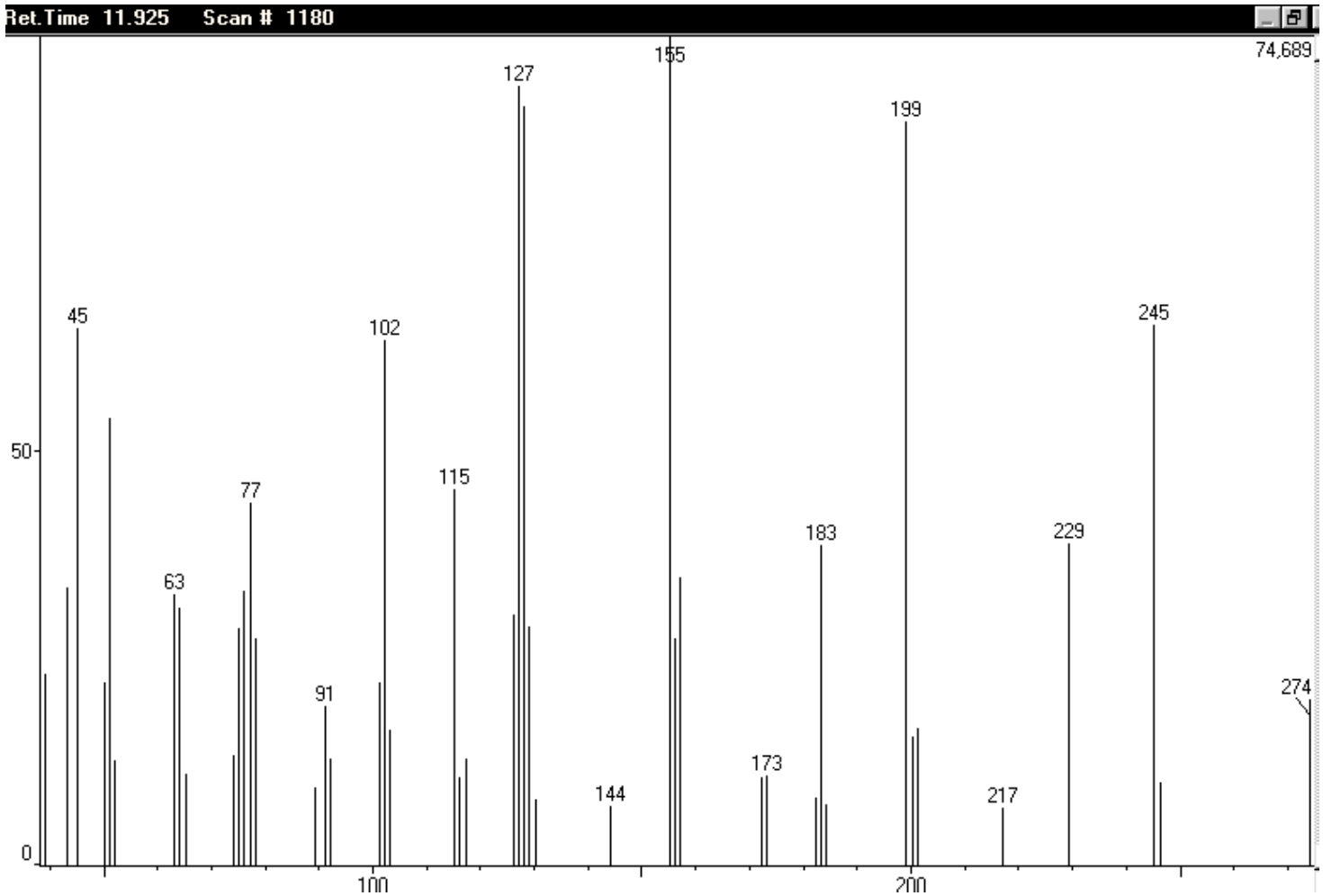


Cromatograma 1 – Mistura éster **(7)** + **(8)**

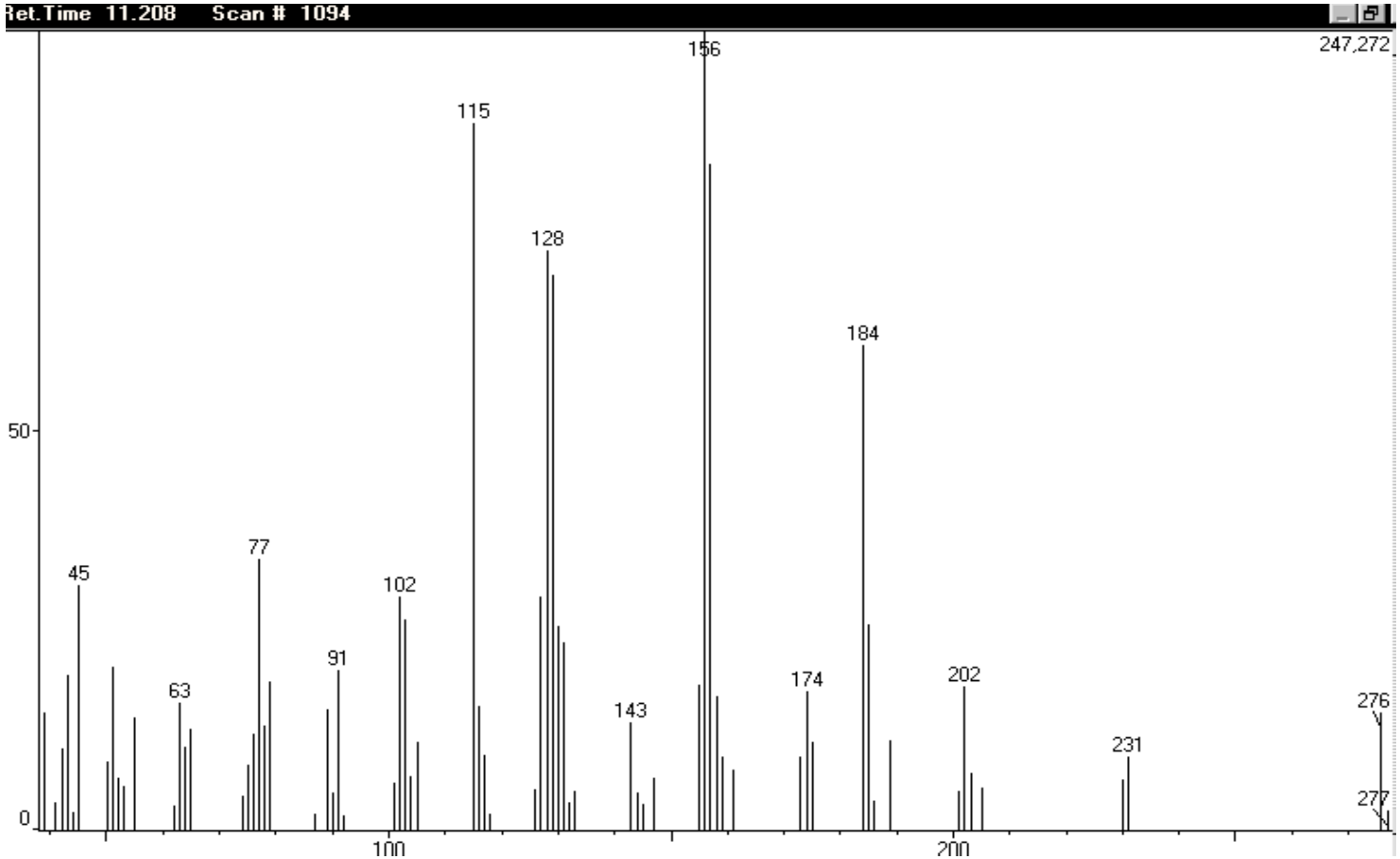


PKNO	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	MARK	%Total
1	11.234	11.000	11.258	4.223	17867359		4230814	78.66
2	11.935	11.808	11.958	3.361	4847941		1442359	21.34

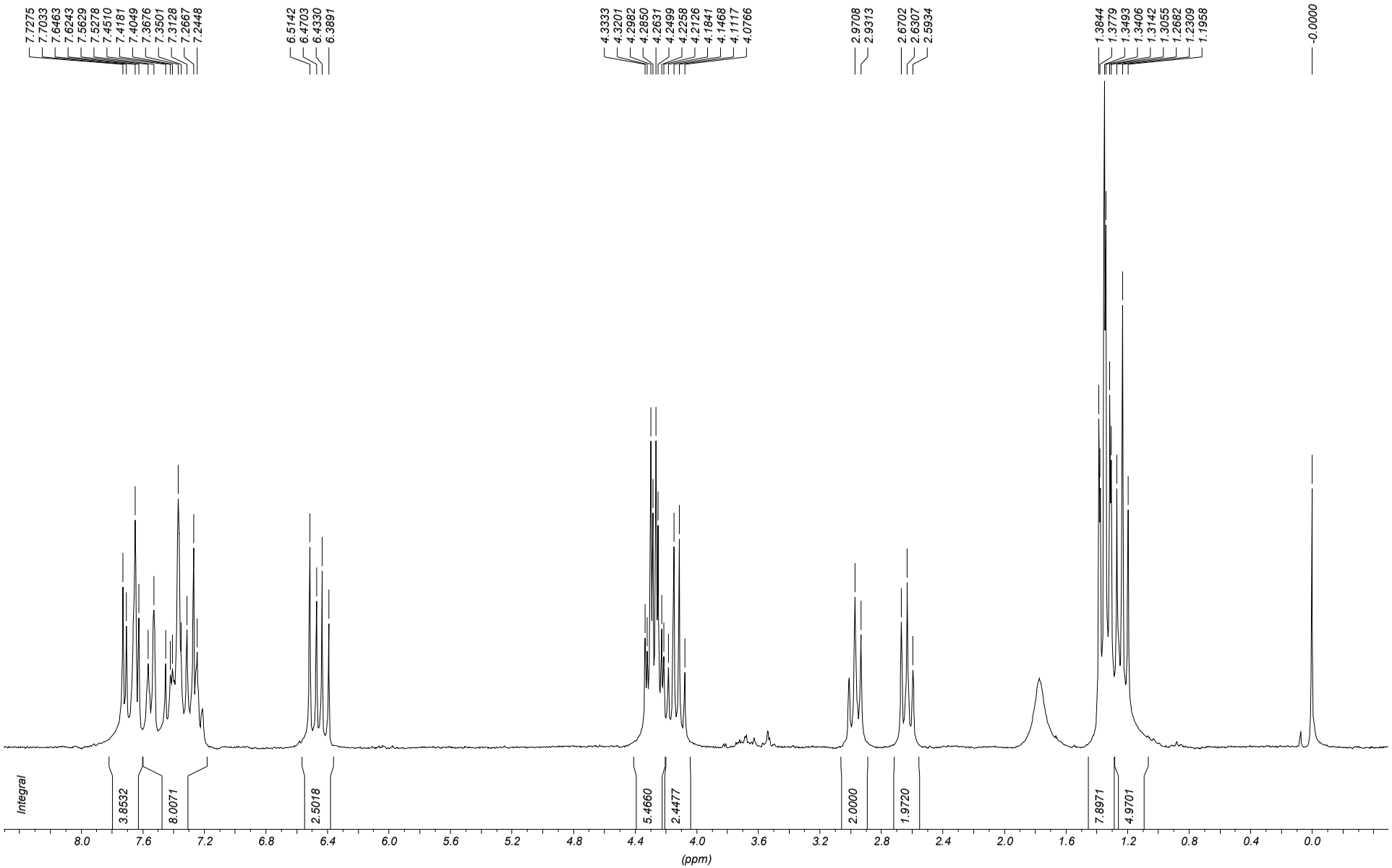
Espectro 10(a) – EM – IE éster **(7)** na mistura **(7)** + **(8)**



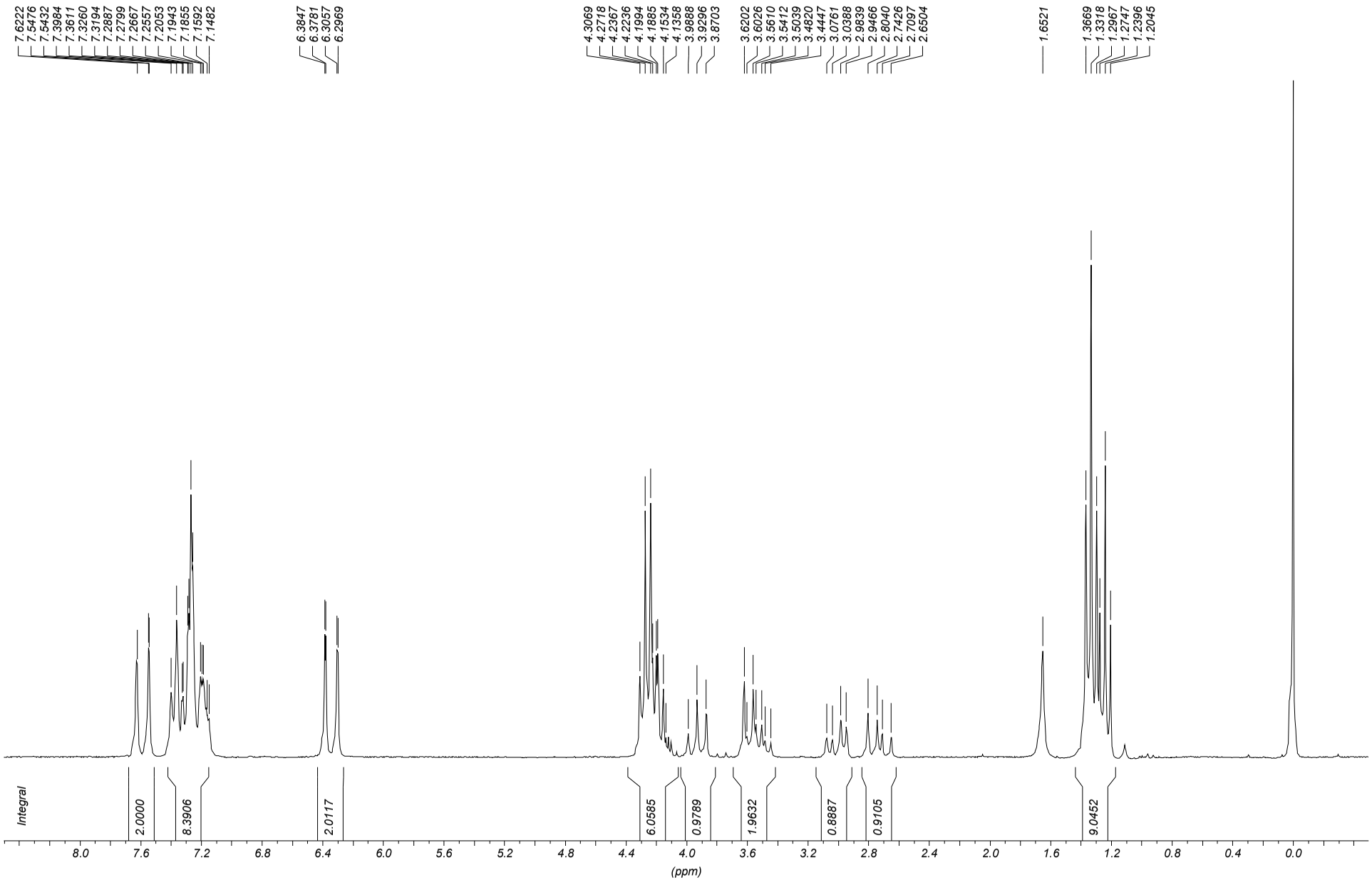
Espectro 10(b) – EM – IE composto **(8)** na mistura **(7)** + **(8)**



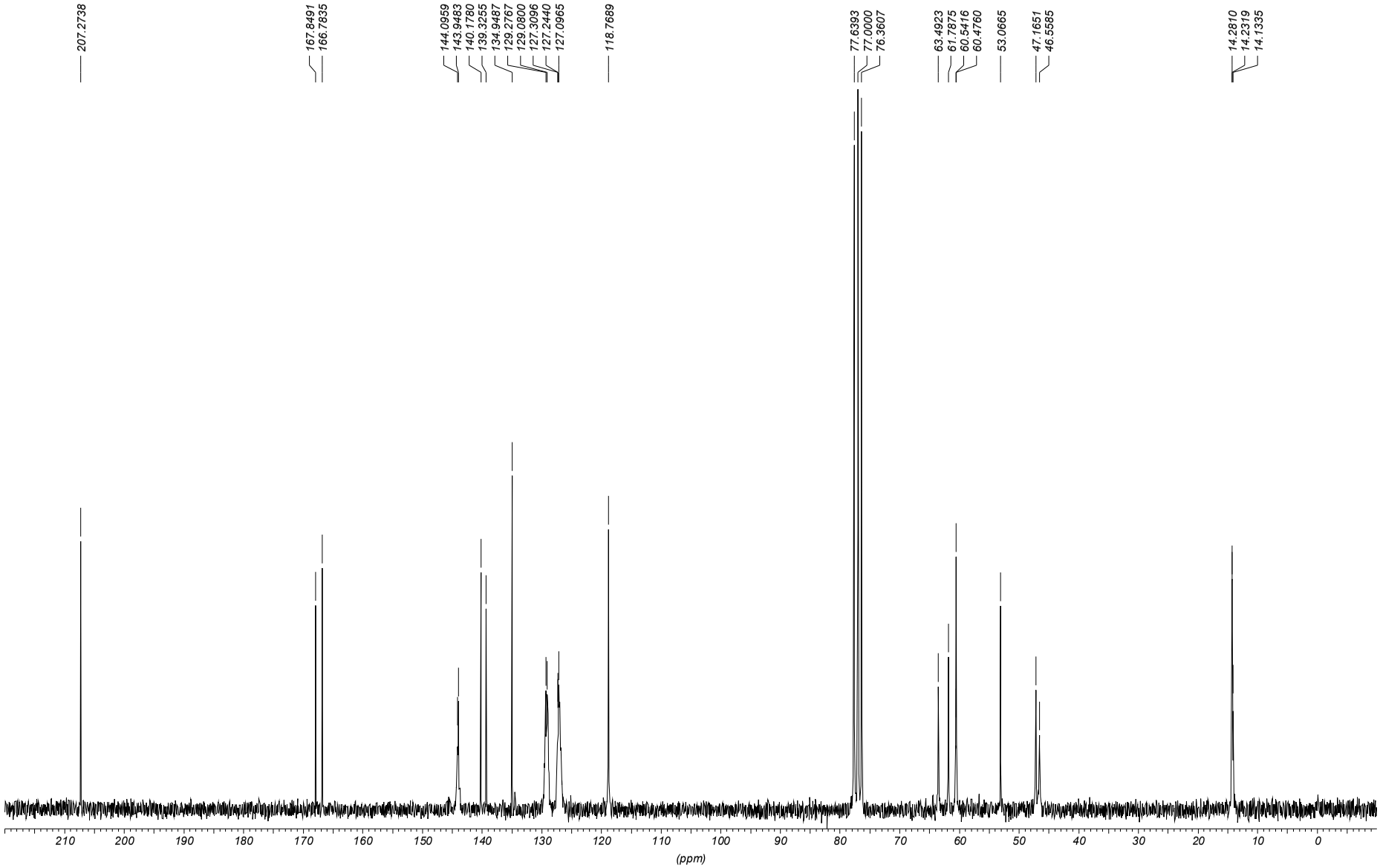
Espectro 11 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) mistura **(7)** + **(8)** (79:21)



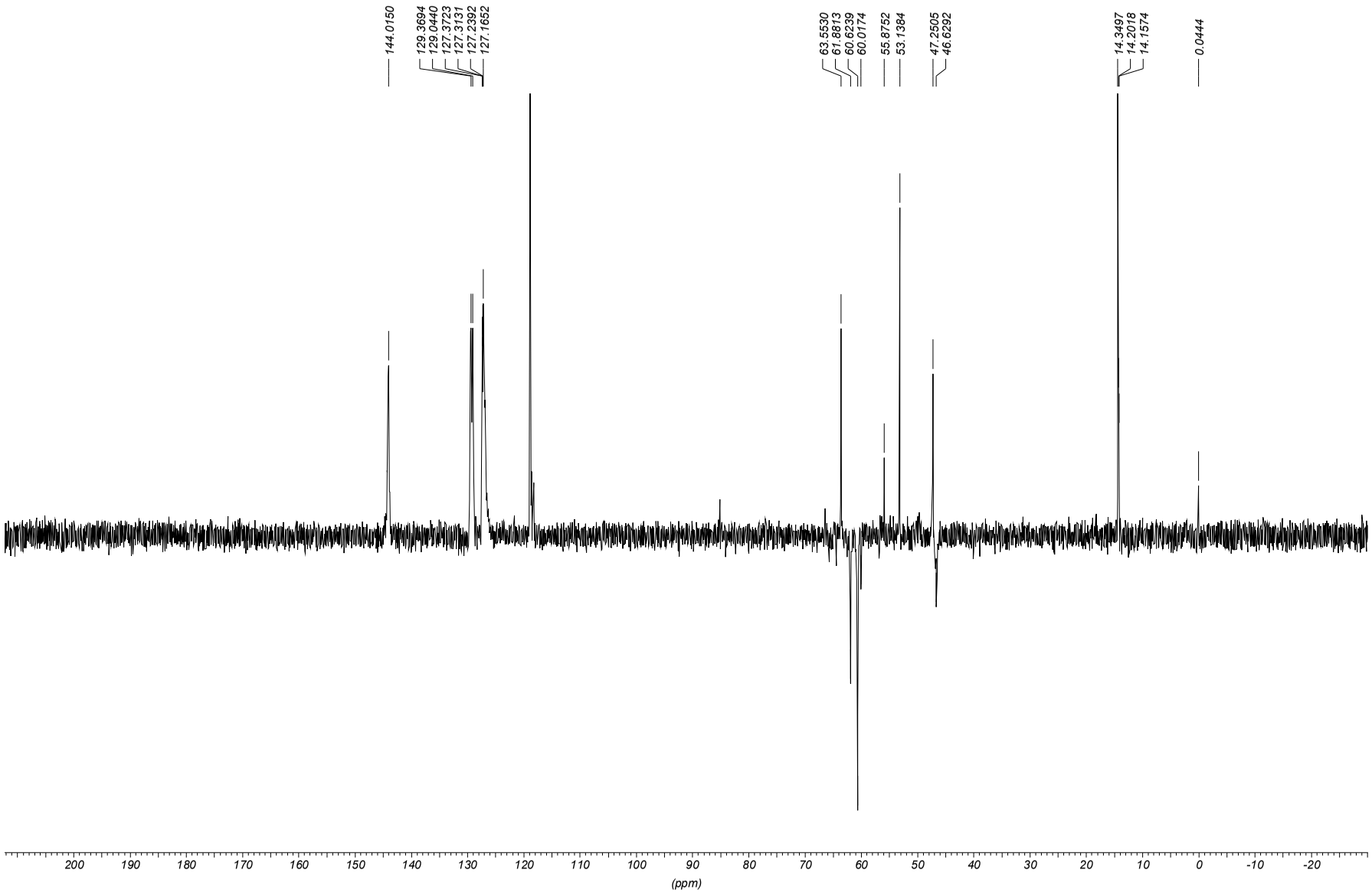
Espectro 12 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero cíclico **(9)**



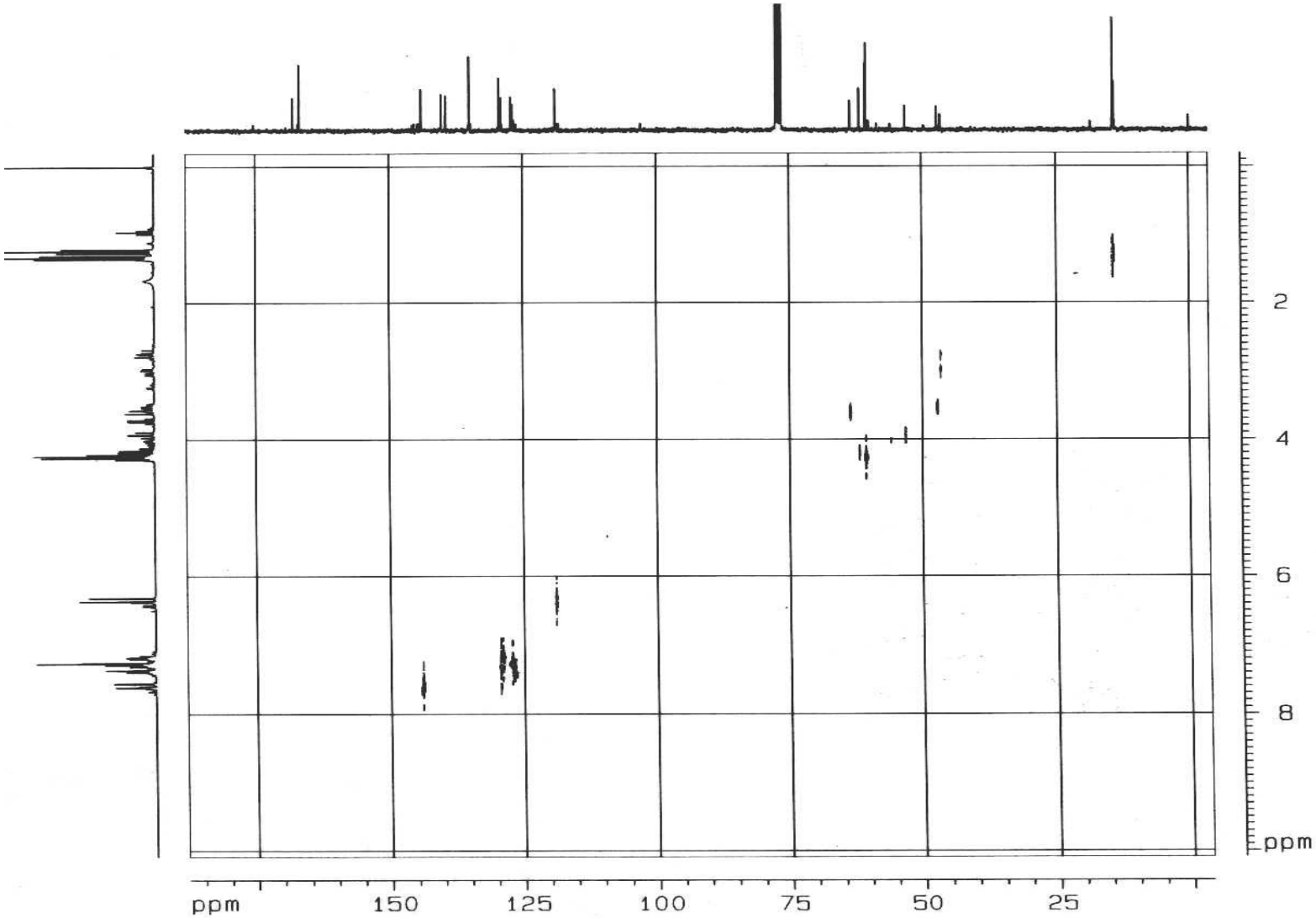
Espectro 13 - (^{13}C – 50 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero cíclico **(9)**



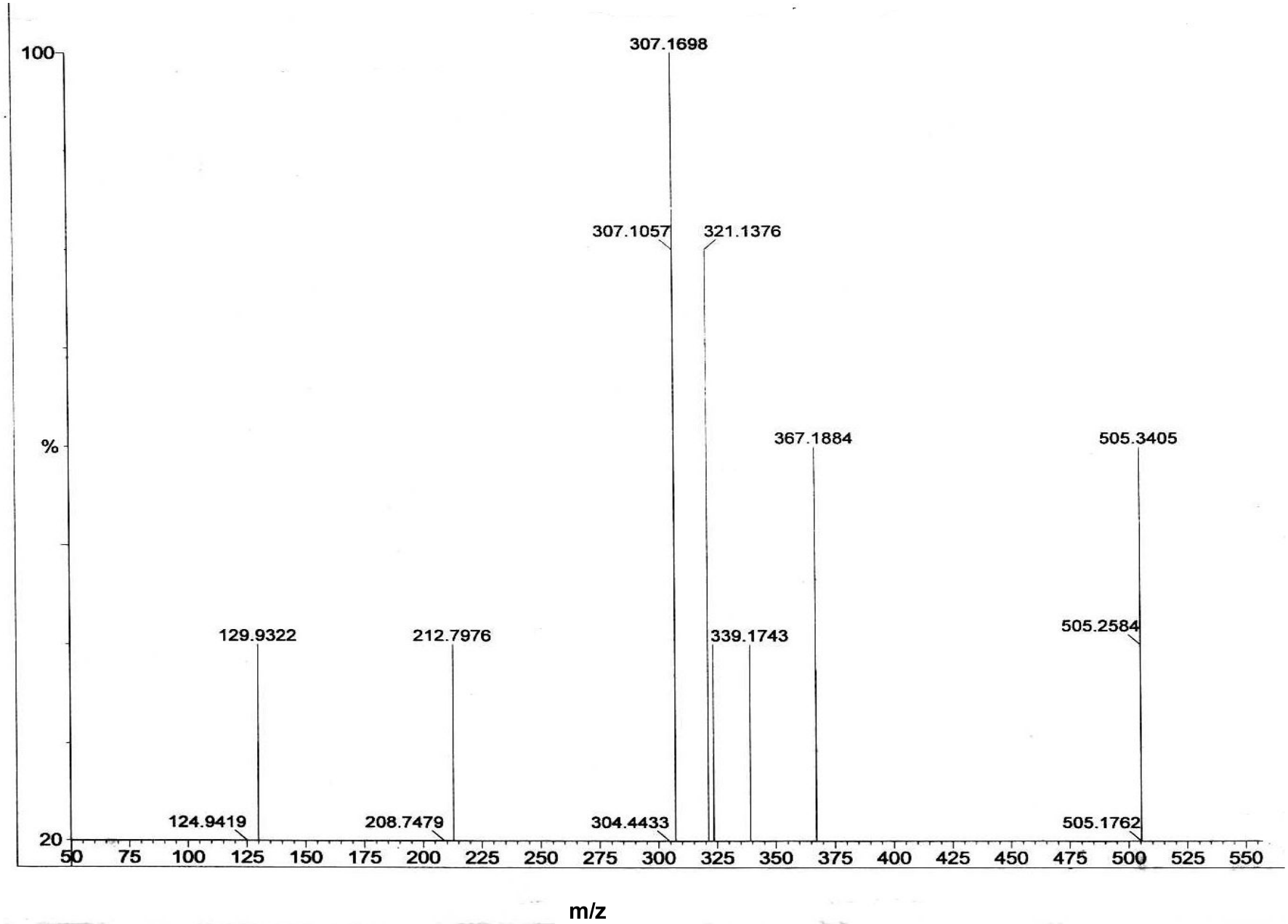
Espectro 14 - DEPT 135° ($CDCl_3$/TMS) Hidrodímero cíclico (**9**)



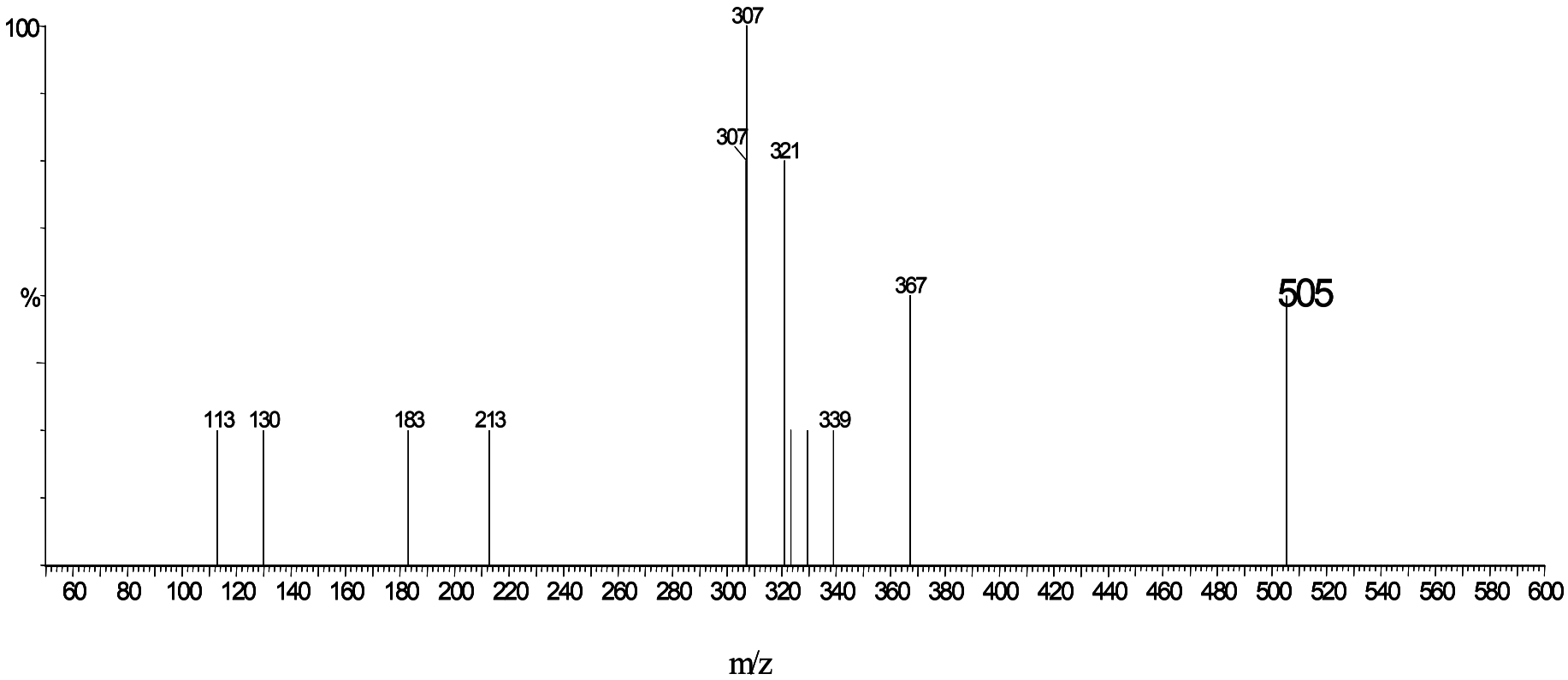
Espectro 15 - HETCOR (^{1}H – ^{13}C) ($CDCl_3$/TMS) Hidrodímero cíclico **(9)**



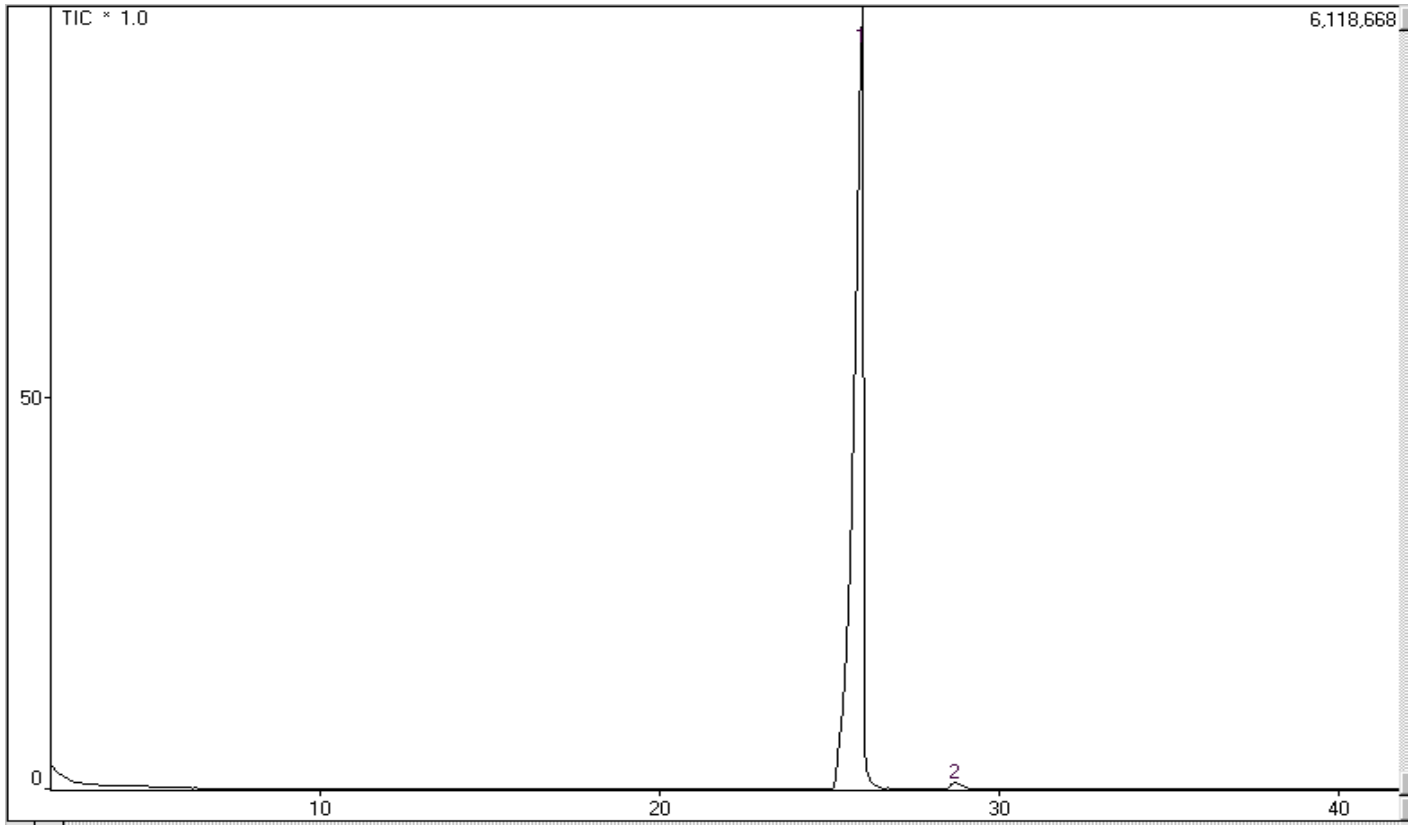
Espectro 16 – EM – IES (Alta resolução) Hidrodímero cíclico **(9)**



Espectro 17 – EM/EM – IES Hidrodímero cíclico **(9)**

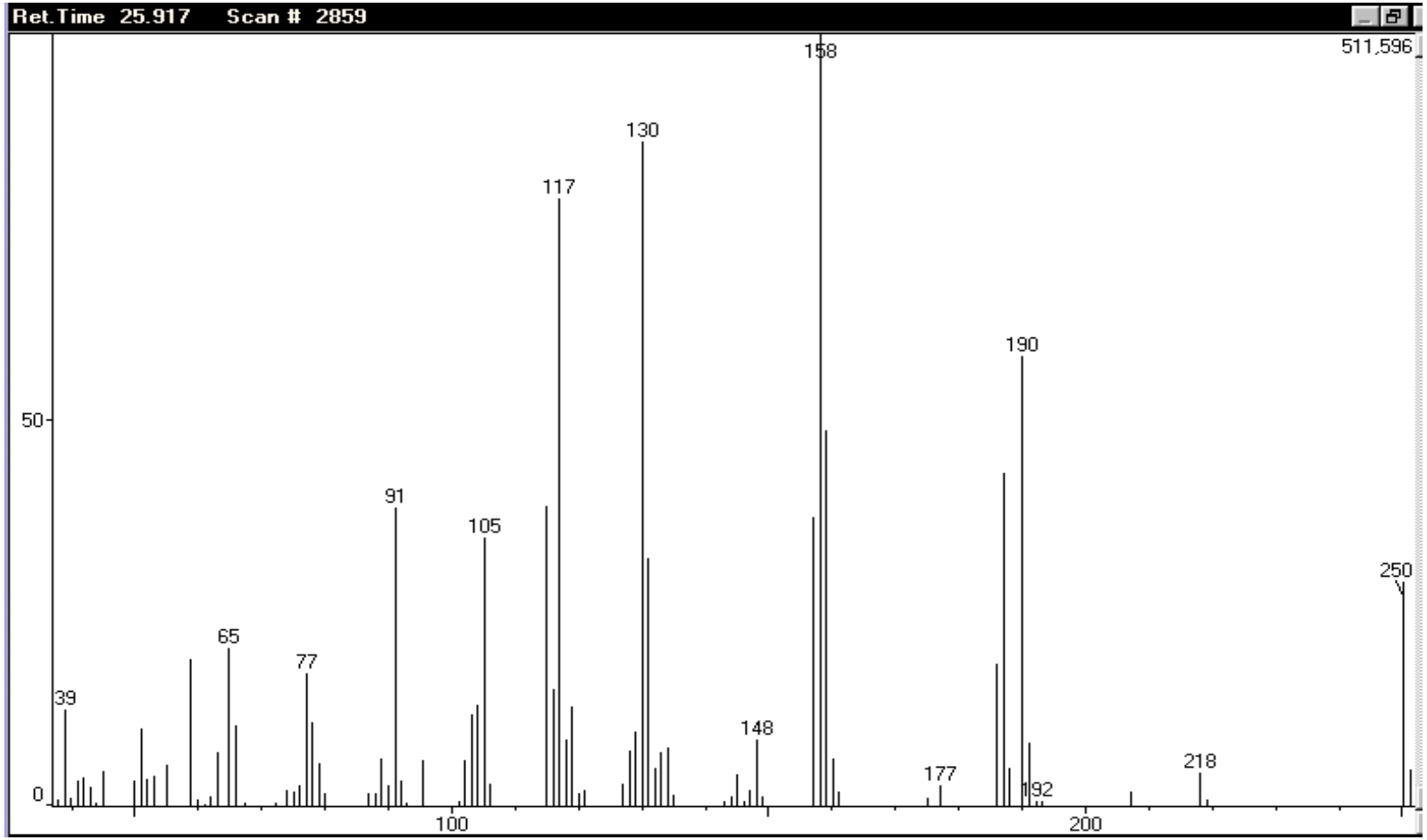


Cromatograma 2 – Composto **(10)**

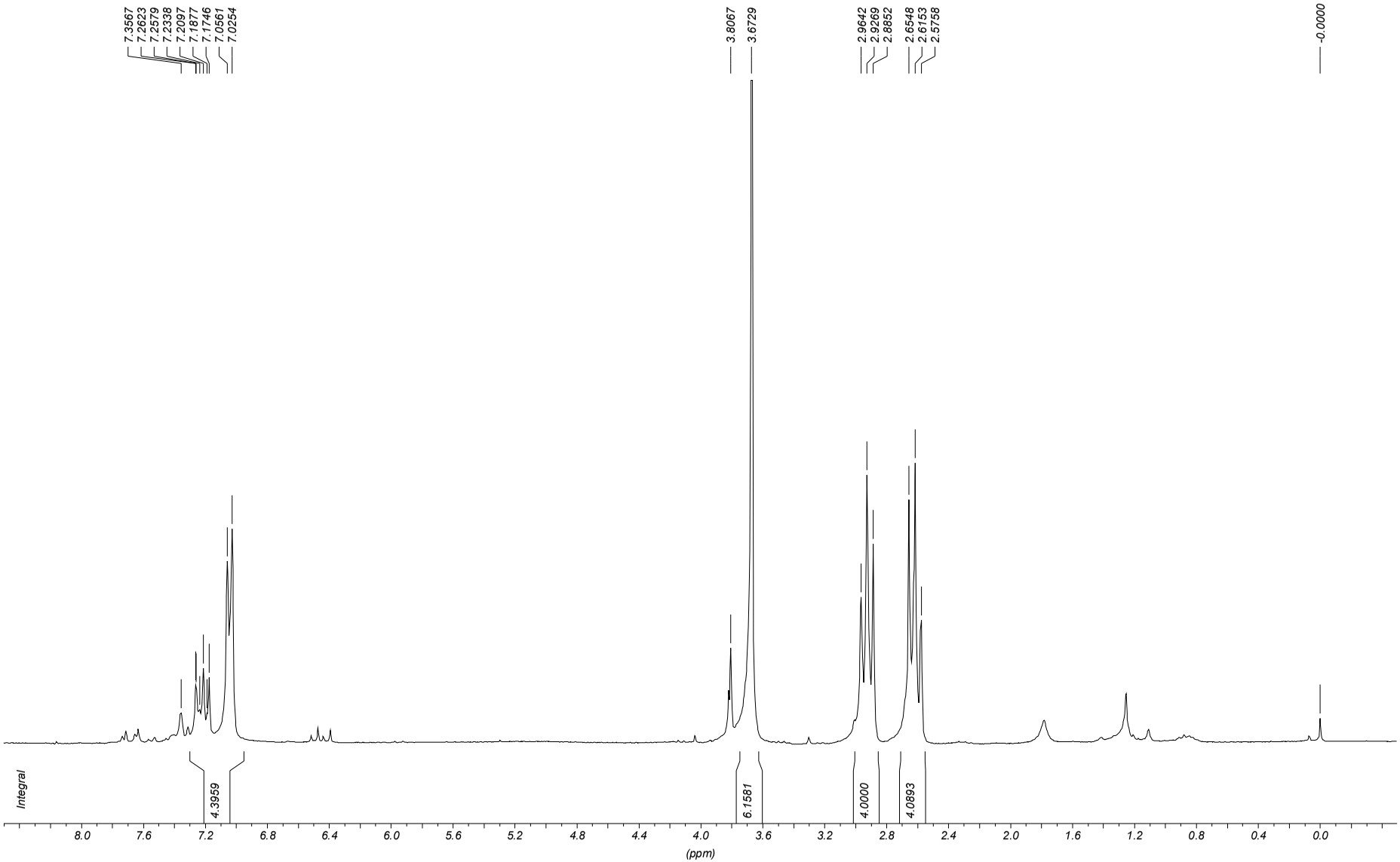


PKNO	R.TIME	I.TIME	F.TIME	A/H(sec)	AREA	HEIGHT	MARK	%Total	NAME
1	25.968	25.142	26.642	18.025	103190007	5724863			98.98
2	28.682	28.517	29.292	21.192	1066268	50315	'		1.02

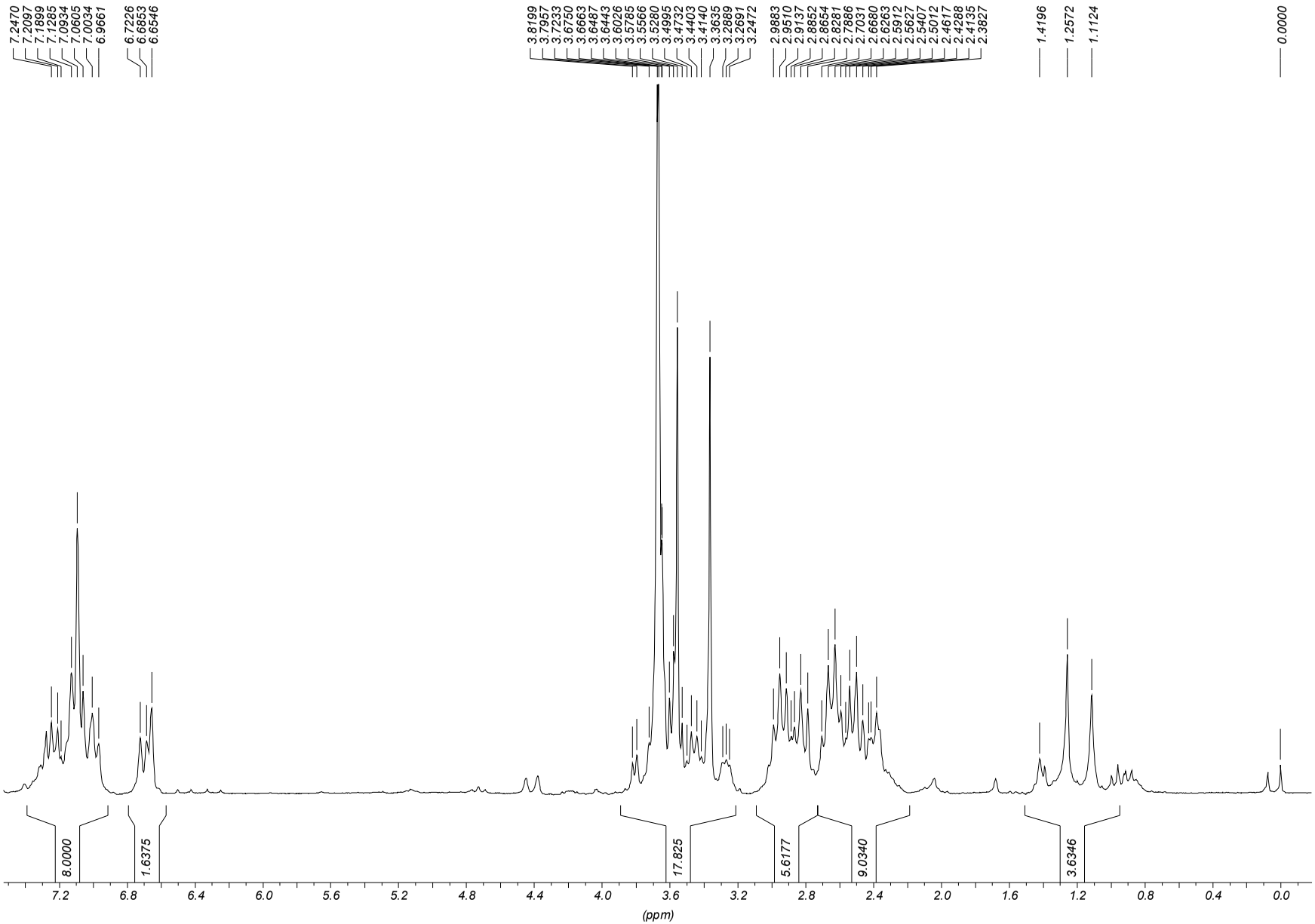
Espectro 18 – EM – IE Composto **(10)**



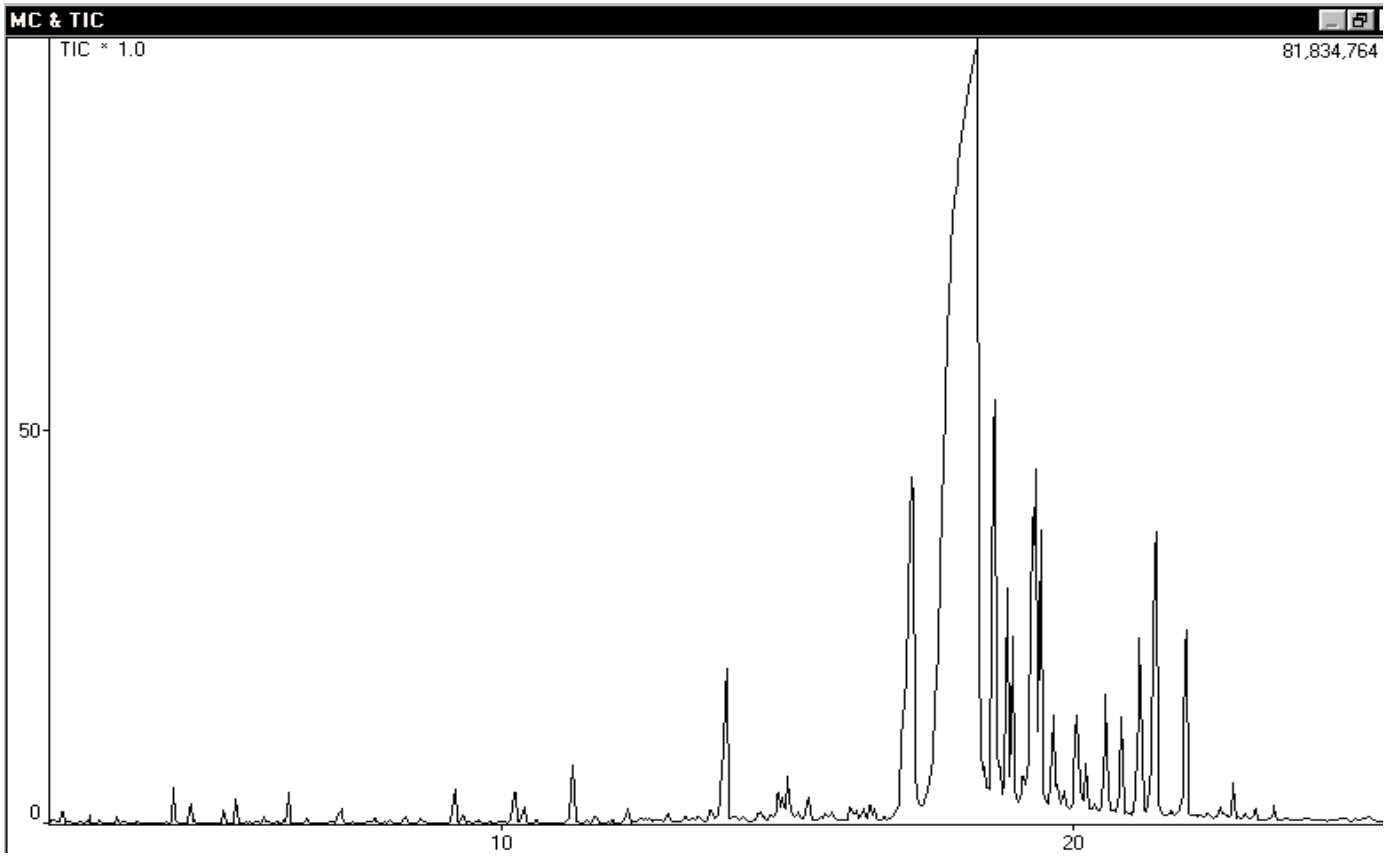
Espectro 19 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Composto **(10)**



Espectro 20 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Compostos **(11a)** ou **(11b)** "IMPUROS"

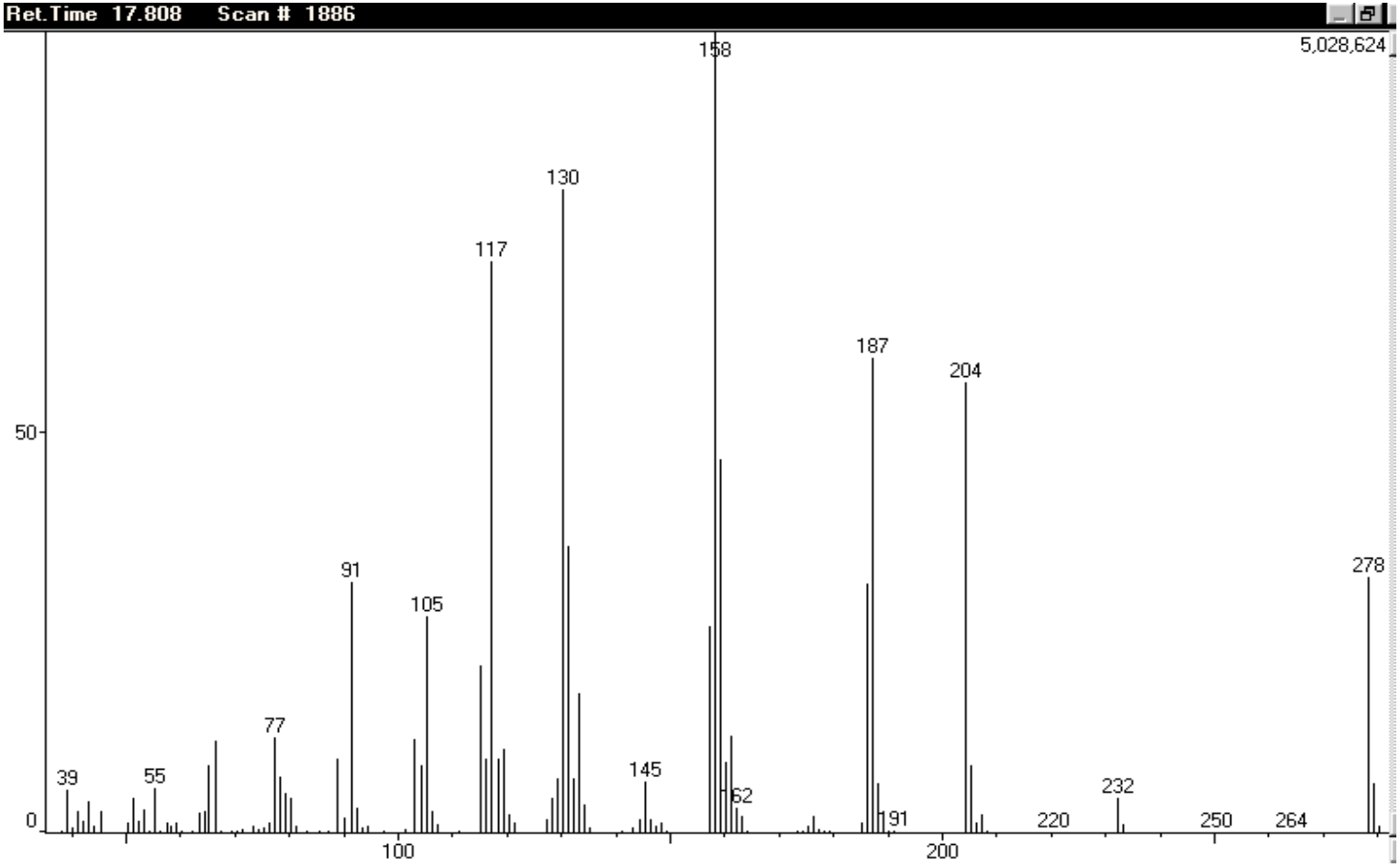


Cromatograma 3– Composto **(12) "impuro"**

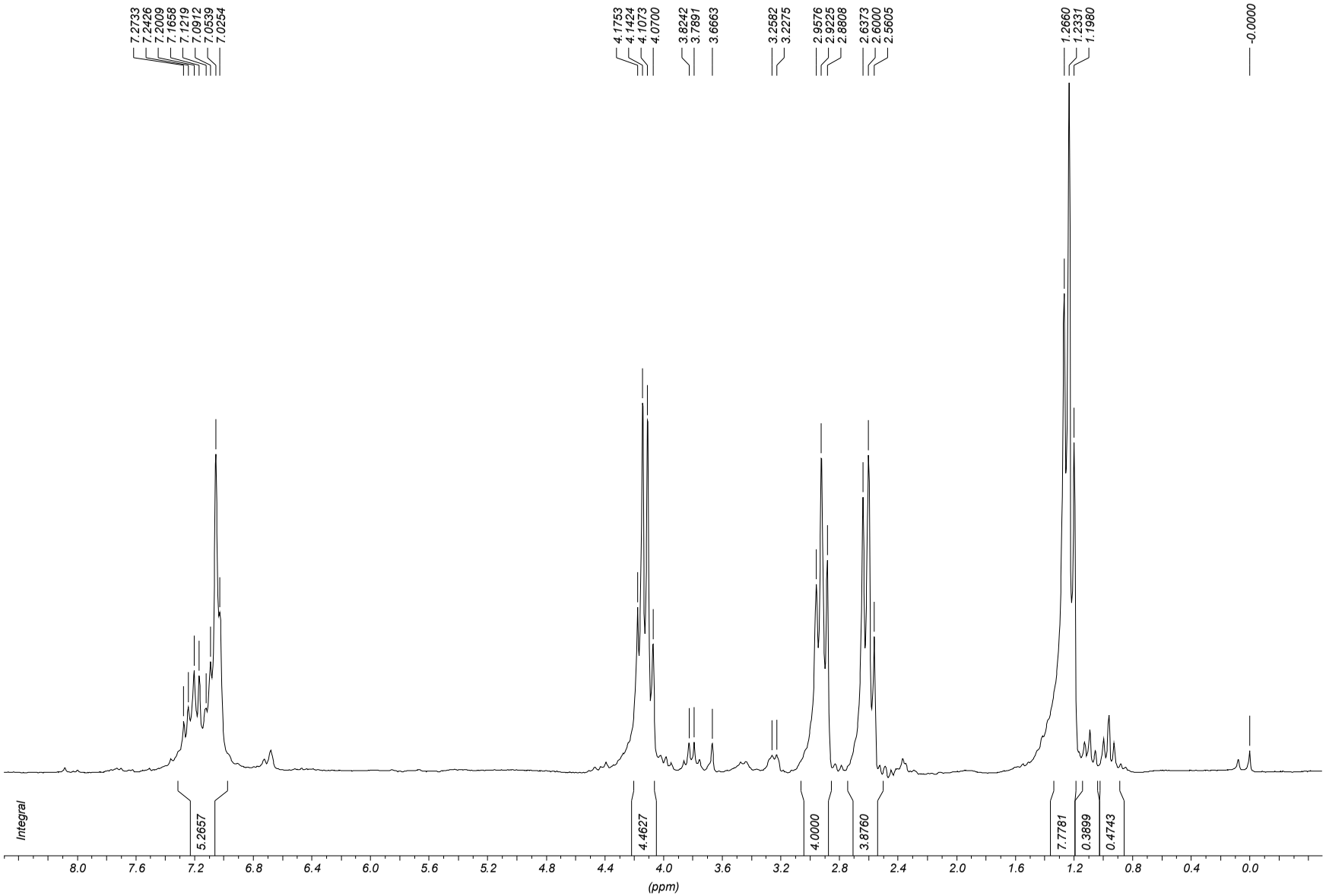


28	18.350	17.375	18.392	33.095	2680226733	80987075	V	68.55

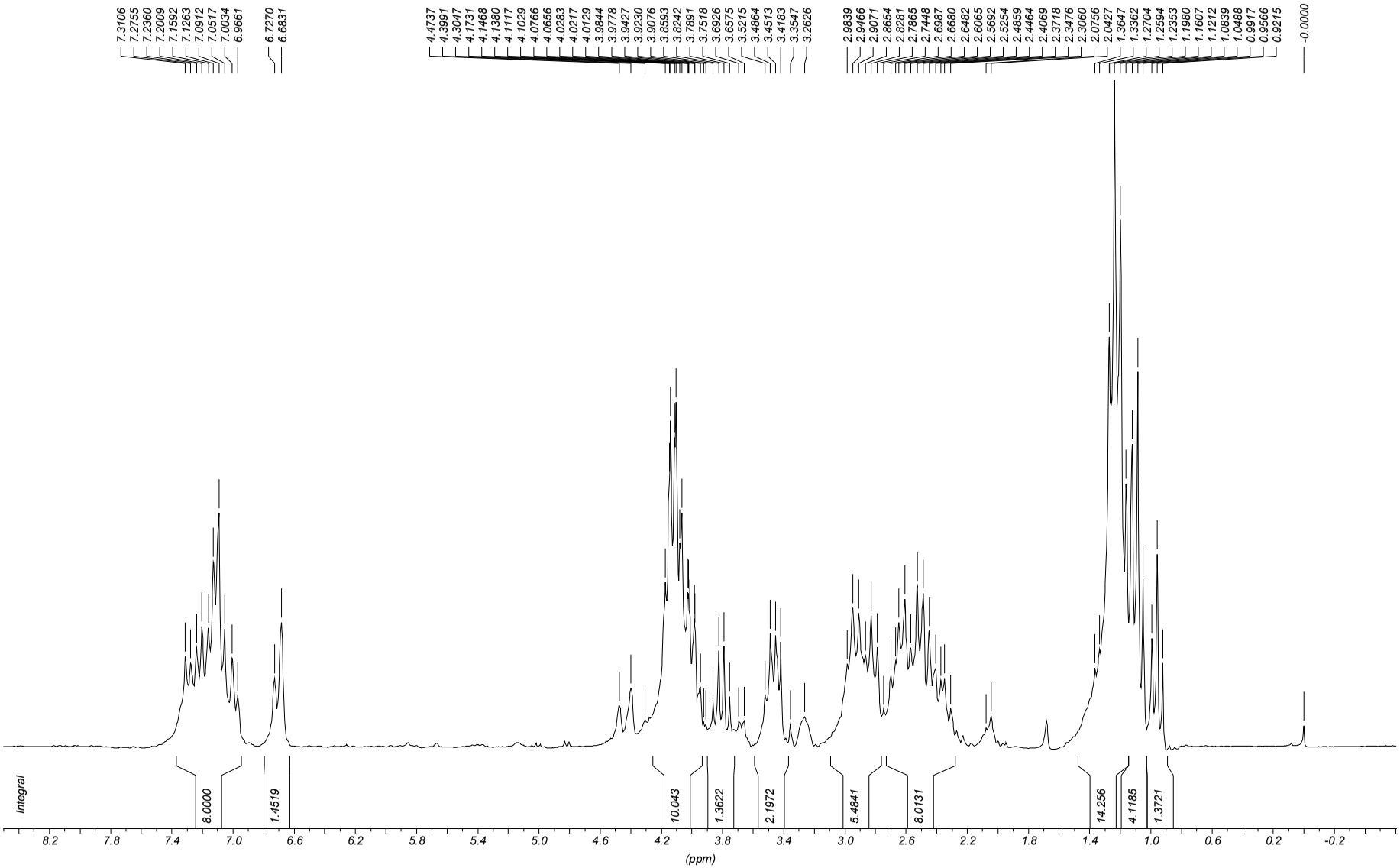
Espectro 21 - EM – IE Composto **(12)** “Impuro”



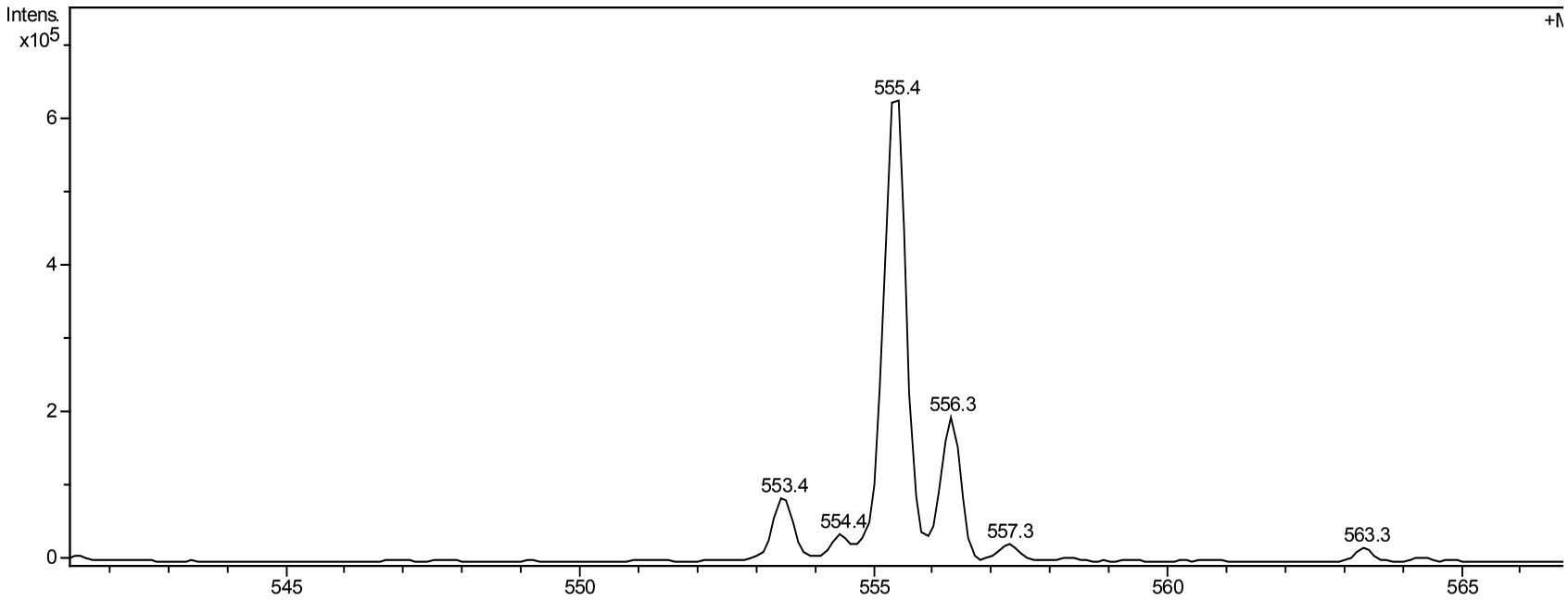
Espectro 22 - (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Composto **(12)** “Impuro”



Espectro 23 – (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Compostos **(13a)** ou **(13b)** “Impuros”

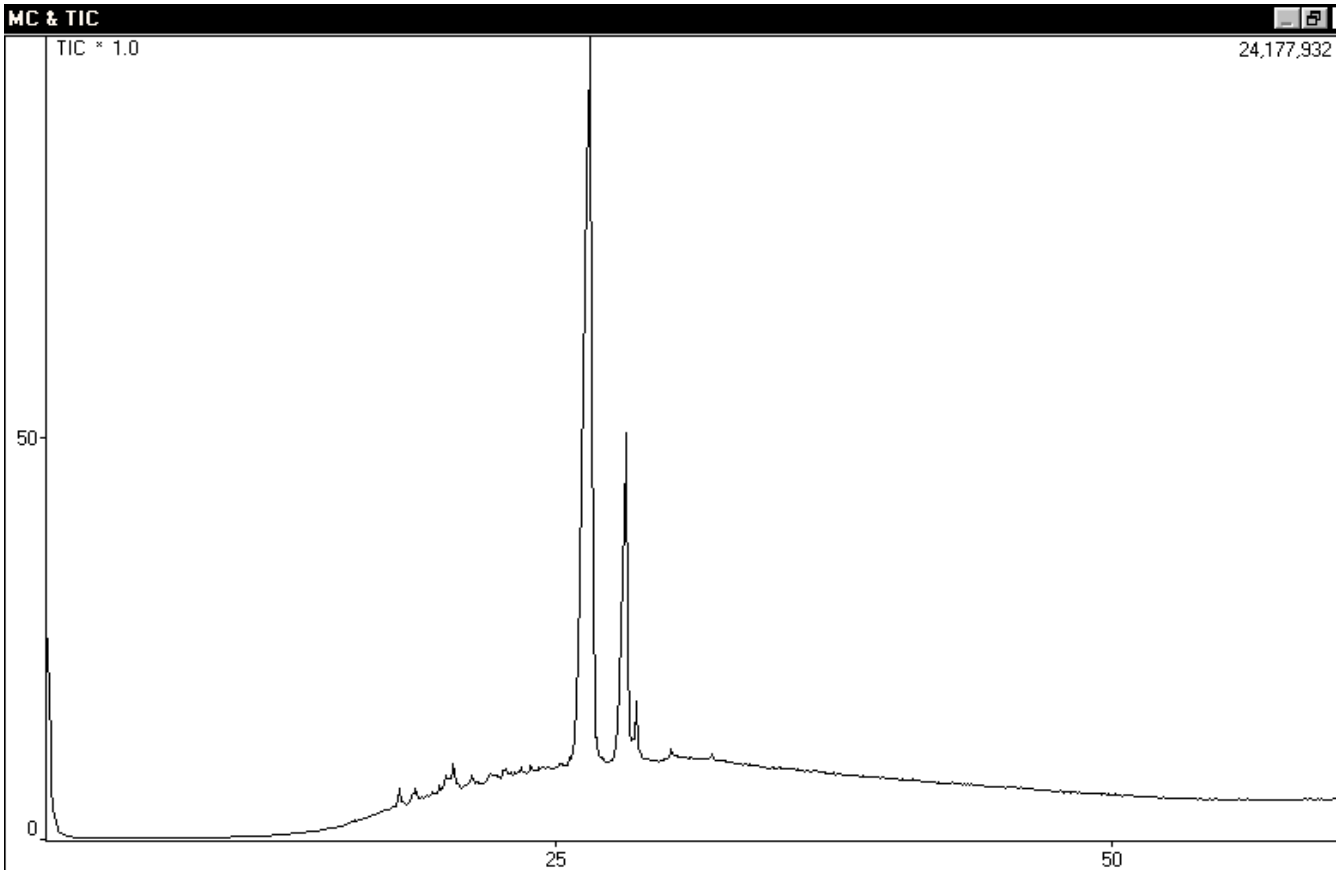


Espectro 24 - EM – IES Compostos **(13a)** ou **(13b)** "Impuros"

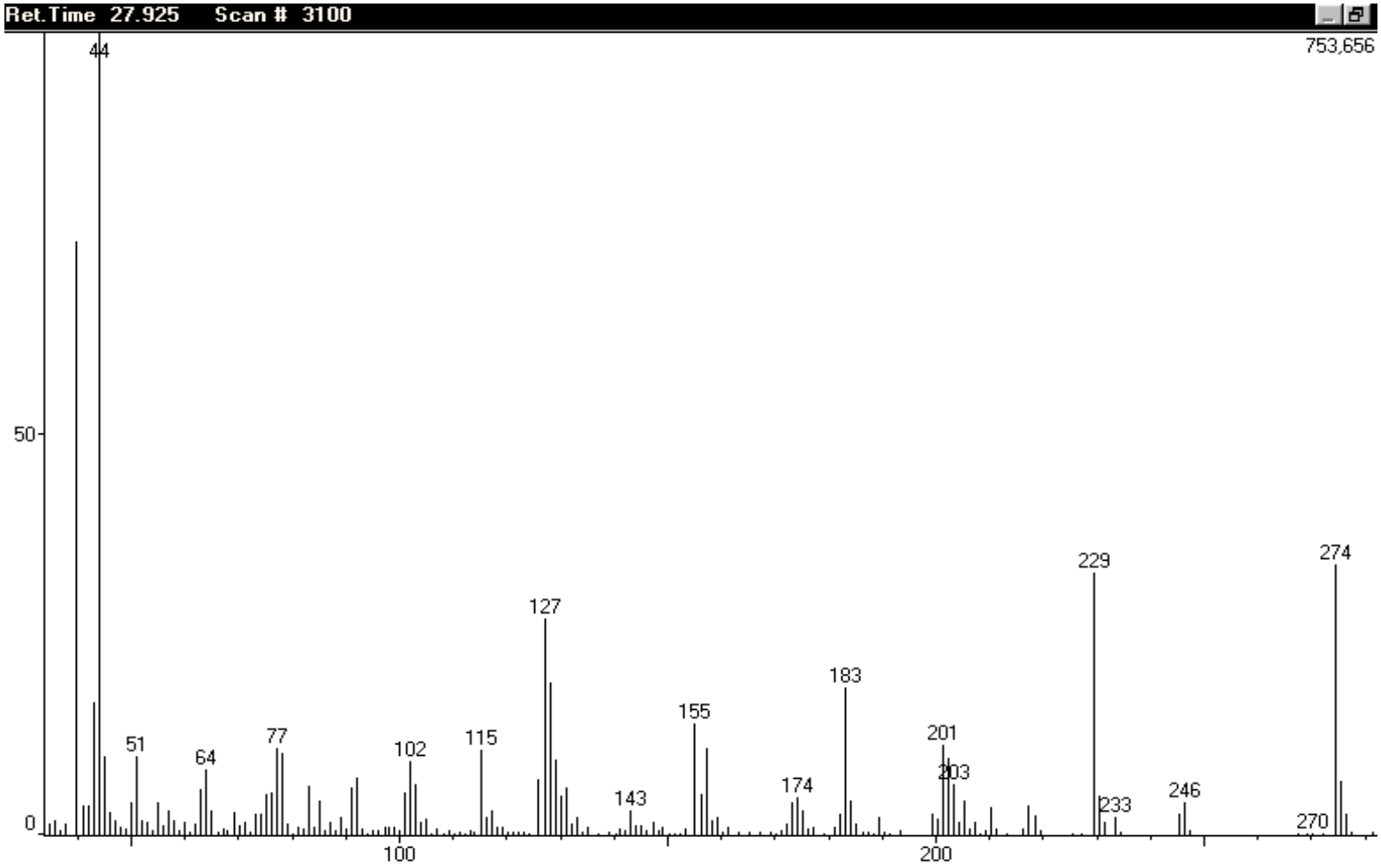


#	m/z	I
1	361.3	26172
2	509.3	17521
3	553.4	83879
4	554.4	35624
5	555.4	624927
6	556.3	195482
7	557.3	23049
8	563.3	16819
9	570.4	29218
10	572.4	327951
11	573.4	95917
12	575.4	65291
13	576.4	13732
14	577.3	1103753

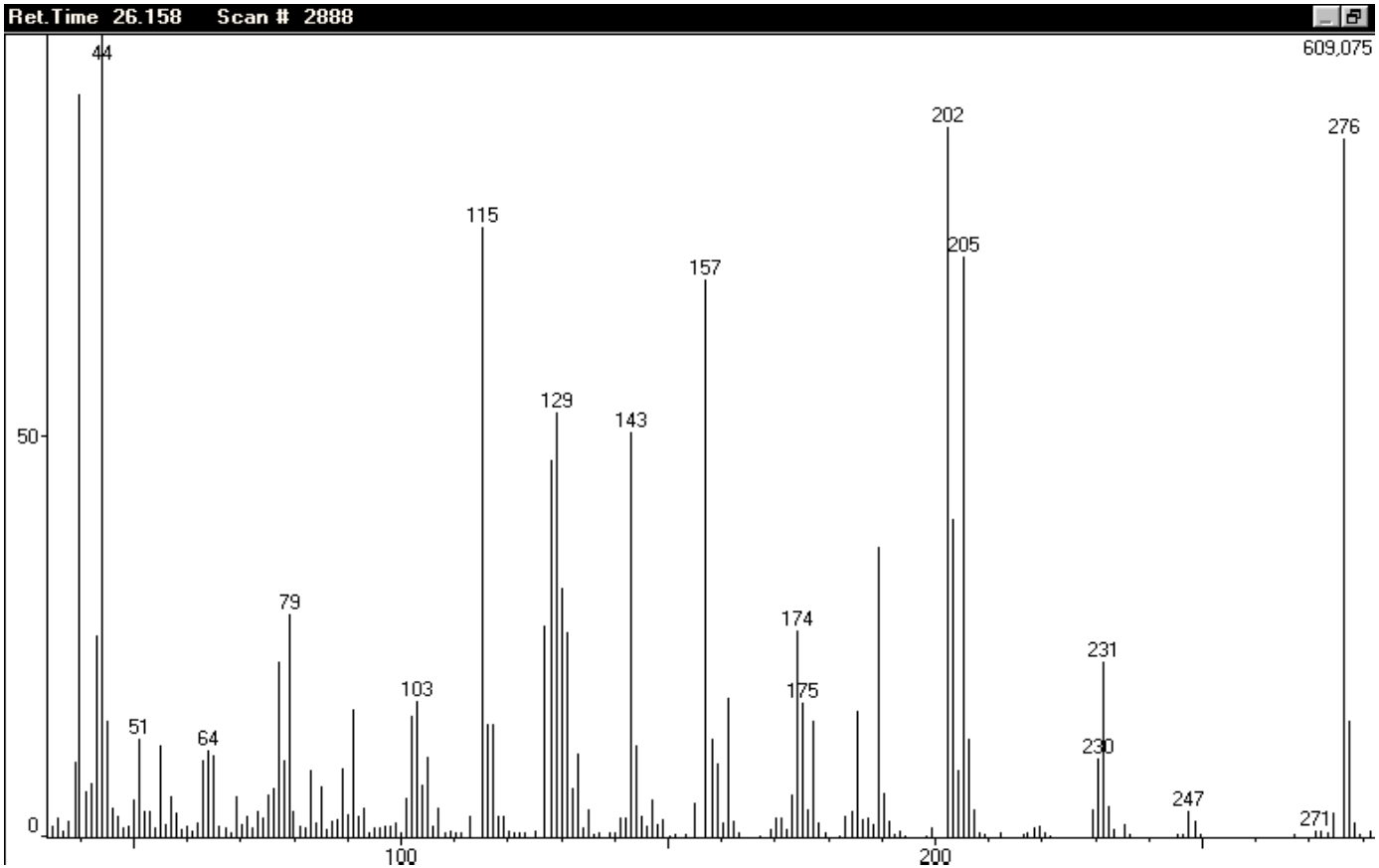
Comatograma 4 - Mistura éster **(6)** + composto **(14)**



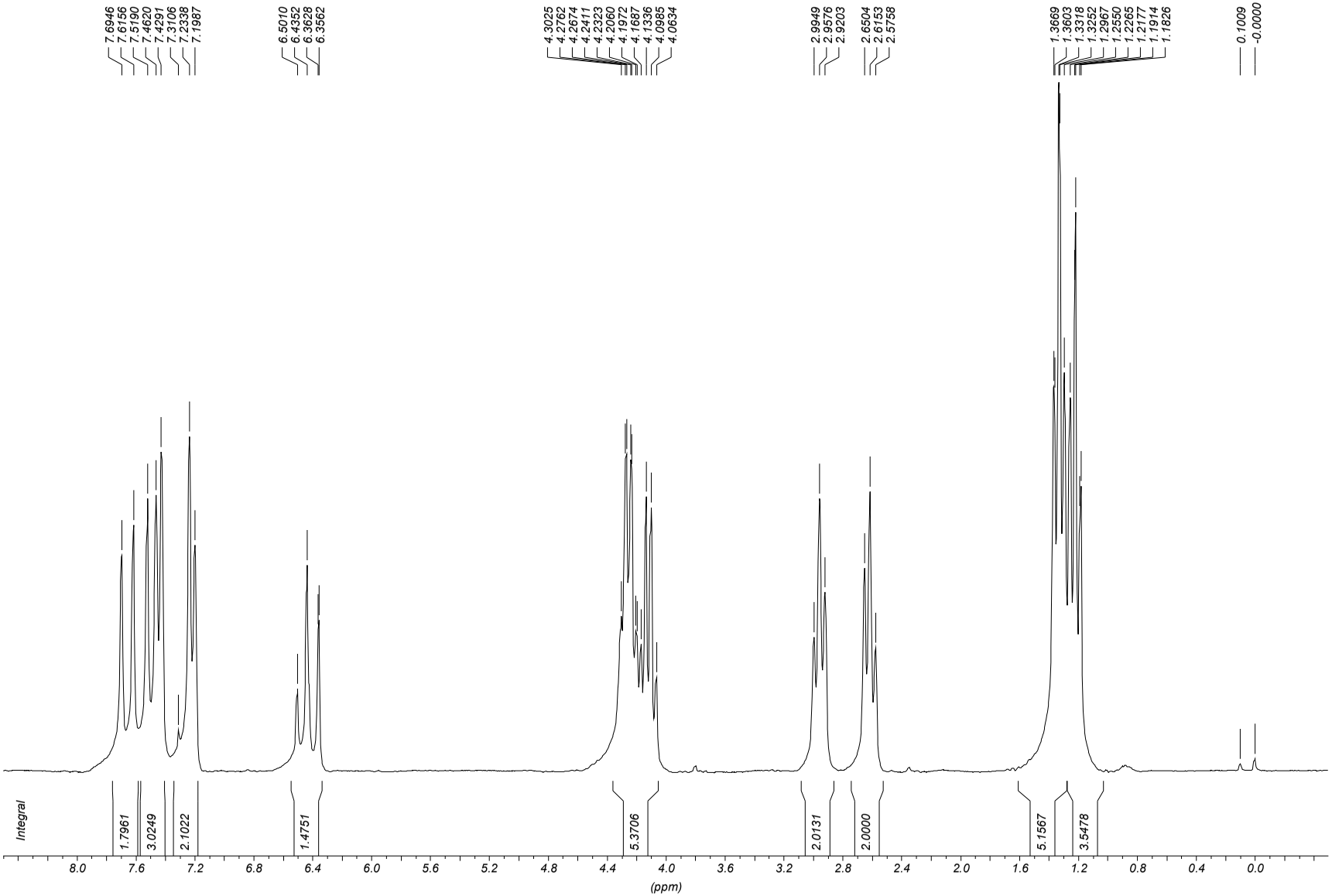
Espectro 25(a) – EM – IE composto **(6)** na mistura **(6)** + **(14)**



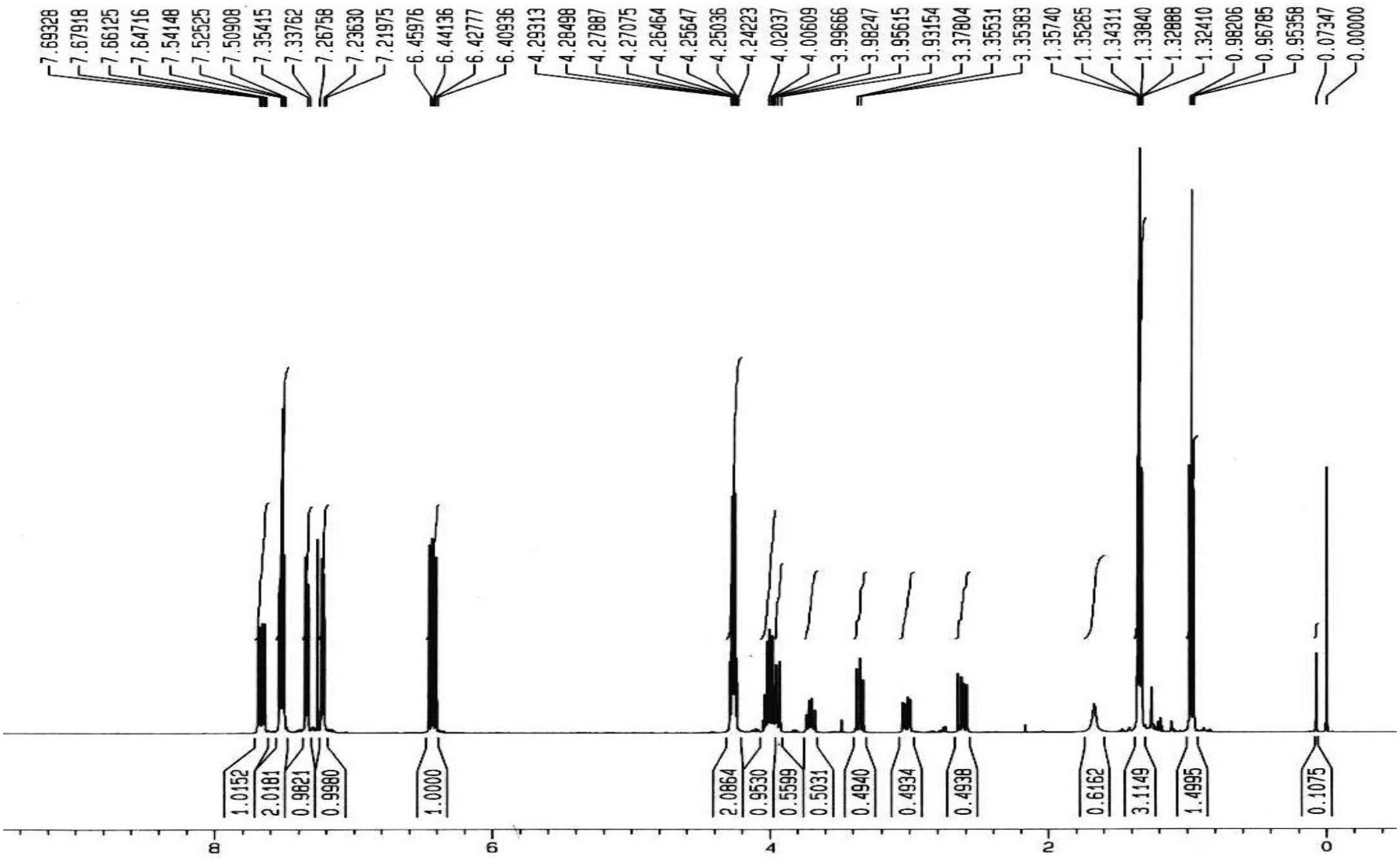
Espectro 25(b) – EM – IE composto **(14)** na mistura **(6)** + **(14)**



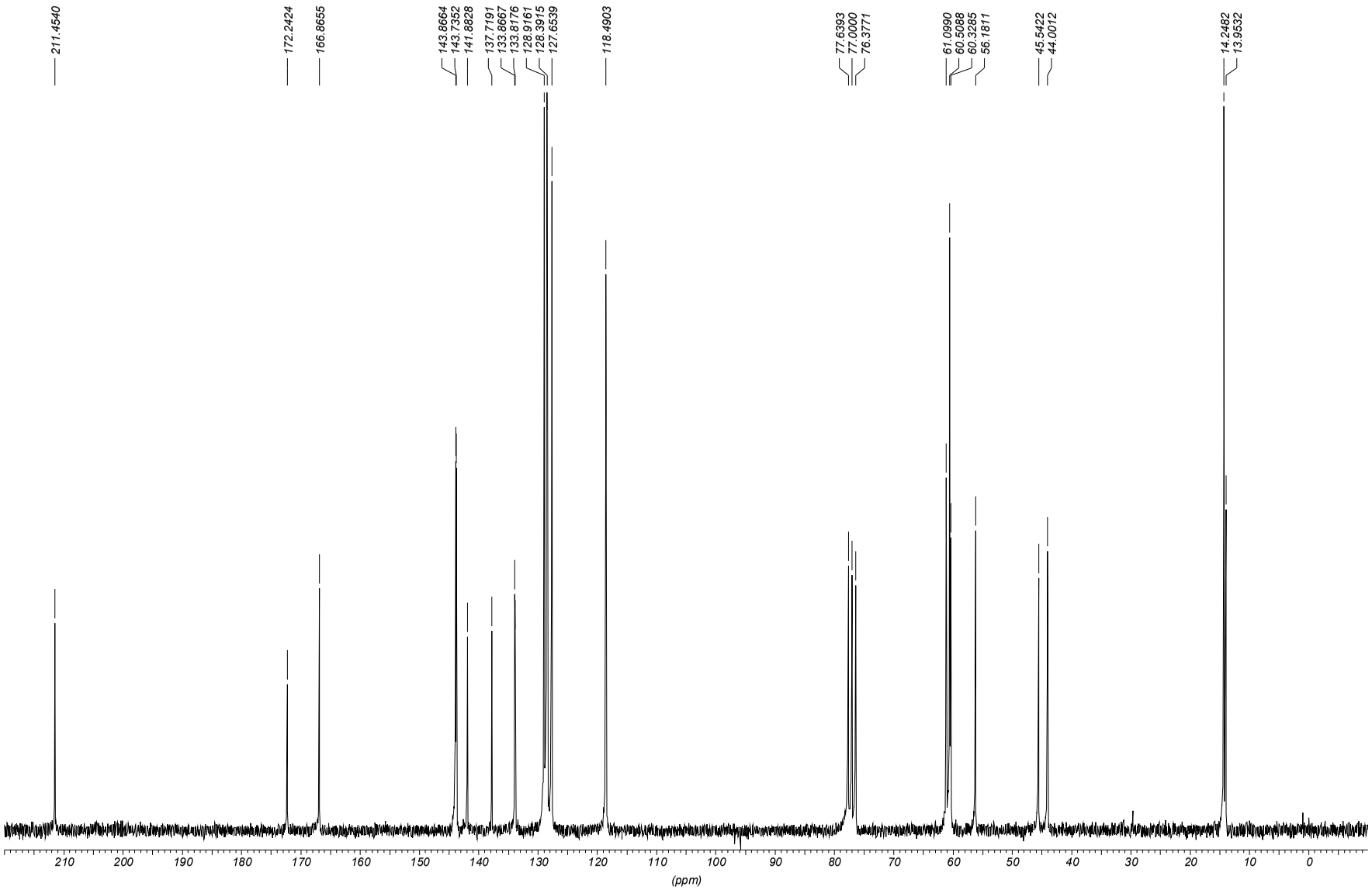
Espectro 26 – (^{1}H – 200 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Mistura éster **(6)** + composto **(14)**



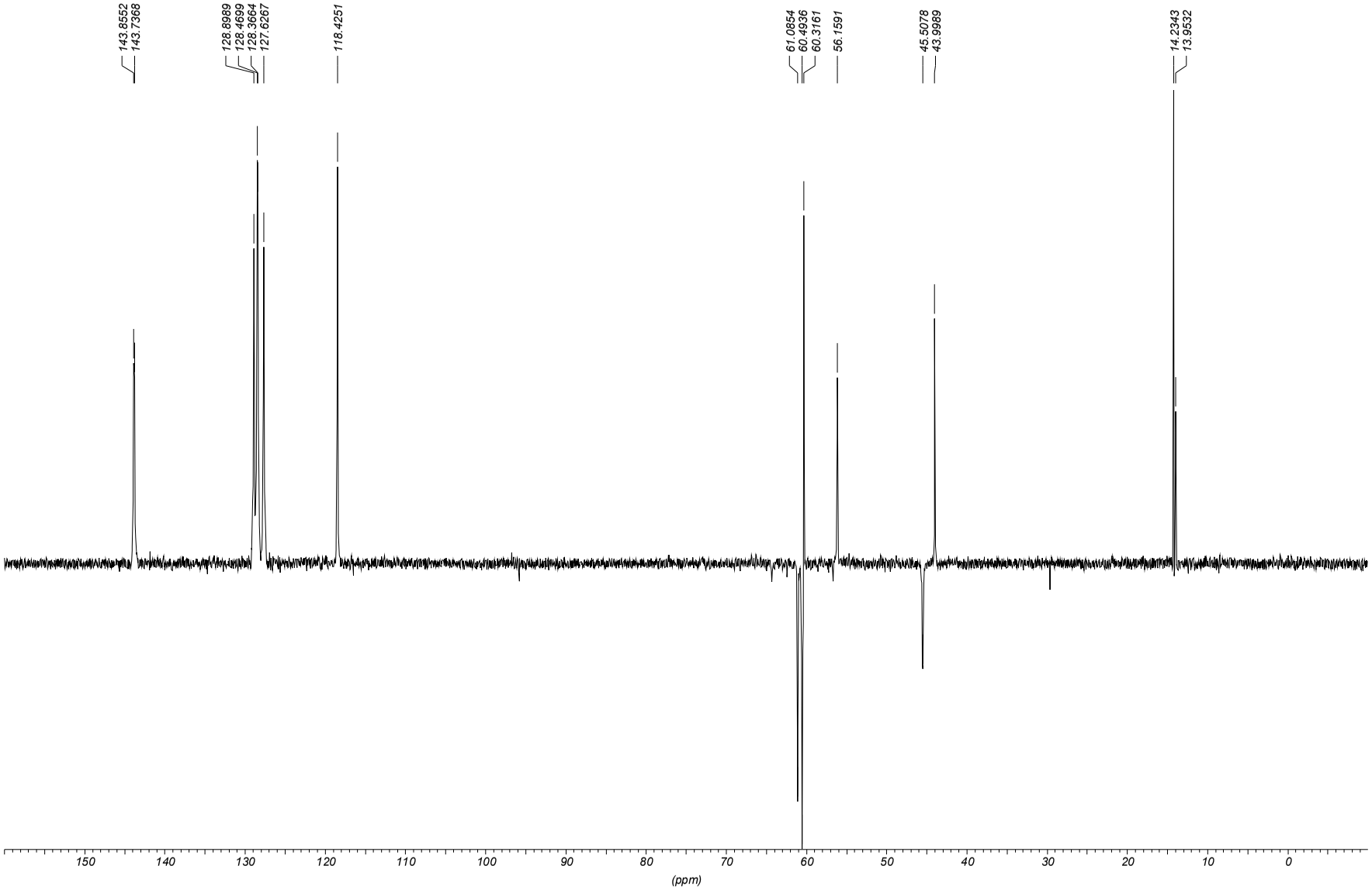
Espectro 27 – (^{1}H – 500 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero Cíclico **(15)**



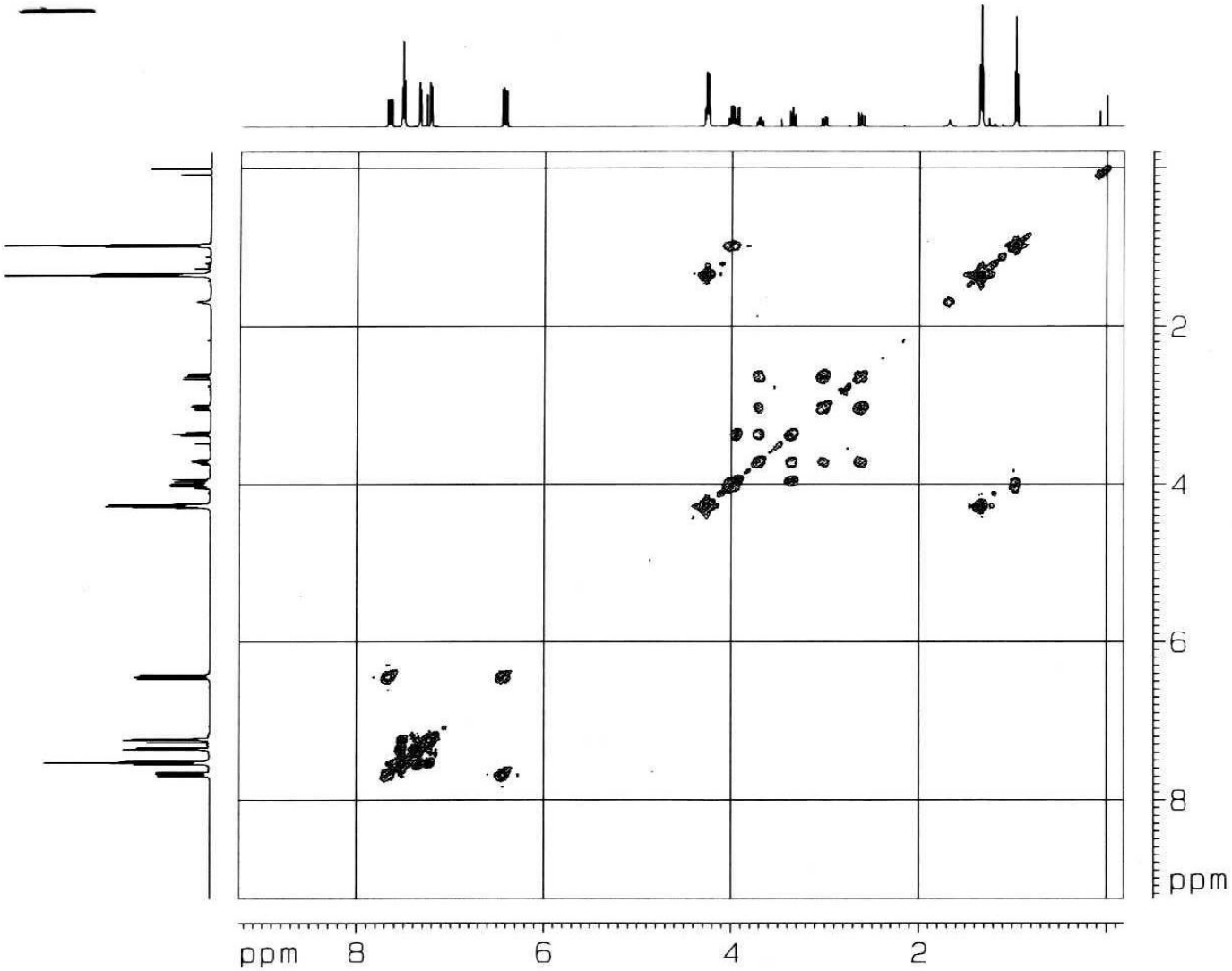
Espectro 28 - (^{13}C – 50 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero cíclico **(15)**



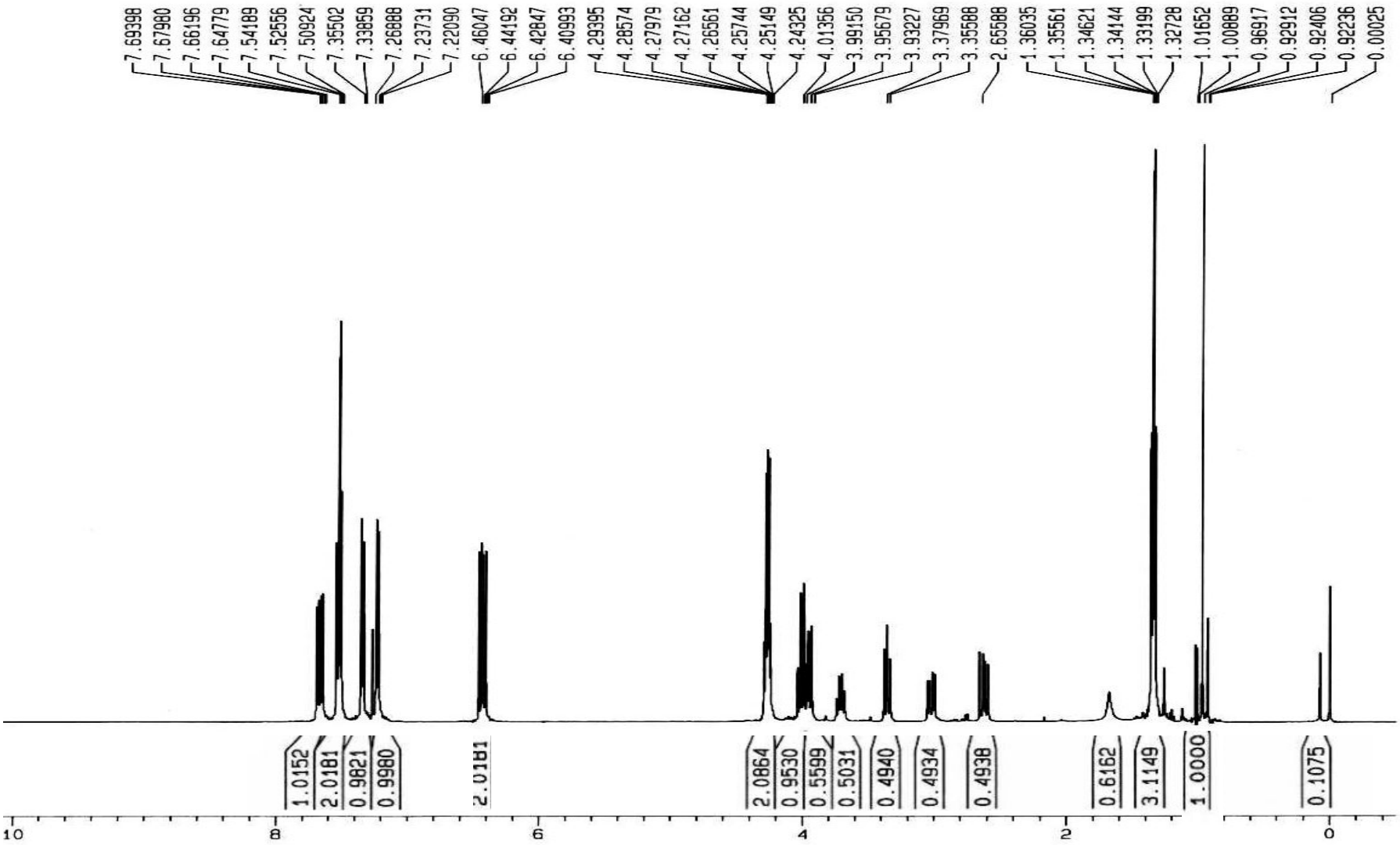
Espectro 29 - DEPT 135° ($CDCl_3$/TMS) Hidrodímero cíclico **(15)**



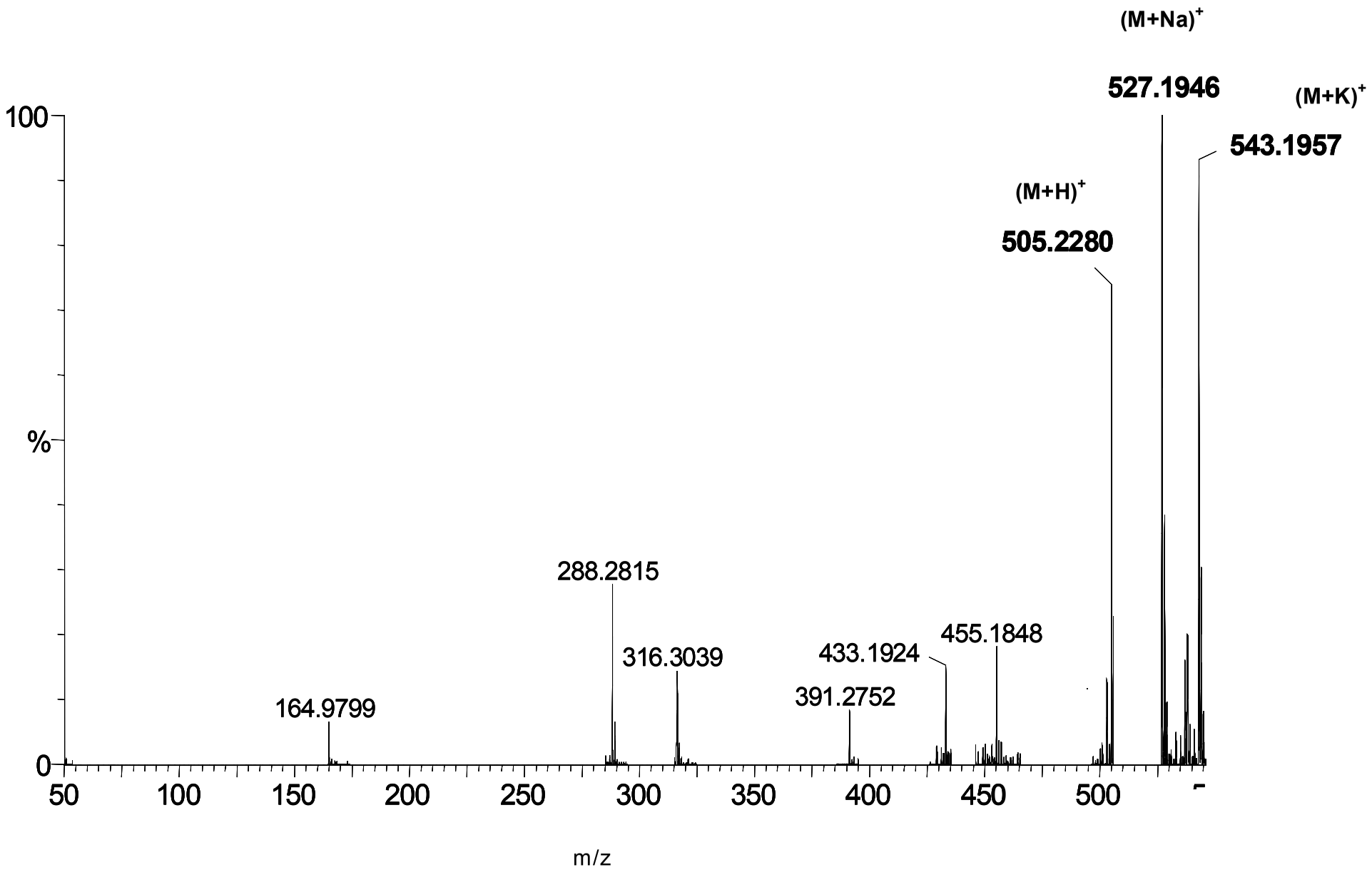
Espectro 30 - COSY (^1H – ^1H) (500 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero Cíclico **(15)**



Espectro 31 - (^{1}H -500 MHz, ($CDCl_3$/TMS)) Hidrodímero Cíclico **(15)** irradiado em 0,97 ppm



Espectro 32 – EM – IES (Alta resolução) Hidrodímero cíclico **(15) (P.M.: 504,49 g mol^{-1})**



CURRICULUM VITAE

Nome: Ricardo Curilazo

Data de Nascimento: 17 de Março de 1981.

Local de Nascimento: Arapongas – PR, Brasil

Educação:

- **1ª a 4ª série:** Escola Municipal Pe. Germano Mayer, Arapongas – PR, Brasil, 1991.

- **5ª a 8ª série:** Colégio Estadual Emílio de Menezes, Arapongas – PR, Brasil, 1995.

- **Ensino Médio:** Colégio Estadual Emílio de Menezes, Arapongas – PR, Brasil,1998.

- **Graduação:** Bacharel em Química (Opção em Química Tecnológica), Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, Brasil, 2004

Ocupação:

Bolsista P.I.B.I.C – CNPq/UEL - período: Agosto/2002 a Julho 2003