

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
18636

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

23091
1060539

**Estudos Exploratórios da Oxidação Eletroquímica
de Sulfetos Vinílicos $\Delta(5,6)$ - e $\Delta(6,7)$ -insaturados**

**Decio Arrais Campiotti
Dissertação de Mestrado**

**Prof.a. Dra. Vera Lúcia Pardini
Orientadora**

6.00.0.8
6.00.492

**São Paulo
1999**

47.137
1962

“Estudos Exploratórios da Oxidação Eletroquímica de Sulfetos Vinílicos $\Delta(5,6)$ - e $\Delta(6,7)$ -insaturados”.

DECIO ARRAIS CAMPIOTI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

Prof. Dra. VERA LÚCIA PARDINI
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS BIAGIO
FAENQUIL - Lorena

Prof. Dr. PAULO ROBERTO JANISSEK
LACTEC-COPEL - PR

SÃO PAULO
17 DE SETEMBRO DE 1999.

Dedico este trabalho à Cláudia, a garota com quem me casei e a mulher na qual se transformou, amiga e companheira em todos os momentos.

Meu especial e sincero agradecimento
a meus pais e irmãos.

Meus sinceros agradecimentos a Prof.a. Vera
pela orientação, amizade, incentivo diário, força de trabalho e
pelo enorme coração, que a fazem uma pessoa única e exemplo para todos.

Agradecimentos

Ao Prof. Hans pela amizade, inestimável colaboração e paciência de professor desde os tempos de iniciação científica.

Ao grande amigo Sérgio Leite pelo companheirismo diário desde 19...

Aos amigos Sascha, Fernanda, Rosa Maria, Fernando, Mário, Marcelo, Regina, Adriana e Prof. Jonas.

Aos técnicos da central analítica, em especial ao Fernando, Neusa e Márcio.

Aos docentes, funcionários e estagiários do IQ-USP que direta e indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

	página
1. Introdução	1
1.1 Oxidação anódica de sulfetos orgânicos	1
1.2 Oxidação anódica de sulfetos vinílicos	15
1.3 Acoplamento anódico intramolecular – reações de ciclização	23
1.4 Objetivo	27
2. Parte experimental	28
2.1 Instrumentos e métodos gerais	28
2.2 Preparação dos substratos	29
2.2.1 Tioanisol	30
2.2.2 Clorometil fenil sulfeto	30
2.2.3 Cloreto de tiofenil metil trifenil fosfônio e cloreto de tiometil metil trifenilfosfônio	31
2.2.4 4-penteno-1-ol	32
2.2.5 4-pentenal e 5-hexenal	33
2.2.6 1-feniltio-1,5-hexadieno, 1-feniltio-1,6-heptadieno, 1-metiltio-1,5-hexadieno	34
2.3 Experimentos eletroquímicos	39
2.3.1 Voltametria cíclica	39
2.3.2 Procedimento geral das eletrólises preparativas	40
2.3.3 Eletrólises em acetonitrila	41
2.3.3.1 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno	42
2.3.3.2 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno	44
2.3.3.3 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno	45
2.3.4 Eletrólises em diclorometano-metanol	46
2.3.4.1 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno	46
2.3.4.2 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno	48
2.3.4.3 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno	50
3. Resultados e Discussão	52
3.1 Preparação dos substratos	52
3.1.1 Preparação do clorometil fenilsulfeto	52
3.1.2 Preparação dos sais de fosfônio	53

3.1.3	Preparação do 4-penteno-1-ol	54
3.1.4	Preparação dos aldeídos	55
3.1.5	Preparação dos sulfetos vinílicos	58
3.2	Voltametria cíclica	60
3.2.1	Potenciais de oxidação dos sulfetos I-III	60
3.2.2	Testes de interação entre o substrato e o mediador	62
3.3	Eletrólises preparativas	67
3.3.1	Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno	67
3.3.2	Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno	73
3.3.3	Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno	74
3.4	Conclusão	82
4.	Referências	83
5.	Apêndice : espectros de RMN	87
6.	Curriculum Vitae	97

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a oxidação eletroquímica de 1-feniltio-1,5-hexadieno (I), 1-feniltio-1,6-heptadieno (II) e 1-metiltio-1,5-hexadieno (III). Os potenciais de oxidação destes sulfetos vinílicos foram determinados através da voltametria cíclica em solução 0,1M NaClO₄/MeCN usando anodo de Pt e como eletrodo de referência Ag/AgI. Estas experiências mostraram que o processo de oxidação dos substratos era irreversível.

Não foi possível efetuar as eletrólises preparativas dos substratos em MeCN anidra ou contendo água quer utilizando anodo de Pt quer de carbono vítreo. Quando se empregou anodo de Pt e NaClO₄/MeCN contendo água e um mediador, a tris-(4-bromofenil)amina, as eletrólises a potencial controlado de I e II conduziram a difenil dissulfeto e respectivamente, 2-feniltio-5-hexenal (Ia, 16%), 2-feniltio-6-heptenal (IIa, 13%), enquanto que a eletrólise de III conduziu a dimetil sulfeto e 2-metiltio-5-hexenal (IIIa, 39% clg). Com anodo de carbono vítreo e mantendo as outras condições experimentais, os substratos I e II foram recuperados.

Nas eletrólises em CH₂Cl₂-MeOH contendo LiClO₄ e 2,6-lutidina e utilizando anodo de Pt, não houve formação de difenil dissulfeto e os seguintes produtos de dimetoxilação foram isolados como misturas diastereoméricas érito e treo : 5,6-dimetoxi-6-feniltio-1-hexeno (Ib, 31%) a partir de I, 6,7-dimetoxi-7-feniltio-1-hepteno (IIb, 17%) a partir de II, 5,6-dimetoxi-6-metiltio-1-hexeno (IIIb, 42%) a partir de III. Com anodo de carbono vítreo a oxidação de I e II conduziu aos mesmos compostos porém com rendimentos menores.

Uma tentativa de realizar a oxidação de I (anodo de Pt) na presença de tris-(4-bromofenil)amina, em CH₂Cl₂-MeOH resultou em uma mistura complexa de produtos.

Com base nos tipos de produtos formados nas eletrólises e em exemplos da literatura são propostos mecanismos de reação para explicar os resultados obtidos.

SUMMARY

In this work was investigated the electrochemical oxidation of 1-phenylthio-1,5-hexadiene (**I**), 1-phenylthio-1,6-heptadiene (**II**) and 1-methylthio-1,5-hexadiene (**III**). Their oxidation potentials were determined using cyclic voltammetry in 0.1M NaClO₄/MeCN at Pt anode and Ag/AgI as reference electrode. The data showed that the oxidation process was irreversible.

It was not possible to perform the electrolyses of compounds **I-III** in anhydrous or wet MeCN both at Pt or vitreous C anode. Using moist NaClO₄/MeCN at Pt anode in the presence of a mediator, tris-(4-bromophenyl)amine, the electrolyses of **I-II** afforded diphenyl disulfide and respectively, 2-phenylthio-5-hexenal (**Ia**, 16%), 2-phenylthio-6-heptenal (**IIa**, 13%), and **III** afforded dimethyl disulfide and 2-methylthio-5-hexenal (**IIIa**, 39% glc). At vitreous C anode and under otherwise same conditions the starting materials **I** and **II** were recovered.

When CH₂Cl₂-MeOH solution containing LiClO₄ and 2,6-lutidine was employed at Pt anode, the formation of diphenyl disulfide was not observed and the following dimethoxylated products were isolated as a mixture of threo and erythro diastereomers : 5,6-dimethoxy-6-phenylthio-1-hexene (**Ib**, 31%), 6,7-dimethoxy-7-phenylthio-1-heptene (**IIb**, 17%) and 5,6-dimethoxy-6-methylthio-1-hexene (**IIIb**, 42%), from **I**, **II** and **III** respectively. With vitreous C anode the oxidation of **I** and **II** afforded the same compounds but in lower yields.

An attempt to perform the oxidation of **I** (Pt anode) in the presence of tris-(4-bromophenyl)amine in CH₂Cl₂-MeOH solution resulted in a complex mixture of products.

Mechanistic proposals for the electrochemical oxidation of the investigated substrates were made based on the products found and literature data.

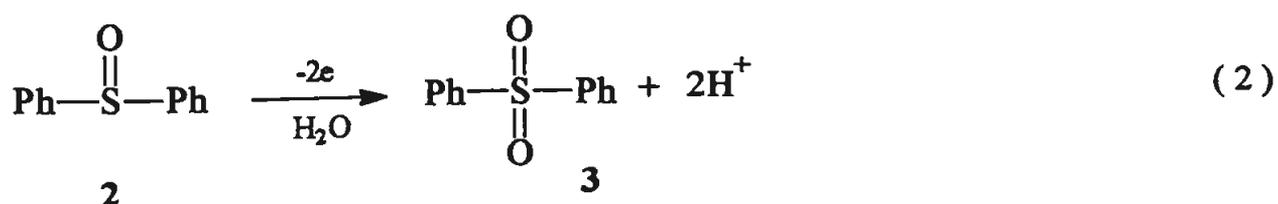
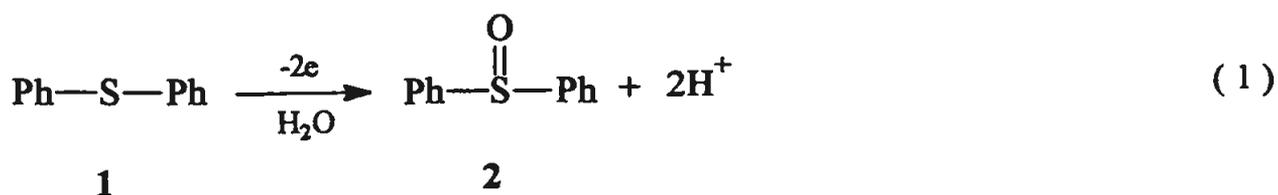
1. Introdução

Neste capítulo, são apresentados de forma breve aspectos das oxidações eletroquímicas de sulfetos orgânicos e em particular dos sulfetos vinílicos, bem como das reações de acoplamento intramolecular, reações estas, que poderiam ocorrer com os substratos escolhidos para esta investigação.

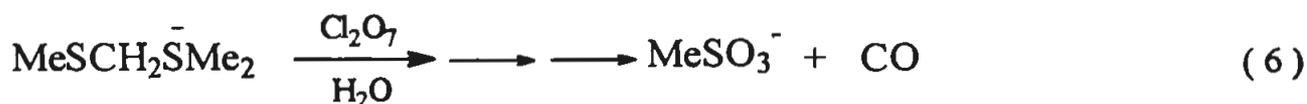
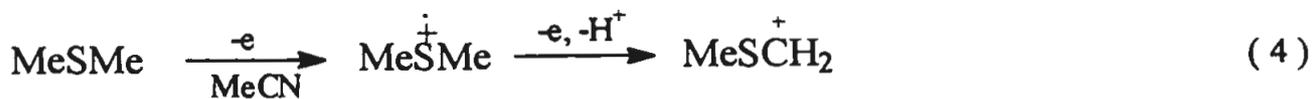
1.1 Oxidação anódica de sulfetos orgânicos

A maior parte das reações dos sulfetos orgânicos¹ é determinada pelas próprias características do átomo de enxofre, assim as oxidações levam principalmente a produtos nos quais o enxofre sofre oxidação local (sulfeto → sulfóxido → sulfona), formação de ligação enxofre-enxofre ou sal de sulfônio.

A oxidação anódica de difenil sulfeto (1), em ácido acético concentrado, HCl e empregando anodo de platina produziu difenil sulfóxido (2), com rendimento de 82% (Eq. 1). Nas mesmas condições o composto 2, foi convertido na difenil sulfona (3), com rendimento de 97%² (Eq. 2). A sulfona 3, pode também ser preparada a partir do sulfeto 1, com rendimento de 94%³. O conhecimento das condições de reação levou à preparação de muitos sulfóxidos e sulfonas^{4a} por volta de 1910, resultados estes transformados em algumas patentes na década de 60^{4b}.



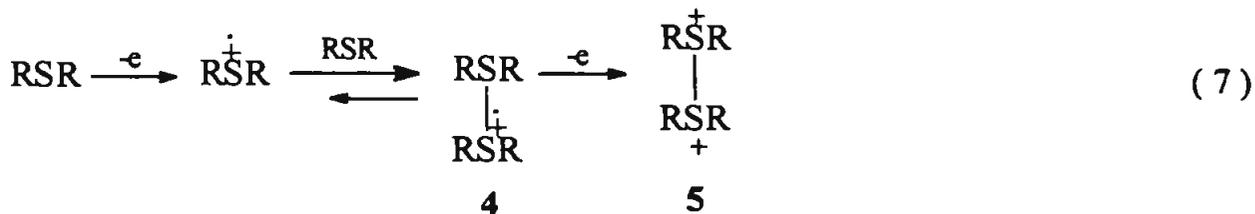
A oxidação eletroquímica de dimetil sulfeto foi examinada em acetonitrila⁵, contendo NaClO₄ como eletrólito de suporte, sendo observado que a natureza dos produtos formados era dependente do conteúdo de água no solvente. Na presença de 1% de água o único produto gerado foi a dimetil sulfona (Eq. 3), mas em acetonitrila seca a oxidação levava a formação de metanossulfonato e monóxido de carbono, envolvendo a formação de um sal de sulfônio como intermediário num processo de dois elétrons (Eq. 4-6).



Sugere-se que Cl₂O₇ seja o responsável pela transformação do cátion sulfônio nos produtos, Eq. 6, porque quando Et₄NBF₄ foi utilizado como eletrólito de suporte nenhum sulfonato foi observado.

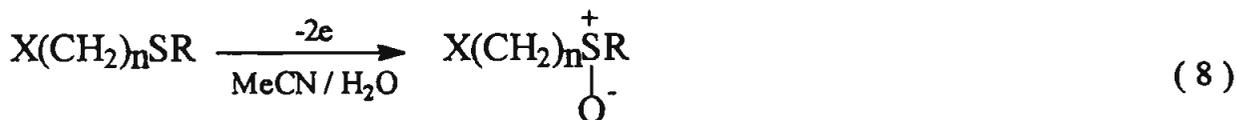
O comportamento anódico de sulfetos alquílicos é bastante diferente quando os experimentos são realizados com solvente “super seco”⁶. As eletrólises foram realizadas em solução de 0,1M Bu₄NBF₄ / MeCN na presença de alumina neutra ativada. O número de elétrons determinados neste caso foi de 1,0 ± 0,1, sendo que a formação do íon sulfônio, RSCH₂S⁺R₂, como um intermediário foi excluída, e tendo sido proposta a existência do dicátion **5** como uma espécie transiente (Eq. 7).

A formação do cátion radical⁷ 4, e do dicátion⁸ 5, durante a oxidação de compostos organossulfurados é conhecida.

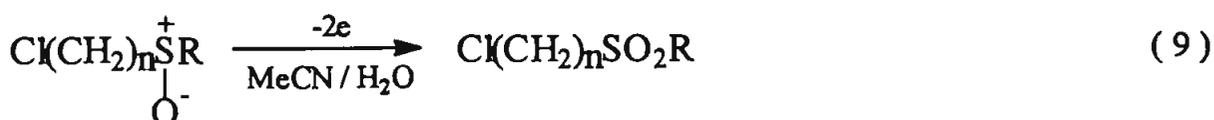


R = Me, Et, Bu, -(CH₂)₅-

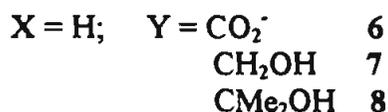
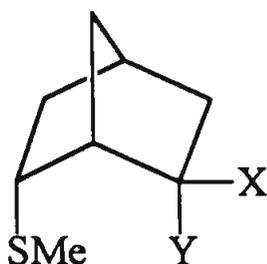
A oxidação anódica de uma série de 1,n-halo(alquíltio), X(CH₂)_nSR (X = Cl, Br, I), e 1,n-cloro(alquilsulfinil)alcanos, Cl(CH₂)_nSOR, foi estudada⁹ através de voltametria cíclica e por eletrólise a potencial controlado em MeCN / Bu₄NPF₆. Nenhuma influência do substituinte R ou do número de grupos metileno sobre a oxidação do enxofre, que ocorre através de um processo irreversível envolvendo dois elétrons, foi observada. Sulfóxidos e sulfonas foram obtidos com rendimentos entre 60-80%, em acetonitrila aquosa (Eq. 8-9).



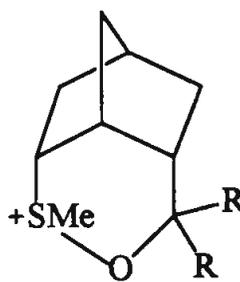
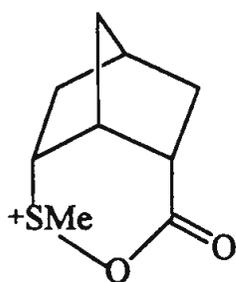
X = Cl, n = 3, 4, 5, 6
 X = Br ou I, n = 3, 4, 6
 R = Me, Et, Pr, i-Pr, t-Bu



A influência de grupos próximos ao átomo de enxofre na oxidação eletroquímica de tioéteres foi avaliada¹⁰⁻¹¹ estudando 6-(metiltio)-biciclo [2.2.1]heptanos 2-substituídos (6-9) em MeCN.



Foi demonstrado¹⁰ que os compostos endo 6-8, foram oxidados muito mais facilmente do que seus isômeros exo correspondentes, X = CO₂⁻, CH₂OH, CMe₂OH, Y = H, na presença de traços de íons brometo. Eletrólises a potencial controlado de 6-8, produziram misturas de sulfóxidos diastereoméricos (para 6), ou sais de alcoxissulfônio diastereoméricos (para 7 e 8). Estes resultados podem ser explicados em termos da participação do grupo vizinho, carboxilato ou hidroxila, na oxidação de tioéteres mediada por íons brometo.



O comportamento do composto 9¹¹ é diferente pois nenhum efeito catalítico foi registrado na presença de íons brometo. Eletrólises a potencial controlado em MeCN contendo água e excesso de 2,6-di-t-butilpiridina, levaram à formação de uma mistura de sulfóxidos diastereoméricos em 60 e 25-30% de rendimento, respectivamente.

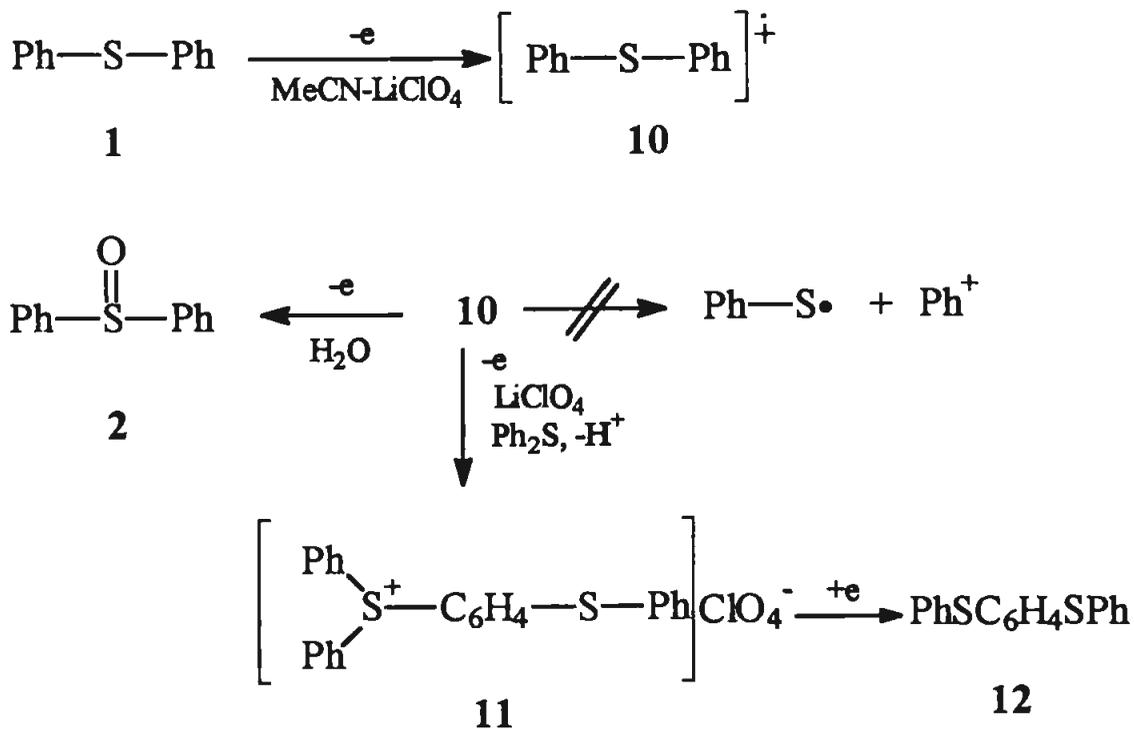
Torii et al¹² ao realizarem a oxidação anódica do difenil sulfeto (1), em acetonitrila contendo LiClO₄, observaram a formação de perclorato de difenil p-(feniltio)fenil sulfônio (11), difenil sulfóxido (2), e 1,4-bisfeniltiobenzeno (12). O sal de sulfônio (11), predomina na ausência de água, enquanto que a proporção de 2 aumenta com o aumento da concentração de água (Esquema 1.1, e Tabela 1.1).

Tabela 1.1 Oxidação anódica de difenil sulfeto em acetonitrila.

%H ₂ O	Produtos (%)			
	1	2	11	12
9	27	25	46	2
1	25	4	63	3
0	19	1	71	4

Eltr. Trab. : Pt; 0,1M LiClO₄/MeCN; cela não dividida.

Esquema 1.1



Na oxidação de fenil alquil sulfetos, PhSR (13), dependendo da natureza do grupo alquila¹³ e do conteúdo de água no solvente, temos a formação de difenil dissulfeto (15), dos correspondentes sulfóxidos (14), e sal de sulfônio (16, Tabela 1.2). A reação de clivagem requer um bom grupo de saída, que ao deixar a molécula reage com água ou solvente (acetonitrila) para gerar álcoois (17) ou N-alquil-acetamidas (18), respectivamente (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 Oxidação anódica de fenil alquil sulfetos em acetonitrila.

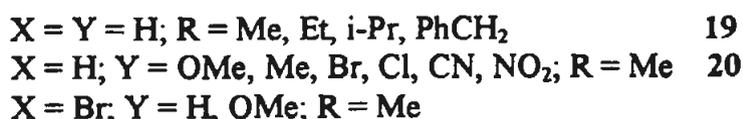
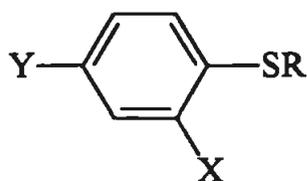
PhSR	H ₂ O	Produtos (%)							
		R	(%)	PhSOR	PhS) ₂	PhRS ⁺ C ₆ H ₄ SR	R-OH	RNHCOCH ₃	PhSR ^a
				14	15	16	17	18	13
CH ₃	seco			traços	-	60	-	-	19
3-butenil	seco			4	-	67	-	-	6
ciclo-hexil	seco			traços	-	57	-	-	20
CH ₃	0,5			74	0	-	0	0	12
CH ₂ Ph	0,5			25	12	-	3	11	36
CPh ₃	0,5			0	48	-	52	0	28

Condições de eletrólise: 1,0 g LiClO₄ / 20ml MeCN, 0,1 g H₂O, 30-40 °C, anodo de Pt, cela não dividida, ^a material de partida recuperado.

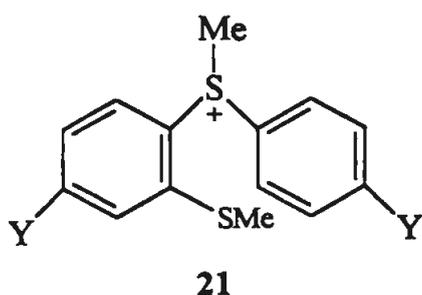
A formação dos produtos apresentados na Tabela 1.2, pode ser entendida através do mecanismo apresentado no Esquema 1.2, no qual o cátion radical formado (PhSR⁺) pode seguir três caminhos diferentes (a-c). No caminho c a estabilidade do cátion R⁺ é importante para a ocorrência da clivagem da ligação C-S, conduzindo à formação de álcoois ou de N-alquil-acetamidas.

Com propósitos sintéticos foi possível inferir que : a) a desprotonação em C_{α} é fortemente favorecida em HOAc / AcO^{-} e pela presença de grupos atraentes de elétrons no anel aromático do grupo benzílico, mas é desfavorecida pela presença de grupos doadores de elétrons no outro anel aromático; b) a clivagem da ligação C-S é mais provável em MeCN / ClO_4^{-} e é favorecida por substituintes doadores de elétrons no anel benzílico; c) a formação de sulfóxidos ocorre preferencialmente em HOAc / NO_3^{-} e numa escala menor em HOAc / ClO_4^{-} . O grupo MeO na posição 4 do anel aromático ligado ao enxofre parece favorecer esta reação.

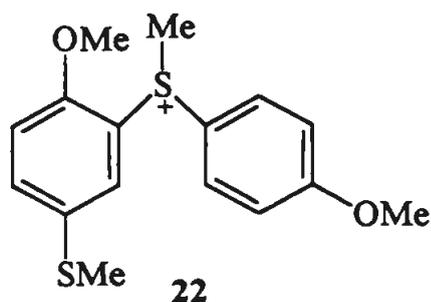
Um grande número de alquil aril sulfetos¹⁵ foi oxidado eletroquimicamente em MeCN “super seca” como solvente e Bu_4NBF_4 e $LiClO_4$ como eletrólitos suporte para voltametria cíclica e eletrólises preparativas, respectivamente.



As eletrólises preparativas de todos os sulfetos p-substituídos (20) levaram a formação do sal de sulfônio (21) em condições de potencial controlado e excetuando-se o anel p-MeO substituído (22), todos os outros mostraram a mesma regioseletividade em relação a formação da ligação C-S.



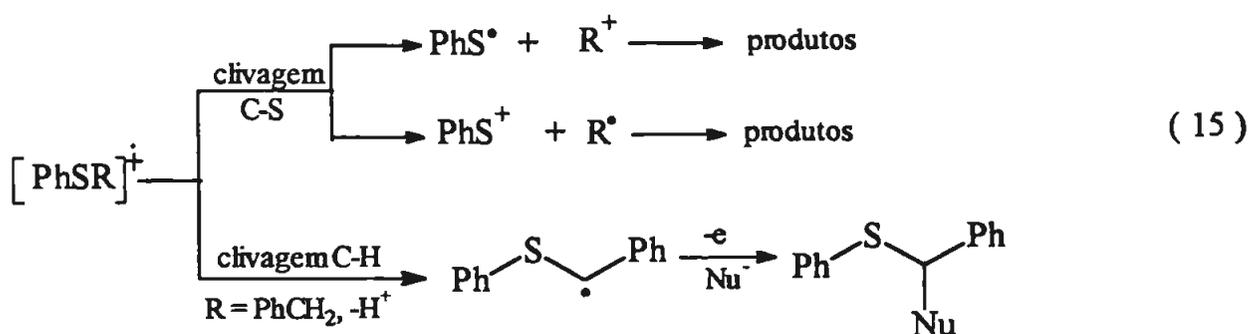
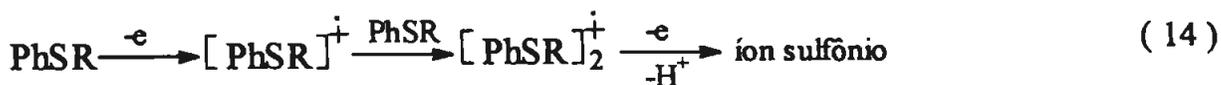
21



22

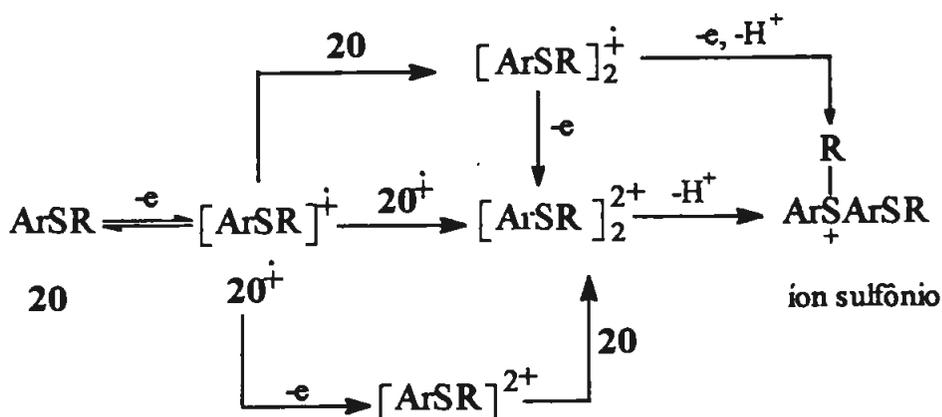


O mecanismo da oxidação é influenciado pela natureza e localização dos substituintes, sendo que uma única proposta não pode explicar todos os resultados encontrados. Para os alquil aril sulfetos (19) o caminho reacional é dependente do tipo do grupo R. Com R = Me ou Et é sugerido que a reação ocorra como apresentada na Eq. 14, ao passo que para R = i-Pr ou PhCH₂ outro caminho pode ser considerado (Eq.15).

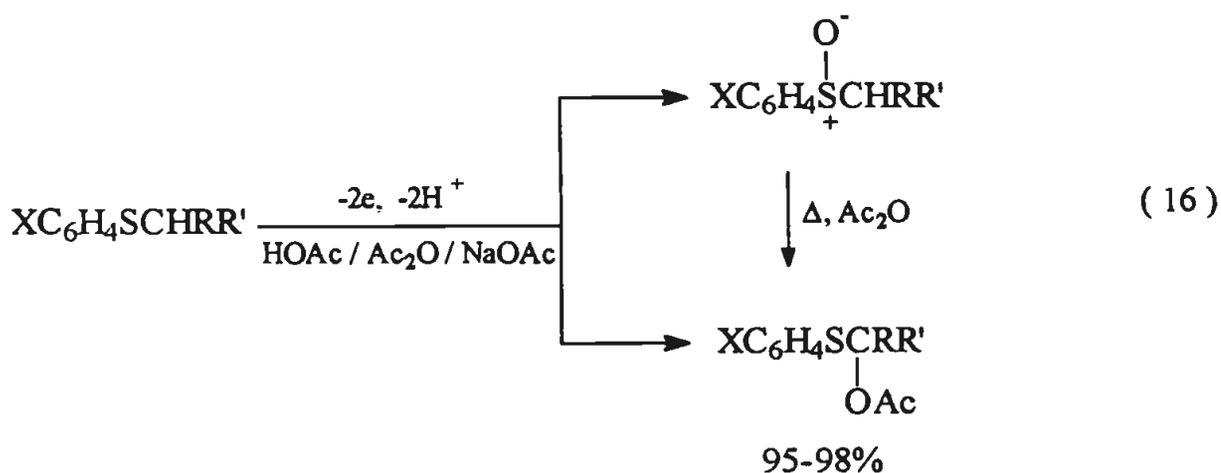


Baseado nos resultados dos experimentos eletroquímicos efetuados com os sulfetos 20, foi proposto o mecanismo apresentado no Esquema 1.3. A estrutura do dicátion, [ArSR]₂²⁺, não está totalmente definida.

Esquema 1.3

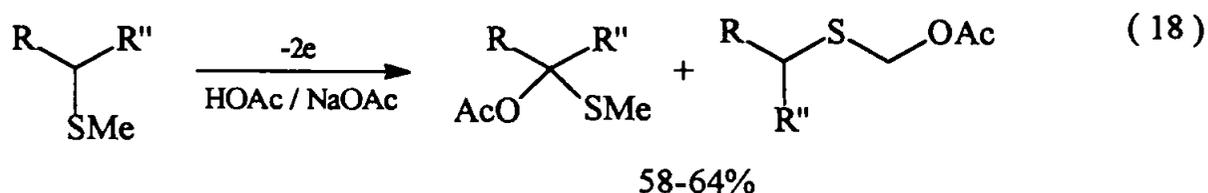
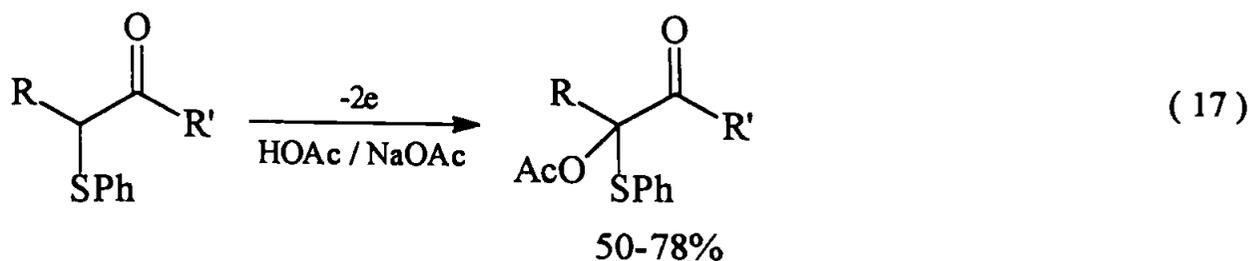


Alquil aril sulfetos quando oxidados eletroquimicamente em HOAc-Ac₂O-NaOAc produziram os correspondentes sulfóxidos e os α-acetóxi derivados¹⁶. Acredita-se que os produtos finais formaram-se através do rearranjo de Pummerer¹⁷ do sulfóxido formado inicialmente. Estes compostos geralmente são obtidos aquecendo-se o sulfóxido com Ac₂O a altas temperaturas. Assim, realizando as eletrólises na temperatura de ebulição do solvente foram obtidos os α-acetóxi derivados como único produto (Eq. 16), em bons rendimentos.

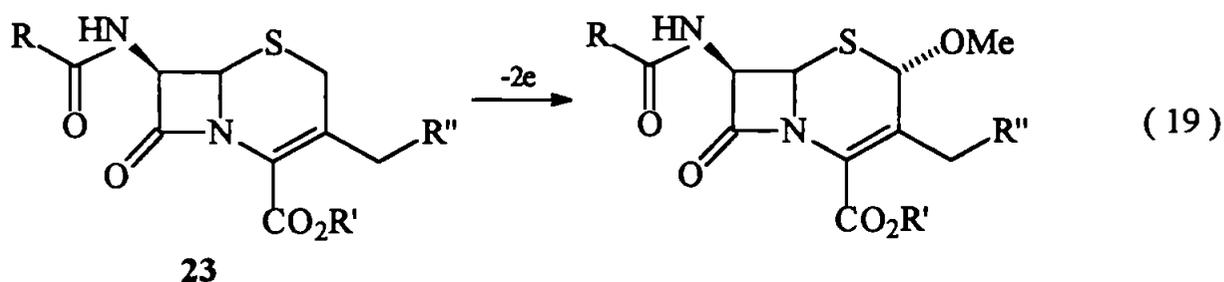


R = R' = H; X = H, 4-Me, 4-MeO, 4-Br
 X = H; R = H; R' = Me, PhCH₂
 X = H; R = R' = Me

As α-acetoxilações, via oxidação eletroquímica, de octil fenil sulfeto, metil octil sulfeto e vários ésteres e cetonas α-sulfenilados foram realizadas em soluções de HOAc-NaOAc, anodo de Pt e usando altas concentrações dos compostos de enxofre¹⁸. Os feniltio derivados produzem um único composto α-acetoxilado, enquanto que com metiltio derivados dois regioisômeros são formados (Eq. 17-18).



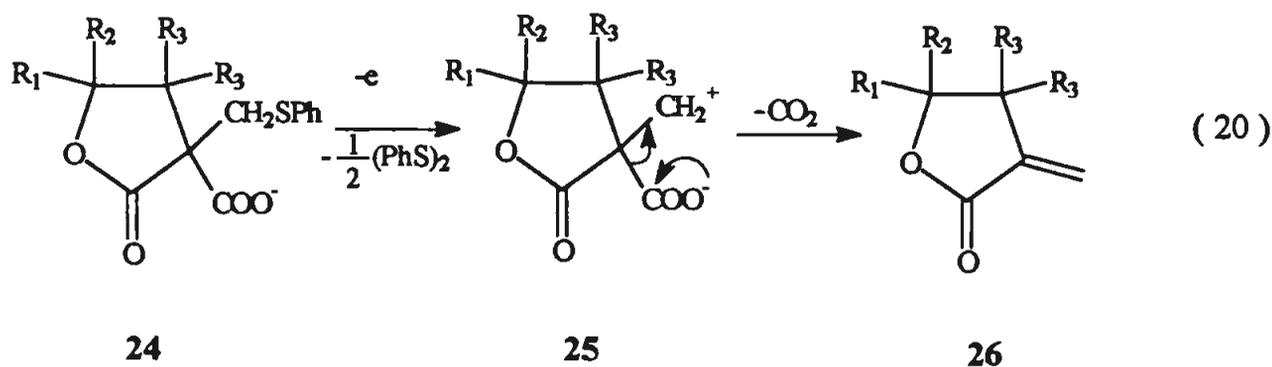
A oxidação anódica de cefalosporina em solução de MeOH-THF contendo Et₄NOTs e empregando anodo de carbono fornece os derivados 2-metóxi correspondentes¹⁹. Quando etanol, 2-propanol ou álcool benzílico foram usados no lugar do metanol, os derivados 2-alcóxi foram obtidos com rendimentos razoáveis (Eq. 19).



A funcionalização da posição C-2 da desacetoxicefalosporina é também obtida pela acetoxilação eletroquímica de **23** (R = CH₂OPh, R' = Me, R'' = H, Eq. 19), em HOAc-Ba(OAc)₂ ou metoxilação de **23** (R = CH₂OPh, R' = CH₂Ph, R'' = H) em MeOH-CHCl₃-Bu₄NCl utilizando eletrodo de Pt, com rendimentos de 70 e 43%, respectivamente²⁰.

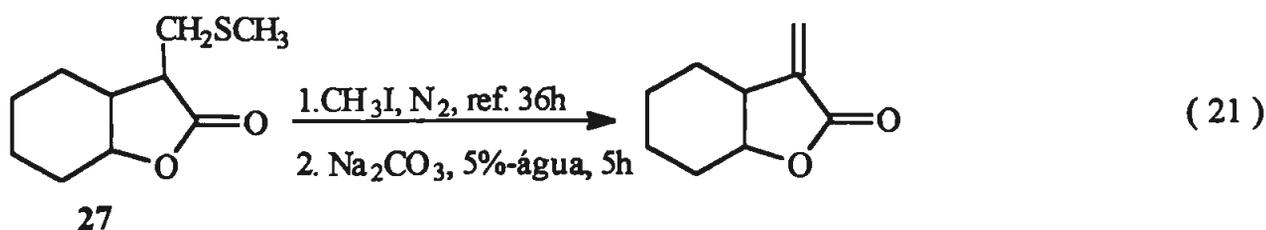
Algumas aplicações sintéticas da oxidação anódica de compostos contendo grupos funcionais alquil- ou aríltio são obtidas através da clivagem da ligação C-S na qual o grupo organotio é removido do substrato, e o intermediário recém gerado pode produzir compostos úteis a partir das reações subseqüentes. Alguns exemplos são mostrados a seguir.

Torii e colaboradores²¹ realizaram a oxidação anódica de α -carbóxi- α -feniltiometileno- γ -butirolactona (**24**), produzindo α -metileno- γ -lactona (**26**), através do passo que envolve a eliminação eletrolítica do grupo sulfenila e descarboxilação à temperatura ambiente, com rendimentos ao redor de 94% (Eq. 20).



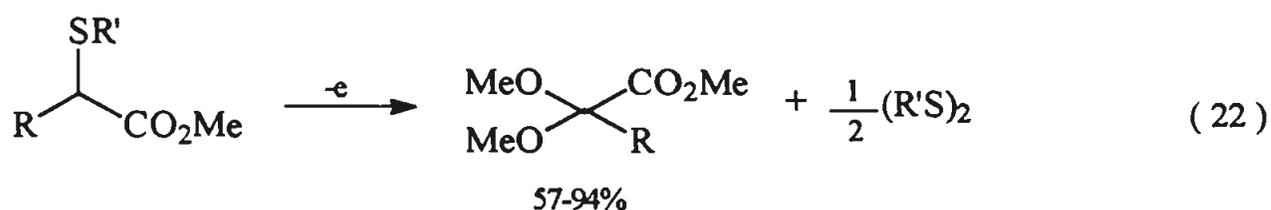
Condições gerais de eletrólise : solução aquosa de LiClO_4 , Et_3N e éter-benzeno (3:2), eletrodo de Pt e a potencial controlado.

A etapa de eliminação do grupo SMe foi realizado quimicamente, por exemplo, por Ronald²² através da reação de **27**, com iodeto de metila, sob nitrogênio e refluxo de 36h, seguido de reação com solução aquosa de Na_2CO_3 (5%) por 5h, com rendimento de 95% (Eq. 21). Apesar dos rendimentos serem praticamente os mesmos o tempo de reação do método eletroquímico, 4h, pode ser mais favorável do que o do método



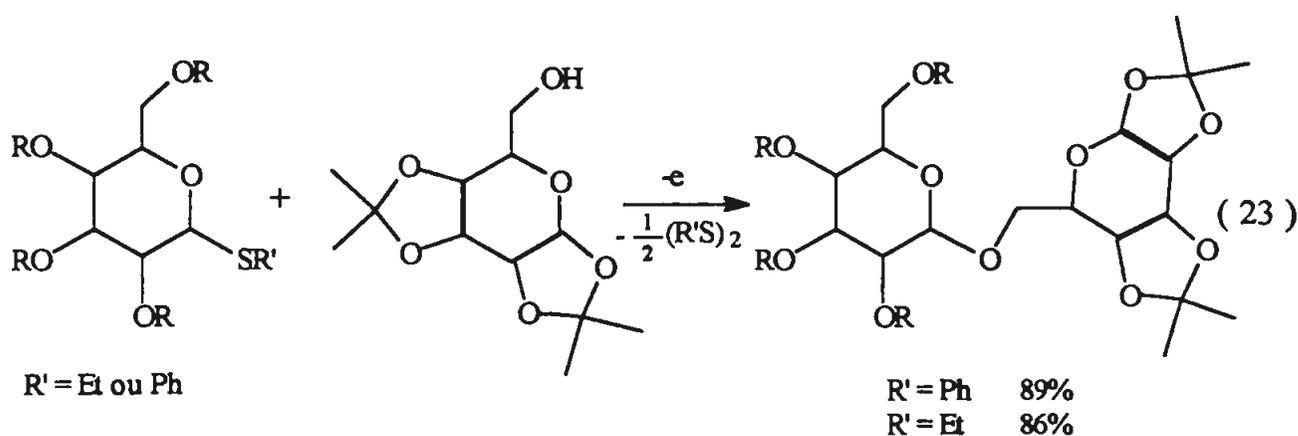
químico.

Quando α -(2-benzotiazolil)alcanoatos foram oxidados na presença de CuCl_2 em $\text{MeOH-Et}_4\text{NClO}_4$ ou $\text{MeOH-H}_2\text{SO}_4$ e empregando anodo de Pt, foram produzidos α,α -dimetóxi ésteres em bons rendimentos²³ (Eq. 22).

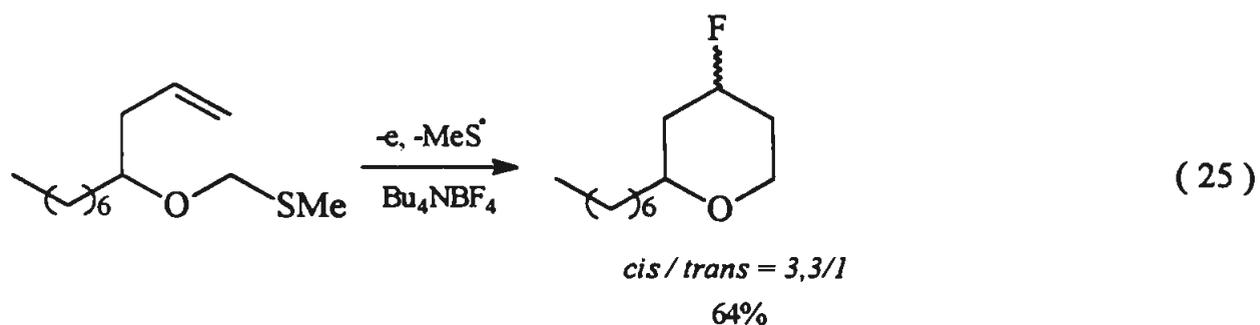
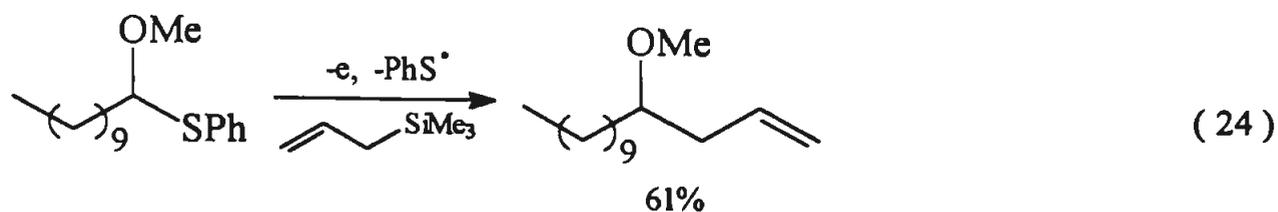


$\text{R}' = 2\text{-benzotiazolil}$
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}, i\text{-Bu}, \text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3, \text{PhCH}_2$

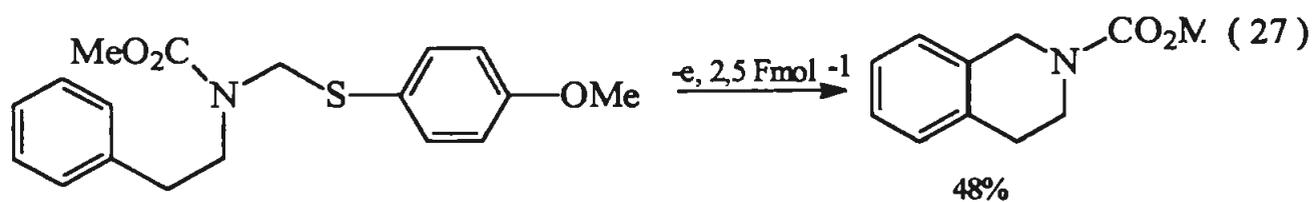
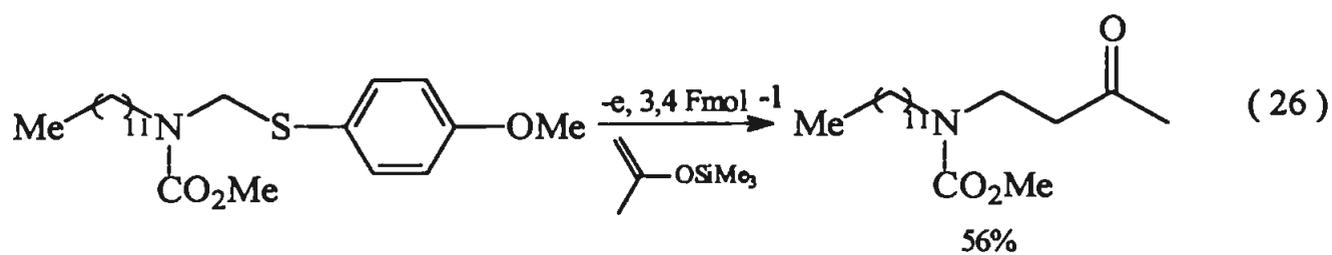
Eletrólises preparativas a corrente constante, em cela não dividida, de fenil ou etil 1-tioglicosídeos²⁴ em MeCN seca, na presença de vários açúcares, levaram à obtenção de derivados de dissacarídeos com ligação β , em bons rendimentos. Um exemplo é mostrado na Eq. 23.



Durante a oxidação anódica de α -organotio éteres realizada na presença de nucleófilos de carbono, ocorreu a formação de uma ligação C-C intra ou intermolecular²⁵. As eletrólises foram efetuadas em CH_2Cl_2 contendo Bu_4NClO_4 ou Bu_4NF_4 e utilizando anodo de carbono (Eq. 24-25).



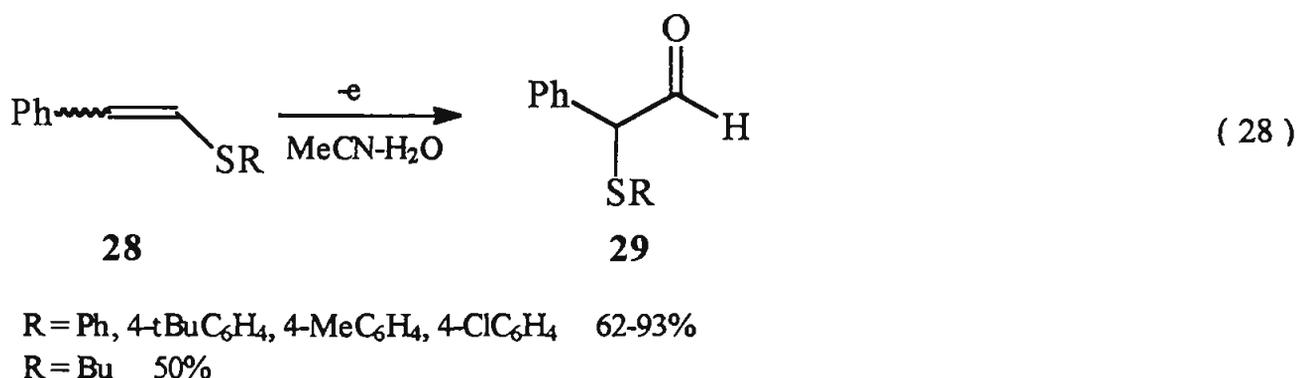
Essa estratégia também foi usada com α -organotio carbamatos²⁶ (Eq. 26-27).



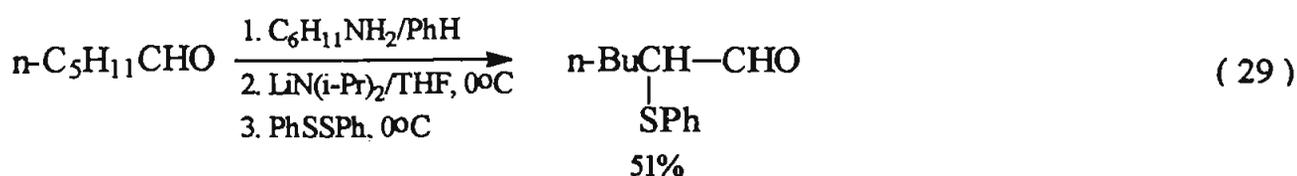
1.2 Oxidação anódica de sulfetos vinílicos

Quando grupos alquila ou aríltio estão ligados a uma ligação dupla carbono-carbono, a oxidação anódica leva a produtos derivados de reações envolvendo a dupla ligação.

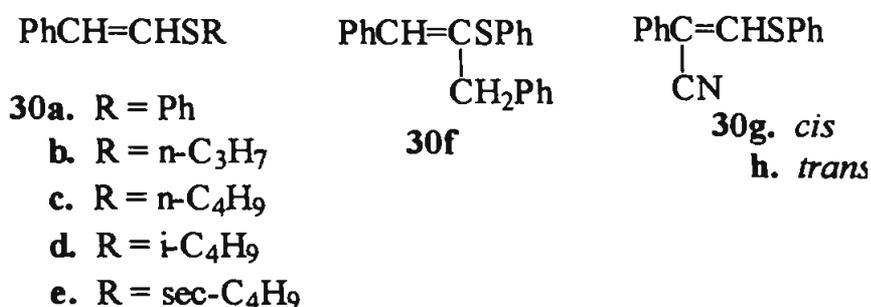
A oxidação eletroquímica de alguns sulfetos vinílicos foi realizada por Yijima et al²⁷ em solução de MeCN-H₂O (98:2), usando anodo de Pt, cela dividida e a potencial controlado, conduzindo a aldeídos α-tiolados com rendimentos entre 50 e 93%, valores determinados por cromatografia líquido-gás (c.l.g) (Eq. 28).



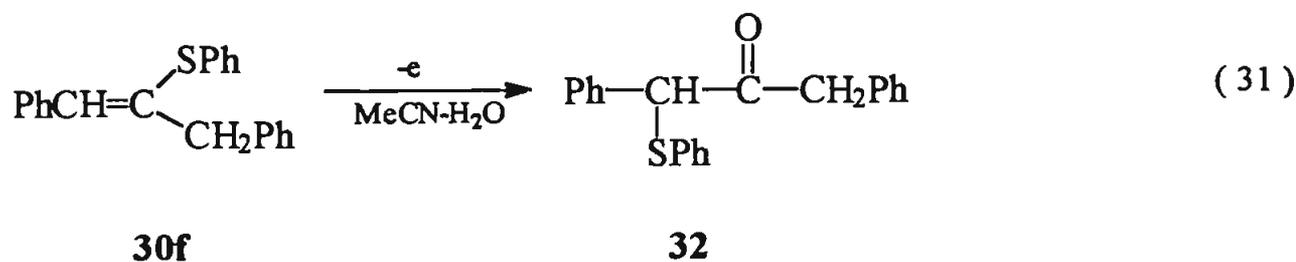
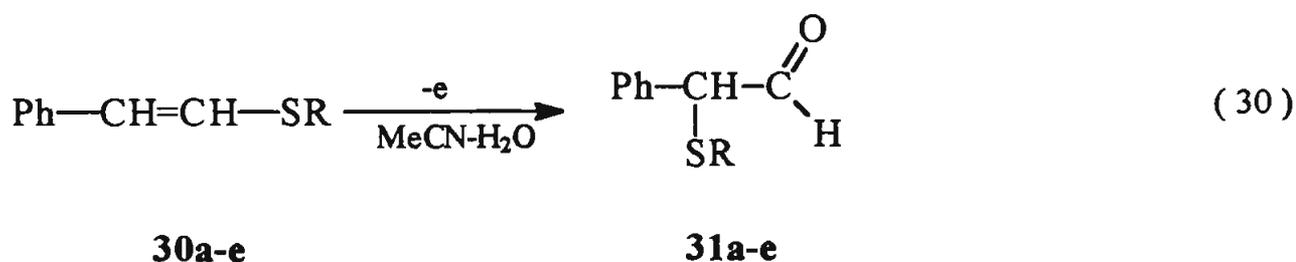
Muitos métodos de síntese de aldeídos α-tiolados têm sido utilizados^{28a}, sendo que a maioria deles envolve muitos passos e condições de reação delicadas. Por exemplo, o método proposto por Coates e col^{28b} emprega reagentes não usuais e uma seqüência de três passos (Eq.29). O método eletroquímico torna-se uma possível alternativa quando comparado com o processo químico.



As eletrólises preparativas de uma série de sulfetos vinílicos (30a-i) foram investigadas por Simonet et al²⁹.

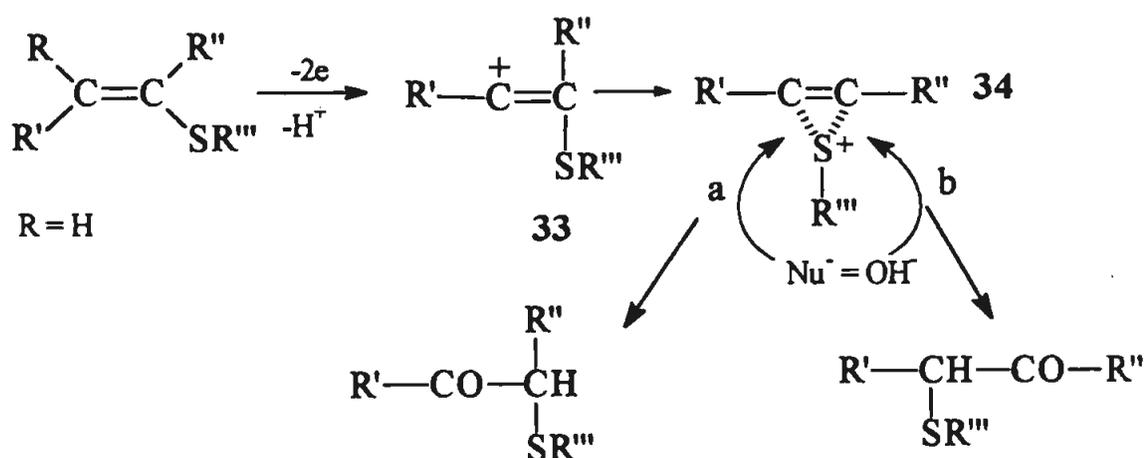


Quando acetonitrila contendo 2% de água foi utilizada como solvente, a oxidação dos sulfetos (30a-e) levou à formação do aldeído α-tiossubstituído (31a-e), com rendimentos da ordem de 50% (Eq. 30). O sulfeto vinílico 30f, quando oxidado nas mesmas condições formou a cetona 32 (Eq. 31).

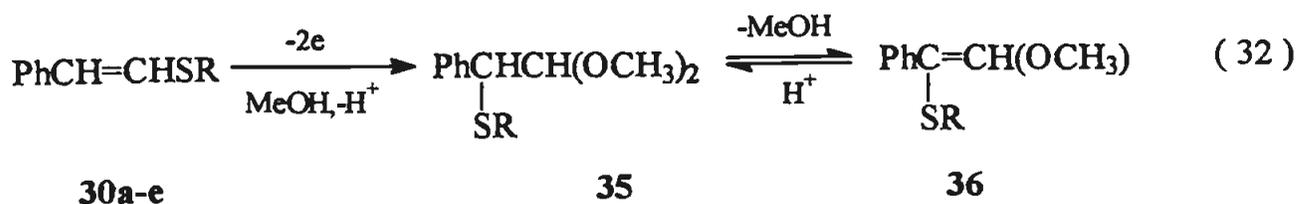


Simonet observou que para que ocorresse a formação de aldeídos como produtos de eletrólise era essencial que R fosse um átomo de hidrogênio (Esquema 1.4). Os outros substituintes, assim como um meio reacional básico poderiam favorecer um processo ECE (eletroquímico químico eletroquímico), em que o passo químico seria a rápida desprotonação do cátion radical, permitindo a formação de um intermediário de vida curta, com a estrutura de um cátion vinílico (33). A partir do intermediário 33 seria formado um íon sulfônio não-clássico (34), que seria atacado pelo nucleófilo levando aos produtos.

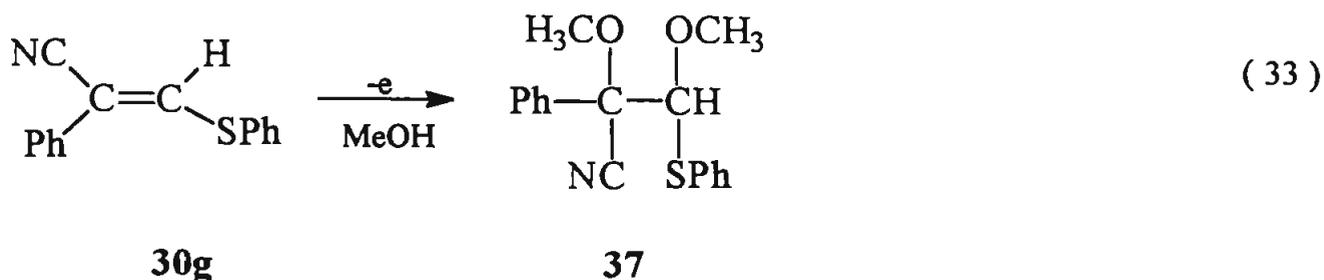
Esquema 1.4



Ao utilizar como solvente a mistura MeCN-MeOH (70:30), a oxidação dos sulfetos (30a-e) conduziu aos acetais (35), provenientes do ataque ao intermediário 34 pelo metanol. Estes acetais podem ser transformados reversivelmente nos éteres vinílicos (36, Eq. 32). Os rendimentos neste caso alcançam 70%.

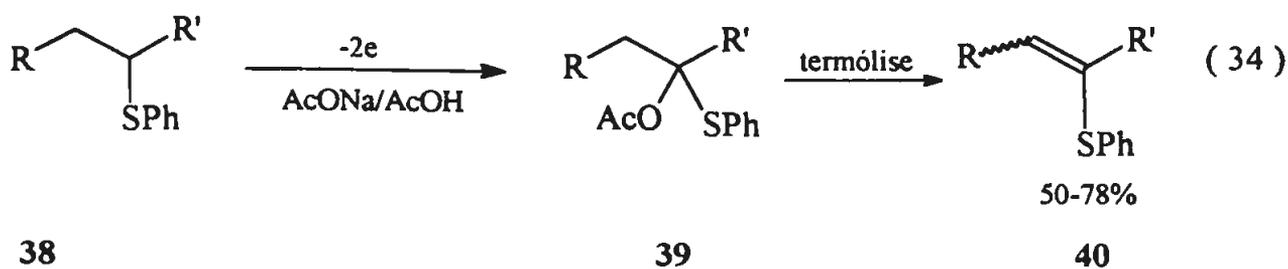


Quando a dupla etilênica foi fortemente ativada pela presença de grupos elétron atraentes, como o grupo ciano, os resultados foram bastante alterados. Por exemplo, na presença de metanol, a oxidação do sulfeto vinílico (30g), levou a formação do produto dimetoxilado (37), como principal produto da eletrólise, sendo isolado com rendimento de 43% (Eq.33).

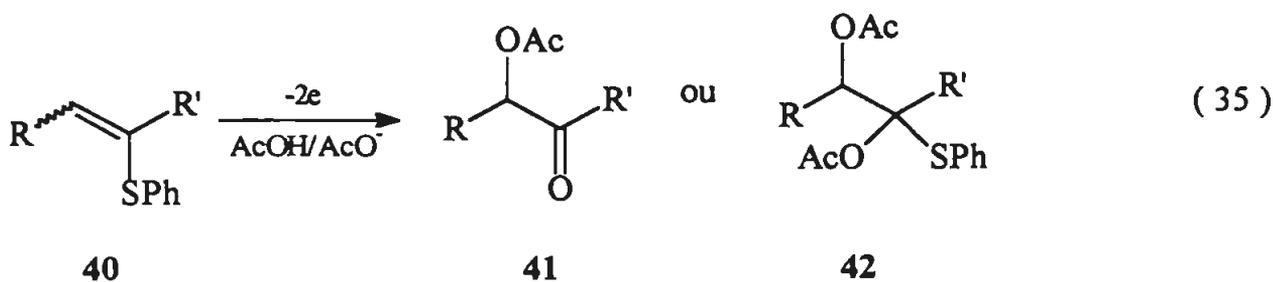


Diante do exposto anteriormente, se observa que os produtos das oxidações eletroquímicas dos sulfetos vinílicos estudados por Simonet, dependem da estrutura do substrato e do meio reacional e que quando a reação de desprotonação é inibida ocorrem reações de adição anódica.

Através da oxidação eletroquímica dos sulfetos orgânicos (38), em solução de ácido acético, acetato de sódio e utilizando cela não dividida, Nokami et al¹⁸ obtiveram sulfetos α -acetoxilados (39). A termólise (80-145°C, 1,5-2h) de 39, produziu sulfetos α,β -insaturados (40, Eq. 34). Os sulfetos vinílicos produzidos foram empregados como intermediários sintéticos, por exemplo, na preparação da prostaglandina E₁^{30a}(PGE₁).



Nokami e col^{30b} examinaram as eletrólises de sulfetos α,β -insaturados (40), obtidos em trabalho anterior¹⁸, utilizando como meio reacional ácido acético/acetato de sódio, utilizando anodo de platina, cela não dividida e corrente constante. As oxidações anódicas destes sulfetos vinílicos levaram à formação de α -acetóxi cetonas (41) ou α,β -diacetóxi sulfetos (42) (Eq. 35).



R = Me, n-C₅H₁₁, CH₂OAc; R' = CO₂Et 67-82%

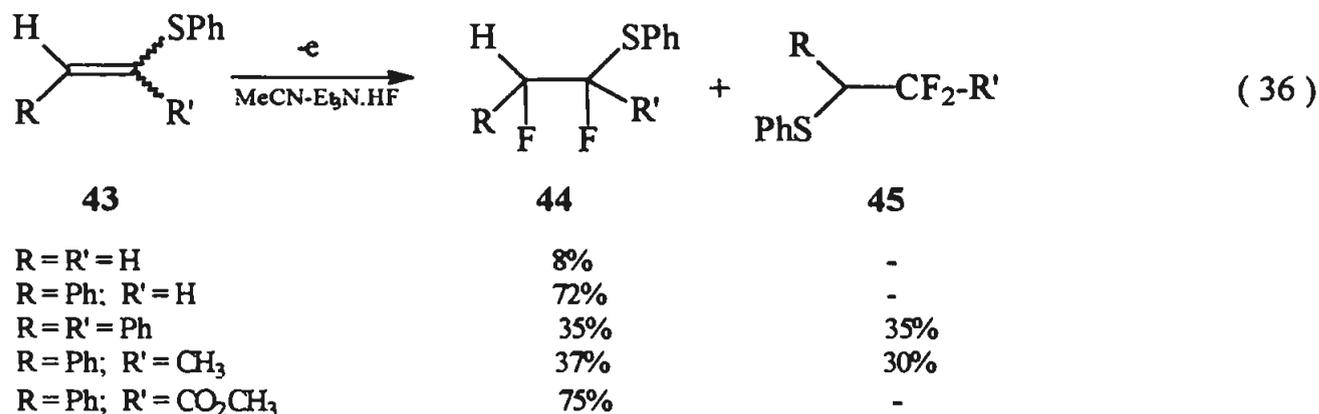
R = Me, n-C₅H₁₁Et, CH₂OAc; R' = CH₂OAc 66-81%

R = Bu, R' = H - 57%

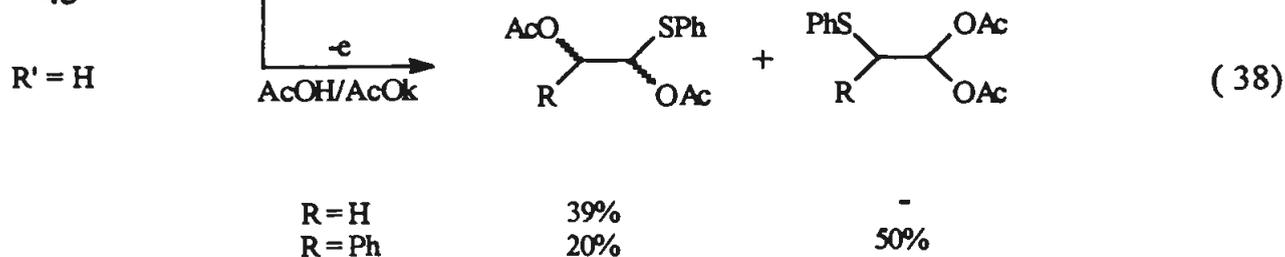
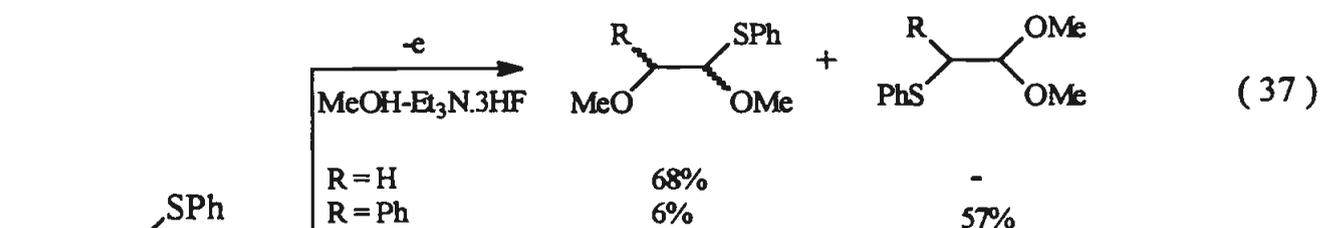
R/R' = -C(O)OCH₂- - 63%

Andrés et al³¹ realizaram oxidações anódicas de sulfetos vinílicos (43), em três meios reacionais diferentes : MeCN-Et₃N.3HF ; MeOH-Et₃N.3HF e AcOH/KOAc. As eletrólises preparativas foram realizadas em cela não dividida , usando anodo de platina e a potencial controlado.

Estas florações anódicas produziram principalmente produtos de adição a dupla ligação (44), ou produtos de adição geminal com rearranjo do grupo SPh (45, Eq. 36). O rendimento e o tipo de produto dependem da natureza dos grupos substituintes.



As metoxilações anódicas de 43, foram realizadas seguindo-se as condições de Surowiec et al³² (MeOH-Et₃N.3HF), enquanto que as acetoxilações foram realizadas em ácido acético contendo acetato de potássio (Eq. 37 e 38, respectivamente).



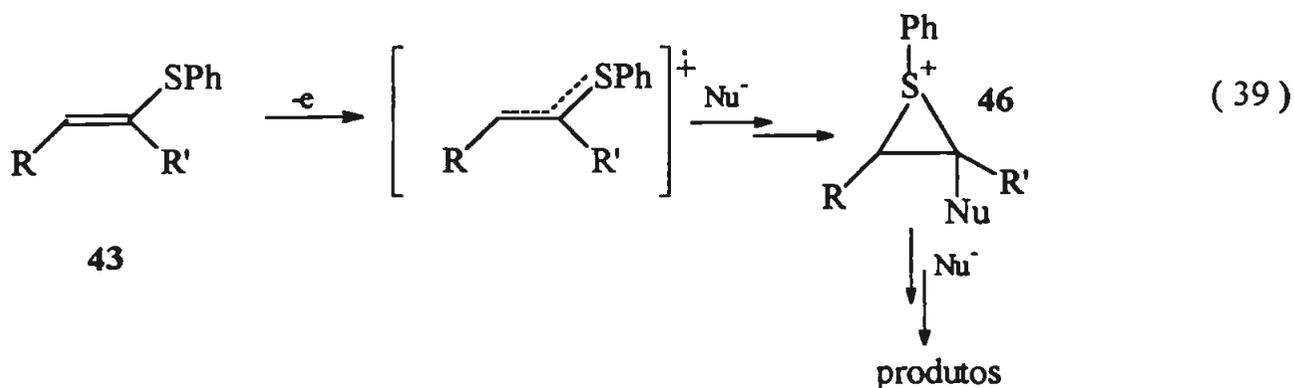
Os rendimentos das eletrólises preparativas nos três casos são comparáveis. Cabe ressaltar que nos três meios reacionais investigados foi isolado como produto secundário difenil dissulfeto entre 10 e 28%.

Além da dependência em relação aos grupos substituintes, a diferença dos produtos pode estar associada com a nucleofilicidade de cada nucleófilo empregado. A Tabela 1.3, resume alguns resultados da oxidação do 2-(feniltio)estireno (43, R = Ph e R' = H), que mostram as diferenças de rendimentos.

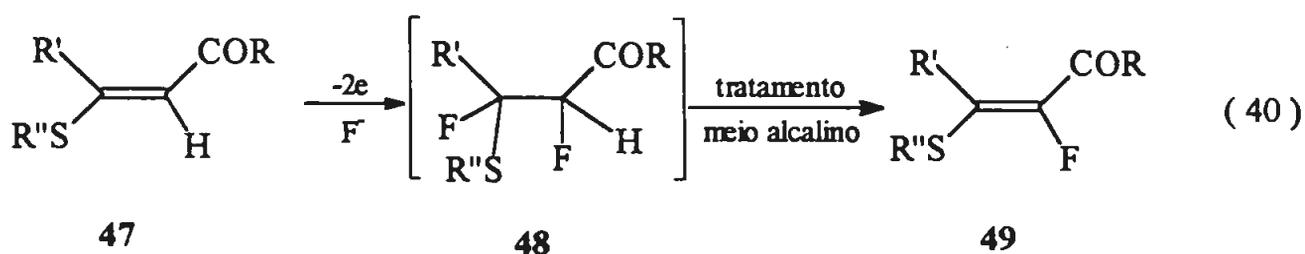
Tabela 1.3. Rendimentos dos produtos de adição vicinal e geminal do 2-(feniltio)estireno.

Nucleófilo Nu	Produtos (%)	
	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{SPh} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Nu} \quad \text{Nu} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Nu} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{PhS} \quad \text{Nu} \end{array}$
CH ₃ O ⁻	6	57
ACO ⁻	20	50
F ⁻	72	-

A comparação dos resultados das metoxilações, acetoxilações e fluorações permitiu aos autores propor um mecanismo que envolve um intermediário epissulfônio 46, que explicaria a formação e a proporção dos produtos isolados (Eq. 39).



Num trabalho posterior de fluações anódicas, Andrès e col³³ utilizaram como compostos de partida ceto-sulfetos α,β -insaturados (47). As oxidações anódicas foram realizadas em solução de MeCN-Et₃N.3HF, cela não dividida e a potencial controlado. Após o fim da reação eletrolítica, os produtos de eletrólise eram submetidos a tratamento com solução de carbonato de sódio, o que levava ao produto final (49, Eq. 40). Os rendimentos dos produtos isolados variaram de 20 a 75%.



R = H, Me, Ph
 R' = H, Me, CF₃, t-Bu, Ph
 R'' = Et, p-ClC₆H₄-

Alguns intermediários, 48, provavelmente com maior impedimento estérico (R = R' = Me, R'' = Ph ou R = R'' = Ph, R' = Me), tiveram de ser tratados com CH₂Cl₂/DBU (1,8-diazabicyclo [5.4.0]undeco-7-eno ou Al₂O₃/Et₂O para eliminar HF e formar o produto final 49.

O estudo de Andrès e col. mostrou que a eletrofluoração com posterior desidrofluoração é um bom método de preparação de compostos carbonílicos α -flúor- β -alquil ou ariltio- α,β -insaturados.

1.3 Acoplamento anódico intramolecular – reações de ciclização

Podemos entender por reação de ciclização via íon-radical³⁴ como sendo a interação intramolecular de um sítio íon radical ativado, pertencente a um precursor bifuncional, com um segundo sítio não-ativado, por exemplo uma ligação múltipla carbono-carbono ou carbono-heteroátomo, que forma um produto cíclico.

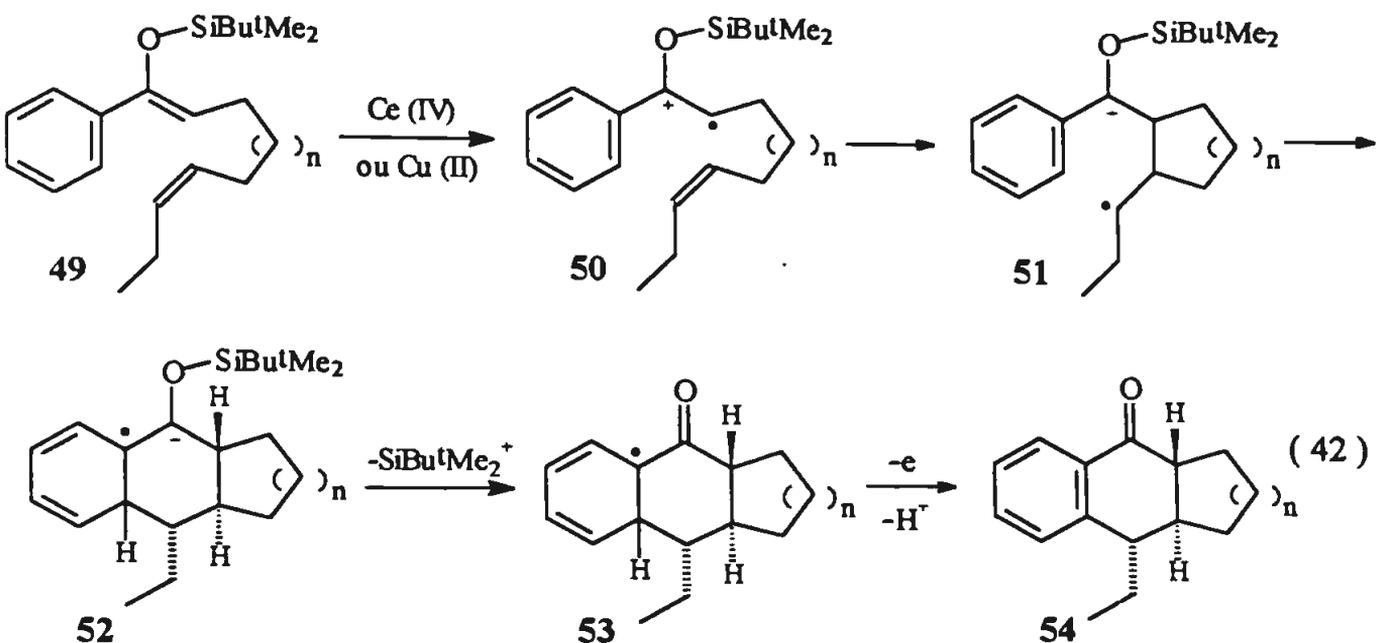
Os métodos mais comuns de geração de um cátion radical orgânico (sítio ativado) partindo de um composto neutro são baseados nos seguintes processos : oxidação química com simples transferência de elétrons³⁵, oxidação anódica³⁶, transferência de elétrons por oxidação fotoinduzida (PET)³⁷. Outros métodos aplicados principalmente com propósitos analíticos incluem, por exemplo, a geração de cátion radical através de emissão radioativa³⁸.

A formação de um cátion radical de uma molécula orgânica neutra através de transferência de elétrons, oxidação, pode ser generalizada como descrito na Eq. 41.

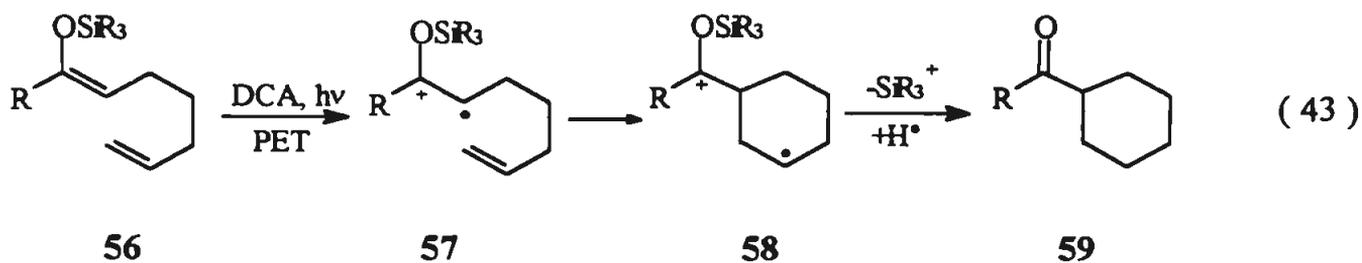


Seguem alguns exemplos de reações de ciclização intramoleculares.

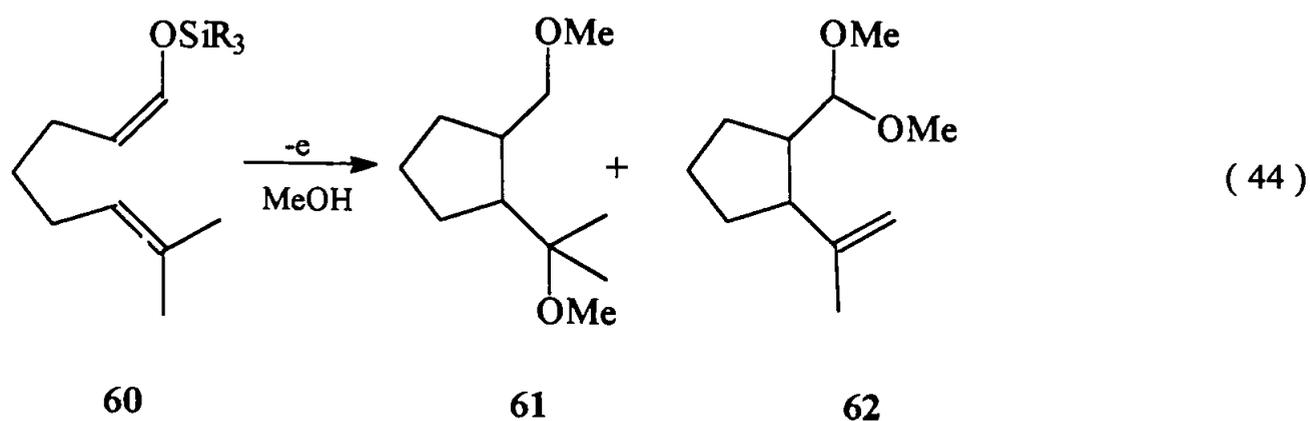
Snider e Kwon³⁹ usaram triflato de cobre e óxido de cobre ou nitrato de amônio e cério (IV) e bicarbonato de sódio como agentes de transferência de elétron, para converter silil enoléteres δ,ϵ - e ϵ,ζ -insaturados (50) em cetonas tricíclicas (55), com rendimentos em torno de 90% (Eq. 42).



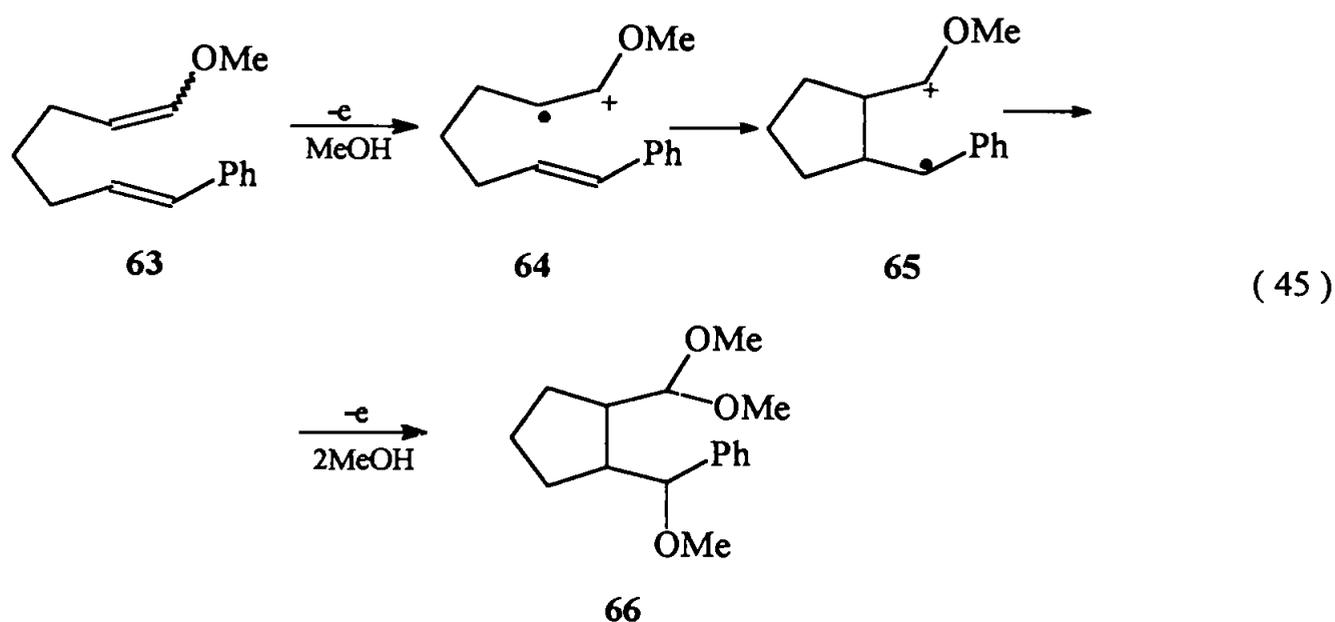
Utilizando o método PET, com o sensibilizador 9,10- dicianoantraceno (DCA), como gerador de cátion radical, Heidbreder e Mattay⁴⁰ obtiveram a cetona cíclica (59), partindo de 1-sililóxi-1,6-heptadieno (56, Eq. 43).



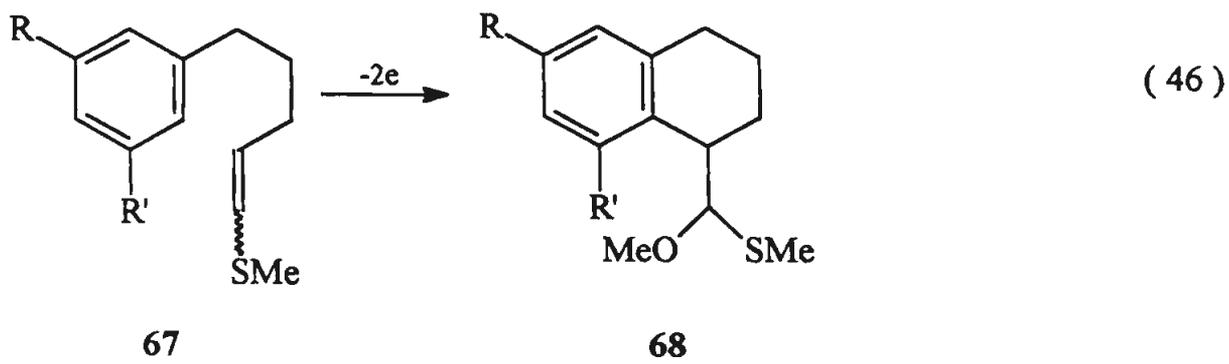
Moeller et al⁴¹ através da oxidação anódica, como fonte geradora de cátions radicais, obtiveram produtos ciclizados (61) e (62), depois de proceder a eletrólise do enolsilil éter (60), sob corrente constante, em cela não dividida e utilizando como meio reacional MeOH-THF (1:1) contendo LiClO₄ como eletrólito suporte, com rendimento ao redor de 67% (Eq. 44).



O acoplamento anódico intramolecular do alquil enol éter (63), tem rendimento entre 68 e 73%. Como no caso anterior, o cátion radical formado (64), leva ao produto ciclizado (66, Eq. 45).

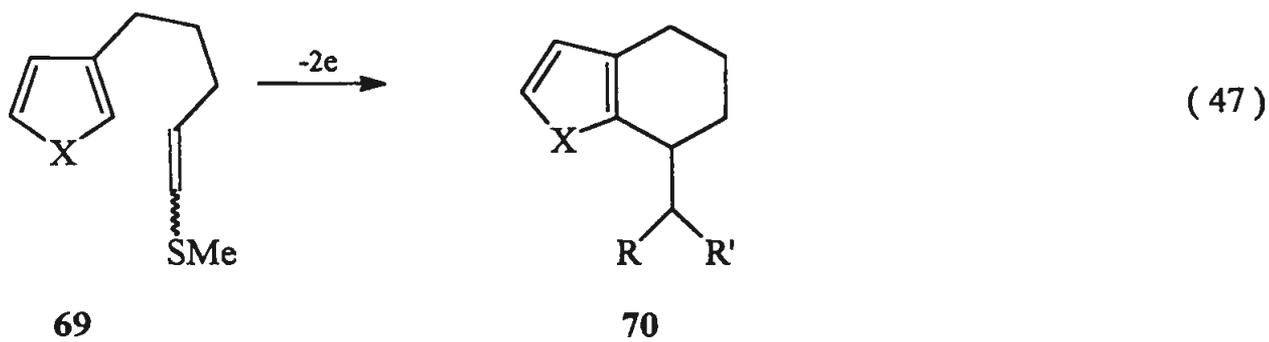


Moeller et al⁴² também investigaram reações de acoplamento intramolecular utilizando sulfetos vinílicos como (67) e (69), (Eq. 46-47). As eletrólises preparativas foram realizadas em solução de 0,4M LiClO₄ /CH₂Cl₂-MeOH (80:20), 2,6-lutidina, empregando anodo de carbono vítreo reticulado, cela não dividida e a corrente constante.



R = OMe, R' = H
R = R' = OMe

38%
72%

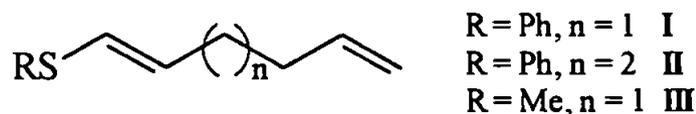


X = O, R = SMe, R' = OMe (54%) + R = R' = OMe (17%)
X = NCOBu-t, R = SMe, R' = OMe (66%)

1.4 Objetivo

Tendo em vista os resultados descritos na literatura, achou-se de interesse investigar a oxidação eletroquímica de sulfetos vinílicos $\Delta(5,6)$ - e $\Delta(6,7)$ - insaturados, em vários meios reacionais e utilizando diferentes eletrodos, com a finalidade de verificar a influência das condições reacionais sobre o tipo de produto formado.

Os sulfetos vinílicos escolhidos foram :



Os produtos formados seriam, compostos carbonílicos α -feniltio substituídos e os de adição à dupla ligação, semelhantes aos obtidos, por exemplo, por Le Guillanton e Simonet²⁹ (p.16) e Nokami e col^{30b} (p.19). A escolha da estrutura (n =1 ou 2) dos sulfetos **I-III**, também levou em consideração a possibilidade de formação de produtos de ciclização intramolecular do tipo encontrado por Moeller e col⁴² (p.26).

2. Parte Experimental

2.1 Instrumentos e métodos gerais

As análises cromatográficas líquido-gás (clg) foram realizadas em um cromatógrafo HP modelo 5890 – série II equipado com um detector de ionização de chama e com um integrador HP 3396 –série II. O gás de arraste usado foi o nitrogênio. Foi utilizada uma coluna Megabore HP-1 de 15 m de comprimento.

Na cromatografia em coluna (cc) foi utilizada sílica gel (70-230 mesh) 60Å da Aldrich Chemical Company, Inc. A sílica Kieselgel 60 PF₂₅₄, da Merck foi utilizada na preparação de placa preparativa.

Os espectros de massas de baixa resolução (LRMS) foram obtidos no espectrômetro CG-EM da Hewlett-Packard modelo 5988A, acoplado a um cromatógrafo HP modelo 5890.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (¹H, ¹³C e suas correlações) foram obtidos nos seguintes espectrômetros : Bruker AC-200 (200MHz), Bruker DPX-300 e DPX-500 (300 e 500MHz, respectivamente) e Varian-Inova (300MHz). Como padrão interno utilizou-se tetrametilsilano (TMS) e como solvente CDCl₃.

Os solventes utilizados foram purificados por métodos usuais, descritos na literatura⁴³, com exceção de :

- diclorometano, que foi destilado de P₂O₅, após 2h de refluxo⁴⁴.
- metanol, utilizado nas eletrólises, foi destilado, após 4h de refluxo sobre aparas de magnésio.
- acetonitrila, utilizada na voltametria cíclica e nas eletrólises, foi purificada conforme as indicações da literatura⁴⁵.

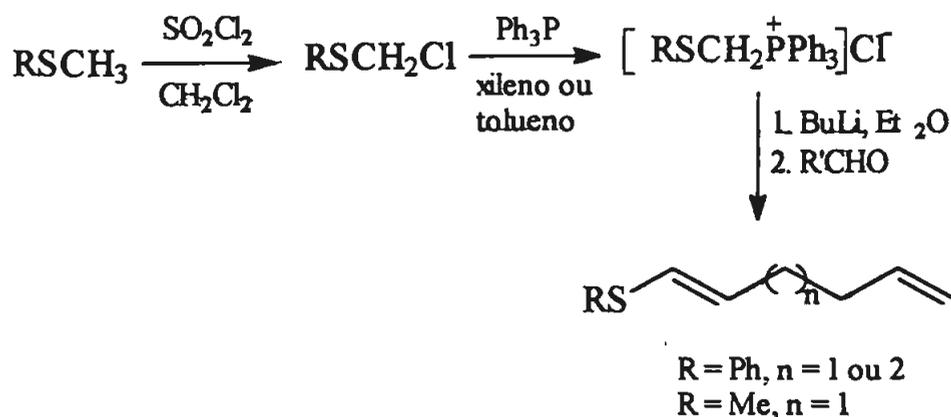
Os demais reagentes usados foram adquiridos comercialmente ou estavam disponíveis no laboratório, sendo purificados quando necessário.

2.2 Preparação dos substratos

Neste item serão apresentados os procedimentos empregados nas preparações dos substratos utilizados no estudo eletroquímico. As equações descritas aqui, serão repetidas no Capítulo 3 (resultados e discussão) quando for necessário.

No Esquema 2.1, descrito a seguir, apresentamos a rota sintética geral da preparação dos sulfetos vinílicos utilizados neste trabalho.

Esquema 2.1



2.2.1 *Tioanisol*⁴⁶ (71)



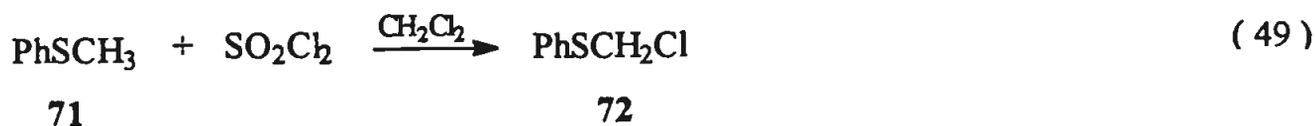
Em um balão equipado com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo, foram colocados 75 ml de metanol e 5,52 g (0,24 mol) de sódio metálico. A seguir adicionou-se lentamente 26,45 g (0,24 mol) de tiofenol. Após a adição, colocou-se o balão em banho de gelo, e adicionou-se lentamente solução de 15 ml (34 g, 0,24 mol) de iodeto de metila em 25 ml de metanol. Depois de refluxar a mistura por 1h, o metanol foi roto-evaporado e o residuo jogado em água e extraído em éter. Após a secagem em sulfato de magnésio, o solvente foi roto-evaporado e o produto bruto analisado via cromatografia gasosa (95%), sendo utilizado diretamente na próxima etapa. Rendimento : 86% .

¹H- RMN (CDCl₃, 200 MHz), δ : 2,40 (s, 3H); 7,05-7,29 (m, 5H).

¹³C-RMN (CDCl₃,50 MHz) δ :15,6 (CH₃); 124,8 (CH); 125,4 (CH); 128,6 (CH); 138,3 (C).

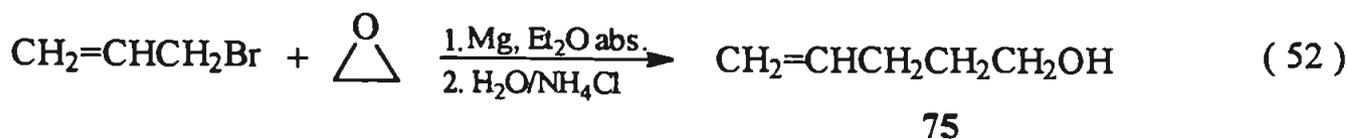
LRMS, m/z : 124,20 (100%); 109,05 (53%); 91,20 (45%); 78,05 (45%); 65,05 (18%).

2.2.2 *Clorometil fenilsulfeto*⁴⁷ (72)

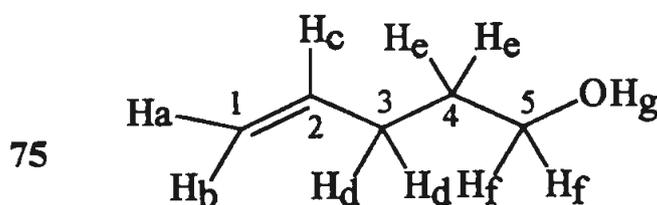


Em um balão de três bocas, equipado com agitador magnético, funil de adição e condensador de refluxo foram adicionados 30,00 g (0,24 mol) de tioanisol (71), e 200 ml de diclorometano. A mistura foi aquecida até o refluxo, quando adicionou-se solução

2.2.4 4-penteno-1-ol⁵⁰ (75)



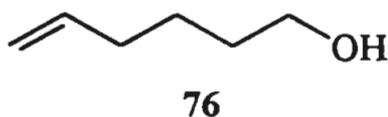
Em um balão seco, equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, foram adicionados 195 ml de éter absoluto (30% do total), e 49,00 g (2,0 mols) de magnésio e alguns cristais de iodo. Depois da descoloração, foram adicionados 8,29 g (0,07 mol) de brometo de alila (5% do total). Quando não se observou mais reação, adicionou-se solução de 455 ml (70% do total) de éter absoluto, 157,45 g (1,3 mols, 95% do total) de brometo de alila e 65 ml (57,33 g, 1,3 mols) de óxido de etileno por um período de 4h, permitindo um refluxo lento do solvente. Após a adição estar completa, a mistura reacional ficou em refluxo por um período de 2 h, e então foi jogada sobre cloreto de amônio/gelo. A camada etérea foi separada da camada aquosa que foi extraída várias vezes com éter. Após secagem, roto-evaporação do solvente e destilação do produto bruto (135-136 °C, lit.^{50b} 134-136 °C), obteve-se 74,44 g de 4-penten-1-ol (75), com rendimento de 63%, (clg 98%).



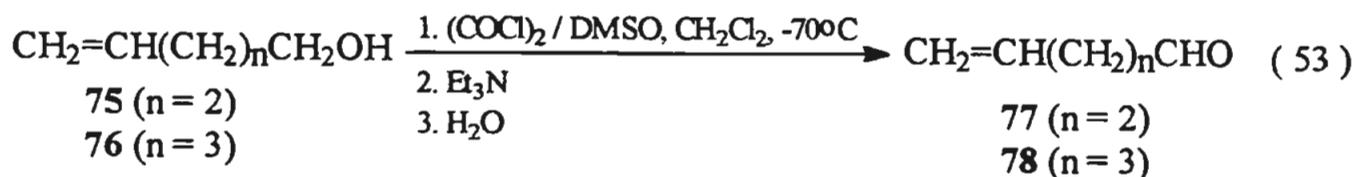
¹H-RMN (CDCl₃, 500MHz), δ : 1,64 (quinteto, J_{cd} = 6,8 Hz; J_{ef} = 6,7; 2H); 2,12 (dq, J_{dc} = 7,5 Hz; J_{de} = 6,8 Hz; J_{da} = 1,7 Hz; 2H); 3,45 (s, 1H_g); 3,59 (t, J_{fe} = 6,7 Hz); 4,96 (dd, J_{ba} = 1,7 Hz; J_{bc} = 10,3 Hz, 1H); 5,03 (dq, J_{ab} = 1,7 Hz; J_{ad} = 1,7 Hz; J_{ac} = 17,1 Hz; 1H); 5,82 (m, J_{cd} = 7,5 Hz; J_{cb} = 10,3 Hz; J_{ca} = 17,1 Hz; 1H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz), δ : 30,0 (C4); 31,7 (C3); 61,9 (C5); 114,7 (C1); 138,3 (C2).

O álcool 5-hexen-1-ol (76) foi adquirido da Aldrich Chemical Company, Inc.



2.2.5 4-pental (77) e 5-hexenal (78)⁵¹



Em um balão equipado com agitador mecânico, termômetro, funil de adição e tubo secante foram adicionados 300 ml de diclorometano e 0,13 mol de cloreto de oxalila. A mistura foi resfriada a -70°C sob agitação. Em seguida adicionou-se 0,26 mol de DMSO, gota a gota, por 5 min. Depois de 10 min de agitação da mistura a -70°C foram adicionados 0,11 mol do álcool, gota a gota, por mais de 10 min, mantendo a temperatura entre -50 e -70°C . Após 15 min de agitação, adicionou-se 0,55 mol de trietilamina, mantendo a temperatura abaixo de -50°C . Após a adição, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 5 min, quando foi retirada do banho congelante para alcançar temperatura ambiente. A seguir foram adicionados 350 ml de água, separando-se a fase orgânica. A fase aquosa foi extraída 2 vezes com diclorometano e as fases orgânicas combinadas foram lavadas com solução saturada de NaCl e secas sobre sulfato de magnésio. A fase orgânica seca foi roto-evaporada até a metade, lavada com solução de HCl 1% (até não estar mais básica) e solução saturada de NaCl e secada

sobre sulfato de magnésio. O aldeído assim obtido, foi utilizado diretamente na próxima etapa.

4-pentenal :

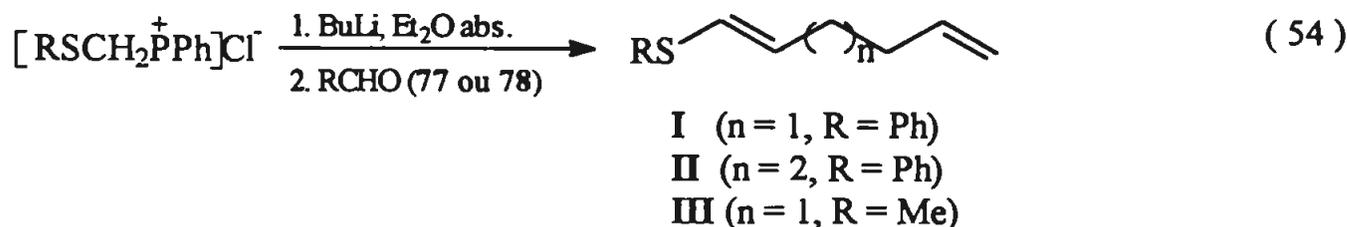
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 2,33-2,45 (m, 2H); 2,51-2,59 (m, 2H); 4,98-5,11 (m, 2H); 5,73-5,90 (m, 1H); 9,78 (t, 1H).

IV, cm^{-1} : 2816 e 2715 ($\nu_{\text{C-Ha}}$); 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$).

5-hexenal :

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 9,75(t, 1H); 5,66-5,87(m, 1H); 4,90-5,07(m, 2H); 2,44(dt, 2H); 2,04-2,14(m, 2H); 1,62(m, 2H).

2.2.6 *1-feniltio-1,5-hexadieno (I); 1-feniltio-1,-6-heptadieno (II); 1-metiltio-1,5-hexadieno (III)*⁴⁹



Um balão equipado com funil de adição, condensador de refluxo, agitador mecânico, tubo secante e adaptador para gás foi purgado com N_2 , e uma leve pressão positiva foi mantida após a purga. Ao balão foram adicionados 200 ml de éter absoluto e 10 ml de solução 9 M de BuLi (0,09 mol). A agitação foi iniciada e adicionou-se 0,09 mol do sal de fosfônio por um longo período, mantendo-se o refluxo lento. Após adição do sal, manteve-se a agitação por 4h, à temperatura ambiente. No final do período de agitação 0,10 mol do aldeído correspondente (bruto) foram adicionados gota a gota mantendo-se um leve refluxo. Após adição do aldeído, a mistura reacional foi deixada em refluxo por 18-24h, resfriada e filtrada por sucção (primeira fase orgânica). O

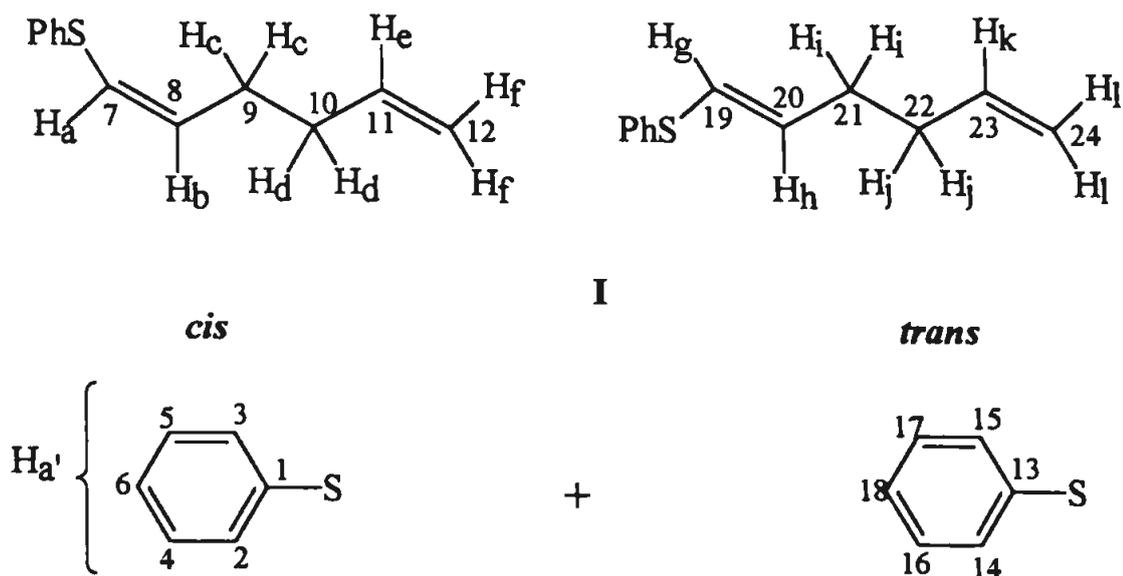
resíduo foi lavado com éter. As fases orgânicas combinadas foram lavadas várias vezes com porções de 50 ml de água, até $\text{pH} = 7$, e secada com sulfato de magnésio. O solvente foi roto-evaporado e o resíduo destilado à pressão reduzida, obtendo-se os resultados apresentados a seguir.

Sulfetos	T (°C)	P (mmHg)	η (%)	CG (%)
I	74-76	0,1	53	99,4
II	89-90	0,1	57	99,3
III	79-82	27	36	98,5

O rendimento, η , foi calculado a partir da quantidade de álcool utilizado na preparação do aldeído.

Os sulfetos foram obtidos como uma mistura *cis-trans*, aproximadamente 1 : 1.

Sulfeto I :



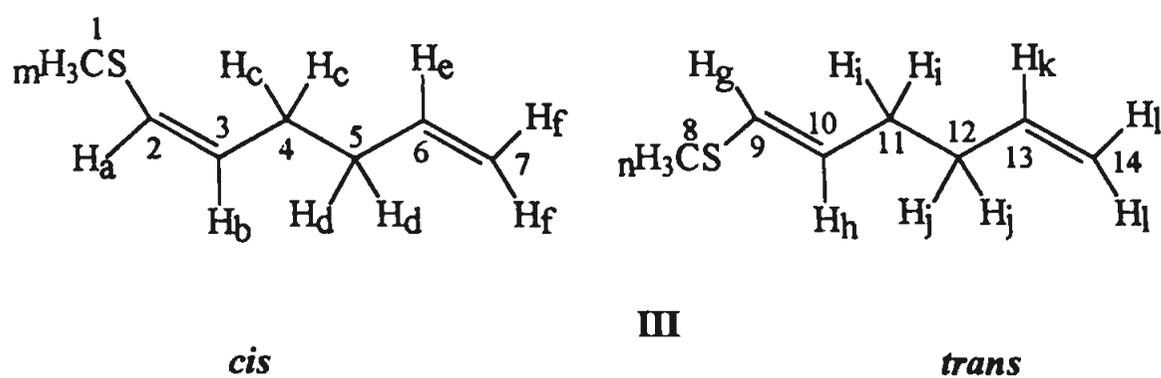
H_a' = corresponde aos prótons aromáticos dos isômeros *cis* + *trans*

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz), δ : 7,25-7,48 (m, H_a', 10H); 6,21 (dt, J_{ab} = 9,2 Hz, J_{ac} = 1,3, 1H); 6,15 (dt, J_{gh} = 15,0 Hz, J_{gi} = 1,2 Hz, 1H); 5,94-5,99 (m, J_{hg} = 15,0 Hz, J_{hi} = 6,7 Hz, 1H); 5,77-5,87 (m, H_b H_e H_k, 3H); 5,00-5,05 (m, H_l H_f, 4H); 2,18-2,36 (m, H_c H_d H_i H_j, 8H), espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.1a-b.

¹³C-RMN(CDCl₃, 125 MHz), δ : 136,4/136,3 (C1,C13);128,8 (C2 e C3); 129,0/128,9 (C4, C5/C16, C17); 128,5 (C14, C15); 137,8/137,6 (C11, C23); 136,2/132,4 (C7, C19); 126,2/126,1 (C6, C18); 123,3/ 121,5 (C8, C20); 115,2/115,1 (C12, C24); 33,1/33,0/32,4/28,3 (C9, C10, C21, C22), espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.2.

LRMS, m/z : 190,15 (21%); 149,15 (100%); 134,20 (22%); 116,20 (55%); 91,20 (5%); 77,05 (14%); 51,05 (13%).

Sulfeto III :



¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz), δ : 6,00 (dt, J_{gh} = 15,0Hz, J_{gi} = 1,2Hz, 1H); 5,90 (dt, J_{ab} = 9,30Hz; J_{ac} = 1,2Hz, 1H); 5,87-5,74 (m, J_{hg} = 15,0Hz, J_{hi} = 6,6Hz, 1H); 5,56-5,39 (m, H_b, H_e, H_k, 3H); 4,95-5,07 (m, H_f, H_e, 4H); 2,12 -2,20 (m, H_e, H_d, H_i, H_j, 8H); 2,27 (s, H_m, 3H); 2,23 (s, H_n, 3H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz), δ : 15,2 (C1); 128,0/127,2 (C2,C9); 126,9/124,4 (C3, C10); 28,4/32,5/33,0/33,6 (C4, C5, C11, C11, C12); 137,9/138,0 (C6, C13); 114,7 (C7, C14); 17,0 (C8).

LRMS, m/z : 128,20 (7%); 113,05 (16%); 88,15 (5%), 87,15 (100%), 53,00(9%).

2.3 Experimentos eletroquímicos

2.3.1 Voltametria Cíclica

Nos experimentos de voltametria cíclica foram utilizados um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research modelo 273A e um registrador XY, modelo RE0074 de mesma marca.

Os voltamogramas foram registrados nas seguintes condições experimentais :

- velocidade de varredura : 200 mVs^{-1} ; em alguns casos a velocidade foi variada entre 100 e 600 mVs^{-1} .
- eletrodo de trabalho : pérola de platina.
- eletrodo auxiliar : placa de platina.
- eletrodo de referência :
- -Ag/AgI , constitui-se de um fio de prata mergulhado na solução de eletrólito suporte ($0,1\text{M NaClO}_4/\text{MeCN}$) contendo iodeto de tetrabutyl-amônio (TBAI) $0,04\text{M}$.
- cela eletroquímica de três compartimentos, Figura 2.1.
- concentração do substrato : 10 mM .

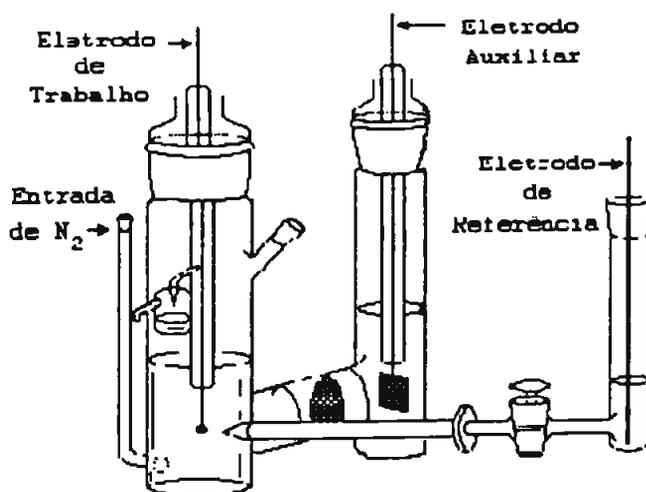


Figura 2.1 Cela de voltametria cíclica.

A voltametria cíclica foi utilizada para obter o potencial de oxidação dos sulfetos e verificar a existência ou não de interação entre os sulfetos e a tris-(4-bromofenil)amina (mediador, Med.). Para constatar a existência da interação adotou-se o seguinte procedimento :

1° : adicionava-se à cela voltamétrica uma quantidade de mediador dez vezes menor do que a de substrato, registrando-se o voltamograma.

2° : em seguida adicionava-se o substrato, e registrava-se o voltamograma.

3° : adicionava-se em seguida piridina ou 2,6-lutidina, registrando-se o voltamograma correspondente.

2.3.2 Procedimento geral das eletrólises preparativas

Nas eletrólises preparativas foi empregado um potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research modelo 173, equipado com um seguidor de corrente modelo 176. A quantidade de carga consumida no decorrer das eletrólises foi medida através de um integrador eletrônico construído no IQ-USP.

Os experimentos de eletrólise foram realizados nas seguintes condições :

- cela de compartimento único (volume : 25, 40 ou 80 ml), Figura 2.2
- eletrodo de trabalho : placa de platina ou cilindro de carbono vítreo⁵², de áreas variáveis.
- eletrodo auxiliar : fio de tungstênio.
- eletrodo de referência : Ag/AgI (descrito no item 2.3.1).

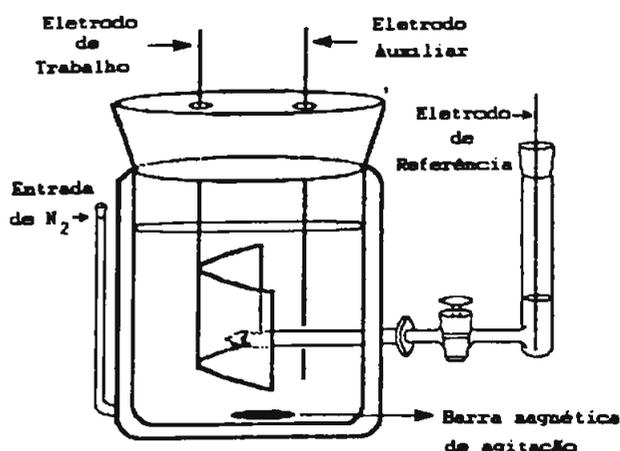


Figura 2.2 Cela eletroquímica não dividida.

Durante a eletrólise foi borbulhado N_2 na solução reacional, que também foi agitada magneticamente.

Em todas as eletrólises tentou-se alcançar a passagem de $2,0 \text{ Fmol}^{-1}$.

Após o fim da eletrólise, a solução reacional foi submetida ao seguinte tratamento:

- roto-evaporação até quase a secura.
- adição de H_2O/CH_2Cl_2 ou H_2O/Et_2O quando o mediador estava presente.
- separação da fase orgânica e extração da fase aquosa 3 vezes com CH_2Cl_2 ou Et_2O .
- secagem dos extratos orgânicos combinados sobre $MgSO_4$.
- roto-evaporação do solvente.
- A mistura de produtos resultante teve seus componentes separados em coluna cromatográfica de sílica (utilizando hexano e acetato de etila como solventes), e as principais frações foram submetidas à análises espectroscópicas.

Diferenças em relação ao procedimento geral serão citadas nos itens referentes as próprias eletrólises em que foram aplicadas.

A seguir apresentamos os principais resultados das eletrólises preparativas.

2.3.3 Eletrólises em MeCN

Empregou-se solução de 0,1M de $NaClO_4$ em MeCN anidra ou aquosa e concentração de substrato de 50 mM. Quando se usou mediador sua concentração foi de 5 mM.

2.3.3.1 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I)

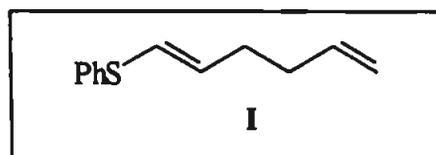


Tabela 2.1 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I)

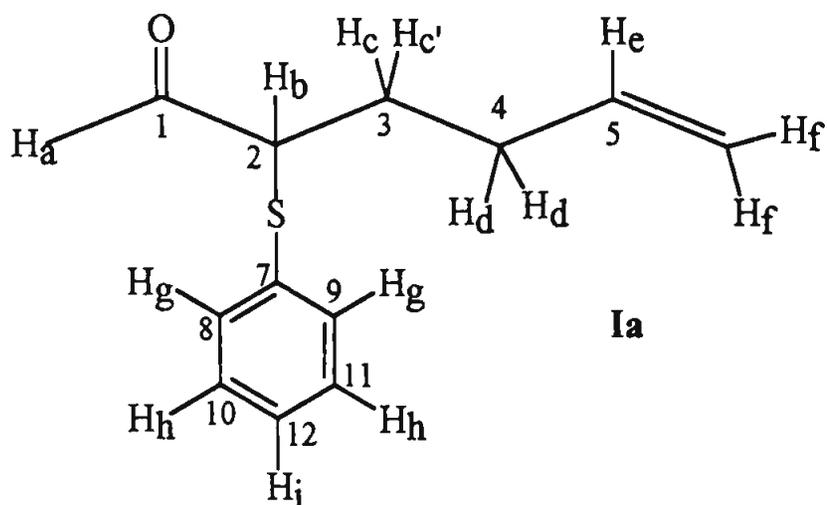
Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
I.1	MeCN	Pt ^b	1,86	50	-	-
I.2	MeCN ^a	Pt	1,65	50	5	1,5
I.3	MeCN-H ₂ O (98:2)	Pt	1,86	50	-	-
I.4	MeCN-H ₂ O (98:2)	Pt	1,65	50	5	2
I.5	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	1,65	51	5	2
I.6	MeCN-H ₂ O (98:2)	C ^c	1,65	50	5	0,4

^a adição de quantidade catalítica de piridina. ^b área do eletrodo de Pt : 2,5 x 2,5cm; ^c área do eletrodo de C vítreo : 9 cm²

Nas eletrólises I.1 e I.3 não houve passagem de corrente enquanto que na I.2 obteve-se 100% de produto polimerizado.

Na eletrólise I.4, após separação da mistura de produtos em coluna de sílica encontrou-se 16% de 2-feniltio-5-hexenal (Ia), 20% de difenil dissulfeto, e 9% do substrato de partida (I).

Na eletrólise I.5 obteve-se 16% do aldeído Ia, 24% do difenil dissulfeto, e 9% do substrato de partida (I), ao passo que a I.6 resultou em recuperação de 76% do sulfeto de partida.



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 9,42 (d, $J_{ab} = 3,6$ Hz, 1H); 7,35-7,40 (m, H_g , 2H); 7,25-7,31 (m, H_h H_i , 3H); 5,70-5,84 (m, $J_{ed} = 1\text{H}$); 5,01-5,11 (m, H_f , 2H); 3,54 (td, $J_{bc} = 7,4$ Hz; $J_{bc'} = 7,3$ Hz; $J_{ba} = 3,6$ Hz, 1H); 2,27 (qt, $J_{dc} = 7,4$ Hz; $J_{dc'} = 7,3$ Hz; $J_{de} = 6,7$ Hz, 2H); 1,94 (sexteto, $J_{cb} = 7,3$ Hz; $J_{cd} = 7,3$ Hz; $J_{c'e} = 7,3$ Hz); 1,74 (sexteto, $J_{cb} = 7,4$ Hz; $J_{cd} = 7,4$ Hz; $J_{c'e} = 7,3$ Hz); espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.3.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 195,0 (C1); 56,4 (C2); 27,2 (C3); 28,4 (C4); 136,7 (C5); 116,2 (C6); 136,5 (C7); 133,0 (C8 C9); 129,2 (C10 C11); 128,2 (C12), espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.4.

LRMS, m/z : 206,05 (14%); 177,05 (19%); 123,00 (65%); 67,00 (100%).

IV, $\text{cm}^{-1} = 2811$ e 2711 ($\nu_{\text{C-Ha}}$); 1722 ($\nu_{\text{C=O}}$).

2.3.3.2 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno (II)

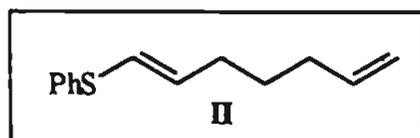
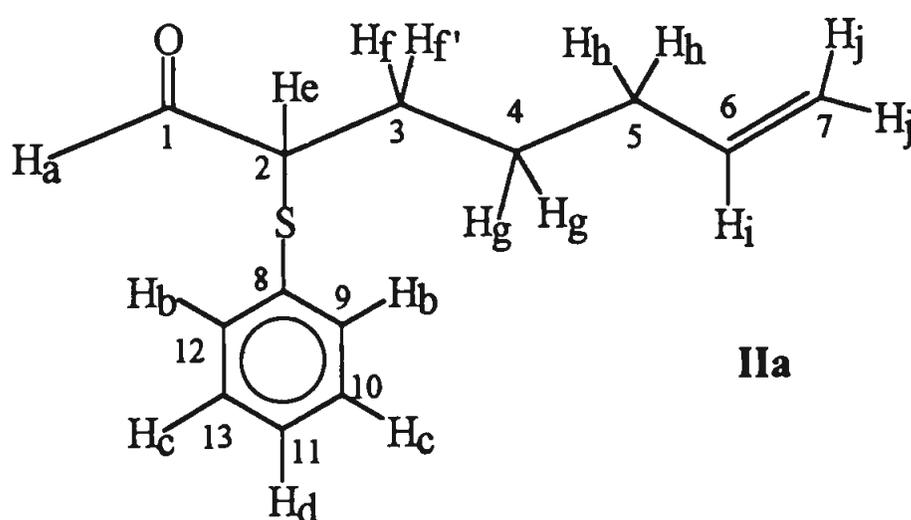


Tabela 2.2 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno (II)

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
II.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt ^a	1,86	49	-	-
II.2	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt ^a	1,65	51	5	2
II.3	MeCN-H ₂ O (95:5)	C ^b	1,65	50	5,2	1

^a área do eletrodo de Pt : 2,5 x 2,5cm; ^b área do eletrodo de C vítreo : 9 cm²

Na eletrólise preparativa II.1 não houve passagem de corrente. Ao se efetuar a eletrólise na presença de mediador, II.2, foram obtidos 13% de 2-tiofenil-6-heptanal (IIa), e 30% de difenil dissulfeto. Entretanto, quando foi utilizado C vítreo, II.3, como eletrodo de trabalho, foram conseguidos 9%, de IIa, 17% de difenil dissulfeto e 40% do substrato de partida (II).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 9,37(d, $J_{ae} = 4,1\text{Hz}$, 1H); 7,36-7,39(m, H_b , 2H); 7,25-7,30(m, $H_c H_d$, 3H); 5,70-5,82(m, $J_{ih} = 6,7\text{Hz}$, 1H); 4,95-5,06(m, H_j , 2H); 3,51(sexteto, $J_{ea} = 4,1\text{Hz}$; $J_{ef} = 7,2\text{Hz}$; $J_{ef} = 7,2\text{Hz}$, 1H); 2,09(q largo, $J_{hi} = 6,7\text{Hz}$; $J_{hg} = 6,7\text{Hz}$, 2H); 1,79-1,85(m, $J_{fc} = 7,2\text{Hz}$, 1H); 1,43-1,71(m, $J_{fe} = 7,2\text{Hz}$; $J_{gh} = 6,7\text{Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 195,1 (C1); 56,7 (C2); 26,0 (C3); 27,2 (C4); 33,2 (C5); 137,7 (C6); 115,3 (C7); 131,8 (C8); 132,8 (C9 C12); 129,1 (C10 C13); 128,1 (C11).

LRMS, m/z : 191,2 (5%); 135,0 (10%); 123,0 (43%); 81,1 (100%); 77,1 (10%); 55,0 (8%).

(O pico $m/z = 191$ corresponde a M^+ ($m/z = 220$) – R, sendo que $R = \text{CHO}^+$, $m/z = 29$).

2.3.3.3 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno (III)



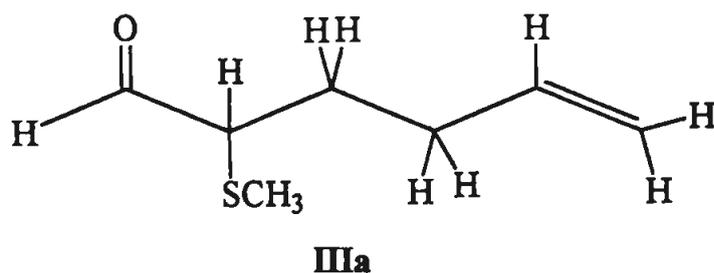
Tabela 2.3 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno (III).

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
III.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt ^a	1,65	52	5	2

^a área do eletrodo de Pt : 2,5 x 2,5 cm.

Nesta eletrólise obteve-se 38% (clg) de 2-metiltio-5-hexanal (**IIIa**).

Não foi possível isolá-lo da mistura de solventes após a coluna de sílica, o que impossibilitou a realização de espectros de próton e ^{13}C de **IIIa** isolado. Entretanto foi possível obter o espectro de massas que apresenta indícios da estrutura de **IIIa**.



LRMS, m/z : 144,20 (1%); 129,20 (9%); 115, 20 (33%); 90,05 (63%); 78,05 (14%).

2.3.4 Eletrólises em $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$

À cela de compartimento único adicionavam-se solução de 0,4M de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-MeOH}$ (80:20) e 12,1 mmol de 2,6-lutidina.

2.3.4.1 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I)

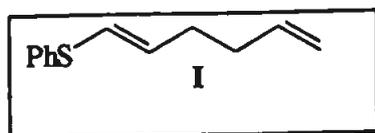


Tabela 2.4. Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
I.7	MeONa / MeOH	Pt ^a	1,86	33	2
I.8	MeONa / MeOH	Pt ^a	1,86	34	12
I.9	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	Pt ^a	1,86	30	2
I.10	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	C ^b	1,86	31	1
I.11	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	Pt ^c	1,86	107	2
I.12	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	C ^b	1,86	108	1

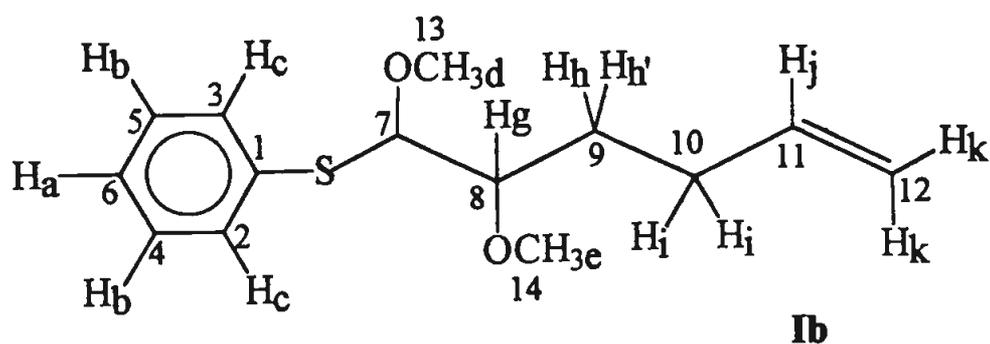
Area do eletrodo de Pt : ^a 5 x 4cm , ^b 9 cm² , ^c 2,5x2,5 cm ; área do eletrodo de C vítreo

Na eletrólise I.7, foram recuperados 73% do produto de partida (I), enquanto que na eletrólise I.8 foram obtidos 36 % de 5,6-dimetoxi-6-feniltio-1-hexeno (Ib) e recuperados 2% do produto de partida.

Após separação da mistura de produtos em coluna de sílica encontrou-se 31%, de Ib, na eletrólise I.9.

Foram encontrados na eletrólise I.10, 15%, de Ib, e 36%, do substrato de partida (I).

Ao ser aumentada a concentração do substrato, obteve-se 26% de Ib e 10% do substrato de partida (I) na eletrólise I.11, enquanto que na I.12, utilizando C vítreo como eletrodo de trabalho, encontrou-se 6% de Ib, e 47% do sulfeto de partida (I).



^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz), δ : 7,49-7,52 (m, H_c , 2H); 7,24-7,33 (m, H_a H_b , 3H); 5,75-5,89 (m, $J_{jk'} = 15,3$ Hz, $J_{jk} = 10,3$, $J_{ji} = 6,8$ Hz, 1H); 4,95-5,07 (m, H_k $\text{H}_{k'}$, 2H); 4,69* (d, $J_{fg} = 4,1$ Hz (treo), 1H); 4,67* (d, $J_{fg} = 5,4$ Hz (éритро), 1H); 3,47* (s, H_d (treo), 3H); 3,44* (s, H_d (éритро), 3H); 3,43* (s, H_e (treo), 3H); 3,42* (s, H_e (éритро), 3H); 3,37-3,35 (m, H_g , 1H); 2,11-2,24 (m, $J_{ji} = 6,8$ Hz, 2H); 1,71-1,79 (m, H_b $\text{H}_{b'}$, 2H), espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.5a-c.

* : Não foi considerado na atribuição acima a relação de proporção 25:75 entre os diastereômeros éритро e treo.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz), δ : 135,1 (C1); 133,1/133,0 (C2, C3); 129,0/129,0 (C4, C5); 127,4 (C6); 95,1 (C7); 82,7 (C8); 29,8/29,6 (C9, C10); 138,3 (C11); 114,8 (C12); 58,5 (C13); 57,1 (C14), espectro no Capítulo 5, apêndice, figura 5.6.

LRMS, m/z : 252,20 (2%); 220,20 (5%); 153,20(37%); 143,20 (10%); 111,20 (100%); 79,05 (85%)

2.3.4.2 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno (II)

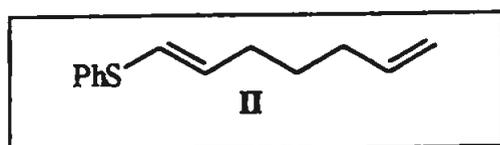


Tabela 2.5 Eletrólises preparativas do 1-feniltio-1,6-heptadieno (**II**).

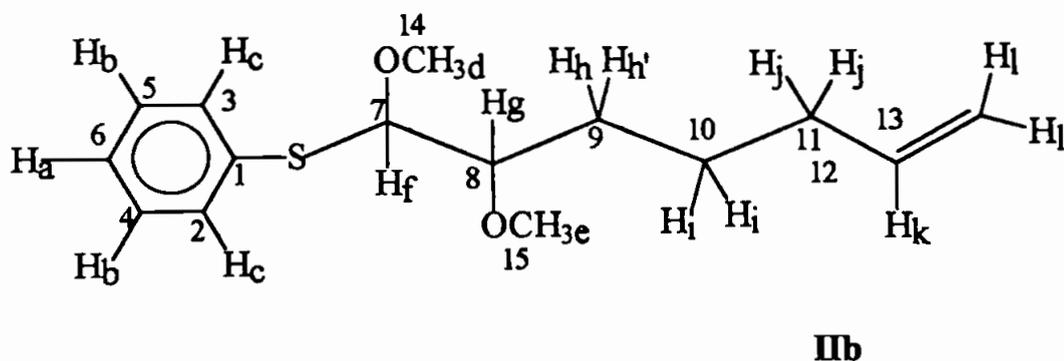
Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
II.4	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	Pt ^a	1,86	29	2
II.5	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	C ^b	1,86	30	1,1
II.6	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	Pt ^c	1,86	111	2
II.7	CH ₂ Cl ₂ -MeOH	C ^d	1,86	110	1,1

Área do eletrodo de trabalho : ^a 5 x 5cm , ^b 11 cm² , ^c 2,5x2,5 cm² ; ^d 9 cm².

Foram obtidos, após separação da mistura de produtos em cromatografia de coluna, 42% de 6,7-dimetóxi-7-feniltio-1-hepteno (**IIb**), na eletrólise **II.4**.

Na eletrólise **II.5**, encontrou-se 23% de **IIb**, e 28% do substrato de partida (**II**).

Quando a concentração de **II** foi aumentada na eletrólise **II.6**, obteve-se 28%, de **IIb**, enquanto que na **II.7**, foram encontrados 19% de **IIb** e 25%, do sulfeto de partida (**II**).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 7,49-7,52 (m, H_c , 2H); 7,24-7,32 (m, H_a , H_b , 3H); 5,74-5,87 (m, $J_{kl} = 15,3\text{Hz}$; $J_{kl} = 10,1\text{Hz}$; $J_{kj} = 6,6\text{Hz}$, 1H); 4,93-5,04 (m, H_l , H_l , 2H); 4,69* (d, $J_{fg} = 4,2\text{Hz}$ (treo), 1H); 4,66* (d, $J_{fg} = 5,5\text{Hz}$ (éitro), 1H); 3,47* (s, H_d (treo), 3H); 3,44* (s, H_d (éitro), 3H); 3,43* (s, H_e (treo), 3H); 3,42* (s, H_e (éitro), 3H); 3,29-3,39 (m, H_g , 1H); 2,04-2,11 (m, $J_{jk} = 6,8\text{Hz}$, 2H); 1,43-1,71 (m, H_h , H_i , 4H).

* : Não foi considerado na atribuição acima a relação de proporção 10 : 90 entre os diastereômeros éitro e treo.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 135,2 (C1); 133,0/133,0 (C2 C3); 129,0/128,8 (C4 C5); 127,3 (C6); 95,1 (C7); 83,3 (C8); 33,6 (C9); 24,8 (C10); 29,5 (C11); 138,6 (C12); 114,4 (C13); 58,4 (C14); 56,7 (C15).

LRMS, m/z : 235,1 (63%); 203,1 (24%); 147,2 (26%); 123,2 (91%), 93,2 (100%), 81,2 (39%); 77,0 (33%).

(O pico $m/z = 235$ corresponde a M^+ ($m/z = 266$) - R, sendo que R = OCH_3 , $m/z = 31$)

2.3.4.3 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno (III)

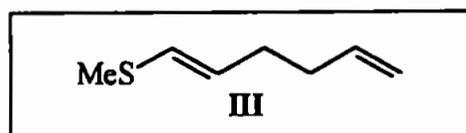
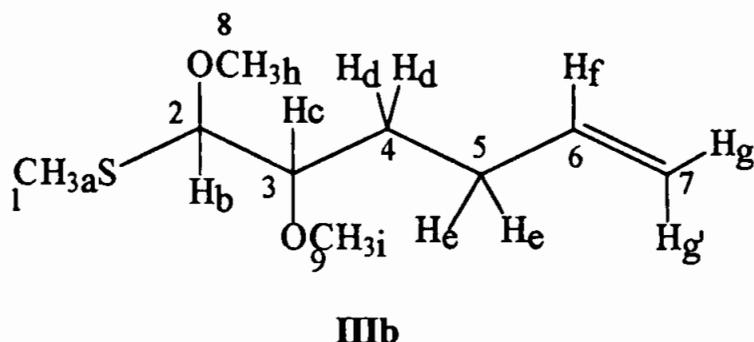


Tabela 2.6 Eletrólises preparativas do 1-metiltio-1,5-hexadieno (III).

Eletrólise	Solvente	Eletrodo	E (V)	C (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)
III.2	CH_2Cl_2 -MeOH	Pt	1,84	31	2

Área do eletrodo de trabalho de Pt : $5 \times 5 \text{ cm}^2$.

Foram obtidos na eletrólise preparativa III.2, 17% de 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (IIIb).



$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ : 5,89-5,76 (m, $J_{fg'} = 15,0\text{Hz}$; $J_{fg} = 10,2\text{Hz}$; $J_{fe} = 6,9\text{Hz}$, 1H); 5,09-4,95 (m, H_g $H_{g'}$, 2H); 4,28* (d, $J_{bc} = 4,5\text{Hz}$ (treo), 1H); 4,27* (d, $J_{bc} = 6,3\text{Hz}$ (éритро), 1H); 3,47* (s, H_h (éритро), 3H); 3,46* (s largo, H_h H_i (éритро e treo), 6H); 3,45* (s, H_i (treo), 3H); 3,44-3,35(m, H_c , 1H); 2,22-2,15 (m, H_e , 2H); 2,13 (s, H_a (treo), 3H); 2,08 (s, H_a (éритро), 3H); 1,73-1,66 (m, H_d , 2H).

: Não foi considerado na atribuição acima a relação de proporção 30 : 70 entre os diastereômeros éритро e treo.

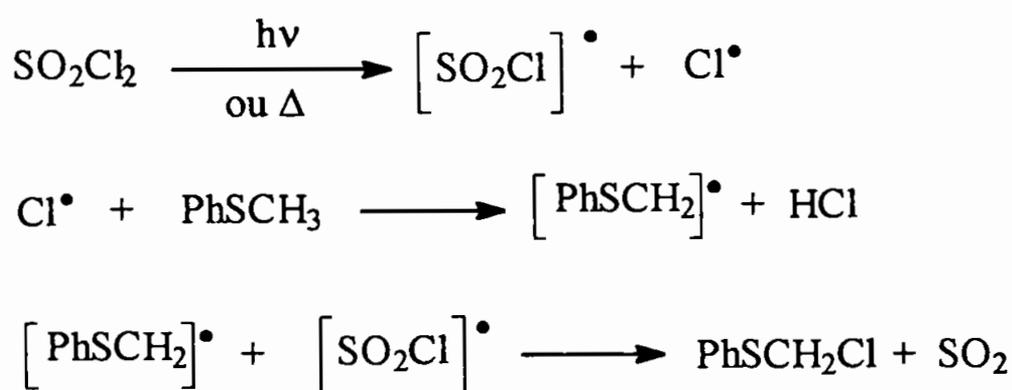
$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 75 MHz), δ : 11,7/12,6 (C1); 91,0/90,6 (C2); 82,8/82,7 (C3); 30,4/29,7 (C4, C5); 138,5 (C6); 114,7 (C7); 58,5 (C8); 56, 5 (C9).

LRMS, m/z : 111,20 (8%); 91,05 (100%); 79,05 (14%); 67,05 (17%).

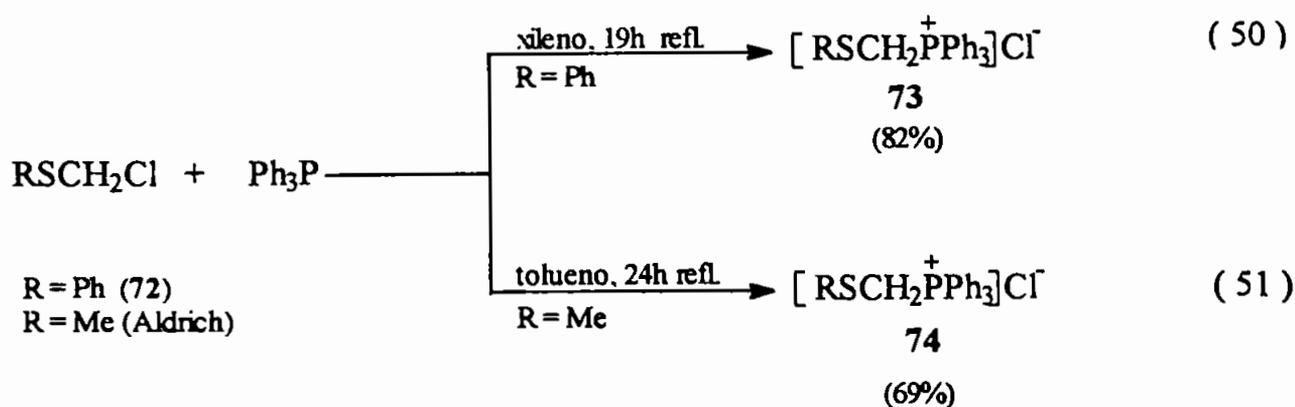
As primeiras destilações foram realizadas utilizando coluna Vigreux, que provavelmente por aumentar o tempo de realização da destilação levava à degradação parcial e algumas vezes total do produto. A solução foi destilar rapidamente sem coluna de fracionamento. Esta condição permitiu obter clorometil fenilsulfeto com pureza cromatográfica entre 92-96%.

O mecanismo desta síntese segue o procedimento geral de reações radicalares⁵³, sendo que seu mecanismo deve ser o apresentado no Esquema 3.2.

Esquema 3.2



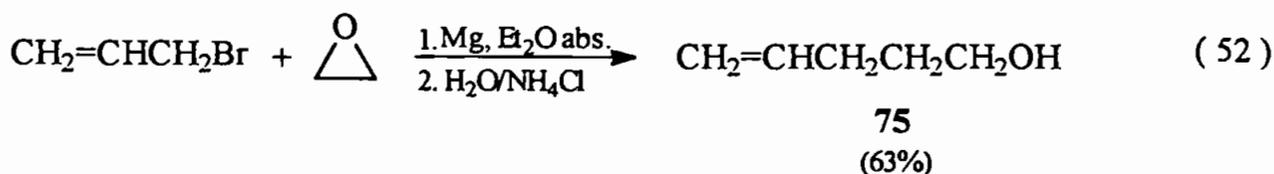
3.1.2 Preparação dos sais de fosfônio 73 e 74⁴⁹



Na preparação dos sais de fosfônio destaca-se a necessidade de se alterar o procedimento escolhido⁵⁴, para o proposto por Monson⁴⁹, com a intenção de aumentar o rendimento, conforme descrito na Tabela 3.1.

Após destilação, obteve-se 35% de **81**. Diante de um rendimento global de 13% na preparação do ácido **81**, não foi feita a redução para o álcool, sendo a rota abandonada.

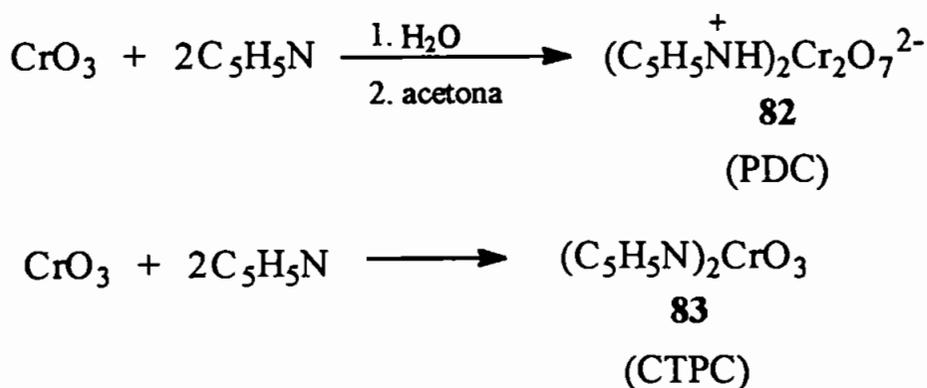
A nova rota utilizada para obter 4-penteno-1-ol⁵⁰ (**75**), empregou óxido de etileno e brometo de alila, via reação de Grignard, conforme apresentado na Eq.52.



3.1.4 Preparação dos aldeídos 4-pentenal (**77**) e 5-hexenal (**78**)

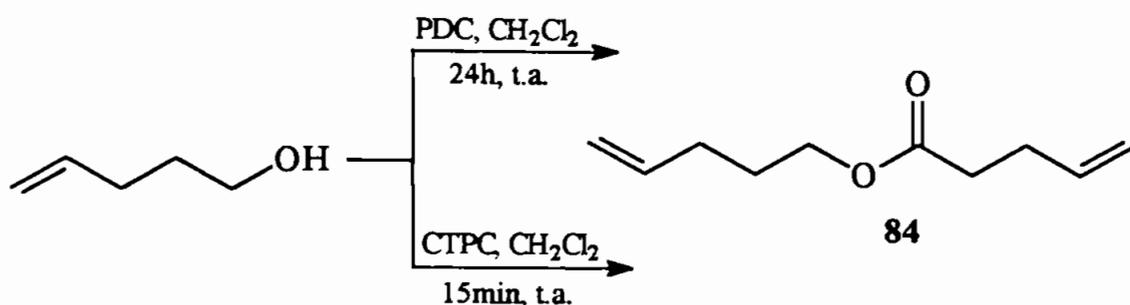
Primeiramente optou-se por oxidar os álcoois aos aldeídos através de reagentes de cromo, processo bem conhecido^{58,59}, utilizando dicromato de piridínio (PDC), e complexo de trióxido de cromo-piridina (CTPC). Como não se dispunha dos reagentes, os mesmos foram preparados^{59,60}, conforme descrito no Esquema 3.4.

Esquema 3.4



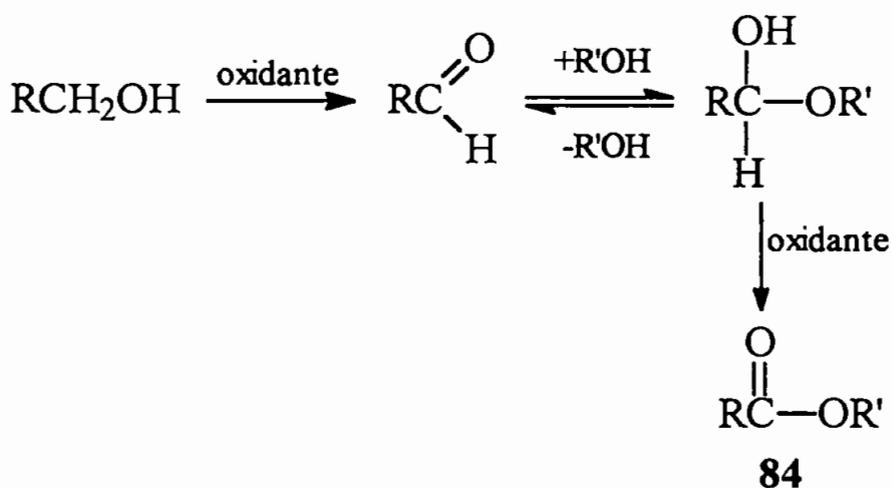
Ao submeter o 4-penteno-1-ol à oxidação tanto com PDC quanto com CTPC, não se obteve o aldeído esperado, mas sim o éster **84**, como produto principal, conforme apresentado no Esquema 3.5.

Esquema 3.5

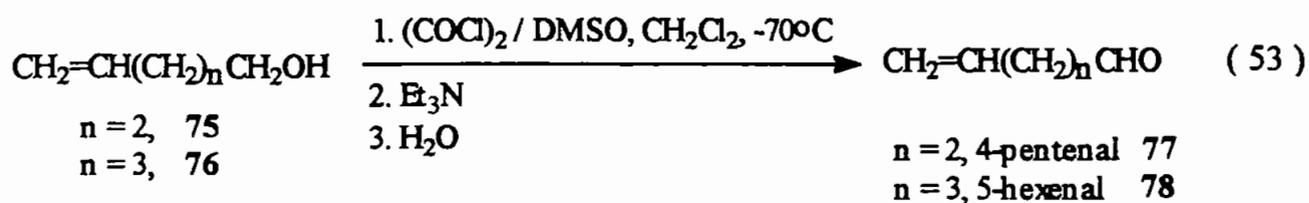


Uma explicação plausível para a formação do éster **84**, está apresentada Esquema 3.6.

Esquema 3.6



Diante dos resultados, decidiu-se procurar outro método de oxidação e passou-se a testar a oxidação de Swern⁵¹ (Eq. 53), segundo a literatura um procedimento brando para a oxidação de álcoois aos aldeídos e em altos rendimentos.

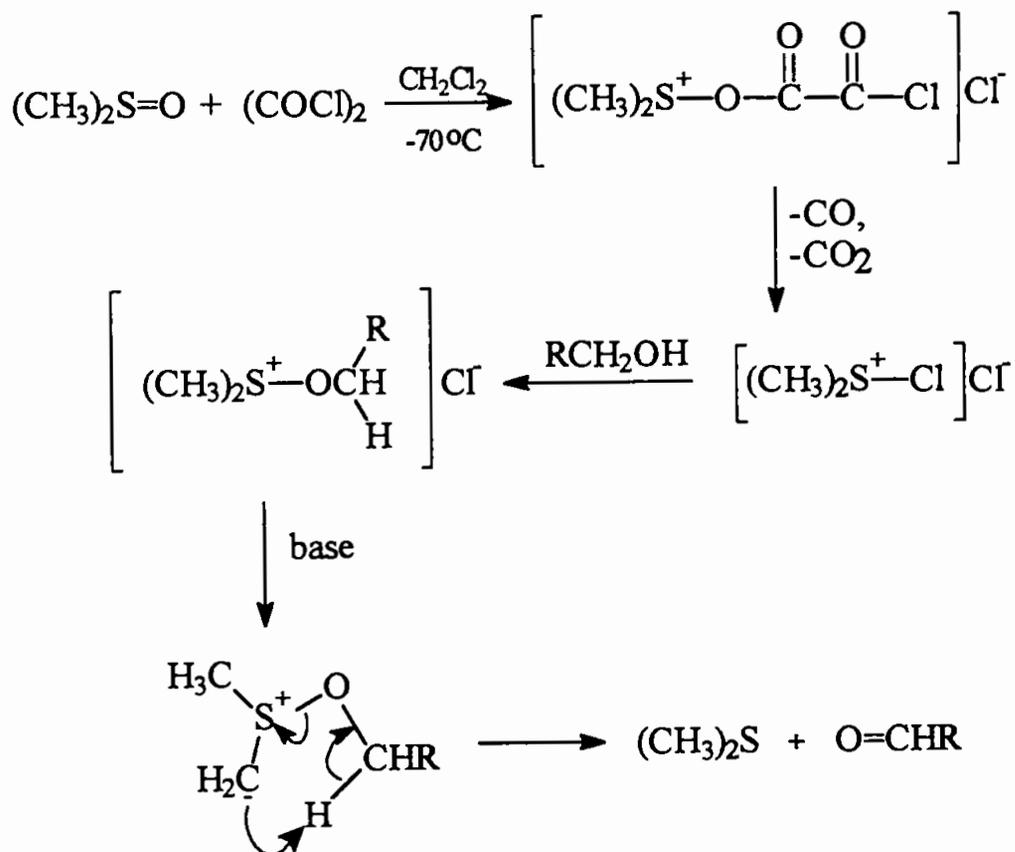


Dimetil sulfóxido, DMSO, pode ser 'ativado' utilizando cloreto de tionila ou cloreto de oxalila (COCl)₂. A primeira oxidação utilizando cloreto de tionila levou a uma mistura complexa de produtos, sem a presença do aldeído desejado.

Quando cloreto de oxalila foi empregado foram obtidos os aldeídos desejados 77 e 78. Tentativas de purificação (destilação) levaram a decomposição do produto. Assim, foi utilizado o produto bruto da oxidação na próxima etapa, ou seja, na preparação dos sulfetos vinílicos.

O mecanismo genérico⁶¹ para a reação de oxidação é apresentado abaixo no Esquema 3.7.

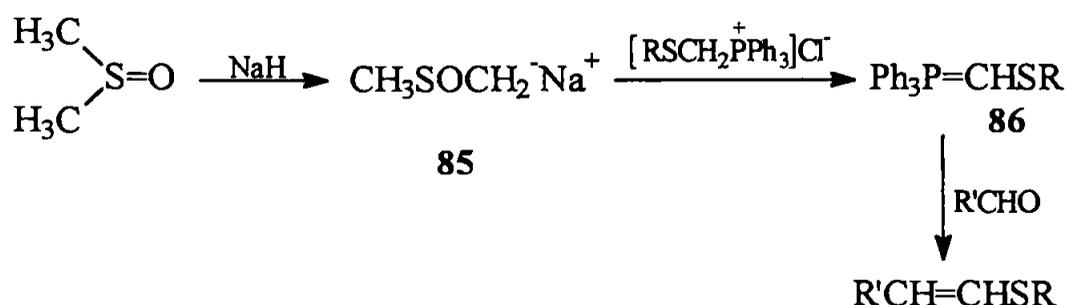
Esquema 3.7



3.1.5 Preparação dos sulfetos vinílicos I, II, III

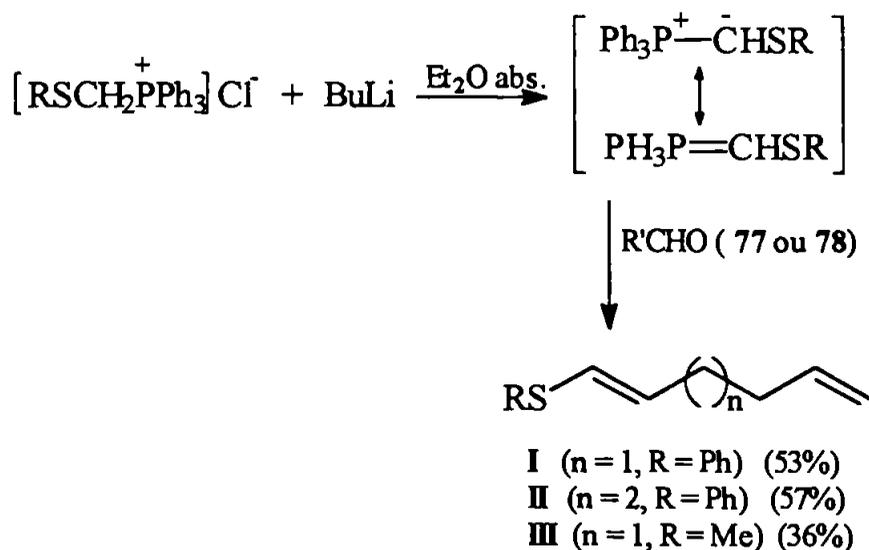
Nas sínteses dos sulfetos, foram testados dois procedimentos propostos por Monson⁴⁹. O primeiro deles propõe primeiro gerar o carbânion do DMSO (**85**), conforme apresentado no Esquema 3.8, que posteriormente reagiria com o sal de fosfônio conduzindo à formação da ilida **86**. A reação da ilida com o aldeído correspondente levaria aos sulfetos vinílicos.

Esquema 3.8



Diante de rendimentos da ordem de 26% para os sulfetos vinílicos, decidiu-se testar a outra proposta, que consistia em gerar o carbânion do sal de fosfônio utilizando n-BuLi. Este procedimento, apresentado no Esquema 3.9, mostrou ser de fácil execução e de bons rendimentos.

Esquema 3.9



Na preparação dos sulfetos obteve-se uma mistura dos isômeros *cis* – *trans*, aproximadamente na proporção de 1 : 1, determinada através do espectro de RMN-¹H.

Como exemplo escolheu-se o sulfeto I, para apresentar o espectro parcial de RMN-¹H (Tabela 3.2 e Figura 3.1), pois os valores atribuídos para os demais sulfetos são semelhantes, não possuindo diferenças significativas, como pode ser observado no item 2.2.6 , Capítulo 2. A Figura 3.1, apresenta espectro parcial de RMN-¹H do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I), contendo a região na qual pode-se observar a mistura *cis* – *trans*.

Tabela 3.2 Dados parciais do espectro de RMN-¹ do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

Tipo de H	J (Hz)	
	encontrado	faixa típica ⁶²
a	9,2	6-15
g	15,0	11-18

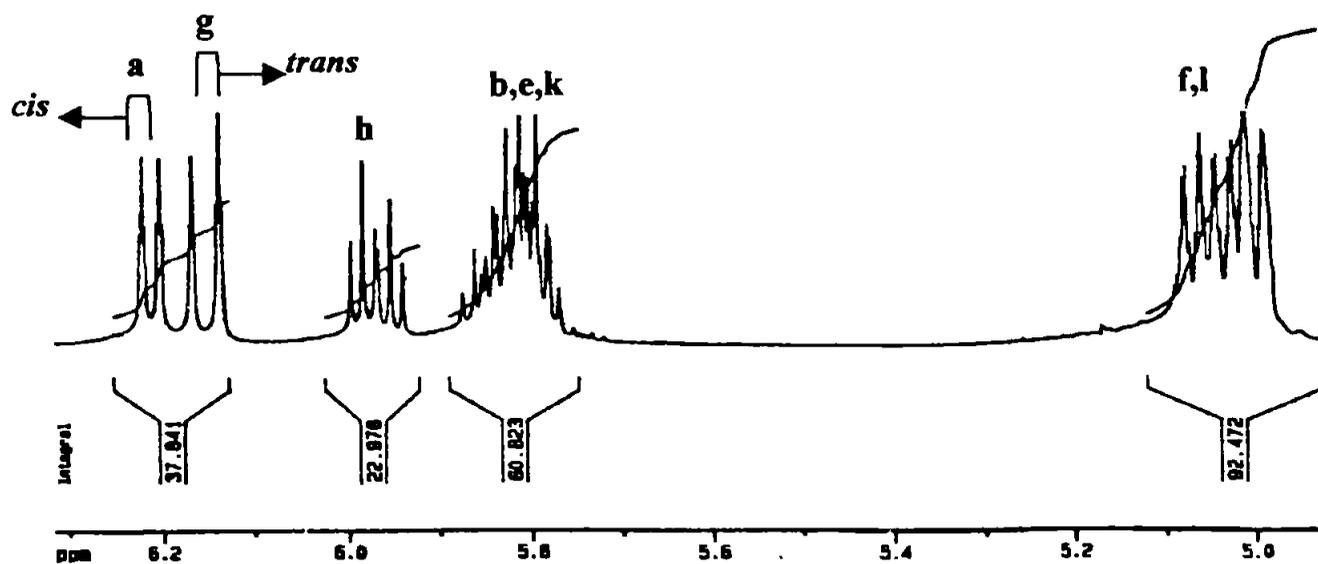
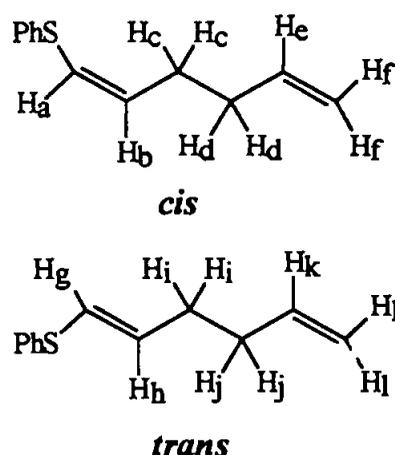


Figura 3.1. Espectro parcial de RMN-¹H do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

3.2. Voltametria Cíclica

Na voltametria cíclica⁶³, o potencial de um eletrodo de trabalho pequeno e estacionário é alterado linearmente com o tempo, começando de um potencial onde nenhuma reação ocorre no eletrodo, movendo-se para potenciais onde reações de redução ou oxidação de um substrato (material em estudo) ocorrem. Após passar pela região destes potenciais, a direção de varredura é revertida e reações de intermediários e produtos, formados durante a primeira varredura, podem ser detectadas.

Este experimento pode prover informações úteis sobre as reações redox, como o potencial de oxidação ou redução de um substrato, bem como o mecanismo das reações eletroquímicas envolvidas.

A Figura⁶⁴ 3.2, contém um esquema de um circuito simplificado de um experimento de voltametria cíclica, enquanto que a Figura 2.1; Capítulo 2, apresenta a cela eletroquímica empregada nesse experimento.

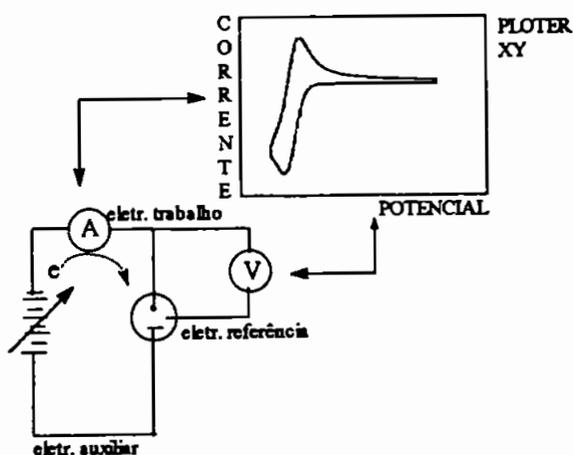


Figura 3.2 Experimento de voltametria cíclica. A corrente que passa pelo eletrodo de trabalho é medida como uma função do potencial aplicado.

Neste trabalho, a voltametria cíclica foi empregada para determinação dos potenciais de oxidação dos sulfetos vinílicos estudados (que posteriormente foram empregados nas eletrólises preparativas) e para a verificação da viabilidade das eletrólises indiretas por meio de testes de interação entre o substrato e um mediador.

3.2.1 Potenciais de oxidação dos sulfetos I-III

Na Tabela 3.3, estão reunidos os dados de voltametria cíclica dos sulfetos e do mediador, tris-(4-bromofenil)amina.

Tabela 3.3 Potenciais de primeiro pico de oxidação dos sulfetos e do mediador obtidos na voltametria cíclica.

Substrato	Potencial (V vs Ag/AgI)	C (mM)
1-feniltio-1,5-hexadieno (I)	1,86	3
1-feniltio-1,6-heptadieno (II)	1,86	3
1-metiltio-1,5-hexadieno..(III)	1,84	2
(4-Br-C ₆ H ₄) ₃ N	1,62	1

Condições : 0,1M NaClO₄/MeCN; Eletr. Trab. : Pt; Eletr. Ref.: Ag/AgI (0,1 M NaClO₄/MeCN / 0,04 M TBAI); velocidade de varredura = 200mVs⁻¹.

Os voltamogramas cíclicos dos sulfetos são semelhantes, assim na Figura 3.3, é apresentado o voltamograma do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I). Claramente é revelado que o processo de oxidação é irreversível, provavelmente devido a uma reação química rápida envolvendo o intermediário gerado na transferência de elétron do substrato ao eletrodo²⁹.

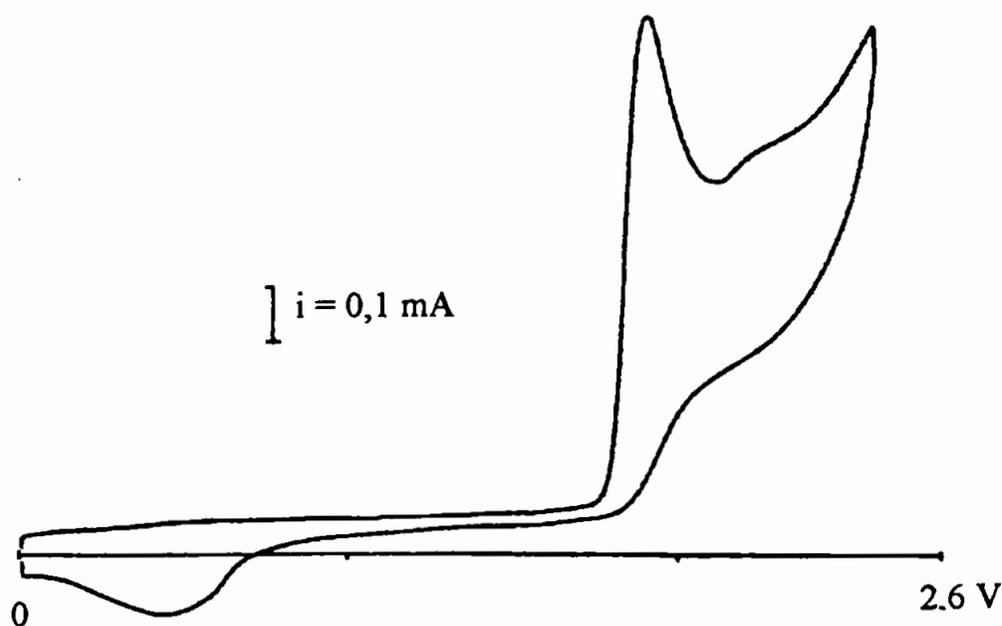
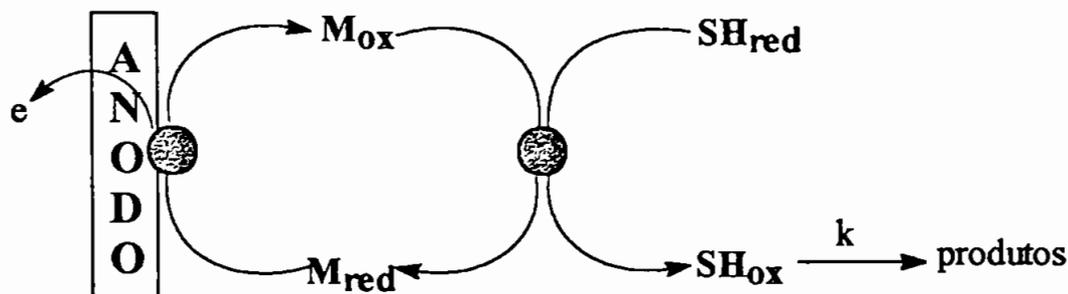


Figura 3.3 Voltamograma cíclico do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

3.2.2 Teste de interação entre o substrato e o mediador

O uso de eletrólises indiretas⁶⁵ é potencialmente vantajoso, pois em condições adequadas pode levar aos produtos de maneira altamente seletiva, não necessariamente os mesmos da eletrólise direta. O processo é apresentado no Esquema 3.10.

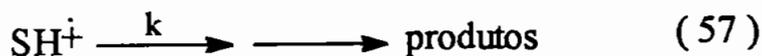
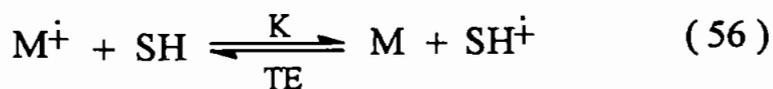
Esquema 3.10



De acordo com o esquema acima, constata-se que é o mediador M_{red} a espécie a ser oxidada no eletrodo. A seguir a espécie ativa M_{ox} reage com o substrato SH_{red} originando a sua forma reativa SH_{ox} , a qual segue um determinado caminho reacional chegando aos produtos.

A etapa de reação de oxidação do substrato pelo mediador pode ser de dois tipos :

1) Uma reação de transferência de elétrons pura (Eq. 56)



TE = transferência de elétron

2) Reação redox combinada com uma reação química, por exemplo abstração de H (Eq. 58).



(B : base)

Uma substância para poder ser usada como mediador deve preencher⁶⁵ as seguintes condições:

- 1) suas formas oxidada e reduzida devem ser quimicamente estáveis no meio reacional. Mesmo uma reação lenta leva a uma rápida perda da atividade catalítica do mediador.
- 2) a transferência de elétrons com o eletrodo e a reação com o substrato devem ser rápidas e tão reversíveis quanto possível.
- 3) reações redox com outras substâncias , por exemplo o solvente, não devem acontecer.
- 4) os estados oxidado e reduzido devem ser suficientemente solúveis no meio reacional escolhido.

O mediador empregado, a tris-(4-bromofenil)amina), apresentou potencial de oxidação de 1,62 V (vs Ag/AgI). O voltamograma correspondente está na Figura 3.4A.

Tabela 3.4 Teste de interação entre mediador (tris-(4-bromofenil)amina) e 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

Substrato (mM)	Mediador (mM)	Piridina	Interação	Voltamograma ^a
-	1	-	-	A
10	-	-	-	B
10	1	-	sim (fraca)	C
10	1	sim	sim (forte)	D

Condições: 0,1M NaClO₄/MeCN; Eletr. Trab.: Pt; Eletr. Ref.: Ag/AgI (0,1M NaClO₄/MeCN/0,04 M TBAI); velocidade de varredura = 100mVs⁻¹; ^a voltamogramas na figura 3.4.

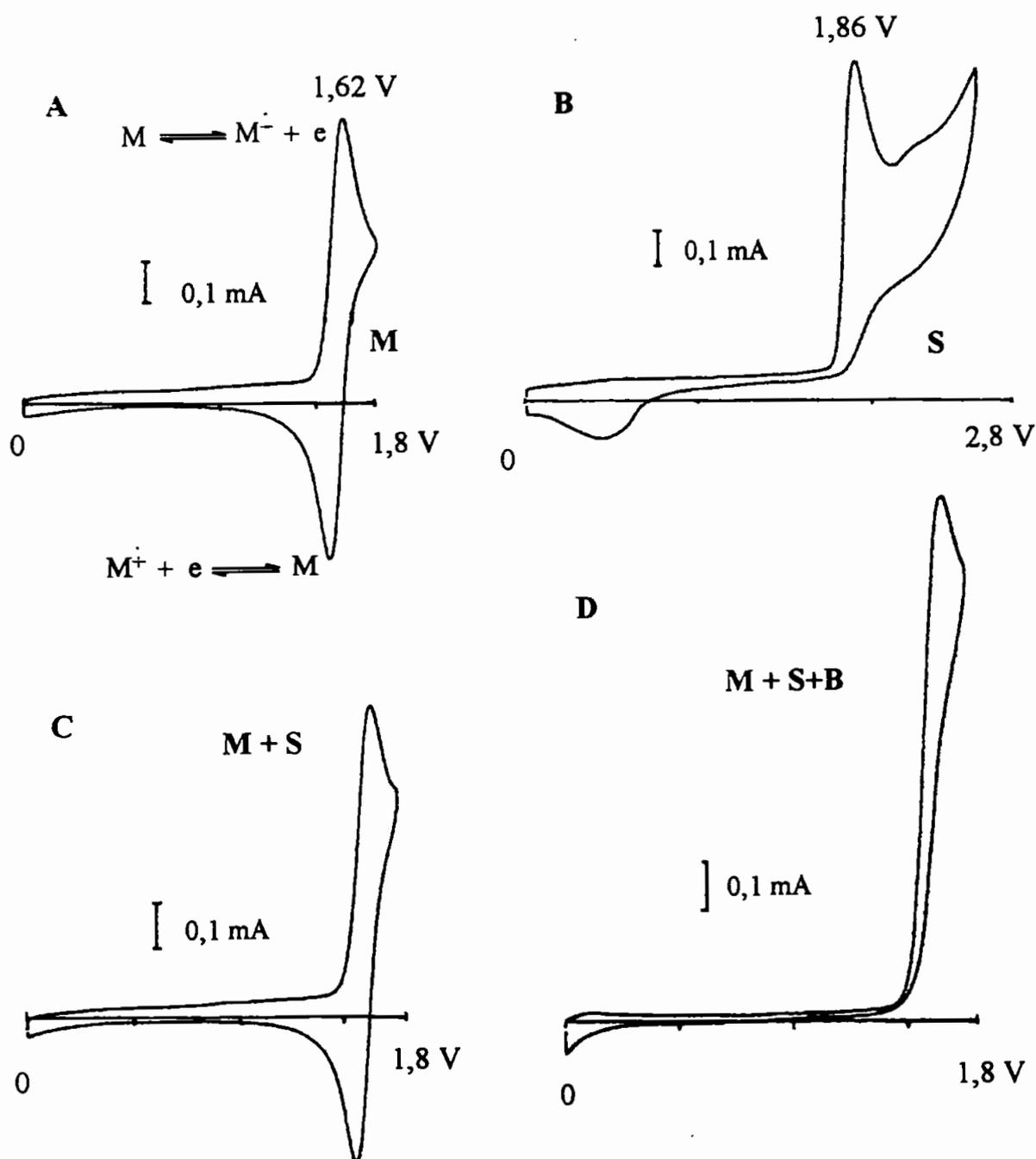


Figura 3.4 Voltamogramas cíclicos do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I), onde S : substrato, M : tris-(4-bromofenil)amina, B : piridina.

Analisando os voltamogramas cíclicos **C** e **D** da Figura 3.4, nota-se que na presença da base, piridina, a interação entre o cátion radical do mediador e o sulfeto I é intensa. Uma provável explicação para este fato experimental é uma transferência de próton do sulfeto oxidado conduzindo rapidamente aos produtos.

3.3 Eletrólises Preparativas

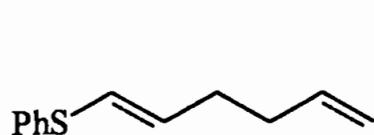
3.3.1 1-Feniltio-1,5-hexadieno (I)

Na Tabela 3.5 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto I.

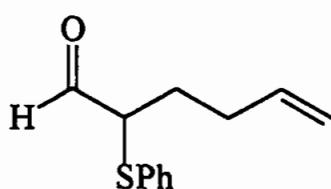
Tabela 3.5 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado^a do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

Eletr.	Solvente ^b	Eletrodo de Trabalho	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)			
						Ia	Ib	(PhS) ₂	I ^f
I.1	MeCN	Pt	50	-	-	-	-	-	100
I.2	MeCN ^c	Pt	50	5	1,5	- ^d	-	-	-
I.3	MeCN-H ₂ O(98:2)	Pt	50	-	-	-	-	-	100
I.4	MeCN-H ₂ O(98:2)	Pt	50	5	2	16	-	20	9
I.5	MeCN-H ₂ O(95:5)	Pt	51	5	2	16	-	24	9
I.6	MeCN-H ₂ O(98:2)	C	50	5	0,4	< 1%	-	< 1%	76
I.7	MeONa/MeOH	Pt	33	-	2	-	< 1%	-	73
I.8	MeONa/MeOH	Pt	34	-	12	-	36	-	2
I.9	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^e	Pt	30	-	2	-	31	-	-
I.10	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^e	C	31	-	1	-	15	-	36
I.11	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^e	Pt	107	-	2	-	26	-	10
I.12	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^e	C	108	-	1	-	6	-	9
I.13	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^e	Pt	30	5	3	- ^g	-	-	-

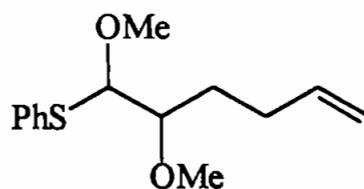
^a Eletr. direta : 1,86 V ou Eletr. indireta : 1,65 V; ^b Eletrólito suporte : I.1-I.8 0,1M NaClO₄; e I.9-I.12 0,1M LiClO₄; ^c adição de piridina; ^d 100% de polímero, não caracterizado; ^e adição de 2,6-lutidina; ^f material de partida recuperado; ^g mistura complexa.



I



Ia



Ib

Nas eletrólises em MeCN e MeCN-H₂O, eletrólises I.1 a I.6, observou-se rápida queda da corrente inicial para valor próximo ao da corrente na ausência de substrato (corrente de fundo), o que impossibilitava o prosseguimento da reação.

A queda de corrente ocorre provavelmente por causa da formação de um filme na superfície do eletrodo que o isola eletricamente da solução. Este isolamento elétrico do anodo, faz com que a reação seja interrompida imediatamente após o início da eletrólise. A remoção deste filme é fundamental para manter a superfície do eletrodo livre para o prosseguimento da eletrólise.

Uma maneira de contornar a rápida queda de corrente, é aplicar pulsos de potencial ao eletrodo de trabalho. Nas eletrólises realizadas, decidiu-se manter o eletrodo no potencial de trabalho (1,86 ou 1,65V), por 5 minutos seguido de um período de 5 segundos em 0V, e assim sucessivamente. Manter o potencial a 0V mostrou ser eficiente para reativar o eletrodo. Quando o potencial retornava ao potencial de trabalho observava-se uma corrente de valor próximo ao do início da eletrólise, permitindo que a reação prosseguisse até o número de Fmol⁻¹ desejado.

A manutenção de um valor de corrente entre 45 e 90 mA, foi fundamental para ocorrer o consumo do substrato de partida. No início o procedimento era feito manualmente, mas posteriormente foi construído um despolarizador eletrônico de eletrodo⁶⁶, que automaticamente realizava a operação de pulsar o potencial do eletrodo.

Ressalte-se que mesmo utilizando este artifício, quando se empregou C vítreo como eletrodo de trabalho não se conseguiu alcançar o número de Fmol⁻¹ desejado.

Nas eletrólises em MeCN e MeCN-H₂O (98:2), eletrólises I.1 e I.3 respectivamente, observou-se rápida queda da corrente inicial, pelas razões citadas anteriormente, e mesmo utilizando o expediente de pulsar os eletrodos a reação não prosseguiu.

Quando se adicionou mediador e quantidade catalítica de piridina à solução do substrato em MeCN anidra, eletrólise I.2, a reação prosseguiu até 1,5 Fmol⁻¹, mas obteve-se 100% de produto, provavelmente resultante de um processo de polimerização, que não foi caracterizado.

Diante desses resultados decidiu-se empregar solução de MeCN-H₂O (98:2), contendo um mediador no meio reacional. Estas eletrólises, I.4 a I.6, produziram 2-feniltio-5-hexenal (Ia) e difenil dissulfeto. Não houve alterações significativas nos rendimentos dos produtos e nem na quantidade de substrato de partida recuperado, quando se aumentou a quantidade de água de 2 para 5%.

As eletrólises I.7 e I.8 foram realizadas em solução 0,1 M MeONa / MeOH. Quando foram aplicados 2 Fmol⁻¹, eletrólise I.7, obteve-se traços de 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (Ib) e recuperou-se 73% do reagente de partida I. Entretanto a passagem de 12 Fmol⁻¹ conduziu à formação de 36% de Ib e recuperou-se apenas 2% de I (eletrólise I.8). Esta diferença de 2 para 12 Fmol⁻¹ se deve ao fato do próprio sistema MeONa / MeOH também ser oxidado utilizando parte da carga empregada.

Por estes resultados fica claro que a presença da H₂O ou MeOH, ou seja, um nucleófilo é importante para se obter produtos que possam ser isolados e caracterizados.

A dimetoxilação dos carbonos da dupla ligação ligada ao grupo SPh leva à formação de dois centros estereogênicos em carbonos vizinhos e uma mistura de diastereômeros foi obtida. A proporção entre os diastereômeros foi determinada através do espectro de RMN-¹H do produto dimetoxilado.

O próton H_f de cada um dos diastereômeros desdobra-se em um dubleto, Figuras 3.5 e 3.6, que pode ser visto na região de 4,6 ppm. A partir da constante de acoplamento de cada dubleto foi possível diferenciá-los como correspondendo aos isômeros *treo* e *éritro* respectivamente, pois segundo Sternhell⁶⁷ e Kingsbury et al⁶⁸ o próton do isômero *éritro* tende a possuir constante de acoplamento maior do que a do isômero *treo*. Assim identificou-se no espectro de RMN-¹H o dubleto correspondente e então a partir do valor da integração dos picos foi determinada a proporção entre os diastereômeros presentes na mistura. Na Figura 3.5 é apresentado o espectro de RMN-¹H do dimetoxilado **Ib**, enquanto que na Figura 3.6 apresenta-se o espectro parcial onde destacam-se os dubletos citados anteriormente.

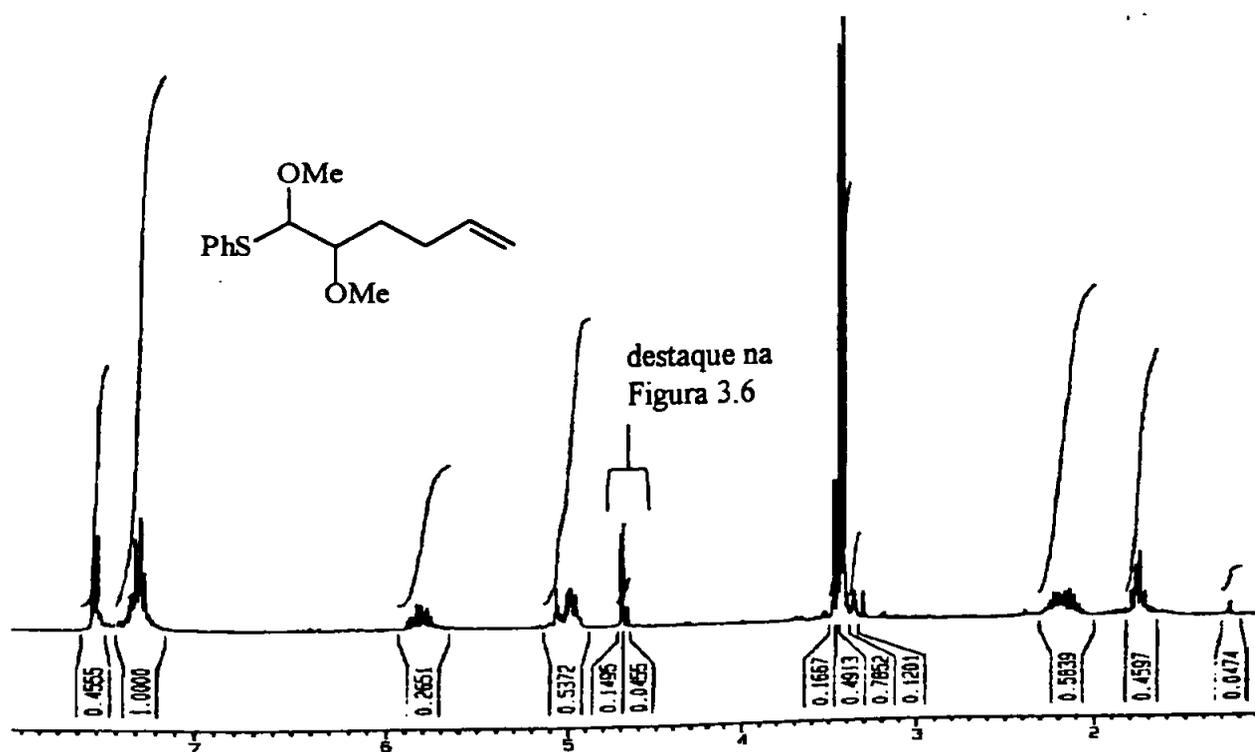


Figura 3.5 Espectro de RMN-¹H do 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (**Ib**).

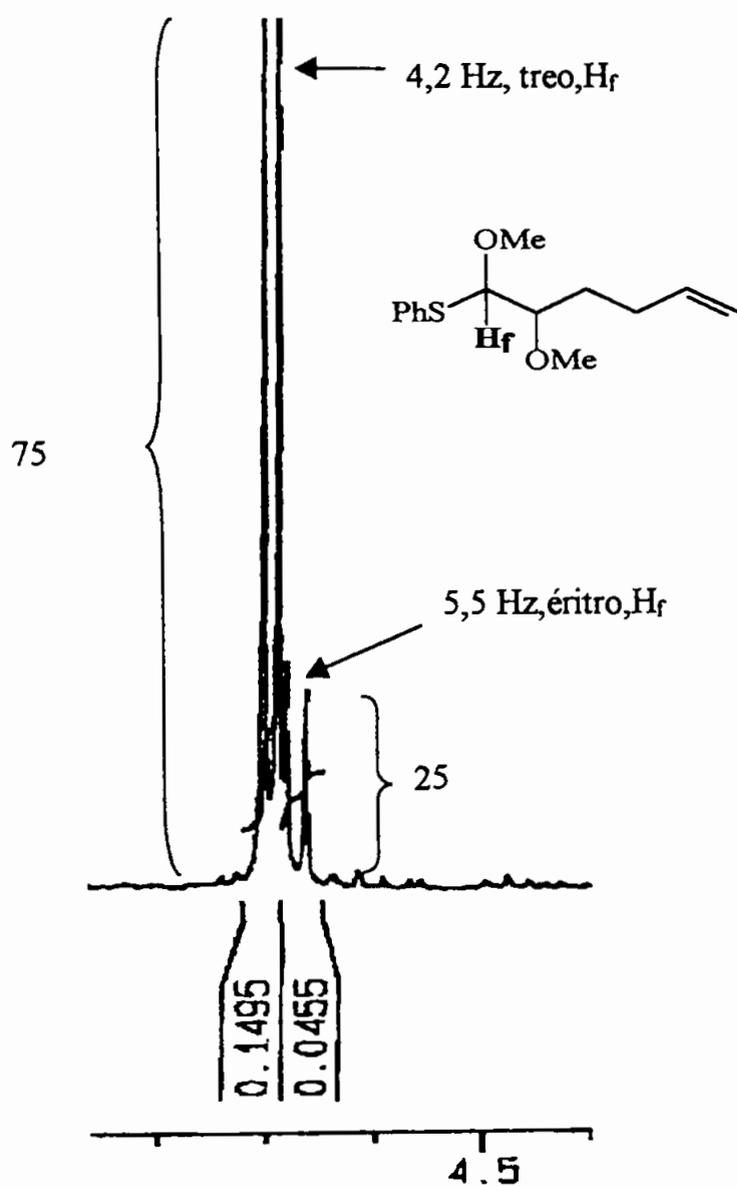


Figura 3.6 Espectro de RMN-¹H parcial do 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (**Ib**).

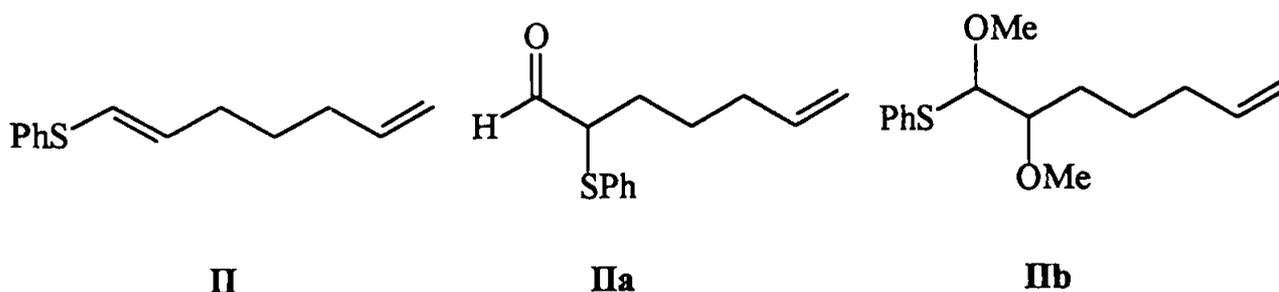
3.3.2 1-Feniltio-1,6-heptadieno (II)

Na Tabela 3.6 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto II.

Tabela 3.6 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado^a do 1-feniltio-1,6-heptadieno (II).

Eletr.	Solvente ^b	Eletrodo de Trabalho	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)			
						IIa	IIb	(PhS) ₂	II ^d
II.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	49	-	-	-	-	-	100
II.2	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	51	5	2	13	-	30	-
II.3	MeCN-H ₂ O (95:5)	C	50	5,2	1	9	-	17	40
II.4	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^c	Pt	29	-	2	-	42	-	-
II.5	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^c	C	30	-	1,1	-	23	-	28
II.6	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^c	Pt	111	-	2	-	28	-	-
II.7	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^c	C	110	-	1,1	-	19	-	25

^a Eletr. direta : 1,86 V ou Eletr. indireta : 1,65 V; ^b Eletrólito suporte : I.1-I.3 0,1M NaClO₄; e I.4-I.7 0,1M LiClO₄; ^c adição de 2,6-lutidina; ^d material de partida recuperado.



Nas eletrólises preparativas de II, também ocorreu queda rápida de corrente, eletrólises II.1 a II.3, e a reação não prosseguiu sem a presença do mediador e o uso do sistema de pulso. Os produtos obtidos são análogos aos encontrados para o sulfeto I, ou seja, composto carbonílico α -feniltio substituído (IIa) e produto de dimetoxilação da dupla ligação ligada ao grupo SPh (IIb).

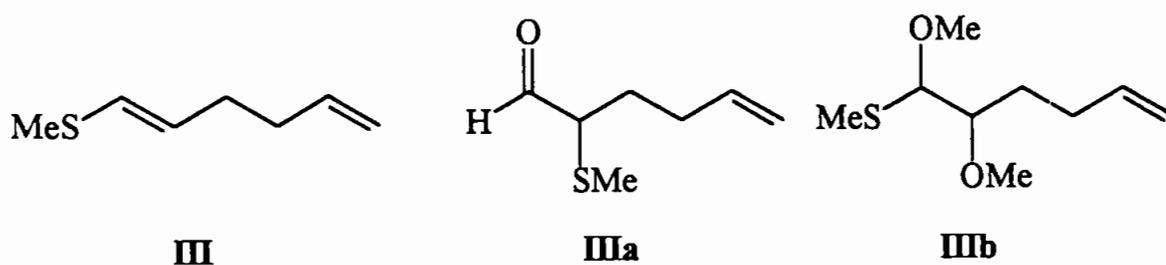
3.3.3 1-Metiltio-1,5-hexadieno (III)

Na Tabela 3.7 estão reunidos os resultados obtidos nas eletrólises preparativas do sulfeto III.

Tabela 3.7 Resultados obtidos nas eletrólises preparativas a potencial controlado^a do 1-metiltio-1,5-hexadieno (III).

Eletr.	Solvente ^b	Eletrodo de Trabalho	C (mM)	Med. (mM)	Carga (Fmol ⁻¹)	Produtos Isolados (%)			
						IIIa	IIIb	(MeS) ₂	III ^f
III.1	MeCN-H ₂ O (95:5)	Pt	52	5	2	38 ^d	-	- ^e	-
III.2	CH ₂ Cl ₂ -MeOH(80:20) ^c	Pt	31	-	2	-	17	-	-

^a Eletr. direta : 1,84 V ou Eletr. indireta : 1,65 Pt; ^b Eletrólito suporte : III.1 0,1M NaClO₄; III.2 0,1M LiClO₄; ^c adição de 2,6-lutidina; ^d rendimento através de clg; ^e não foi detectado; ^f material de partida recuperado.



Na eletrólise de III também obteve-se um produto dimetoxilado (IIIb) e produto carbonílico α -metiltio substituído (IIIa).

O aldeído IIIa obtido na eletrólise III.1, não pôde ser isolado da mistura de solventes (hexano-acetato de etila) utilizados na coluna de sílica por causa da sua volatilidade.

Entretanto através do espectro de massas pode-se identificar a presença do íon molecular com $m/z = 144$, e de sua principal fragmentação, ou seja, a perda de CHO que gera íon com $m/z = 115$. O espectro é apresentado na Figura 3.7 e algumas fragmentações no Esquema 3.12.

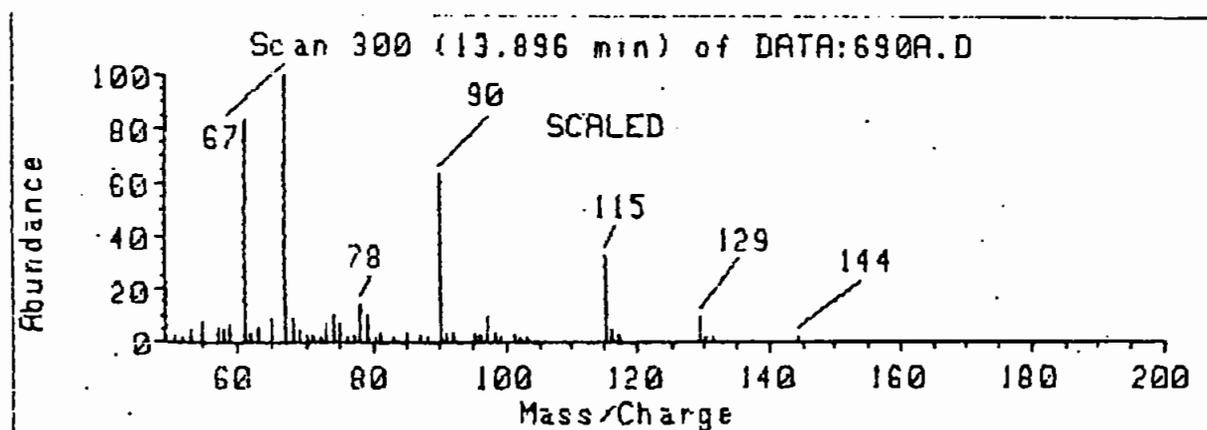
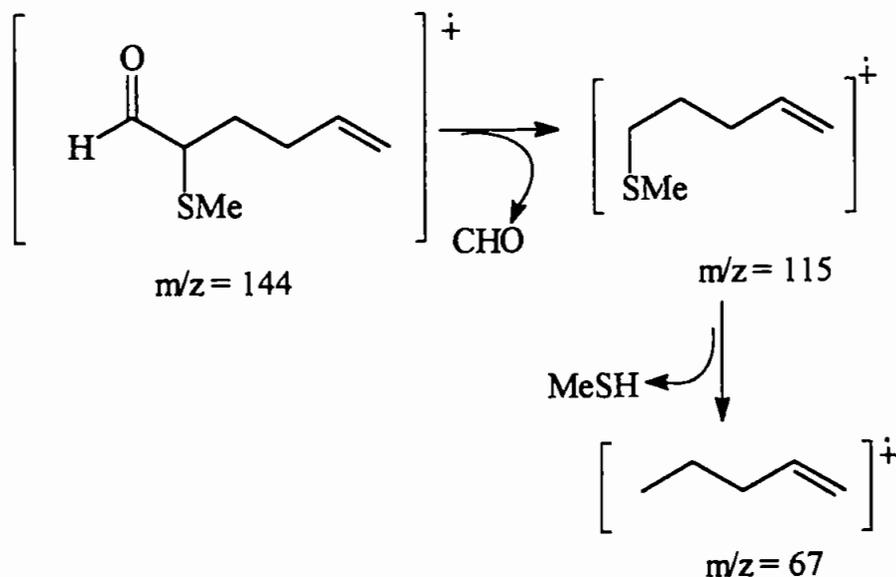


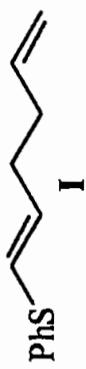
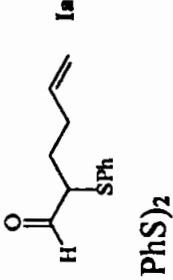
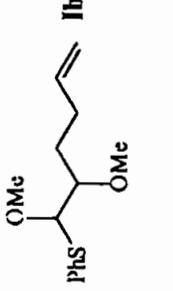
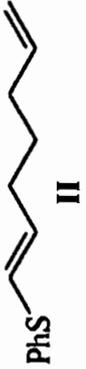
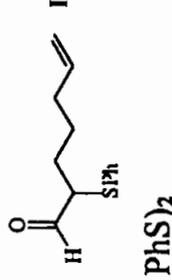
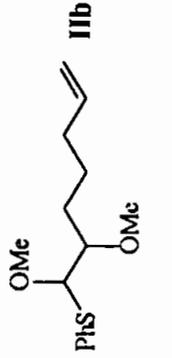
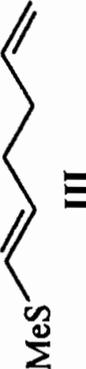
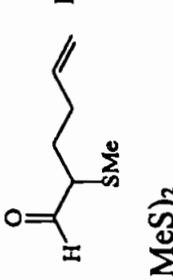
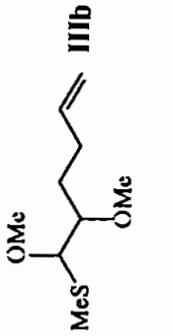
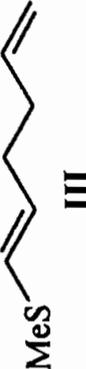
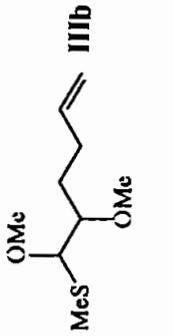
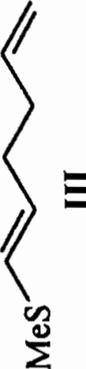
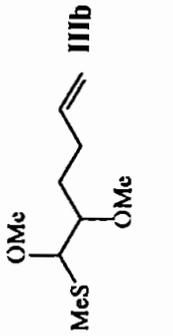
Figura 3.7 Espectro de massas do aldeído IIIb.

Esquema 3.12



Do espectro de RMN- ^1H de uma das frações da coluna feita em sílica, pode-se observar o sinal típico de um aldeído na região de 9,23 ppm, neste caso como um dubleto, conforme apresentado na Figura 3.8.

Tabela 3.8. Resumo dos produtos formados nas eletrólises preparativas dos sulfetos vinílicos I-III. **0,1M NaClO₄/MeCN-H₂O (98:2), mediador^a** **0,4M LiClO₄/CH₂Cl₂-MeOH (80:20), lutidina**

Sulfeto	Rendimentos dos Produtos isolados (%)		Anodo		Rendimentos dos Produtos isolados (%)		Anodo	
	I (recuperado)		Pt	C	II (recuperado)		Pt	C
 1-feniltio-1,5-hexadieno I	 Ia PhS) ₂	16	<1%	 Ib	31	15		
 1-feniltio-1,6-heptadieno II	 IIa PhS) ₂	13	<1%	 IIb	42	23		
 1-metiltio-1,5-hexadieno III	 IIIa MeS) ₂	0	60	 IIIb	0	28		
	 IIIc (recuperado)	39 ^b		 IIIb (recuperado)	17	0		
	 IIIc (recuperado)	- ^c		 IIIb (recuperado)	0	0		

^a tris-(4-bromofenil)amina, relação med.:substrato 1:10; ^b% clg; ^c não detectado.

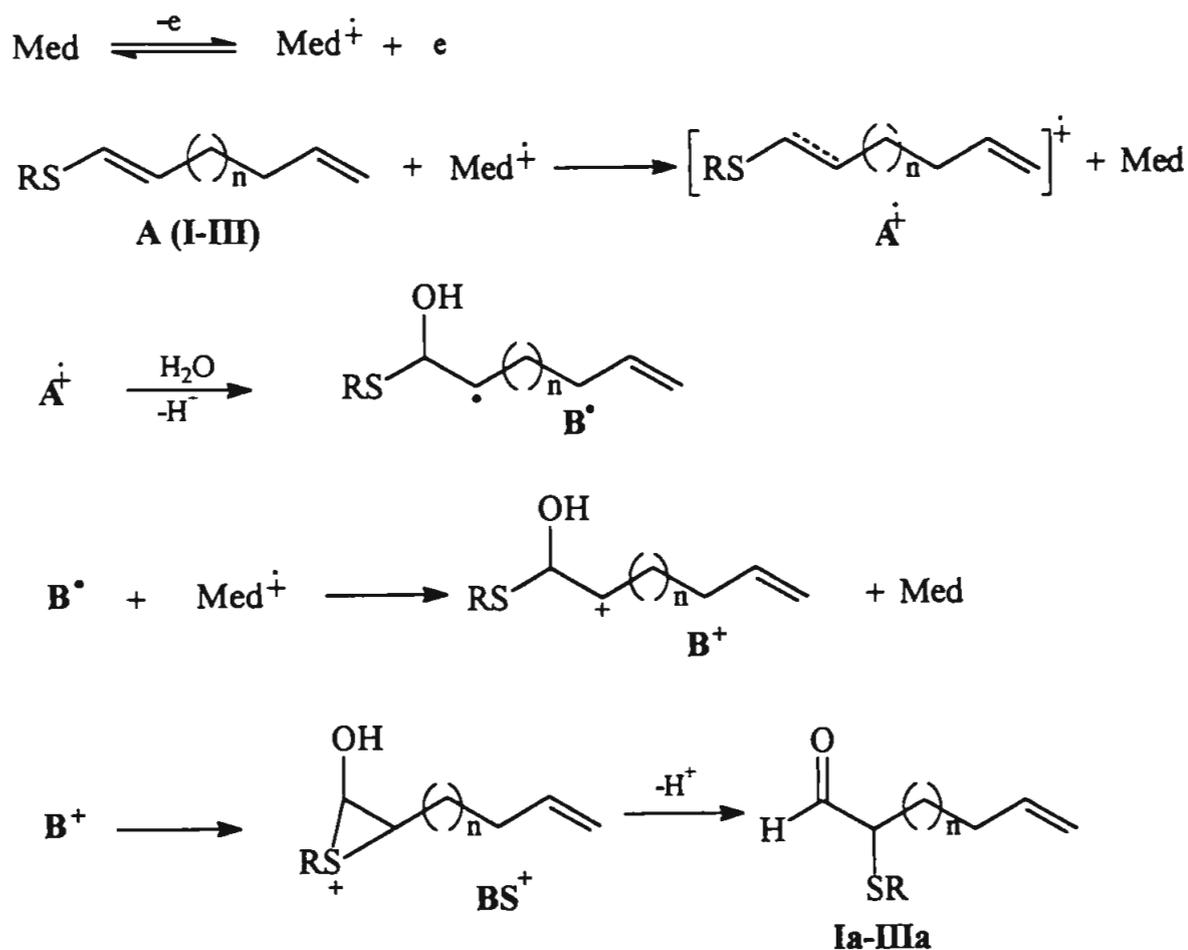
Analisando os resultados da Tabela 3.8, observa-se que nas eletrólises efetuadas na presença de H₂O e tris-(4-bromofenil)amina como mediador empregando anodo de Pt, obtém-se os aldeídos α -tioossustituídos (Ia, IIa e IIIa) nos quais houve uma migração do grupo SR do carbono-1 do sulfeto vinílico, para o carbono-2. Além disso quantidades significativas de difenil dissulfeto foram isoladas. Cabe ressaltar que a presença do mediador é essencial pois nas eletrólises do substrato I, na ausência do mediador, o mesmo era recuperado (Tab. 3.5, p. 66). Ao se utilizar CH₂Cl₂-MeOH na presença de 2,6-lutidina e anodo de Pt, nas eletrólises dos mesmos substratos (I, II e III), se observa a formação de produtos provenientes do ataque do MeOH à dupla ligação que contém o grupo SR. Destaca-se que neste caso o enxofre não foi removido da molécula pois não ocorreu formação de dissulfeto.

Outro fato importante é que a dupla terminal dos substratos de partida sempre permaneceu intacta em todos os produtos isolados. Além disso não foi encontrado nenhum indício da formação de produtos cíclicos.

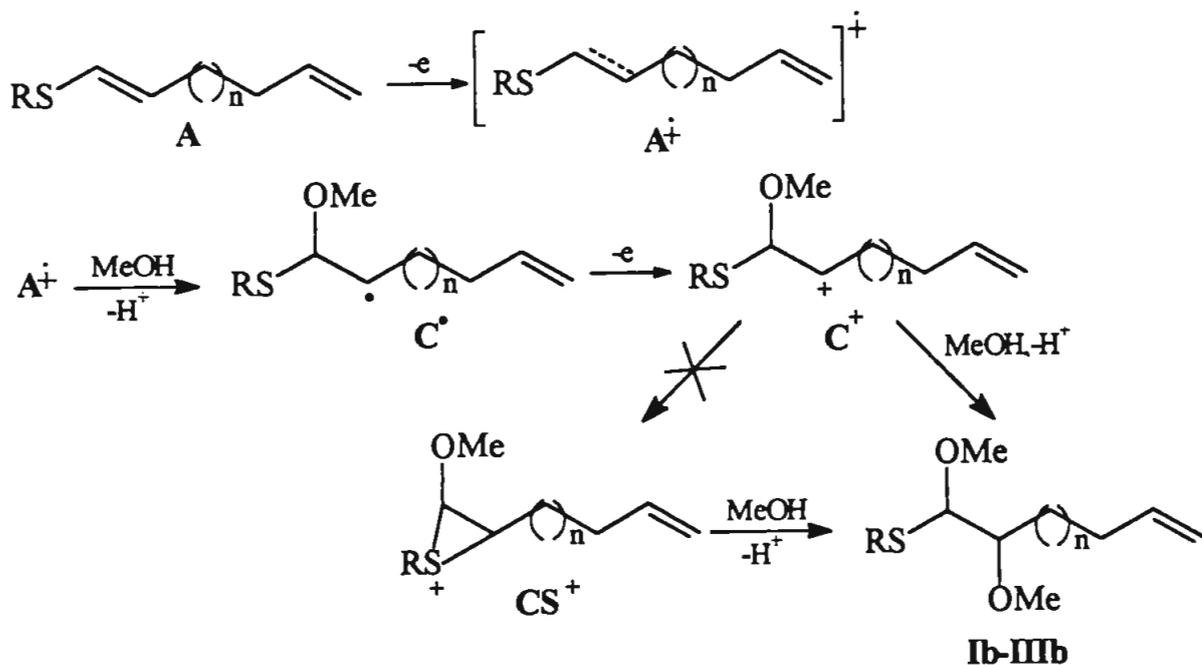
As eletrólises empregando anodo de C vítreo somente foram efetuadas com os substratos I e II. Em MeCN-H₂O recuperaram-se os compostos de partida (60-76%), enquanto que em CH₂Cl₂-MeOH os produtos obtidos eram os mesmos formados em anodo de Pt, mas em rendimentos inferiores.

Diante dos resultados obtidos (Tabela 3.8), sugere-se com base no trabalho de Andrès et al³¹, um mecanismo de formação dos produtos encontrados (Esquemas 3.13 e 3.14).

Esquema 3.13



Esquema 3.14



O primeiro passo envolve a retirada de um elétron, pelo mediador (eletrólise indireta, Esquema 3.13) ou diretamente no eletrodo (eletrólise direta, Esquema 3.14), do substrato de partida **A** levando à formação do cátion radical $A^{\cdot+}$ que sofre ataque nucleofílico (H_2O ou $MeOH$) gerando os intermediários radicalares B^{\cdot} ou C^{\cdot} . O ataque por parte do nucleófilo deve ocorrer no carbono vizinho ao grupo SR , pois a carga positiva do cátion radical deve estar mais estabilizada neste carbono, devido a presença do enxofre. Uma nova oxidação (direta ou indireta) leva à formação dos cátions B^+ ou C^+ . Até esta etapa o mecanismo é o mesmo para ambos os meios reacionais empregados ($MeCN-H_2O$ e CH_2Cl_2-MeOH). Em $MeCN-H_2O$ o passo seguinte deve ser o ataque do enxofre ao carbono com carga positiva conduzindo a formação de um íon epissulfônio, BS^+ . Este, em seguida, perde próton formando o grupo carbonila com conseqüente migração do grupo SR para o carbono-2, levando ao aldeído α -tiossubstituído (**Ia-IIIa**). O intermediário epissulfônio parece estar envolvido na formação do composto carbonílico, pois a mudança de posição do grupo SR nestes produtos evidencia a sua presença. Em CH_2Cl_2-MeOH o cátion C^+ sofre ataque nucleofílico do $MeOH$ e perda de próton levando aos produtos 1,2-dimetoxilados (**Ib-IIIb**).

A formação do íon epissulfônio CS^+ a partir de C^+ provavelmente não deve ocorrer, pois o produto esperado por esta rota seria o dimetilacetal do aldeído correspondente formado na presença de H_2O .

Guillanton e Simonet²⁹ (Cap.1, p. 16) e Andrès e col³¹ (Cap.1, p.20) isolaram acetais nos seus estudos da oxidação anódica dos sulfetos vinílicos derivados do estireno, cuja formação foi explicada por Andrès³¹ pelo envolvimento de um cátion epissulfônio do tipo CS^+ .

É digno de nota que a formação do composto dimetoxilado vicinal somente foi observada por Andrès no caso da oxidação do vinil fenil sulfeto (Cap.1, p.20, Eq. 37).

A diferença de comportamento dos substratos (I-III) nas oxidações eletroquímicas realizadas em presença de H₂O e MeOH é surpreendente e, até o momento, não se tem uma explicação plausível para esse fato.

Quando se efetuou uma eletrólise em MeCN-MeOH, condição em que Guillanton e Simonet²⁹ isolaram dimetilacetais derivados dos aldeídos α -tiossubstituídos, houve formação de uma mistura complexa de produtos e não foi detectada a presença do dimetilacetal nem do produto 1,2-dimetoxilado.

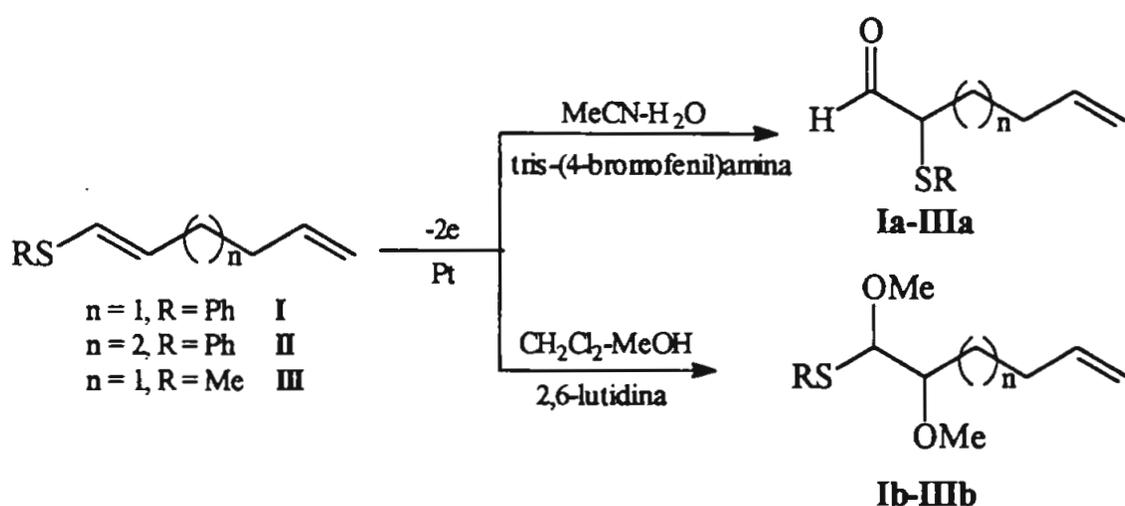
Este fato pode eventualmente ser um indicativo de que a estrutura do substrato é importante, pois em nosso caso o outro substituinte da dupla do sulfeto vinílico é um grupo alquila e não fenila como nos trabalhos de Guillanton²⁹ e Andrès³¹.

A importância do grupo substituinte nos sulfetos vinílicos no curso das oxidações também fica evidente nas acetoxilações eletroquímicas efetuadas por Andrès³¹ e Nokami³⁰. O primeiro obteve como produto principal o diacetoxilado geminal ao lado do diacetoxilado vicinal quando oxidou o sulfeto vinílico contendo o grupo fenila como substituinte, enquanto que Nokami ao oxidar o n-butil derivado obteve somente o composto diacetoxilado vicinal (Cap.1, p.19 e 20).

3.4 Conclusão

Os sulfetos vinílicos (I-III) quando oxidados eletroquimicamente em MeCN-H₂O (98:2), na presença de tris-(4-bromofenil)amina, empregando anodo de Pt conduziram a formação dos aldeídos α -tiossubstituídos (Ia-IIIa), enquanto que em CH₂Cl₂-MeOH (80:20), e 2,6-lutidina, o produto principal foi o derivado 1,2-dimetoxilado (Ib-IIIb) (Esquema 3.15).

Esquema 3.15



A mudança do material do anodo de Pt para C vítreo, mantendo-se as mesmas condições, não apresentou bons resultados. Em MeCN-H₂O apenas houve recuperação do material de partida e em CH₂Cl₂-MeOH, apesar de se observar os mesmos produtos que em anodo de Pt, os rendimentos foram inferiores.

Apesar de analisar cuidadosamente os produtos de eletrólise não se observou a formação dos esperados produtos de ciclização intramolecular. Talvez a presença de substituintes doadores de elétrons na dupla terminal favorecesse a ciclização nos substratos empregados.

4. Referências

1. Manuel M. Baizer e H. Lund, " *Organic Electrochemistry – an introduction and a guide* ", 1983, 2nd ed., Dekker, N.Y., Cap.17.
2. F. Fichter e F. Braun, *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 1526.
3. F. Fichter e P. Sjoestedt, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 3422.
4. a) F. Fichter e W. Wenk, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 1373 ; b) J.A. Prusley, U.S. Pat 3, 200, 054 (1965), C.A.63, 11023 (1965).
5. P.T. Cottrell e C.K. Mann, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1499.
6. M.N. Elinson e J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 363.
7. a) W.B. Gara, J.R.M. Giles e B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1979**, 1444; b) M. Göbl, M. Bonifacic e K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5984; c) M. Bonifacic e K.-D. Asmus, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*,1216; d) R.S. Glass, *Xenobiotica* **1995**, *25*, 637.
8. a) M.D. Ryan, D.D. Swanson, R.S. Glass e G.S. Wilson, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1069; b) T.G. Brown, A.S. Hirschon e W.K. Musker, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3767; c) W.K. Musker, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 20.
9. A. Aced, E. Anklam, K.-D. Asmus, K. Pohl, R.S. Glass, L.K. Steffen e G.S. Wilson, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1990**, *48*, 53.
10. R.S. Glass, A.Petsom, M. Hojjatie, B.R. Coleman, J.R. Duchek, J. Klug e G.S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4772.
11. R.S Glass, M. Hojjatie, M. Sabahi, L.K. Steffen e G.S. Wilson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3797.
12. K. Uneyama e S. Torii, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 367.
13. a) K. Uneyama e S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 329; b) S. Torii, Y. Matsuyama, K. Kawasaki e K. Uneyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2912.
14. E. Baciocchi, C. Rol, E. Scamosci e G.V. Sebastiani, *J. Org. Chem* **1991**, *56*, 5498.
15. M.N. Elinson e J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 117.
16. K. Almdal e O. Hammerich, *Sulfur Lett.* **1984**, *2*, 1.
17. J.R. March, " *Advanced Organic Chemistry* ", 1992, 4th ed., John Wiley & Sons, Cap. 19, p. 1236.
18. J. Nokami, M. Hatate, S. Wakabayashi e R. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2557.

19. G. Pattenden, A. Stapleton, D.C. Hunter e S.M. Roberts, *J.Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1988, 1685.
20. S. Torii e H. Tanaka e T. Inokuchi, *Top. Curr. Chem.* 1988, 148, 155.
21. S. Torii, T. Okamoto e T. Oida, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2294.
22. R.C. Ronald, *Tetrahedron Lett.* 1973, 39, 381.
23. S. Torii, H. Okumoto e H. Tanaka, *Chem. Lett.* 1980, 617.
24. J.-M. Mallet, G. Meyer, F. Yvelin, A. Jutand, C. Amatore e P. Sinay, *Carbohydr. Res.* 1993, 244, 237.
25. J. Yoshida, M. Sugawara e N. Kise, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 3157.
26. M. Sugawara, K. Mori e J. Yoshida, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 1995.
27. A. Matsumoto, K. Suda e C. Yijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 263.
28. a) B.M. Trost, *Chem. Rev.* 1978, 78, 363; b) R.M. Coates, H.D. Pigott e J. Ollinger, *Tetrahedron Lett.* 1974, 45, 3955.
29. G. Le Guillanton e J. Simonet, *Acta Chem. Scand.* 1983, B37, 437.
30. a) J. Nokami, T. Ono, A. Iwao e S. Wakabayashi, *Bull. Chem Soc. Jpn* 1982, 55, 3043; b) J. Nokami, S. Fukutake, H. Matsuura e N. Imai, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 1993.
31. D.F. Andrès, E.G. Laurente e B.S. Marquet, *Tetrahedron* 1995, 51, 2605.
32. K. Surowiec e T. Fuchigami, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 1065.
33. D.F. Andrès, U. Dietrich, E.G. Laurent e B.S. Marquet, *Tetrahedron* 1997, 53, 647.
34. S. Hintz, A. Heidbreder e J. Mattay, *Top. Curr. Chem.* 1996, 177, 77.
35. a) Keneth B. Wiberg, " *Oxidation in Organic Chemistry* ", Part A, Academic Press, N.Y., 1965; b) Michael B. Smith, " *Organic Synthesis* ", McGraw Hill, 1994, Cap. 3, p. 213.
36. Manuel M. Baizer e H. Lund, " *Organic Electrochemistry* ", 3rd ed., Dekker, N.Y., 1991.
37. J. Mattay, *Synthesis* 1989, 233.
38. T. Shida, E. Haselbach e T. Bally, *Acc. Chem. Res.* 1984, 17, 180.
39. a) B.B. Snider e T. Kwon, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4786; b) *J. Org. Chem.* 1992, 57, 2399.
40. a) A. Heidbreder e J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 1973; b) D.P. Curran e C.T. Chang, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3140.

41. a) K.D. Moeller, M.R. Marzabadi, D.G. New, M.Y. Chiang e S. Keith, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, *112*, 6123; b) K.D. Moeller e L.V. Tinao, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 1033.
42. D.G. New, Z. Tesfai e K.D. Moeller, *J. Org. Chem.* 1996, *61*, 1578.
43. a) D.O. Perrin, W.L. Armarego e D.R. Perrin, " *Purification of Laboratory Chemicals* ", Pergamon Press, N.Y., 2nd ed., 1980; b) A.I. Vogel, " *Textbook of Practical Organic Chemistry* ", Longman, London, 5th ed., 1989.
44. L/F. Tietze e Th. Eicher, " *Reactions and Syntheses in Organic Chemistry Laboratory* ", University Science Book, California, 1st ed., 1989.
45. J.E. MacClure e D.L. Maricle, *Anal. Chem.* 1967, *39*, 236.
46. C.M. Suter e H.L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, *5*, 4100.
47. B.M. Trost e R.A. Kuns, *J. Org. Chem.* 1974, *39*, 2648.
48. F.G. Bordwell e B.M. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, *77*, 572.
49. R.S. Monson, " *Advanced Organic Synthesis – Methods and Techniques* ", Academic Pres, 1971, Cap. 11, p.104-105.
50. a) C. Blomberg e F.A. Hartog, *Synthesis* 1977, *18*; b) M.P. Dreyfuss, *J. Org. Chem.* 1963, *28*, 3269.
51. a) E.J. Leopold, *Org. Synth.* 1986, *64*, 164, b) K.Omura e D. Swern, *Tetrahedron* 1978, *34*, 1651.
52. Christopher M.M. Brett e Ana M.O. Brett, " *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications* ", Oxford University Press, N.Y., 1993, Cap. 7, p.130-133.
53. a) M.C. Ford e W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1951, 1851; b) M.S. Kharasch e H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, *61*, 2142; 1939, *61*, 3432.
54. idem ref. 44, Cap. 3.1, p. 180.
55. R.P. Linstead e H.N. Rydon, *J. Chem Soc.* 1934, 1995.
56. idem ref. 43b, p.683.
57. idem ref. 44, Cap. 3.2, p. 271.
58. E.J. Corey e J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2647.
59. a) idem ref. 44, Cap. 2.7, p. 92-93, b) E.J. Corey e G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1979, 399.
60. idem ref. 49, Cap. 1, p. 5.
61. idem ref. 35b, Cap. 3, p. 235-240.
62. a) D.H. Williams e I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", McGraw-Hill, 5th ed., 1995; b) D.L. Pavia, G.M. Lampman e G.S. Kriz,

- "Introduction to Spectroscopy", Sanders College Publishin, 2nd ed., 1996; c) H. Friebolin, "Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy", VCH, 2nd ed., 1993.
63. a) D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen e M.S. Kelly, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 290; b) G.A. Mabott, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 697.
64. J.T. Maloy, *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 285.
65. a) E. Steckhan, *Topics Curr. Chem.* **1987**, *142*,1, b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683.
66. R.W.C. Li, D.A. Campiotti, V.L. Pardini e J. Gruber, *Quim. Nova* **1999**, no prelo.
67. L.M. Jackman e S. Sternhell, "*Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*", Pergamon Press, 2nd ed., Cap. 4.2, p. 291.
68. C.A. Kingsbury e W.B. Thornton, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1000.

5. Apêndice

Neste Capítulo são apresentados os espectros de RMN- ^1H e ^{13}C dos seguintes compostos :

- 1-feniltio-1,5-hexadieno (**I**) : Figuras 5.1a-5.2.
- 2-feniltio-5-hexenal (**Ia**) : Figuras 5.3 a 5.4
- 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (**Ib**) : Figuras 5.5a-5.6.

NAME PROTON

EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 880114
Time 19.39
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm TXI (13
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDC13
NS 8
DS 2
SWH 6944.444 Hz
FIDRES 0.211926 Hz
AQ 2.3593459 sec
RG 20.2
DM 72.000 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 1.0000000 sec
P1 9.00 usec
DE 8.00 usec
SFO1 500.1326169 MHz
NUC1 1H
PL1 1.00 dB

F2 - Processing parameters

SI 18384
SF 500.1300310 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.35 Hz
GB 0
PC 1.00

10 NMR plot parameters

CX 20.00 cm
F1P 10.523 ppm
F1 5282.76 Hz
F2P -0.293 ppm
F2 -146.57 Hz
PPMCM 0.54060 ppm/
HZCM 270.48783 Hz/ci

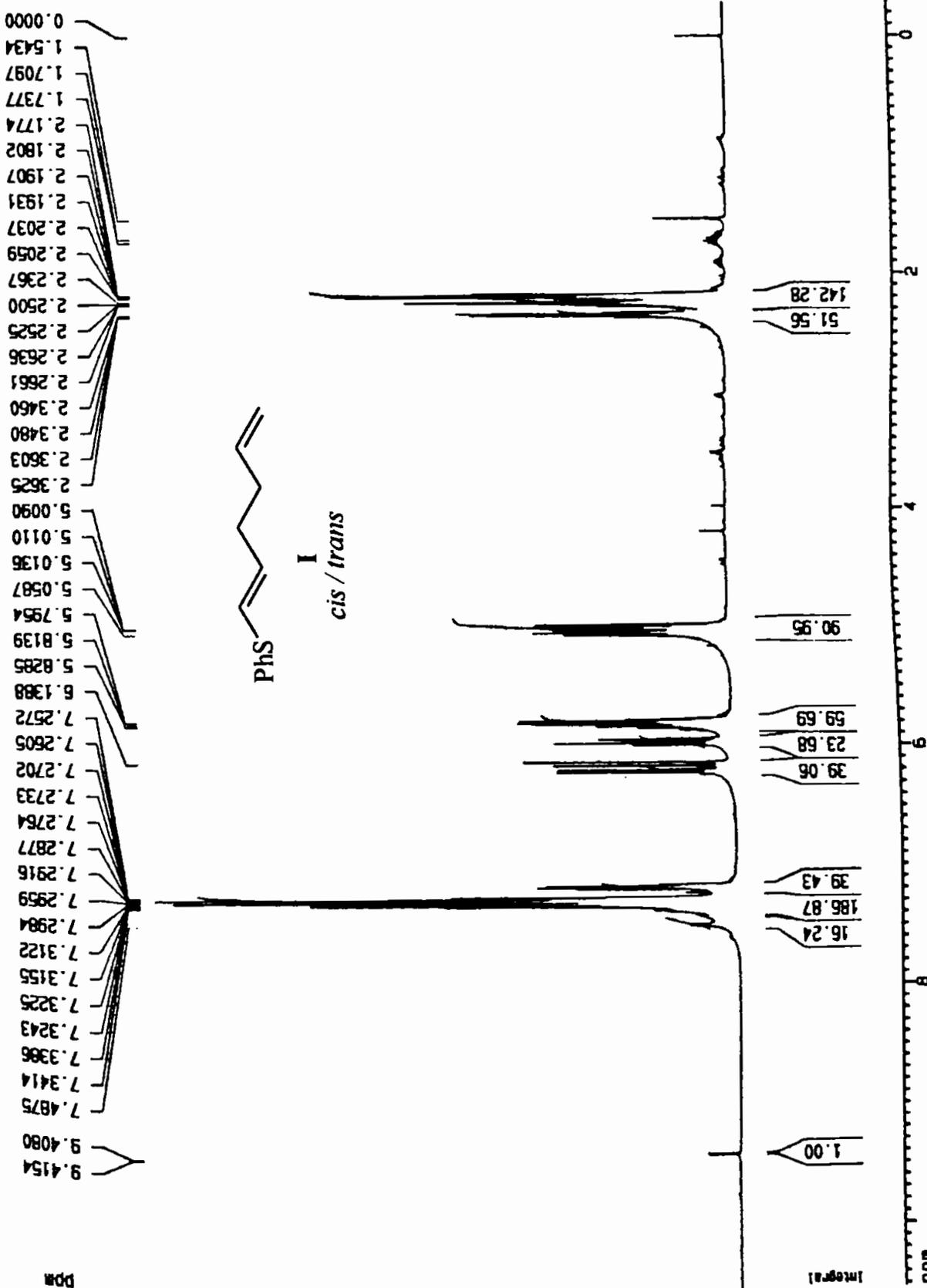


Figura 5.1a Espectro de RMN-¹H do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I).

Current Data Parameters
 NAME proton
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 980114
 Time 15.39
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm TXI (13
 PULPROG zg30
 TO 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 8
 DS 2
 SWH 6944.444 Hz
 FIDRES 0.211928 Hz
 AQ 2.3593459 sec
 RG 20.2
 DW 72.000 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 P1 9.00 usec
 DE 6.00 usec
 SF01 500.1326165 MHz
 NUC1 1H
 PL1 1.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 16384
 SF 500.1300310 MHz
 H0M EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 BB 0
 PC 1.00

10 NMR data parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 6.315 ppm
 F1 3158.24 Hz
 F2P 4.929 ppm
 F2 2465.00 Hz
 PPMCM 0.05931 ppm/cm
 MZCM 34.66211 Hz/cm

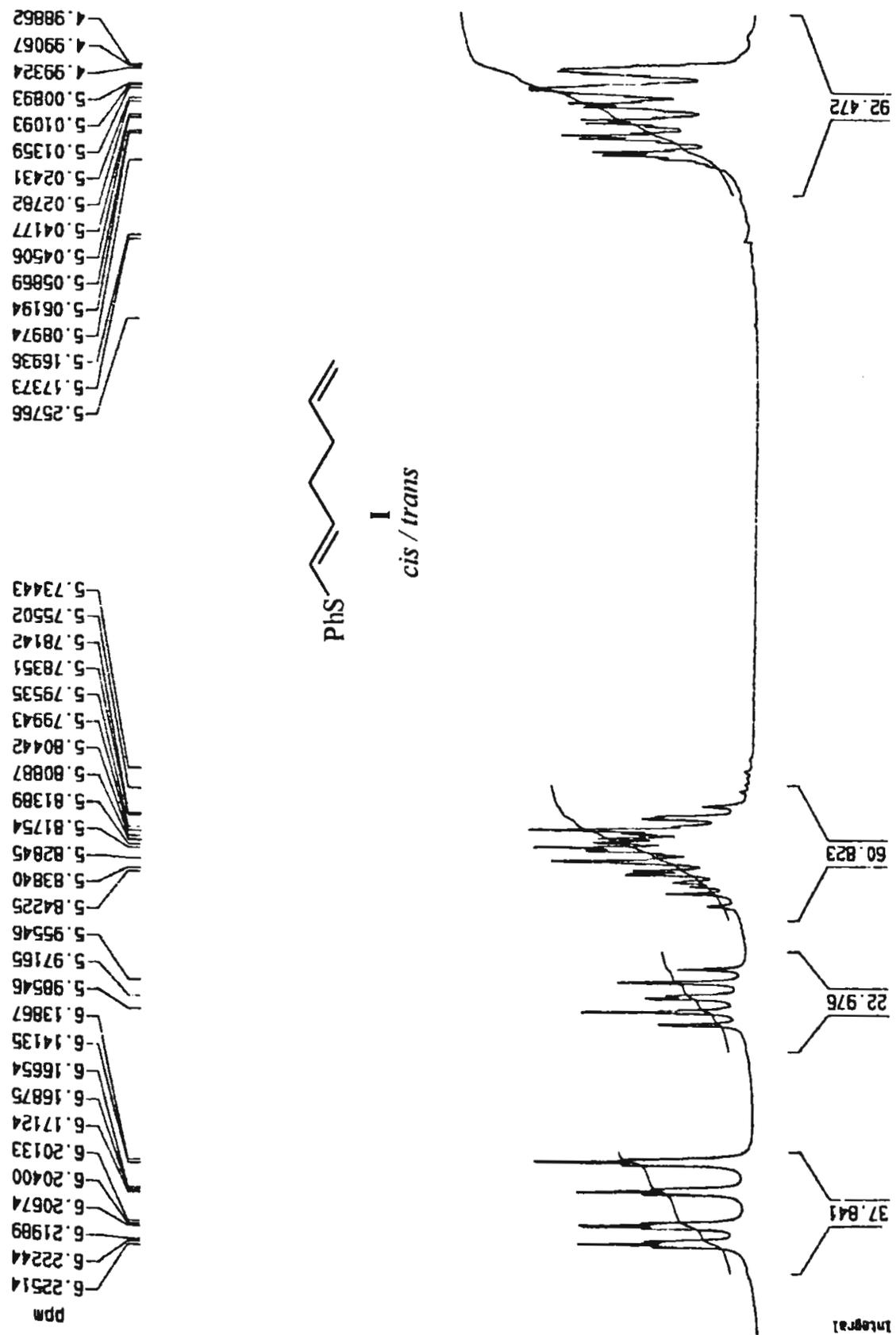


Figura 5.1b Espectro de RMN-¹H do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I), expansão entre 5 e 6,5 ppm.

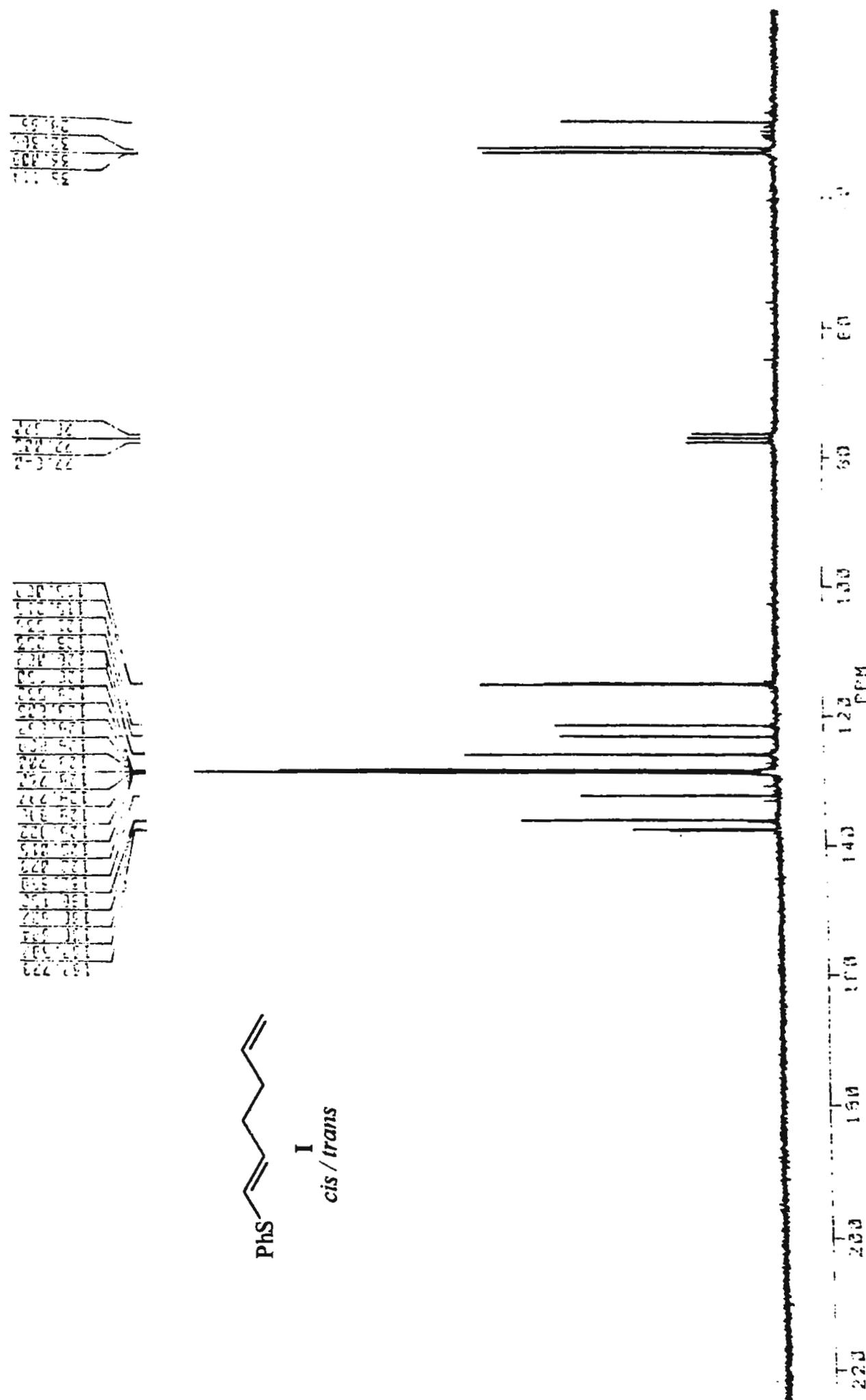


Figura 5.2 Espectro de RMN-¹³C do 1-feniltio-1,5-hexadieno (I)

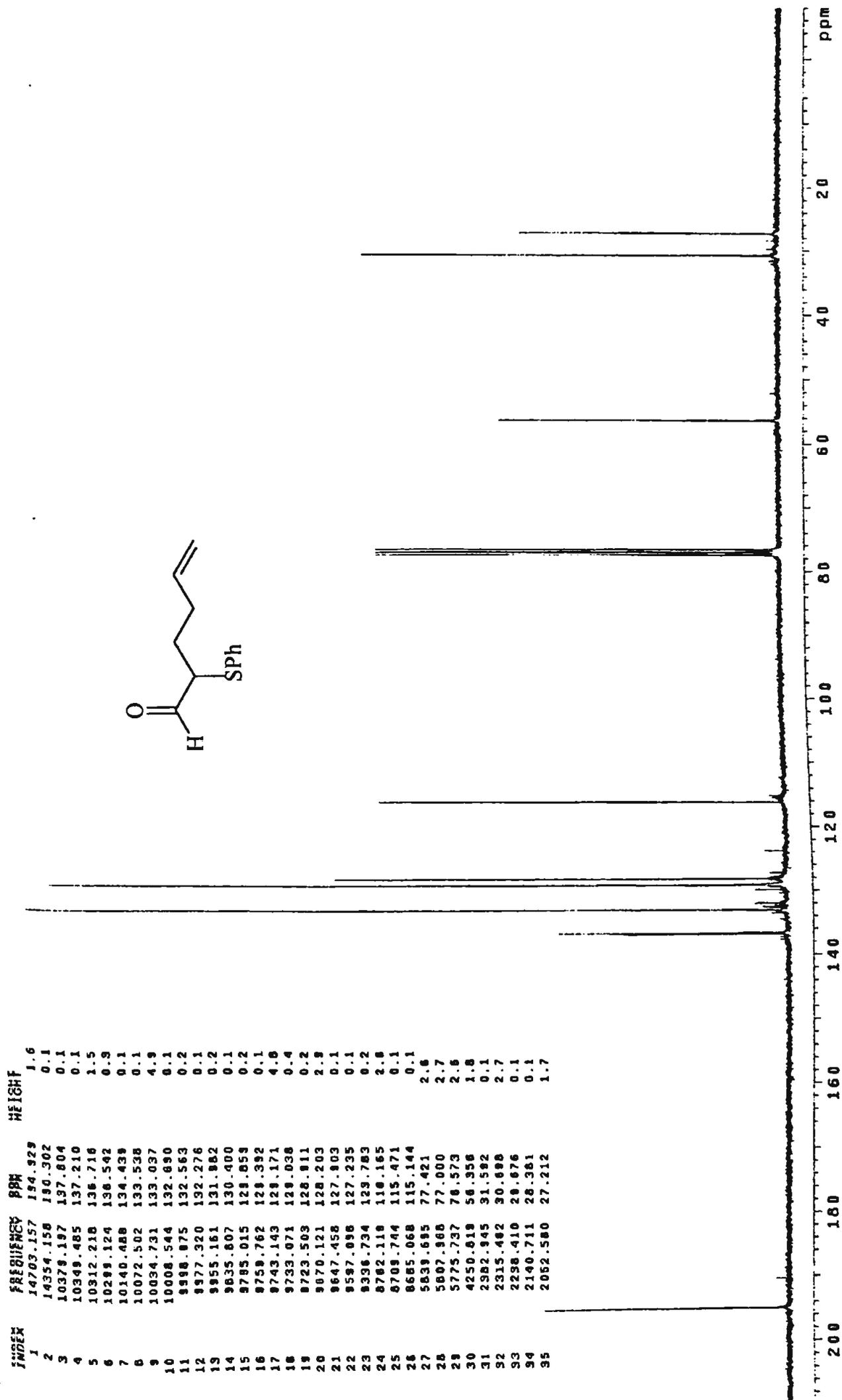


Figura 5.4 Espectro de RMN-¹³C do 2-feniltio-5-hexenal (Ia).

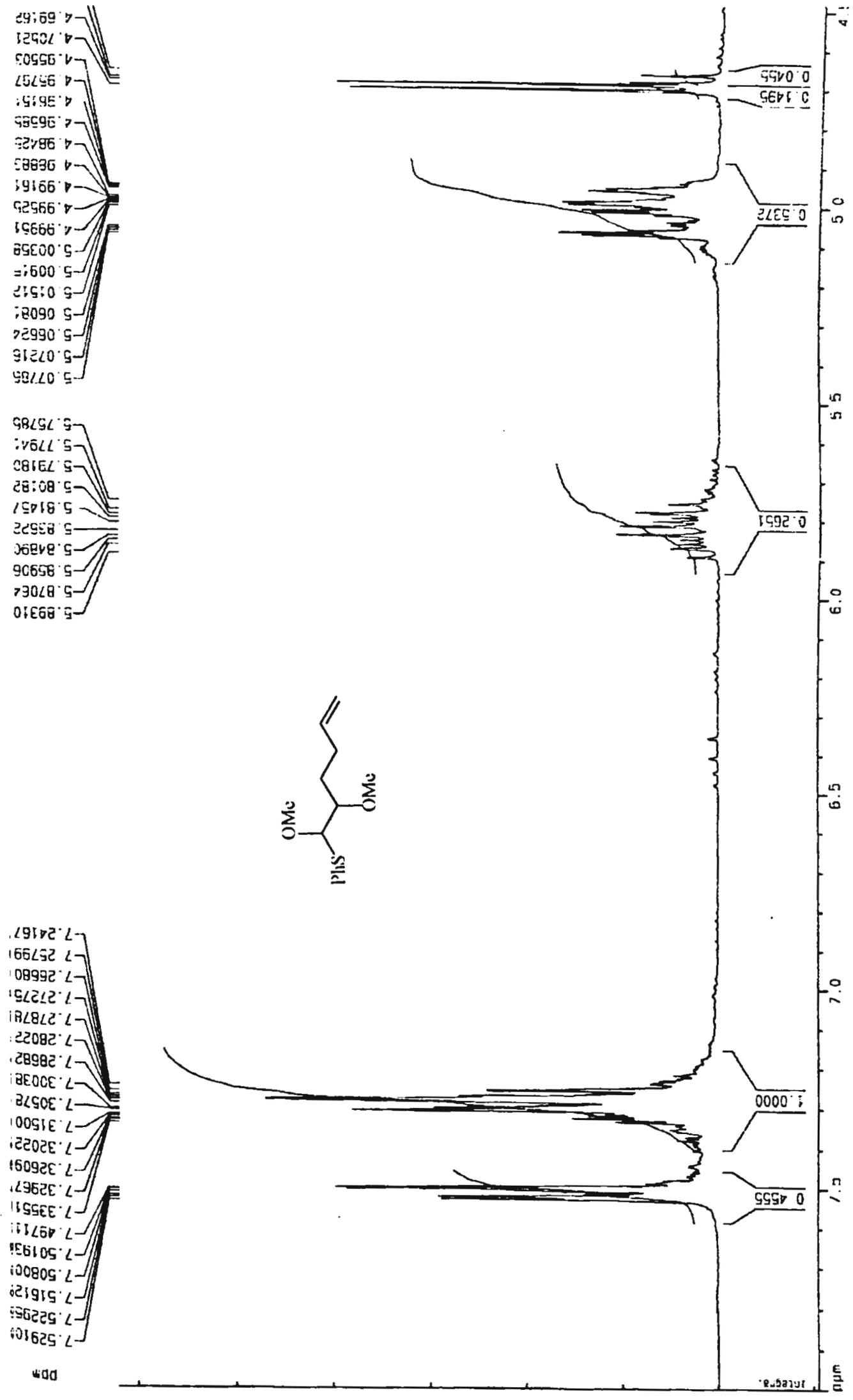


Figura 5.5b Espectro de RMN-¹H do 5,6-dimetóxi-1-hexeno (Ib), expansão entre 4,5 a 7,5 ppm.

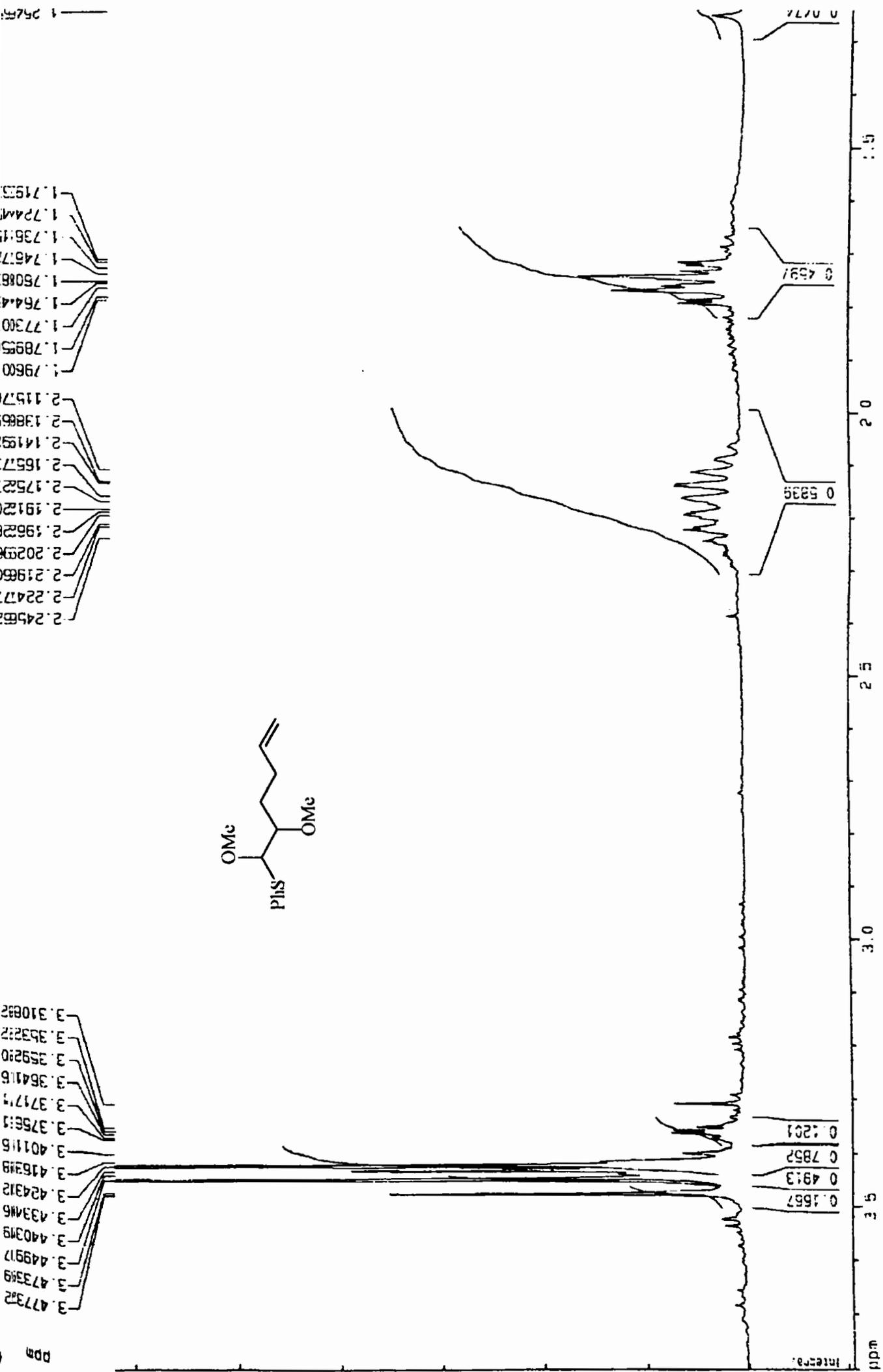


Figura 5.5c Espectro de RMN-¹H do 5,6-dimetoxi-1-hexeno (Ib), expansão entre 1,5 a 3,5 ppm.

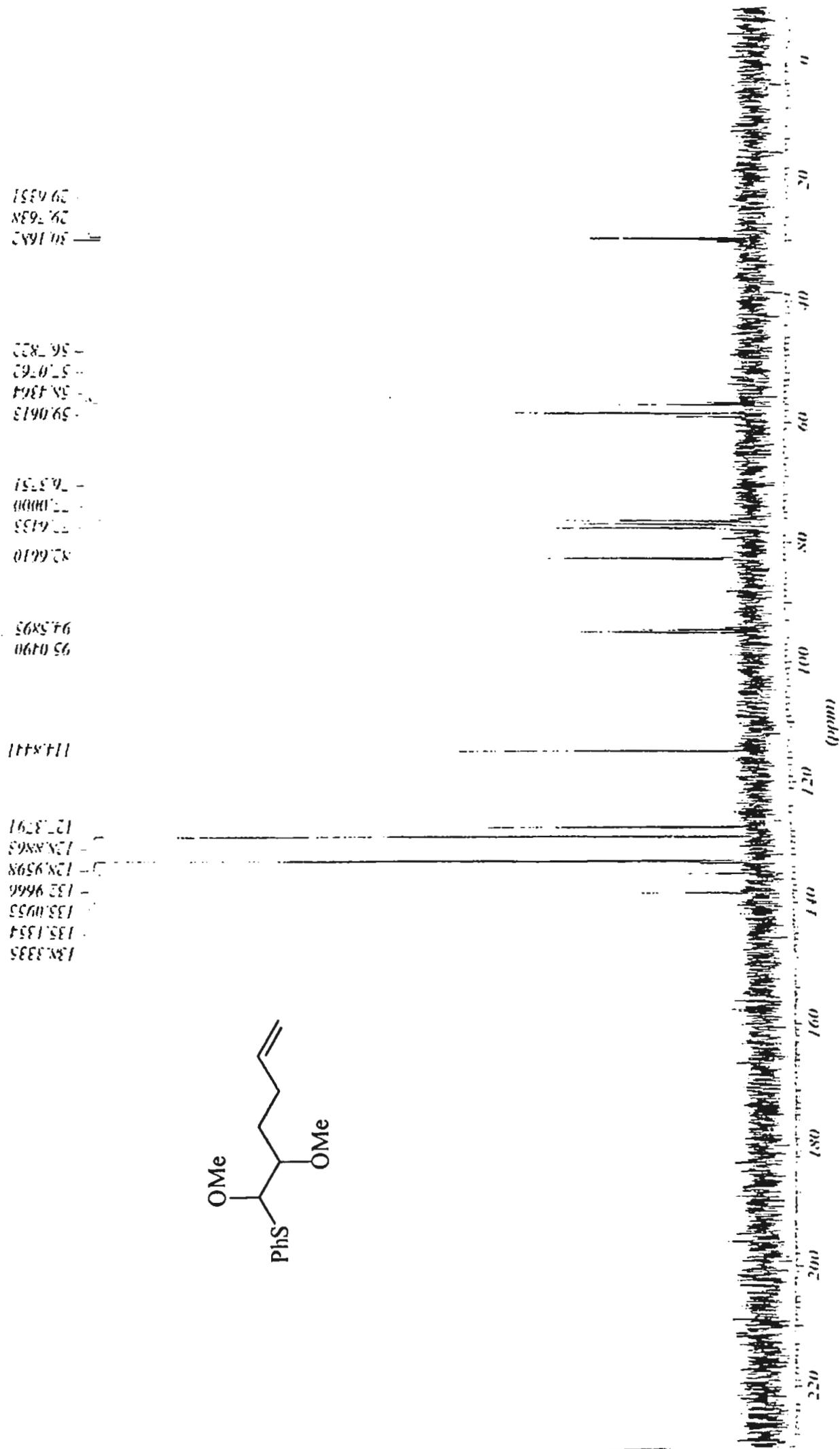
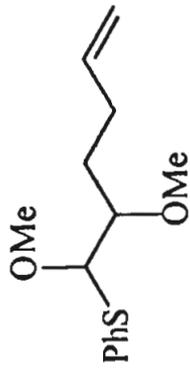


Figura 5.6 Espectro de RMN-¹³C do 5,6-dimetóxi-6-feniltio-1-hexeno (Ib).