

Redução eletroquímica do 5-fenil-2,4-pentadienoato de metila

Ana Paula F. dos Santos (IC)*, Vera L. Pardini (PQ), Hans Viertler (PQ)

*anapaulaiusp@gmail.com

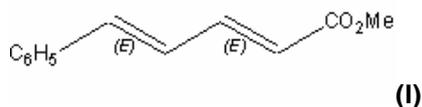
Instituto de Química, Universidade de São Paulo,
Av. Lineu Prestes, 748 – Cidade Universitária, 05508-900 - São Paulo, Brazil.

Palavras Chave: eletrossíntese, redução eletroquímica, dimerização

Introdução

Ésteres cinâmicos com substituintes eletrón-atraentes, quando reduzidos em acetonitrila (MeCN) ou N,N-dimetilformamida (DMF), levaram aos hidrodímeros cíclicos correspondentes com rendimentos que variam de 7 a 60%¹.

A fim de verificar a influência de uma segunda ligação dupla carbono – carbono sobre o curso da redução eletroquímica em compostos carbonílicos $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ insaturados, o 5-fenil-2,4-pentadienoato de metila (**I**) foi escolhido como substrato.



Resultados e Discussão

O substrato (**I**) foi preparado pela reação entre o aldeído cinâmico e o ácido malônico, formando o ácido 5-fenil-2,4-pentadienóico que foi esterificado empregando cloreto de tionila e metanol.

Para verificar o comportamento eletroquímico e determinar o potencial onde as eletrólises seriam realizadas foram realizados experimentos de voltametria cíclica em DMF, MeCN e MeCN-MeOH.²

As eletrólises preparativas a potencial controlado (-1,20V vs. Ag/AgI) foram realizadas em célula dividida e não-dividida, poço de Hg (eletrodo de trabalho), placa de Pt (eletrodo auxiliar), Ag/AgI (eletrodo de referência); solventes: 0,1 molL⁻¹ TEAP/DMF, MeCN ou MeCN-MeOH; substrato (**I**) 0,1 molL⁻¹.

As eletrólises em DMF (0,42 F) e MeCN (0,35 F) apresentaram produtos semelhantes cujas análises por métodos cromatográficos mostraram ser constituídos de vários componentes dentre os quais não foi possível caracterizar os dímeros esperados. O baixo consumo de carga suporta a formação de oligômeros¹. Nas eletrólises em MeCN-MeOH (3:7 v/v, cerca de 1,3F), os produtos apresentaram como componentes principais o 5-fenil-3-pentenoato de metila (CGMS e RMN ¹H) e uma mistura de dímeros cuja formação foi comprovada por CGMS. A sua separação mostrou ser difícil. Várias tentativas empregando cromatografia em coluna de sílica conduziram a frações cujas análises por CG mostraram serem constituídas de diversos dímeros

em diferentes proporções e com tempos de retenção próximos. As análises por CG revelaram espectros de massas com padrão semelhante:

m/z (intens.) 378 (0,4), 189 (52), 157 (50), 129 (100), 128 (17), 115 (45).

Para verificar o consumo do substrato (**I**) nas eletrólises em MeCN-MeOH (3:7 v/v) foram realizados experimentos de coulometria. Amostras retiradas durante as eletrólises foram analisadas por CG usando como padrão interno naftaleno.

Na fig. 1 é mostrado o consumo do substrato (**I**) em função da carga utilizada. O valor de 1,1F determinado para o consumo total do substrato condiz com a formação de dímeros.

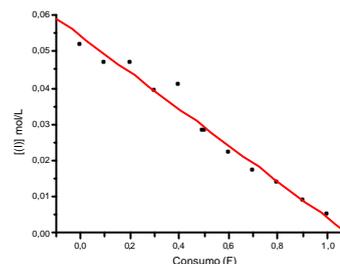


Figura 1: Gráfico do substrato (**I**) consumido vs. Carga (F)

Conclusões

Dímeros não foram observados nas eletrólises em DMF e MeCN. As dimerização e hidrogenação de uma ligação dupla C-C prevalecem nas eletrólises em MeCN-MeOH com supressão da polimerização observada nos solventes apróticos.

O consumo de carga determinada em experimentos de coulometria está de acordo com o esperado para um processo de dimerização eletroquímico.

Agradecimentos

Fapesp processo 04/01339-2

¹ Nielsen M.F., Utley J.H.P., "Reductive Coupling" in Organic Electrochemistry, 4th ed., H. Lund e O. Hammerich (editors), Marcel- Dekker, Inc. Chapter 21, pp. 795-882, 2001.

² Santos, A. P. F., Pardini, V., Viertler, H., XV SIBEE 2006, EQO 06