

Redução Eletroquímica de 3,3'-(1,X-fenileno)-bis-(2-propenoatos de etila)

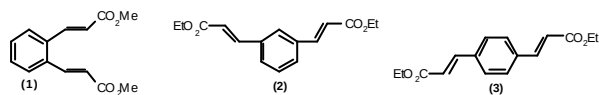
Ricardo Curilazo (PG)* Vera Lúcia Pardini (PQ) e Hans Viertler (PQ).

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. *e-mail: curilazo@iq.usp.br

Palavras Chave: redução eletroquímica, dímero cíclico, conjugação

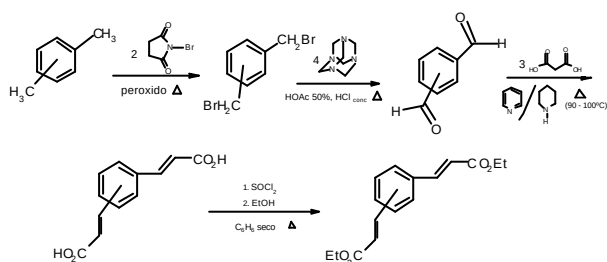
Introdução

Compostos que possuem em sua estrutura dois grupos 2-alcóxicarbonilvinila ligados por um grupo que contenha ligações duplas, como **(1)**, **(2)** e **(3)**, devem apresentar comportamento similar aos cinamatos frente a eletro-hidrodimerização¹, ou seja, gerar um dímero cíclico com anel de cinco membros, porém, com possíveis diferenças inerentes à interação entre os grupos funcionais como observado para o composto **(1)**^{2,3}.



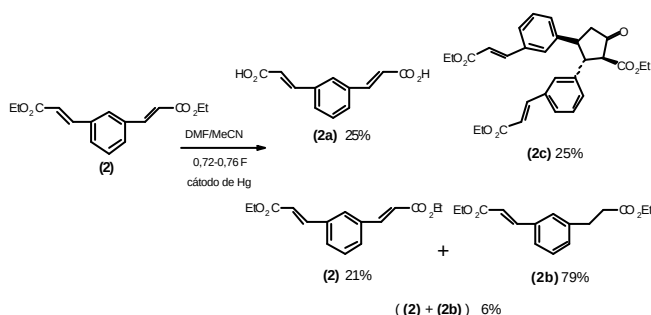
Resultados e Discussão

Os substratos **(2)** e **(3)** foram sintetizados tendo como materiais de partida *meta*- e *para*-xilenos respectivamente, como mostrado abaixo:



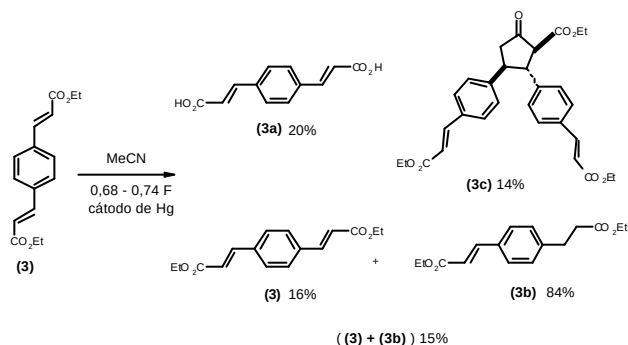
Nas voltametrias cíclicas, realizadas em DMF ou MeCN, foram observados três picos de redução para cada substrato.

Nas eletrólises de **(2)** no primeiro pico de redução em DMF (-1,16V vs Ag/AgI) encontraram-se como produtos o respectivo ácido **(2a)**, uma mistura constituída de 21% de **(2)** intacto e 79% do produto mono-hidrogenado **(2b)**, além do hidrodímero cíclico **(2c)** (purificado e caracterizado por técnicas apropriadas) e produtos de maiores massas moleculares não caracterizados.



Quando as eletrólises foram efetuadas no segundo pico em DMF (-1,42 V vs Ag/AgI) encontraram-se como produtos o ácido **(2a)** 13% o dímero **(2c)** 24% e produtos de massas elevadas. Por sua vez, as eletrólises de **(2)** em MeCN (-1,24 V vs Ag/AgI) forneceram 11% de **(2b)**, 18% de **(2c)** além dos produtos de maior massa citados anteriormente.

Com relação ao substrato **(3)** cujos estudos foram ampliados⁴, as eletrólises efetuadas em MeCN (-1,13 V vs Ag/AgI) forneceram como produtos o respectivo ácido **(3a)**, uma mistura constituída de 16% do substrato **(3)** intacto e 84% do produto mono-hidrogenado **(3b)**, além do hidrodímero cíclico **(3c)** (purificado e caracterizado por técnicas adequadas) que não fora isolado e caracterizado nos estudos efetuados anteriormente.



Conclusões

Os substratos apresentam comportamento semelhante frente ao acoplamento redutivo. Entretanto, o composto **(2)** apresenta um melhor desempenho com relação à formação preferencial do dímero cíclico e produtos de menor complexidade quando comparado ao composto **(3)**, fato este que se deve possivelmente a não existência de conjugação estendida em **(2)** entre os grupos que participam do acoplamento.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq.

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

² Andersson, J.; Ebersson, L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 565.

³ Andersson, J. Ebersson, L.; Svensson, C. *Acta Chem. Scand* **1978**, **B32**, 234.

⁴ Viertler, H.; Grava, W. M. *Resumos da 26ª Reunião Anual da SBQ*, **2003**, EQ-11