



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**ACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DE
HALETOS ALÍLICOS E PRENÍLICOS COM
ALDEÍDOS E CETONAS EM CÁTODO DE PÓ DE
GRAFITA**

Ronny Francisco Marques de Souza

**Recife
2014**

RONNY FRANCISCO MARQUES DE SOUZA

**ACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DE
HALETOS ALÍLICOS E PRENÍLICOS COM
ALDEÍDOS E CETONAS EM CÁTODO DE PÓ DE
GRAFITA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Co-orientadores: Prof. Dr. Lothar Wilhelm Bieber e Prof^a. Dr^a. Madalena Carneiro da Cunha Areias.

***Bolsista CNPq**

**Recife
2014**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

S729a Souza, Ronny Francisco Marques de.
Acoplamento eletroquímico de Haletos Alilícos e Prenílicos com
Aldeídos e Cetonas em cátodo de pó de grafita / Ronny Francisco Marques
de Souza. – Recife: O Autor, 2014.
95 f.: fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental, 2014.
Inclui referências.

1. Eletroquímica. 2. Síntese orgânica.. 3. Grafita. 4. Eletrodos.
I. Navarro, Marcelo (Orientador). II. Título.

541.37 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-19

RONNY FRANCISCO MARQUES DE SOUZA

**ACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DE HALETOS ALÍLICOS E PRENÍLICOS COM
ALDEÍDOS E CETONAS EM CÁTODO DE PÓ DE GRAFITA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 19/12/2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Flamarion Borges Diniz
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Paulo Henrique Menezes da Silva
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. João Rufino de Freitas Filho
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dra. Marília Oliveira Fonseca Goulart
Universidade Federal de Alagoas

Agradecimentos

Ao professor Marcelo Navarro pela orientação na parte experimental, paciência, confiança e disponibilidade. Suas críticas e sugestões enriqueceram bastante a pesquisa e a minha formação.

Ao professor Lothar Wilhelm Bieber, pela orientação, confiança, sugestões, críticas e revisão deste trabalho. Sempre disponível e cheio de ideias se tornou uma referência na minha vida acadêmica por sua simplicidade em abordar a química.

A professora Madalena Areias pelas sugestões, discussões e incentivos. Pela confiança e as agradáveis conversas.

Aos amigos Aluizio, Jadson e Renato pelos momentos de descontração e companheirismo.

Aos amigos do laboratório de Eletrossíntese Orgânica responsáveis pelo agradável ambiente de trabalho.

Aos funcionários da Central Analítica pela colaboração e convivência.

A Maurilio e Patrícia pela boa relação e eficiência nas questões burocráticas.

Ao CNPq pelo o apoio financeiro.

RESUMO

Na primeira parte do trabalho foi investigado o acoplamento eletroquímico da mistura de haletos alílicos a compostos carbonílicos adsorvidos em cátodo de pó de grafita na presença ou ausência de aditivos (AgNO_3 ou TBABF_4), usando um anólito aquoso em célula de cavidade. Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de voltametria de varredura linear e eletrólise com potencial ou corrente constante. O uso de quantidades catalíticas dos sais de AgNO_3 ou TBABF_4 , misturados à grafita, melhoraram significativamente a formação dos álcoois homoalílicos. As eletrólises com o cloreto de alila levaram aos melhores resultados, quando comparadas às eletrólises com o brometo de alila. A reação de alilação mostrou-se sensível a efeitos estéricos e eletrônicos. Os potenciais e correntes mais negativas favoreceram o heteroacoplamento. Os aldeídos aromáticos (67 - 99%) e a 1,1,1-trifluoroacetofenona (95%) levaram aos melhores resultados, já os rendimentos na presença de aldeídos alifáticos (28%) ou cetonas (7%) não foram satisfatórios. Na segunda parte do trabalho foi investigado o acoplamento eletroquímico da mistura de haletos prenílicos ao benzaldeído, nas mesmas condições descritas na primeira parte, utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria de varredura linear e eletrólise com potencial constante. O uso de quantidades catalíticas dos sais de AgNO_3 ou TBABF_4 misturado à grafita, influenciaram na proporção dos produtos de acoplamento (isômeros α e γ). Os melhores resultados na formação do isômero α , 1-fenil-4-metil-3-penten-1-ol (28%, proporção α : γ igual 74:26) foram alcançados com o brometo de prenila e os melhores resultados na formação do isômero γ , 1-fenil-2,2-dimetil-3-buten-1-ol (45%, proporção α : γ igual 6:94) com o cloreto de prenila. Dentro deste estudo, também foram investigados os efeitos da variação da quantidade de reagentes, potencial, corrente, aditivos e tipo de anólito nas reações de acoplamento eletroquímico estudadas. Do ponto de vista preparativo, os resultados são comparáveis aos da literatura e apresentam-se como uma alternativa verde, visto que o cátodo de grafita elimina solventes orgânicos e ânodo sacrificial tradicional de métodos eletrossintéticos. Do ponto de vista mecanístico, deve prevalecer o mecanismo aniônico para a reação de alilação, enquanto na reação de prenilação a competição entre o mecanismo radicalar e aniônico pode ser direcionado para a formação dos isômeros α e γ .

Palavras-Chaves: Eletrossíntese. Célula de cavidade. Eletrodo de grafita em pó. Alilação. Regiosseletividade.

ABSTRACT

In the first part of this work, the electrochemical coupling of a mixture of allylic halides and carbonyl compounds was investigated. The reagents were adsorbed on graphite powder cathode, in the presence or absence of additives (AgNO_3 or TBABF_4) using aqueous anolyte and a cavity cell. Electrochemical techniques of linear sweep voltammetry and potential or constant current electrolyses were used. The use of catalytic amounts of AgNO_3 or TBABF_4 added to the graphite powder, have significantly improved the formation of homoallylic alcohols. The electrolysis with allyl chloride gave to the best results when compared to the allyl bromide electrolysis. The allylation reaction was sensitive to steric and electronic effects. More negative currents or potentials favored the heterocoupling. The aromatic aldehydes led to the best results (67 - 99%) and the 1,1,1-trifluoroacetophenone (95%), the yields in the presence of aliphatic aldehydes (28%) or ketones (7%) were not satisfactory. In the second part, the electrochemical coupling of a mixture of prenylic halides and benzaldehyde was investigated under the same conditions described in the first part of this work, using electrochemical techniques of linear sweep voltammetry and constant potential electrolysis. The use of catalytic amounts of AgNO_3 or TBABF_4 , added to the graphite powder, has influenced the proportion of the coupling products (α and γ isomers). The best results for the α isomer, 4-methyl-1-phenyl-3-penten-1-ol (28%, ratio α : γ equal 74:26) were achieved with prenyl bromide and the best results for the γ isomer, 2,2-dimethyl-1-phenyl-3-buten-1-ol (45%, ratio α : γ equal 6:94) in the presence of prenyl chloride. The effects of the amount of reactants, potential, current, and type of additives and anolyte solution, were also investigated for all electrochemical coupling reactions studied. From the preparation point of view, the results are comparable to the literature and appear as a green alternative, since the graphite powder cathode eliminates organic solvents and sacrificial anodes of traditional electrosynthetic methods. From the mechanistic point of view, the anionic mechanism predominates for the allylation reaction, while in the prenylation reactions take place a competition between radical and anionic mechanism in the formation of α and γ isomers.

Keywords: Electrosynthesis. Cavity cell. Graphite powder electrode. Allylation. Regioselectivity.

LISTA DE ABREVIACÕES

CG - Cromatografia Gasosa

CG/MS - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

CV - Carbono Vítreo

DMF - N,N-Dimetilformamida

Bu₄NBF₄ - Tetrafluorborato de tetrabutilamônio

e⁻ - Elétron

Et₂O - Éter etílico

Et₄NBr - Brometo de tetraetilamônio

Et₄NOTs - *p*-toluenossulfonato de tetraetilamônio

HMPA - Hexametilfosforamida

mA - Miliampère

MHz - Megahertz

MeBu₃NOTs - *p*-toluenossulfonato de metil-*n*-tributilamônio

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado

F - Constante de Faraday

Pd(*o*-Tol₃)₂Cl₂ - Complexo de diclorobis(tri-*orto*-toluilsfosfina) paládio(II)

RMN¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TBABF₄ - Tetrafluorborato de tetrabutilamônio

TBABr - Brometo de tetrabutilamônio

TBAF - Fluoreto de tetrabutilamônio

TBAP - Perclorato de tetrabutilamônio

TED - Transferência de elétrons dissociativa

THF - Tetraidrofurano

Cu(acac) - Acetilacetonato de cobre

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: conversão de eletrófilo em nucleófilo e vice-versa	13
Esquema 2: oxidação do tolueno	15
Esquema 3: oxidação seletiva de álcoois benzílicos	15
Esquema 4: obtenção do brometo de benzila	15
Esquema 5: dimerização do estireno em solução metanólica	16
Esquema 6: dimerização do fenilacetileno	16
Esquema 7: obtenção de derivados biarílicos	16
Esquema 8: reação de Kolbe	16
Esquema 9: dimerização anódica de reagentes de Grignard	17
Esquema 10: homoacoplamento anódico de nitroalcanos	17
Esquema 11: reação de Kolbe cruzada	17
Esquema 12: heteroacoplamento anódico com olefinas	17
Esquema 13: redução da glicose em meio aquoso	18
Esquema 14: dimerização catódica da acrilonitrila	18
Esquema 15: redução de ésteres do ácido cinâmico	19
Esquema 16: redução de olefinas α,α -diativadas	19
Esquema 17: heteroacoplamento de olefinas	19
Esquema 18: heteroacoplamento da acetofenona com aldeídos	20
Esquema 19: eletrólise pareada comercial da BASF	20
Esquema 20: eletrólise pareada da glicose	21
Esquema 21: homoacoplamento catódico de iodoalcanos	21
Esquema 22: redução do brometo de benzila	22
Esquema 23: heteroacoplamento catódico de haletos benzílicos com benzaldeído	22
Esquema 24: heteroacoplamento de haletos alílicos com a 2-propanona	23
Esquema 25: regioseletividade no heteroacoplamento com o cloreto de prenila	23
Esquema 26: síntese de um óleo essencial da <i>Perilla frutescens</i>	24
Esquema 27: regioseletividade α em reator de micro fluxo	24
Esquema 28: regioseletividade γ em reator de micro fluxo	25
Esquema 29: heteroacoplamento catódico tipo Diels-Alder	26

Esquema 30: heteroacoplamento do 2-isobutirato com o benzaldeído	26
Esquema 31: heteroacoplamento entre ω -iodoalcanos e haletos de arila	27
Esquema 32: heteroacoplamento envolvendo bromobenzeno	27
Esquema 33: heteroacoplamento de halobenzenos e aldeídos	28
Esquema 34: ciclopropanação eletroquímica	28
Esquema 35: obtenção eletroquímica de anéis de 3, 5 e 6 membros	28
Esquema 36: obtenção de álcoois homoalílicos usando catalise de In	29
Esquema 37: obtenção de álcoois homoalílicos em eletrólise pareada	29
Esquema 38: alilação eletroquímica em cátodo de Zn	30
Esquema 39: alilação eletroquímica usando sais de estanho	30
Esquema 40: obtenção regiosseletiva de ácidos β,γ -insaturados	31
Esquema 41: regiosseletividade na reação do brometo de prenila trifluorado	31
Esquema 42: clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio	33
Esquema 43: heteroacoplamento de haletos alílicos com aldeídos e cetonas	51
Esquema 44: eletrólise da mistura haleto de alila e benzaldeído	52
Esquema 45: eletrólise da mistura haleto de alila com aldeídos e cetonas	56
Esquema 46: ciclização catódica do cinamaldeído	58
Esquema 47: formação de subproduto na redução do hidrocinalmaldeído	59
Esquema 48: fragmentações da 1,5-difenil-2-penten-2-ona	60
Esquema 49: eletrólise da mistura cloreto de alila com aldeídos e cetonas	62
Esquema 50: proposta mecanística para a alilação em pó de grafita	65
Esquema 51: eletrólise do benzaldeído em pó de grafita	68
Esquema 52: heteroacoplamento de haletos prenílicos com o benzaldeído	70
Esquema 53: eletrólise da mistura haleto de prenila e benzaldeído	74
Esquema 54: proposta mecanística para a prenilação em pó de grafita	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	célula eletroquímica de compartimento único. Eletrodo de referência (A); Eletrodo de trabalho (B); Eletrodo auxiliar (C)	14
Figura 2:	clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio em cátodo de carbono vítreo	32
Figura 3:	clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio em cátodo de prata	33
Figura 4:	célula eletroquímica de pó de grafita	35
Figura 5:	célula eletroquímica (A), Detalhes do cátodo (B) e sistema de extração (C). (1) Eletrodo de trabalho, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) Junta SVL, (6) Vidro poroso, (7) Compartimento da solução filtrada. (a) Cavidade, (b) Tarugo de grafite, (c) Papel de filtro, (d) Tampa de Teflon®	43
Figura 6:	voltamogramas obtidos em célula de cavidade contendo 0,150 g de grafita na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de cloreto de alila; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Composição catódica: cátodo de grafita- método A, cátodo de grafita/prata- método D	48
Figura 7:	voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de brometo de alila; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Composição catódica: cátodo de grafita- método A, cátodo de grafita/prata- método D	49
Figura 8:	espectro de massas (EI) do produto tipo-aldol formado a partir de 2g	59
Figura 9:	voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita (método A) velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de 7a ou 7b ; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para 7a e KBr $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para 7b	71
Figura 10:	voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita com Ag (método D) na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de 7a ou 7b ; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para 7a e KBr $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para 7b	72
Figura 11:	voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita com 0,005 g de TBABF ₄ (método C) na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de 7a ou 7b ; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para 7a e KBr $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para 7b	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	influência da prata no potencial e corrente de pico dos haletos de alila	50
Tabela 2:	potenciais de redução para os haletos de alila em cátodo de platina, carbono vítreo e mercúrio	50
Tabela 3:	otimização experimental da reação de alilação do benzaldeído em célula de cavidade em potencial constante	53
Tabela 4:	reação de 1b com 2a em célula de cavidade na presença de AgNO ₃	54
Tabela 5:	reação de alilação de 2a em célula de cavidade na presença de TBABF ₄	55
Tabela 6:	reação de alilação de aldeídos e cetonas em célula de cavidade em potencial constante de -1,4 V	57
Tabela 7:	otimização da alilação eletroquímica do benzaldeído em célula de cavidade usando corrente constante	61
Tabela 8:	alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas em célula de cavidade usando corrente constante de -30 mA	63
Tabela 9:	formação do pinacol na ausência de haleto alílico em célula de cavidade	68
Tabela 10:	comparação dos valores dos potenciais de redução de 7a e 7b	73
Tabela 11:	prenilação eletroquímica de 2a usando método A	75
Tabela 12:	prenilação eletroquímica de 2a usando método B	76
Tabela 13:	prenilação eletroquímica de 2a usando método C	77
Tabela 14:	prenilação eletroquímica de 2a nos métodos B e C, variando a estequiometria dos reagentes	79

SUMÁRIO

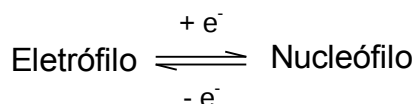
1	Introdução	13
1.1	Eletrossíntese Orgânica	13
1.1.1	Aspectos gerais	13
1.1.2	Comparação entre reações químicas e reações eletroquímicas	14
1.2	Reações anódicas	15
1.2.1	Reações de homoacoplamento	16
1.2.2	Reações de heteroacoplamento	17
1.3	Reações catódicas	18
1.3.1	Reações de homoacoplamento	18
1.3.2	Reações de heteroacoplamento	19
1.4	Reações catódicas e anódicas pareadas	20
1.5	Reações catódicas com haletos orgânicos	21
1.5.1	Haletos alquílicos	21
1.5.2	Haletos benzílicos	22
1.5.3	Haletos alílicos	23
1.5.4	Heteroacoplamento envolvendo outros haletos orgânicos	25
1.6	Eletrocatalise e reações envolvendo organometálicos com haletos orgânicos	26
1.6.1	O efeito eletrocatalítico da prata	31
1.7	Considerações sobre a redução eletroquímica de um haleto orgânico	33
1.8	Justificativas	34
1.8.1	Porque trabalhar com haletos alílicos?	36
2	Objetivos	38
2.1	Objetivo geral	38
2.2	Objetivos específicos	38
2.3	Hipóteses	38
3	Procedimento experimental	41
3.1	Solventes e reagentes	41
3.1.1	Reagentes inorgânicos	41

3.1.2	Haletos orgânicos	41
3.1.3	Compostos carbonilados	41
3.1.4	Grafita	41
3.2	Equipamentos e técnicas	42
3.2.1	Aparelhagem eletroquímica	42
3.2.2	Eletrodos	42
3.2.3	Cela eletroquímica	42
3.2.4	Aparelhagem para identificação e confirmação dos compostos	44
3.2.4.1	Identificação dos compostos	44
3.2.4.2	Análise quantitativa de reagentes e produtos	45
4	Resultados e discussão	46
4.1	Comportamento eletroquímico dos reagentes	46
4.1.1	Voltamogramas dos haletos alílicos	46
4.1.2	Voltamogramas do benzaldeído	51
4.2	Heteroacoplamento de haletos alílicos com aldeídos e cetonas	51
4.2.1	Eletrólises da mistura haleto de alila e benzaldeído	52
4.2.2	Considerações mecanísticas da alilação em pó de grafita	65
4.3	Heteroacoplamento de haletos prenílicos com o benzaldeído	70
4.3.1	Voltamogramas dos haletos prenílicos	70
4.3.2	Eletrólises da mistura haleto de prenila benzaldeído	74
4.3.3	Considerações mecanísticas da prenilação em pó de grafita	81
5	Conclusões	85
6	Perspectivas	87
	Referências	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrossíntese Orgânica

Na eletrossíntese orgânica a formação dos produtos ocorre numa célula eletroquímica via processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo [1,2]. A transferência de elétrons converte o substrato orgânico em intermediários reativos (íons-radicais, radicais, ânions e cátions) ou gera um reagente (eletrófilo, nucleófilo, ácido e base) que pode promover as reações químicas de interesse [2-6]. O processo, desde a geração dos intermediários até o produto final, envolve uma sequência de quebra e formação de ligações e frequentemente envolve mais de uma etapa de transferência de elétrons [1-6]. Um nucleófilo pode ser convertido em eletrófilo no ânodo e um eletrófilo pode ser convertido em nucleófilo no cátodo (Esquema 1).



Esquema 1: conversão de eletrófilo em nucleófilo e vice-versa

Como o elétron é transferido num potencial específico para o grupo eletroativo, a transferência pode acontecer de forma seletiva, e isto, na prática, pode ser alcançado numa eletrólise. A ativação térmica não é necessária, o que diminui custos e permite um aumento da seletividade química. Além da seletividade, o uso do elétron em relação a agentes químicos redox convencionais, oferece vantagens tais quais: compatibilidade ambiental, segurança, versatilidade sintética, eficiência energética, fácil automação e baixo custo efetivo [6-8].

1.1.1 Aspectos Gerais

Para ocorrer, uma síntese eletroquímica requer um sistema constituído por pelo menos dois eletrodos (um cátodo e um ânodo) e um meio condutor (eletrólito). As reações de oxidação ocorrem no ânodo e as reações de redução no cátodo. Usualmente, apenas um eletrodo, cátodo ou ânodo, desempenha o papel do eletrodo de trabalho, local onde as reações orgânicas de maior interesse ocorrem. O segundo eletrodo é chamado

de eletrodo auxiliar e geralmente apenas reações de menor interesse nele ocorrem. O espaço entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar deve ser preenchido com uma solução iônica (eletrólito de suporte) para que a passagem de cargas e a migração de íons tornem-se possíveis. O sistema de dois eletrodos (trabalho e auxiliar) é o desenho mais simples, no entanto, um terceiro eletrodo pode ser usado como referência. Tais arranjos variam de acordo com a necessidade sintética [1,2].

Na prática, o eletrodo de trabalho deve ser separado do eletrodo auxiliar através de algum tipo de barreira para evitar reações indesejáveis e aumentar a eficiência da síntese eletroquímica. Neste caso tem-se uma célula eletroquímica dividida ou célula de compartimento duplo. Na célula de compartimento único os reagentes de partida ou produtos formados no eletrodo de trabalho podem sofrer processos eletroquímicos secundários no eletrodo auxiliar (principalmente oxidação no ânodo) diminuindo ou mesmo comprometendo a eficiência do processo devido à degradação dos reagentes e produtos ou formação de subprodutos (Figura 1) [1,2].

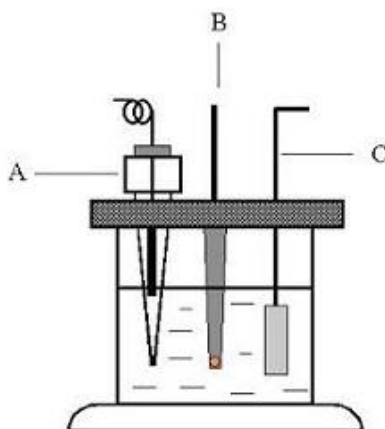


Figura 1: Célula eletroquímica de compartimento único. Eletrodo de referência (A); Eletrodo de trabalho (B); Eletrodo auxiliar (C).

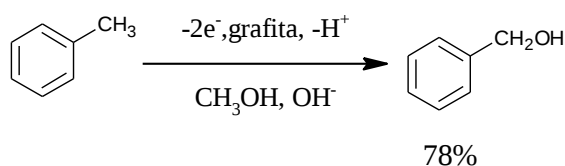
1.1.2 Comparação entre reações químicas e reações eletroquímicas

A diferença básica entre a síntese química e a síntese eletroquímica encontra-se no modo pelo qual os intermediários são formados [1,2]. Na síntese eletroquímica o eletrodo transfere ou retira elétrons do substrato levando a formação de íons radicais que podem ser reduzidos ou oxidados dependendo do processo envolvido. Na síntese química, agentes oxidantes e redutores realizam o papel do eletrodo retirando e transferindo elétrons do substrato. Nas condições de reação, o solvente e os reagentes

escolhidos na síntese química ou eletroquímica influenciam nos caminhos reacionais e diferentes produtos podem ser obtidos [4,9].

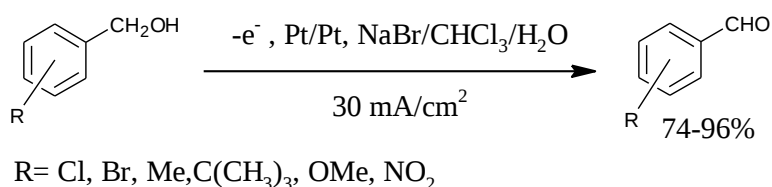
1.2 Reações Anódicas

A síntese anódica pode ser exemplificada através da oxidação do tolueno em solução básica metanólica, para obter o álcool benzílico num rendimento de 78% em eletrodos de grafita (Esquema 2) [10].



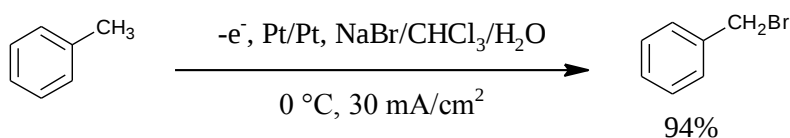
Esquema 2: oxidação do tolueno

Outro exemplo é a oxidação seletiva de álcoois benzílicos funcionalizados aos seus respectivos benzaldeídos em eletrodos de platina e meio sistema bifásico água/clorofórmio, usando NaBr como eletrólito (Esquema 3) [11].



Esquema 3: oxidação seletiva de álcoois benzílicos

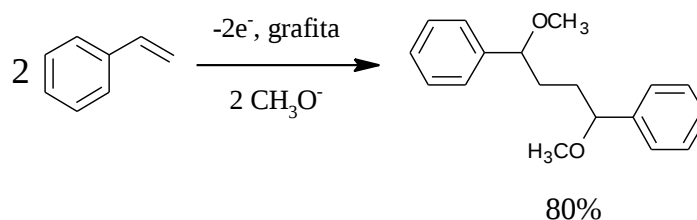
A formação do brometo de benzila a partir da oxidação regioseletiva do tolueno usando eletrodos de platina e meio sistema bifásico água/clorofórmio foi descrita com ótimo rendimento (Esquema 4) [12].



Esquema 4: obtenção do brometo de benzila

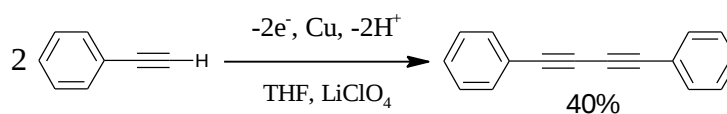
1.2.2 Reações de homoacoplamento

A síntese anódica também possibilita o homoacoplamento que pode ser exemplificado na dimerização do estireno em solução metanólica seguida da adição nucleofílica de grupos CH_3O^- em meio básico (Esquema 5) [13].



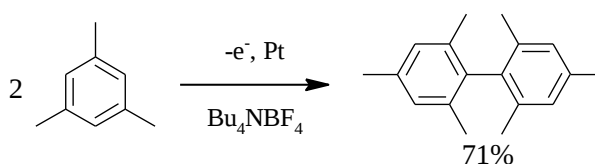
Esquema 5: dimerização do estireno em solução metanólica

Outro exemplo de dimerização anódica é a formação de diacetilenos em solução de THF em ânodo de cobre (Esquema 6) [14].



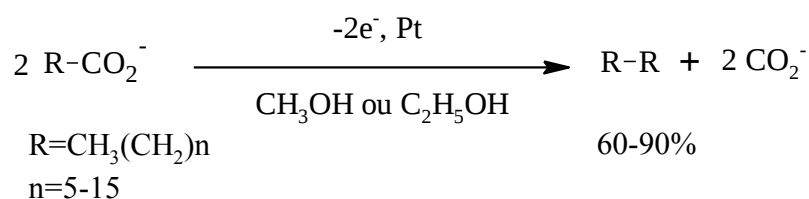
Esquema 6: dimerização do fenilacetileno

A dimerização anódica de compostos aromáticos mostra-se como alternativa à síntese de derivados biarílicos impedidos estericamente (Esquema 7) [15].



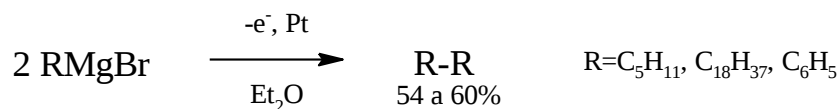
Esquema 7: obtenção de derivados biarílicos

A reação de Kolbe leva à dimerização anódica de ácidos carboxílicos via o acoplamento de radicais formados a partir da eliminação de CO_2 . (Esquema 8) [1,16].



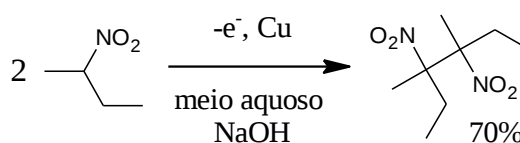
Esquema 8: reação de Kolbe

O mesmo tipo de produto pode ser obtido através da dimerização anódica de reagentes de Grignard (Esquema 9) [17].



Esquema 9: dimerização anódica de reagentes de Grignard

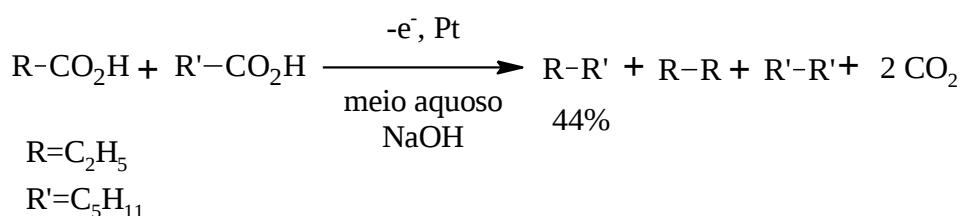
O homoacoplamento anódico de nitroalcanos em meio aquoso em ânodo de cobre foi alcançado em meio alcalino aquoso (Esquema 10) [18].



Esquema 10: homoacoplamento anódico de nitroalcanos

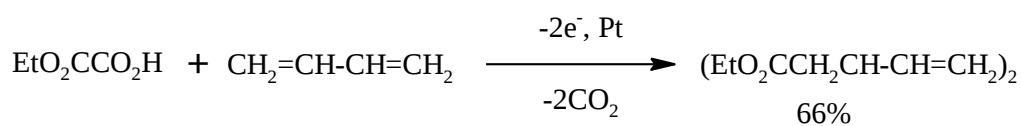
1.2.3 Reações de heteroacoplamento

A síntese anódica também possibilita acoplar substratos diferentes para formar produtos de heteroacoplamento. Um exemplo é o acoplamento cruzado de ácidos carboxílicos distintos numa reação do tipo-Kolbe cruzada (Esquema 11) [19].



Esquema 11: reação de Kolbe cruzada

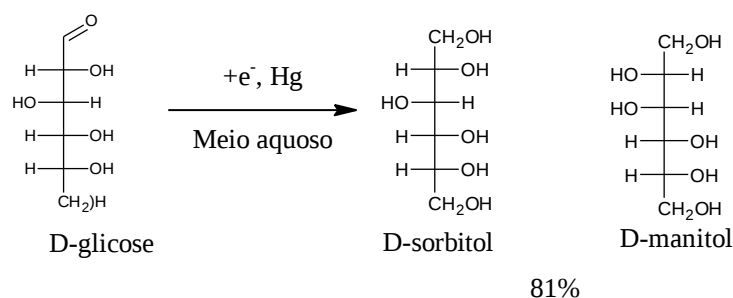
Outra possibilidade é o heteroacoplamento anódico de olefinas com ácidos carboxílicos (Esquema 12) [20].



Esquema 12: heteroacoplamento anódico com olefinas

1.3 Reações Catódicas

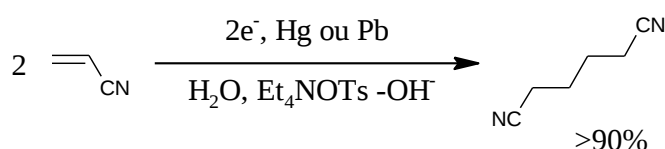
A síntese catódica poder ser exemplificada pela redução da D-glicose em meio aquoso para o D-manitol ou D-sorbitol em cátodo de mercúrio sem o controle da reação de epimerização (Esquema 13) [1].



Esquema 13: redução da glicose em meio aquoso

1.3.2 Reações de homoacoplamento

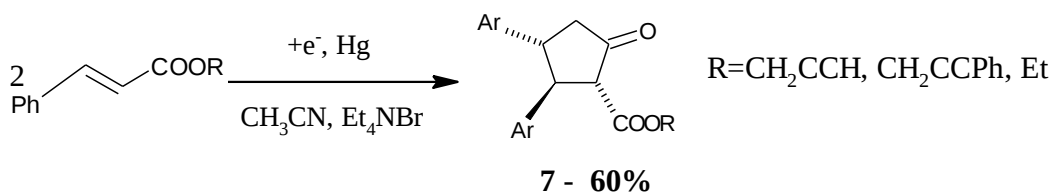
Reações catódicas com hidrocarbonetos sem qualquer grupo funcional restringem-se exclusivamente a compostos insaturados conjugados. O exemplo mais expressivo do processo de dimerização catódica é a produção da adiponitrila a partir da eletrorredução da acrilonitrila (processo Monsanto) (Esquema 14) [21,22].



Esquema 14: dimerização catódica da acrilonitrila

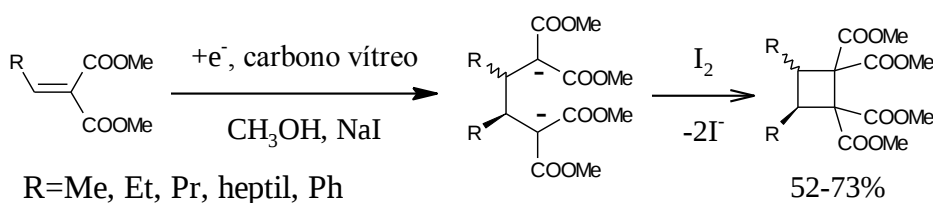
É importante comentar que a formação da adiponitrila em condições aquosas a partir de altas concentrações de acrilonitrila ($\approx 10\%$) foi uma grande novidade do ponto de vista industrial, visto que tais condições não favorecem a reação de dimerização de olefinas em meio eletroquímico.

De maneira semelhante ésteres do ácido cinâmico e seus derivados com substituintes no anel aromático levaram, na maioria dos casos, à formação do hidrodímero cíclico (Esquema 15) [23].



Esquema 15: redução de ésteres do ácido cinâmico

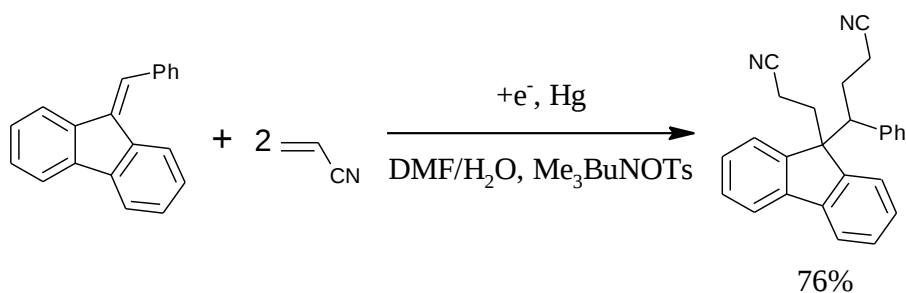
Outro exemplo é a redução de olefinas α,α -diativadas em metanol acompanhada de oxidação química do diânion, via iodo, que leva à formação não usual de hidrodímeros cíclicos de 4 membros (Esquema 16) [24].



Esquema 16: redução de olefinas α,α -diativadas

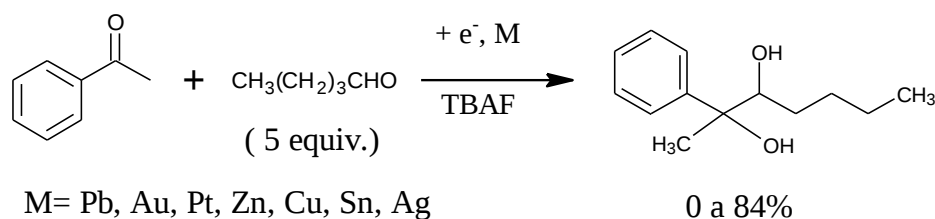
1.3.3 Reações de heteroacoplamento

Duas unidades da acrilonitrila podem ser acopladas a outras olefinas nas posições α e β via formação catódica do diânion e respectiva adição de Michael (Esquema 17) [25].



Esquema 17: heteroacoplamento de olefinas

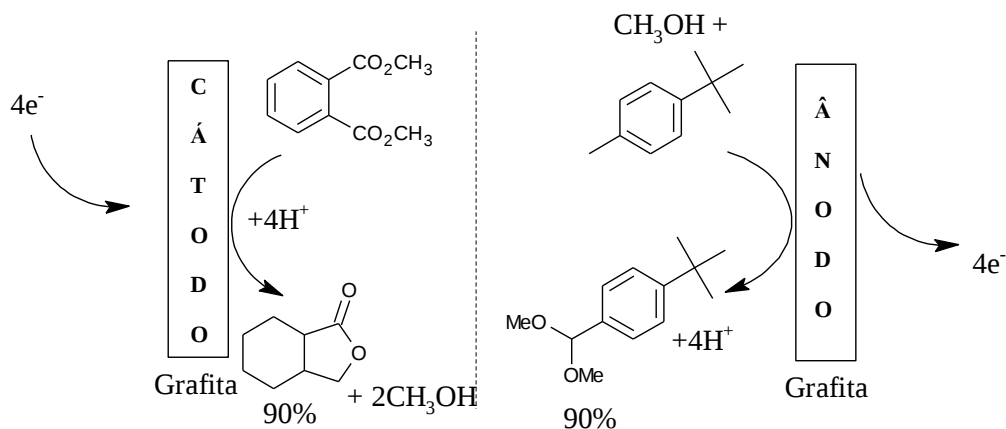
A redução eletroquímica de aldeídos e cetonas leva à formação de pinacóis [1]. Kise e colaboradores mostraram o acoplamento cruzado da acetofenona com aldeídos alifáticos em THF em cátodos de Pb, Au, Pt, Zn, Cu, Sn e Ag obtendo dióis em rendimentos variados (Esquema 18) [26].



Esquema 18: heteroacoplamento da acetofenona com aldeídos

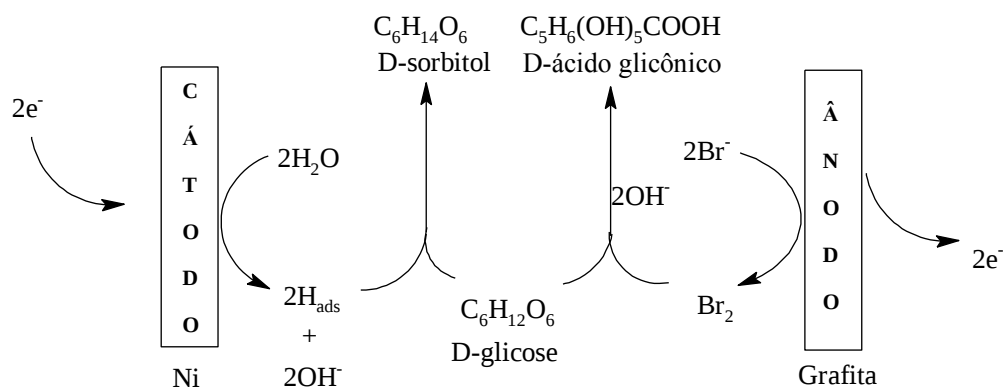
1.4 Reações catódicas e anódicas pareadas

Atualmente uma síntese eficiente é caracterizada pelo menor número possível de etapas para alcançar o alvo molecular. Eletrólises pareadas possibilitam a diminuição de etapas, aumentam a economia atômica e melhoram a eficiência energética do processo [27-30]. A BASF desenvolveu a eletrossíntese pareada comercial para formação simultânea de dois produtos em bom rendimento (Esquema 19) [27].



Esquema 19: eletrólise pareada comercial da BASF

A oxidação e redução da D-glicose em meio aquoso é um exemplo de eletrólise pareada e um processo eletrossintético de escala industrial para a produção de D-sorbitol e ácido D-glicônico (Esquema 20) [31].



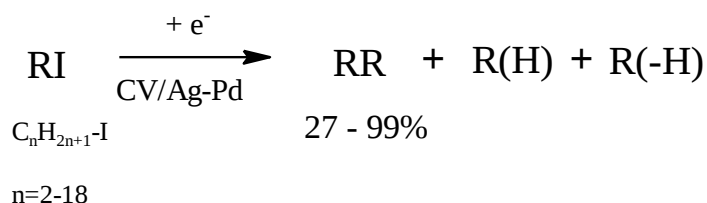
Esquema 20: eletrólise pareada da glicose

1.5 Reações catódicas com haletos orgânicos

A redução eletroquímica de haletos orgânicos é uma área de intensa investigação. Do ponto de vista sintético os intermediários obtidos a partir da transferência de elétrons na superfície do eletrodo (radical ou carbânion) podem formar novas ligações C-C em processos de dimerização ou adição a eletrófilos. Do ponto de vista mecanístico busca-se caracterizar e entender o processo envolvido na clivagem redutiva da ligação C-halogênio [1,2].

1.5.1 Haletos alquílicos

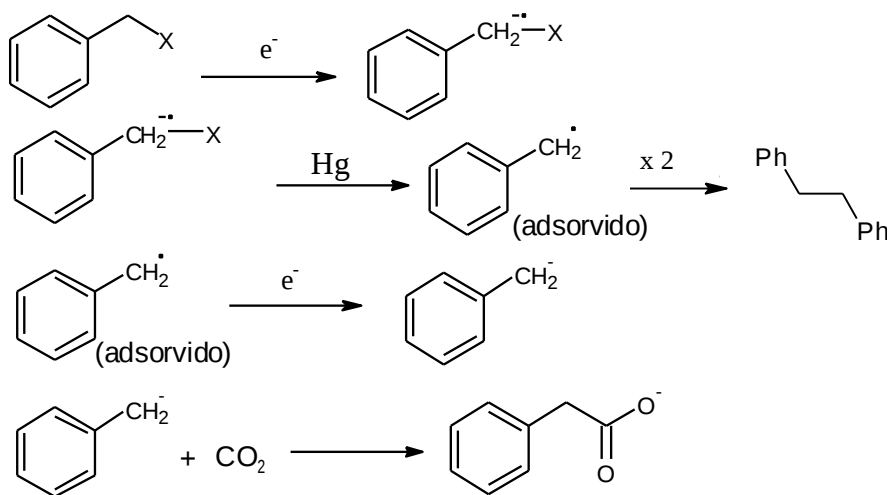
Simonet e colaboradores realizaram o homoacoplamento de iodoalcanos, via intermediários radiculares, em cátodo de carbono vítreo modificado com prata-paládio utilizado DMF como solvente (Esquema 21) [32].



Esquema 21: homoacoplamento catódico de iodoalcanos

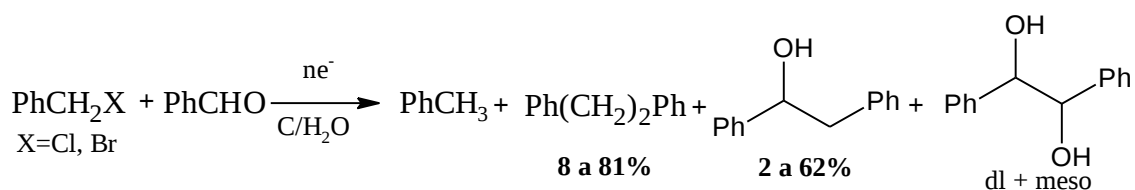
1.5.2 Haletos benzílicos

Baizer e Chruma investigaram a eletrólise em potencial controlado do cloreto e do brometo de benzila em DMF em cátodo de mercúrio. Os produtos de redução isolados foram o dibenzil mercúrio, tolueno e traços do bibenzila [33]. Usando uma armadilha de carbânion (CO_2) foi comprovada a formação do ânion benzila (Esquema 22).



Esquema 22: redução do brometo de benzila

Em um trabalho recente, nosso grupo de pesquisa descreveu o homo e o heteroacoplamento catódico de haletos benzílicos na presença e ausência de benzaldeído em célula de cavidade de grafita (Esquema 23) [34,35].



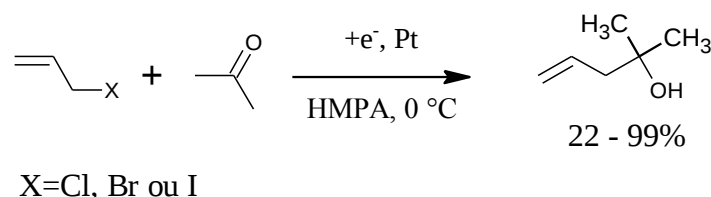
Esquema 23: heteroacoplamento catódico de haletos benzílicos com benzaldeído

Nesse estudo utilizou-se uma célula eletroquímica isenta de solvente orgânico usando anólito aquoso com uma cavidade preenchida com pó de grafita onde os reagentes foram impregnados. A grafita em pó utilizada, em alguns exemplos, foi misturada com quantidades catalíticas de AgNO_3 . O homoacoplamento do cloreto e do brometo de benzila foi estudado em ambas as composições. Nas eletrólises, apenas com os haletos, visando promover a formação do dímero 1,2-difeniletano, o brometo

mostrou-se mais eficiente em relação ao cloreto de benzila. Nas eletrólises onde se misturou benzaldeído aos haletos o produto de heteroacoplamento 1,2-difeniletanol foi favorecido na presença de prata principalmente nas eletrólises do cloreto. A formação do benzopinacol a partir da redução do benzaldeído foi inexpressiva. Mais detalhes sobre a célula de cavidade e sua aplicação nas reações descritas neste trabalho serão abordados nas seções 4 e 5.

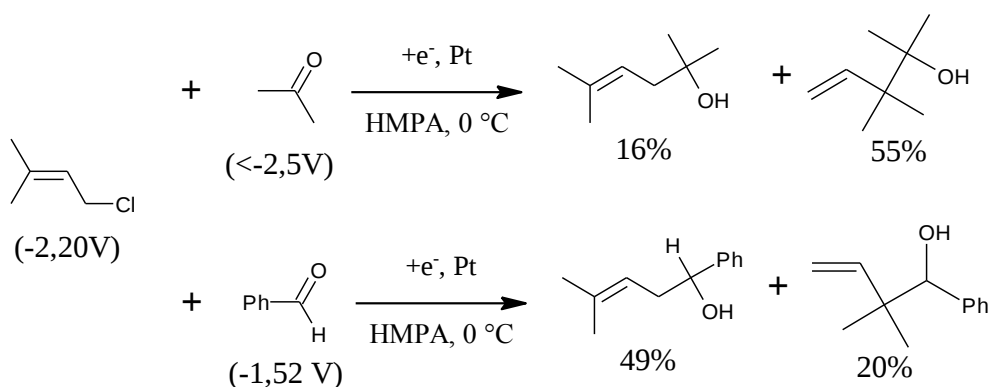
1.5.3 Haletos Alílicos

Tokuda estudou a dimerização de haletos alílicos na presença e ausência de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução de DMF contendo 0,1 M de Bu_4NClO_4 na redução do brometo de alila na ausência de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ com 22% de rendimento do 1,5-hexadieno e na presença de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 88% de rendimento do dímero [36]. O mesmo grupo investigou o heteroacoplamento eletroquímico de haletos alílicos na presença da 2-propanona (Esquema 24) [37].



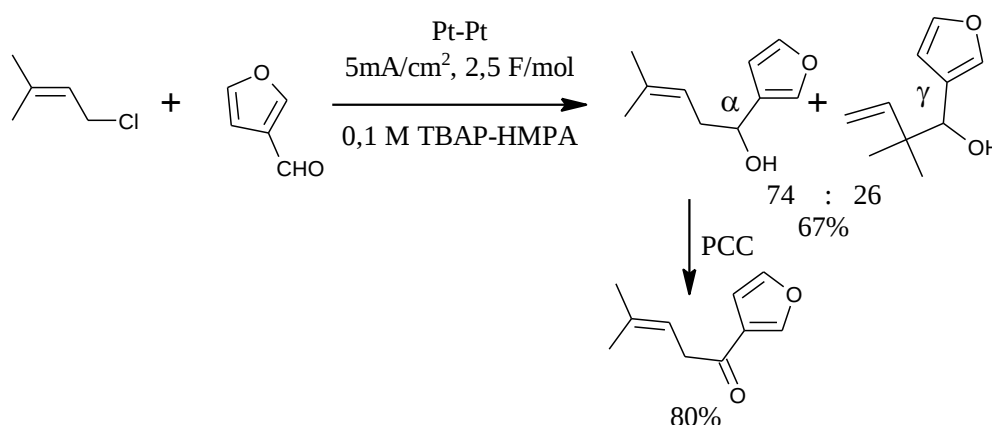
Esquema 24: heteroacoplamento de haletos alílicos com a 2-propanona

Tokuda e colaboradores também abordaram a regioseletividade envolvida no heteroacoplamento catódico entre o cloreto de prenila e compostos carbonilados (propanona e benzaldeído) (Esquema 25) [38].



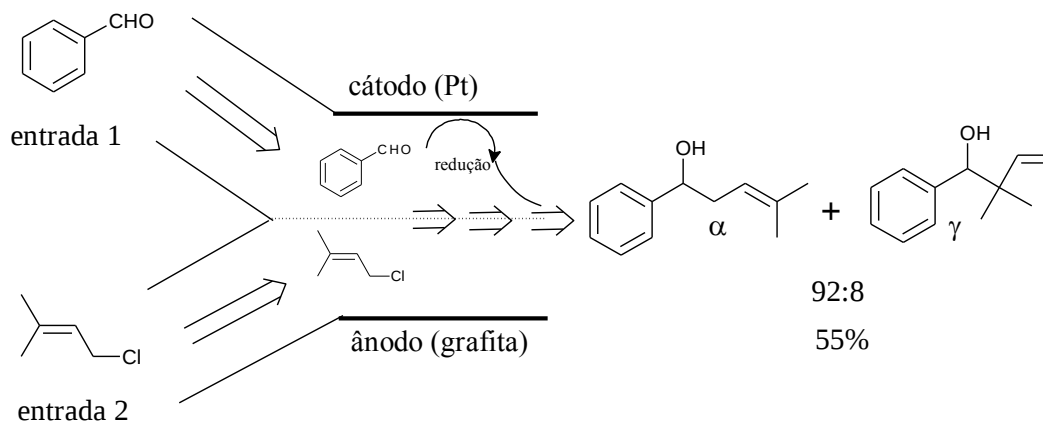
Esquema 25: regioseletividade no heteroacoplamento com o cloreto de prenila

Os autores demonstraram que a alilação eletroquímica de haletos substituídos com compostos carbonilados é sensível ao potencial de redução dos reagentes envolvidos. Quando o composto carbonilado (benzaldeído) é mais facilmente reduzido que o haleto, o heteroacoplamento ocorre preferencialmente no carbono menos substituído, posição α . Quando o haleto é mais facilmente reduzido que o composto carbonilado (2-propanona), o heteroacoplamento ocorre preferencialmente no carbono menos substituído, posição γ . A metodologia foi usada na síntese de um componente do óleo essencial de *Perilla frutescens* (Esquema 26) [38].



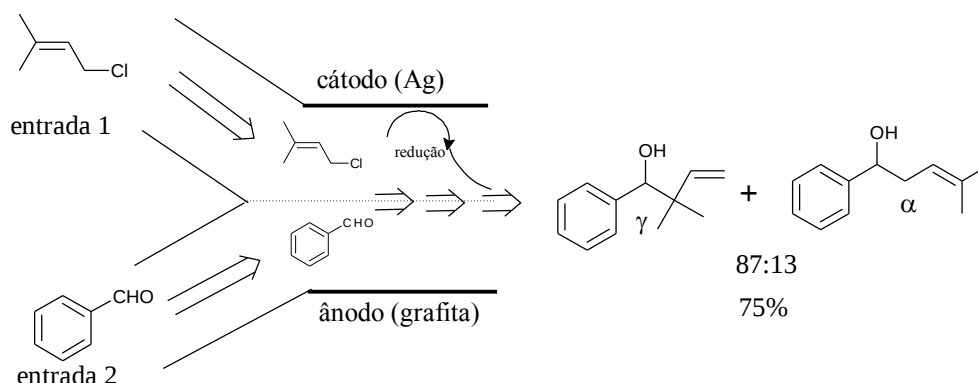
Esquema 26: síntese de um óleo essencial da *Perilla frutescens*

Em trabalho mais recente, Atobe e colaboradores usaram um reator de micro fluxo no acoplamento redutivo do cloreto de prenila com aldeídos obtendo regioseletividade α através do controle seletivo da redução de aldeídos em cátodo de platina (Esquema 27) [39].



Esquema 27: regioseletividade α em reator de micro fluxo

Quando estudou o controle seletivo da redução do cloreto de prenila em cátodo prata, uma regiosseletividade γ foi observada. (Esquema 28) [39].

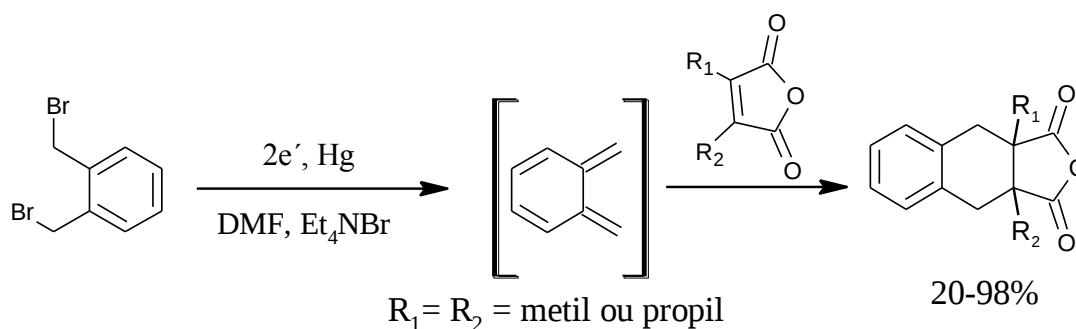


Esquema 28: regiosseletividade γ em reator de micro fluxo

Atobe demonstrou que a regiosseletividade envolvida no heteroacoplamento do cloreto de prenila ao benzaldeído pode ser modulada pelo fluxo dos reagentes no sistema eletroquímico utilizado. Quando o fluxo do benzaldeído ocorre pelo compartimento catódico e este é reduzido o heteroacoplamento ocorre preferencialmente no carbono menos substituído, posição α . Quando o fluxo do cloreto de prenila ocorre pelo compartimento catódico e este é reduzido o heteroacoplamento ocorre preferencialmente no carbono menos substituído, posição γ .

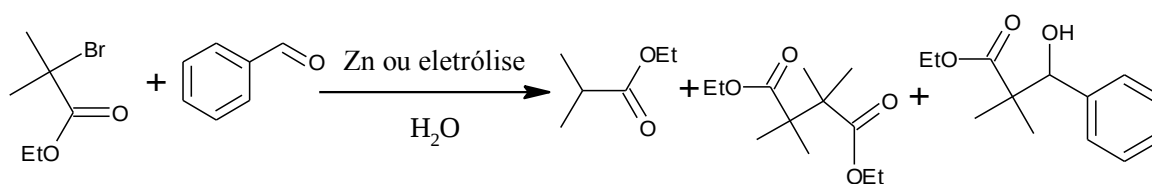
1.5.4 Heteroacoplamento envolvendo outros haletos orgânicos

Utleý e colaboradores relataram o heteroacoplamento tipo Diels-Alder em meio anidro e aquoso de *o*-quinodimetanos gerados *in situ* a partir da redução de α,α -dibromoalquilbenzenos na presença de olefinas [40-42] (Esquema 29).



Esquema 29: heteroacoplamento catódico tipo Diels-Alder

Bieber e colaboradores descreveram o heteroacoplamento do 2-bromo-isobutirato de etila com o benzaldeído em meio aquoso com evidências de um mecanismo radicalar para a reação química usando zinco e eletroquímica usando eletrodos de zinco, carbono vítreo, feltro de carbono e grafita em célula não dividida (Esquema 30) [41-42].



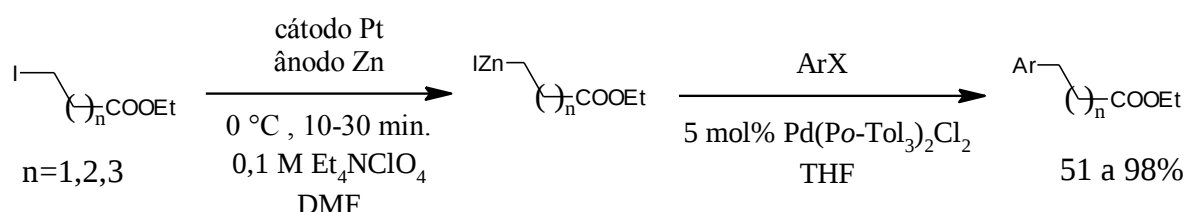
Esquema 30: heteroacoplamento do 2-isobutirato com o benzaldeído

1.6 Eletrocatalise e reações envolvendo intermediários organometálicos com haletos orgânicos

Os exemplos eletrossintéticos abordados até aqui trataram de eletrólises diretas onde a transferência de elétrons ao substrato orgânico ocorreu sem auxílio de catalisadores, mediadores ou formação de intermediários organometálicos no meio eletroquímico. As eletrólises diretas são mais vantajosas e ambientalmente mais viáveis, pois evitam reagentes extras que ao fim da reação não são incorporados ao produto final. No entanto muitas reações eletro-orgânicas requerem um elevado sobrepotencial para ocorrer em velocidade apreciável. Nestes casos lança-se mão da eletrocatalise [43].

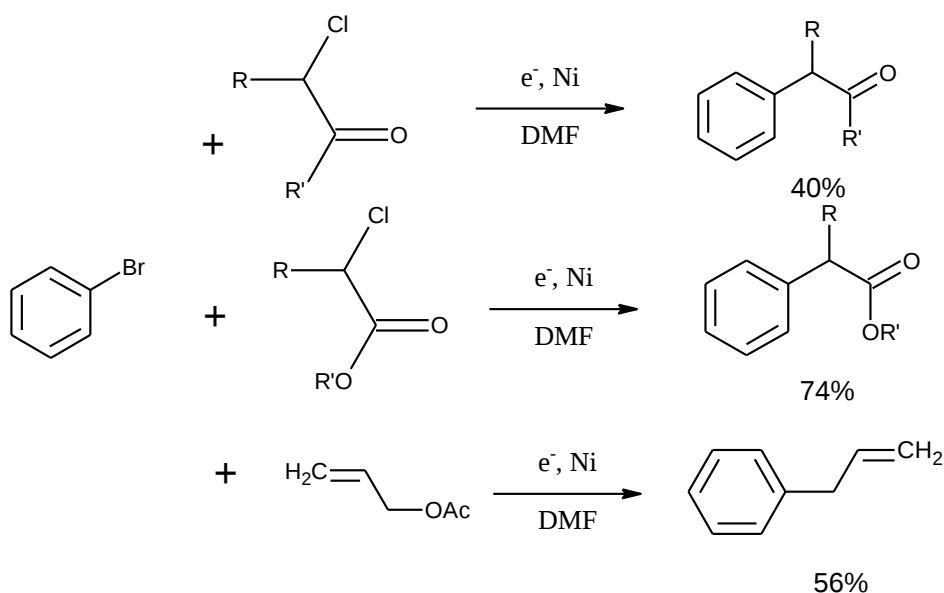
Alguns exemplos de sistemas eletrocatalíticos e sistemas que formam intermediários organometálicos com haletos orgânicos são citados abaixo.

Tokuda e colaboradores estudaram o heteroacoplamento entre ω -iodoalanoatos e haletos de arila usando zinco eletrogerado em solução DMF/ Et_4NClO_4 0,1M (Esquema 31) [44].



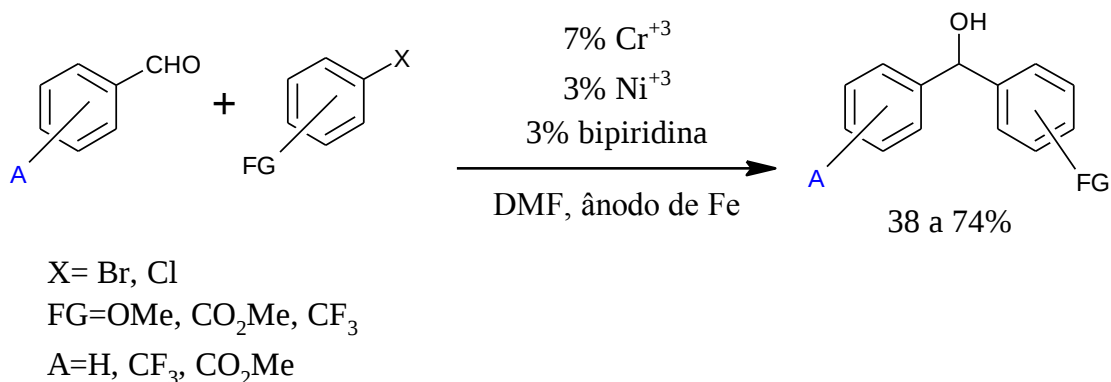
Esquema 31: heteroacoplamento entre ω -iodoalcanos e haletos de arila

Périchon e colaboradores realizaram o acoplamento eletroquímico cruzado entre o bromobenzeno e alguns substratos (halo-ésteres, halo-cetonas e compostos alílicos) catalisado por níquel em meio anidro obtendo rendimentos que vão de moderados a bons [45] (Esquema 32).



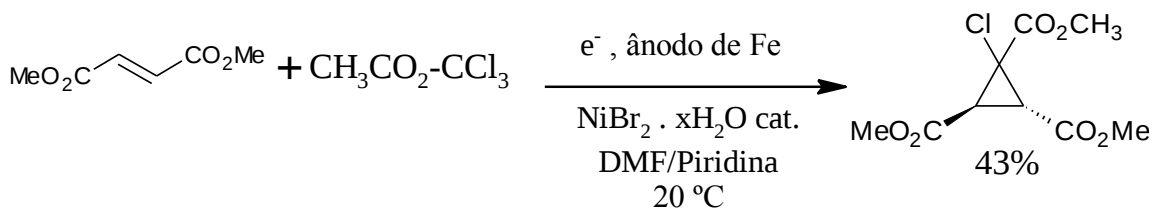
Esquema 32: heteroacoplamento envolvendo bromobenzeno

O mesmo grupo relatou o heteroacoplamento entre os halobenzenos e aldeídos usando catálise com sais de cromo e níquel na presença de bipyridina [46] (Esquema 33).



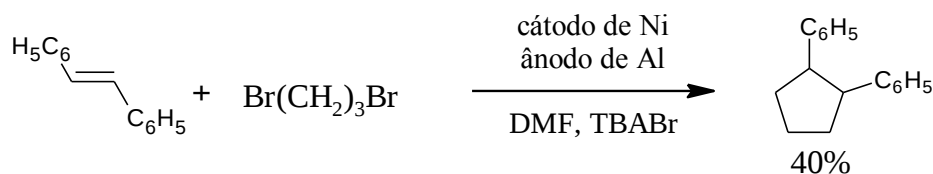
Esquema 33: heteroacoplamento de halobenzenos e aldeídos

Outro exemplo de heteroacoplamento eletroquímico envolvendo haletos orgânicos foi mostrado por Nédelec e colaboradores na reação de ciclopropanação usando catálise de níquel [47-50] (Esquema 34).



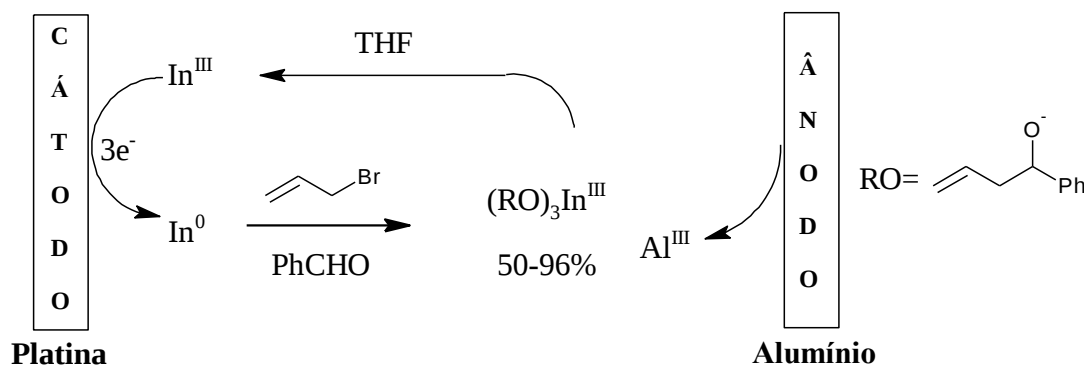
Esquema 34: ciclopropanação eletroquímica

O mesmo grupo relatou o heteroacoplamento de olefinas ativadas com o dibromometano, 1,3-dibromopropano e 1,4-dibromobutano usando cátodo de níquel e ânodo sacrificial de alumínio para obter produtos cíclicos de 3, 5 e 6 membros (Esquema 35) [51-52].



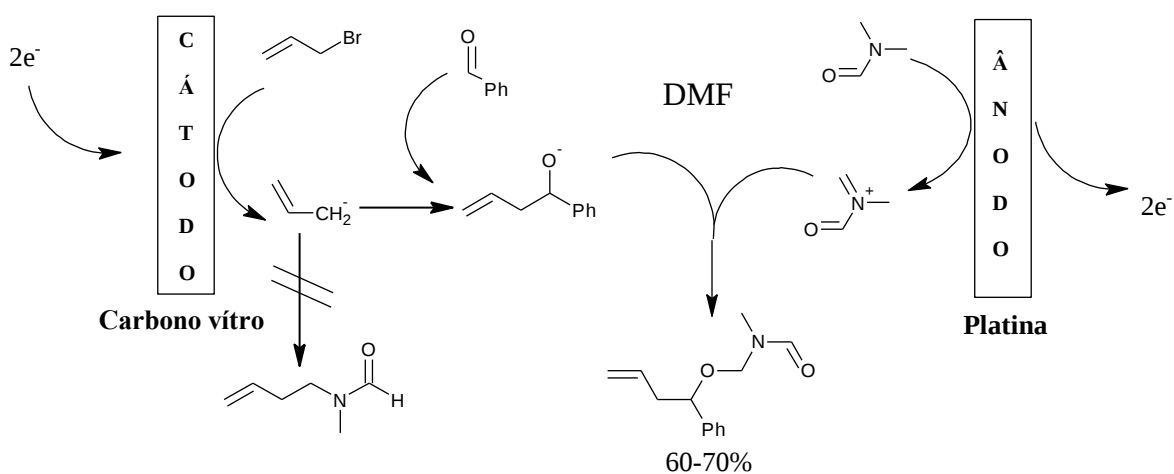
Esquema 35: obtenção eletroquímica de anéis de 3, 5 e 6 membros

Hilt e Smolko demonstraram a formação de uma variedade de álcoois homoalílicos em bons rendimentos usando catálise com índio eletroassistida a partir da redução de 5 mol% de InCl_3 em cátodo de platina e ânodo sacrificial de alumínio (Esquema 36) [53].



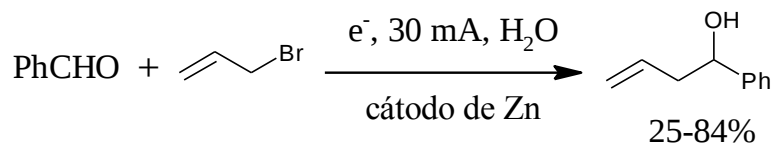
Esquema 36: obtenção de álcoois homoalílicos usando catalise de In

Hilt e colaboradores estenderam a reação de alilação para iminas [54] e aprimorou a metodologia aplicando-a na alilação do benzaldeído pareada com a oxidação do furano e da N-but-3-enil-N-metilformamida de forma a obter o respectivo álcool homoalílico protegido com rendimentos de 60-70% em única etapa (Esquema 37) [55].



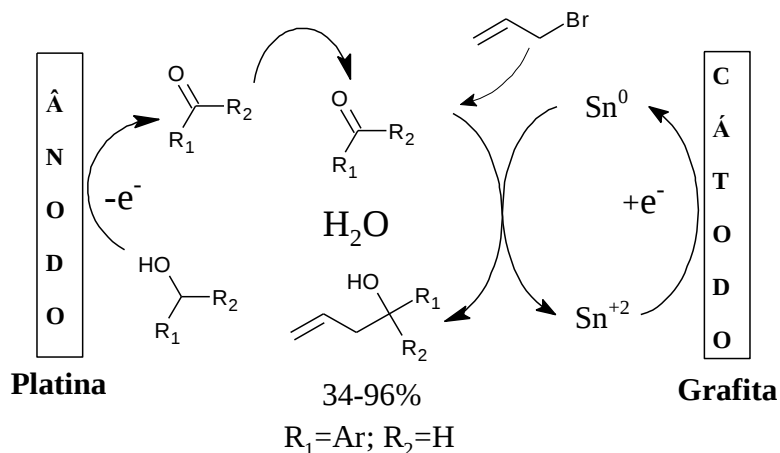
Esquema 37: obtenção de álcoois homoalílicos em eletrólise pareada

Ren e Huang demonstraram a alilação eletroquímica de uma série de compostos carbonilados em eletrólitos aquoso e cátodo de zinco (Esquema 38) [56].



Esquema 38: alilação eletroquímica em cátodo de Zn

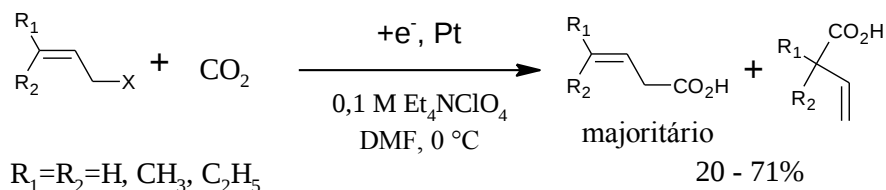
Wang e colaboradores obtiveram álcoois homoalílicos em bons rendimentos na eletrólise pareada de álcoois e brometos alílicos. Em seus trabalhos, álcoois são oxidados formando seu respectivo composto carbonílico que no meio eletroquímico foi acoplado ao alilestanho formado no cátodo a partir da redução de sais de estanho. A proposta foi desenvolvida em célula de compartimento único [57] e em célula dividida [58] (Esquema 39).



Esquema 39: alilação eletroquímica usando sais de estanho

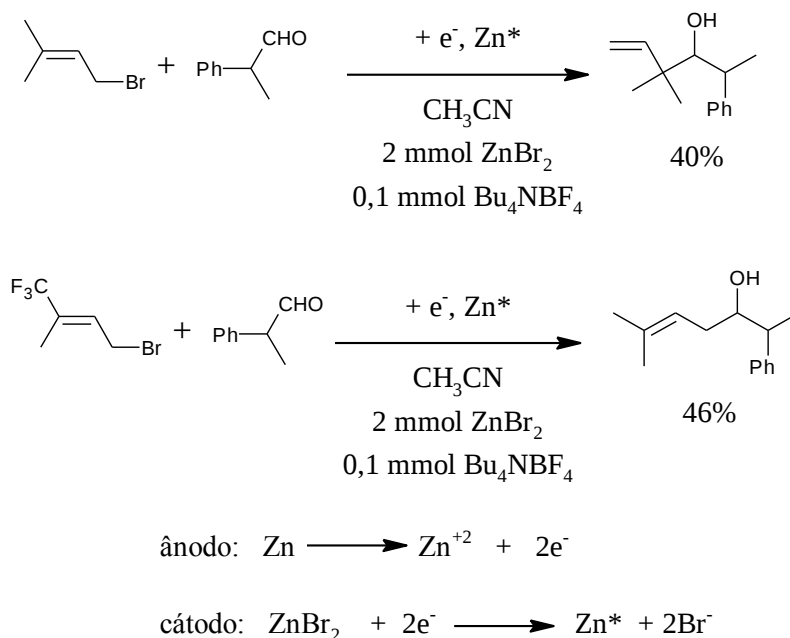
O mesmo grupo apresentou a alilação de compostos carbonílicos mediada por sais de estanho em água [59].

Tokuda e colaboradores investigaram a regioseletividade na formação de ácidos β,γ-insaturados a partir da eletrólise de vários haletos alílicos em atmosfera de CO₂ em cátodo de platina e ânodo de magnésio (Esquema 40) [60].



Esquema 40: obtenção regioseletiva de ácidos β,γ -insaturados

Perichon e colaboradores abordaram a regioseletividade na reação do brometo de prenila trifluorado (CF_3) com aldeídos na presença de zinco eletrogerado. Os autores compararam os resultados obtidos com haletos sem o grupo CF_3 e observaram que o grupo CF_3 levou em alguns casos a regioseletividade α [61] (Esquema 41).



Esquema 41: regioseletividade na reação do brometo de prenila trifluorado

Outros exemplos de alilação eletroquímica de compostos carbonilados em sistemas eletrocatalíticos têm sido descritos [62-64].

1.6.1 O efeito eletrocatalítico da prata

A redução eletrocatalítica de compostos orgânicos halogenados (RX) tem recebido muita atenção, tanto do ponto de vista mecanístico como sintético. Entre os diversos materiais de eletrodo, a prata destaca-se por possuir propriedades

eletrocatalíticas na redução de haletos orgânicos [65-69]. Tais propriedades eletrocatalíticas foram exploradas, em alguns casos para síntese [70-73], em outros para aplicações ambientais, especialmente a redução de poluentes orgânicos, tais como gases de efeito estufa e bromo-fenóis [74-76]. Conforme se relata até agora, na maioria, os fatores importantes que afetam as propriedades catalíticas do metal estão relacionados ao tipo de átomo de halogênio [65], ao solvente [77], à estrutura molecular de RX [78], à morfologia do eletrodo [79-80] e à adsorção [81]. Bellomunno e colaboradores compararam uma série de eletrodos metálicos (Ag, Pb, Au, Cu, Hg, Sn, Bi, Pt, Zn) usando carbono vítreo como cátodo modelo e a prata exibiu o melhor efeito eletrocatalítico dos materiais catódicos estudados [82]. O mecanismo de transferência eletrônica e a quantidade de elétrons envolvidos no processo vêm sendo esclarecidos [83]. Savéant tem fundamentado o entendimento da cinética na clivagem redutiva da ligação C-halogênio através de sua teoria de Transferência de Elétrons Dissociativa (TED) [84-85]. De acordo com Savéant a clivagem redutiva de R-X pode ocorrer por dois mecanismos alternativos conforme ilustrado na figura 2.

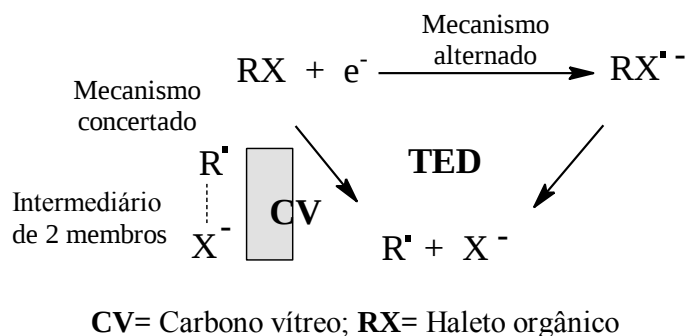


Figura 2

No mecanismo alternado o haleto orgânico recebe o elétron formando o ânion-radical que na sequência forma o radical pela clivagem da ligação R-X. No mecanismo concertado a transferência do elétron ao substrato RX gera diretamente o intermediário radicalar.

Em cátodo de prata, há a possibilidade da formação de um intermediário de 3 membros devido às interações da superfície da prata com RX, conforme mostrado na figura 3.

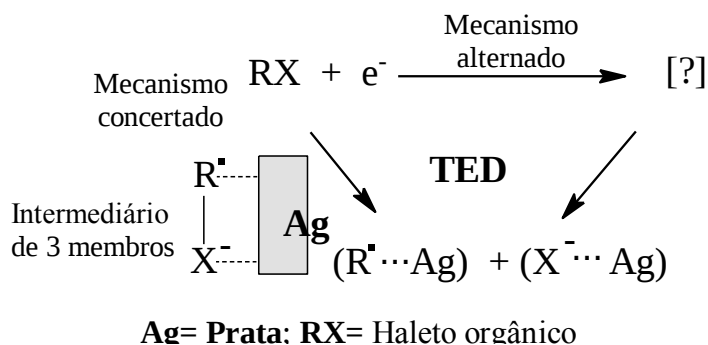
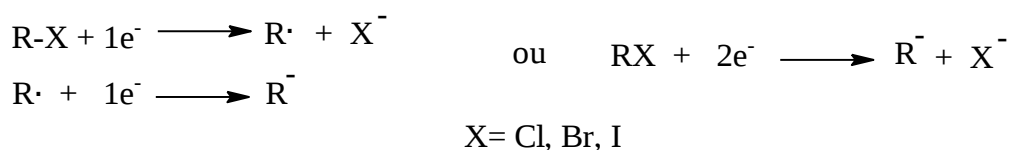


Figura 3

A interação de RX com a prata diminui o potencial de redução quando comparado com o cátodo de carbono vítreo.

1.7 Considerações sobre a redução eletroquímica de um haleto orgânico

A caracterização e o entendimento dos aspectos mecanísticos da clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio mediante a transferência de elétrons na superfície do eletrodo, têm sido estudada ao longo dos anos [1, 2, 86,87]. Nesse processo, são possíveis a formação de intermediários radiculares e carbânionicos, via a transferência de 1 ou 2 elétrons (Esquema 42).



Esquema 42: clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio

O mecanismo de redução de um haleto orgânico depende do tipo de solvente, das características do eletrólito de suporte, do material e estrutura do eletrodo, de parâmetros como corrente e potencial e principalmente da estrutura do substrato. Em geral, haletos alílicos e benzílicos são mais facilmente reduzidos que seus análogos saturados e seguem a ordem de facilidade de redução: terciários > secundário > primários em facilidade de redução. A identidade do átomo de halogênio tem importância, de forma que, iodetos são mais facilmente reduzidos que brometos e estes

mais facilmente reduzidos que os cloretos. Devido ao alto potencial de redução envolvido na quebra da ligação C-Cl, apenas os cloretos benzílicos e alílicos são reduzidos eletroquimicamente. Fluoretos e cloretos de alquila não são eletroquimicamente reduzidos em condições usuais. A clivagem das ligações C-I e C-Br é mais fácil, devido ao menor potencial na quebra destas ligações, e pode ocorrer por dois caminhos de transferência eletrônica, o mecanismo radicalar e o mecanismo aniônico. O mecanismo aniônico é caracterizado pela transferência direta de dois elétrons ao substrato acompanhado por clivagem heterolítica da ligação carbono-halogênio formando um intermediário carbaniónico. Por outro lado, no mecanismo radicalar ocorre a transferência de apenas um elétron com formação de um intermediário radicalar através da clivagem homolítica da ligação carbono-halogênio. O radical formado pode atuar em processos químicos (homoacoplamento, desproporcionamento e polimerização) ou receber o segundo elétron formando um intermediário carbaniónico. Os dois mecanismos estão intrinsecamente ligados à natureza do átomo de halogênio e a estrutura molecular do substrato. Em geral, o mecanismo aniônico é comum na redução de cloretos, devido a maior energia envolvida na quebra da ligação C-Cl e menor polarizabilidade do átomo de cloro, que não acomoda facilmente o elétron extra. Na quebra das ligações C-Br e C-I, o mecanismo radicalar torna-se mais importante devido a menor energia envolvida na quebra destas ligações e maior polarizabilidade dos átomos de bromo e iodo, principalmente na redução da ligação C-I. A redução da ligação C-Br encontra-se numa região de potencial intermediária, onde o mecanismo radicalar e aniônico concorrem e são influenciados por fatores como solvente, eletrodo e estrutura molecular [87].

1.8 Justificativas

As abordagens eletrossintéticas apresentadas até agora foram todas realizadas em solução a partir de um processo heterogêneo que ocorre na interface eletrodo-solução, e na maioria em soluções orgânicas anidras com forte agitação e atmosfera inerte. A espécie eletroativa precisa difundir-se até a superfície do eletrodo para que o processo de transferência de carga ocorra. Este controle difusional influencia na cinética e no sobrepotencial da reação. Uma alternativa é o uso de sistemas eletrocatalíticos e ânodos sacrificiais que, em geral, são complicados e custosos e geram mais resíduos. Por outro lado, a garantia do transporte elétrico ocorre pela adição de grandes

quantidades de sais de amônio que dificultam a extração e o isolamento do produto final. Reações competitivas com o solvente e processos paralelos indesejáveis no eletrodo auxiliar acrescentam-se aos problemas diminuindo o apelo por métodos eletrossintéticos.

A síntese eletroquímica em solução esbarra na alta diluição dos reagentes que leva a problemas de transporte. A primeira tentativa de abordar essa limitação foi feita por Bieber e colaboradores em sistema aquoso usando feltro de carbono impregnado com reagentes orgânicos na reação de Reformatsky [42]. Na abordagem partiu-se do princípio que a deposição do substrato orgânico diretamente no eletrodo em meio aquoso minimizaria problemas de transporte ao mesmo tempo em que garantiria o fluxo de elétrons no sistema. Resultados modestos de 46% do produto de acoplamento entre o benzaldeído e 2-bromo-isobutirato no potencial de -1,2 V foram obtidos.

O aperfeiçoamento da ideia inicial levou ao desenvolvimento de uma célula de cavidade com eletrodo de trabalho de pó de grafita (Figura 4) [34-35,88-92].

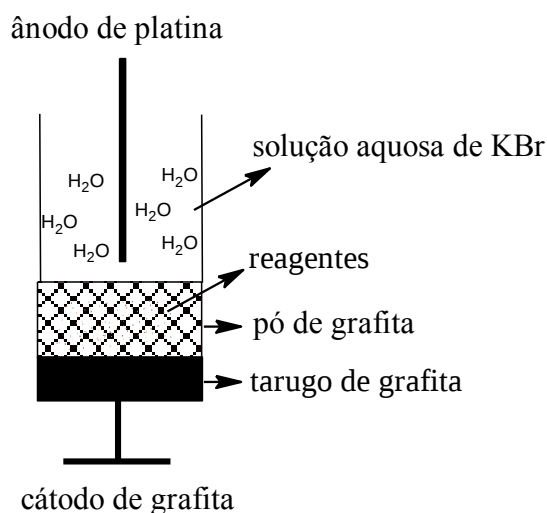


Figura 4: Célula eletroquímica de pó de grafita.

A célula de cavidade de pó de grafita traz uma abordagem inovadora, pois apresenta o eletrodo de trabalho num ambiente hidrofóbico (cavidade preenchida com pó de grafita) separado do eletrodo auxiliar num ambiente hidrofílico (solução aquosa de sal inorgânico). Tal desenho permite que o substrato orgânico seja confinado num eletrodo tridimensional com elevada área superficial (pó de grafita) formando uma camada quase monomolecular dos reagentes na superfície eletródica onde a transferência de elétrons ocorre sem limitação difusional. A formação dos

intermediários neste ambiente aumenta a probabilidade de encontro das espécies eletrogeradas e leva à formação dos produtos em altos rendimentos. Os processos secundários que ocorrem no eletrodo auxiliar não interferem na reação principal que acontece no eletrodo de trabalho, além de dificultar a difusão das espécies confinadas na fase orgânica para a fase aquosa. Ao fim da eletrólise, o sistema é dividido e a solução aquosa do eletrodo auxiliar é descartada sem prejuízos ambientais, ao passo que a fase orgânica é recolhida. A extração completa dos produtos impregnados na grafita ocorre pela adição de pequenas quantidades de solvente orgânico seguida de agitação. A grafita pode ser reutilizada e os substratos e produtos a ela impregnados são completamente recuperados.

A célula de cavidade de pó de grafita inova por:

- Apresentar o eletrodo de trabalho em ambiente hidrofóbico e o eletrodo auxiliar em ambiente hidrofílico;
- Impregnar o substrato orgânico em eletrodo tridimensional com elevada área superficial;
- Não necessitar de solventes orgânicos e quantidades significativas de sais de amônio, o que facilita o processo de extração dos produtos e diminui a geração de resíduos;

De forma geral, a célula de cavidade de pó de grafita é um sistema trifásico heterogêneo constituído pelo eletrólito aquoso, fase orgânica líquida (reagentes) e o pó de grafita (eletrodo de trabalho). Ele tem sido aplicado com sucesso no heteroacoplamento de halo-ésteres [88] e halo-cetonas [91] e haletos benzílicos a aldeídos e no homoacoplamento de haletos benzílicos [34-35]. Neste trabalho demonstrar-se-á sua aplicação na alilação de aldeídos e cetonas [89-90].

1.8.1 Porque trabalhar com haletos alílicos?

A alilação de aldeídos e cetonas na presença de metais como Mg, Zn, Sn, In encontra-se entre as reações orgânicas mais estudadas nos últimos anos, pois leva à formação de álcoois homoalílicos que podem ser utilizados na síntese de moléculas de maior complexidade [93-94]. Haletos alílicos substituídos podem formar diferentes

isômeros. Especificamente, haletos prenílicos possibilitam à formação de dois regioisômeros, α e γ . Álcoois α -prenilados são unidades amplamente encontradas em produtos naturais, como terpenóides, o que torna a estrutura prenílica um importante bloco de construção e versátil sinton em síntese orgânica. Continuamente muitos compostos naturais contendo este fragmento têm sido isolados a partir de fontes naturais o que justifica o interesse na prenilação seletiva na posição α . No entanto, em geral, o regioisômero γ é majoritariamente formado pelos métodos envolvendo compostos organometálicos [93-94].

A substituição do metal pelo eletrodo na reação de alilação traz vantagens sem precedentes, pois o uso de proporções estequiométricas haleto:metal tem trazido sérias limitações práticas devido aos problemas relacionados à alta reatividade, toxicidade, baixa solubilidade, reprodutibilidade e geração de subprodutos inorgânicos.

Consideráveis esforços têm sido feitos para explorar uma simples e direta adição α -seletiva, no entanto, poucos progressos foram alcançados. Via química, a adição α -seletiva tem sido descrita [95-98] por metodologias com metais altamente reativos como o bário [95-96], catálise por sais de titânio [97] ou condições específicas e altas temperaturas usando zinco [98]. A via eletroquímica limita-se a metodologias em solução usando HMPA como solvente [38,39].

Dentre as metodologias citadas, o procedimento usando zinco em HMPA desenvolvido por Zhang destaca-se por não se limitar a reatividade do substrato, apresentar bons rendimentos e exclusiva α -seletividade [98]. No entanto, o uso de quantidades equivalentes ou excesso estequiométrico de metais gera inconvenientes práticos devido a grande quantidade de sais formados como subprodutos, que do ponto de vista laboratorial não é um empecilho, mas do ponto de vista industrial traz inconvenientes ambientais e financeiros. Isso justifica a busca por novas metodologias que abordem o problema dentro de princípios da química verde.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo estudar a reatividade de haletos alílicos e prenílicos na presença de aldeídos e cetonas em célula de cavidade de pó de grafita livre de solventes orgânicos.

2.2 Objetivos específicos

Comparar a reatividade dos átomos de bromo e de cloro nas estruturas dos haletos alílicos e prenílicos estudados;

Otimizar as condições experimentais para as eletrólises variando parâmetros como potencial, corrente, estequiometria dos reagentes, catalisadores e eletrólito de suporte;

Obter bons resultados no heteroacoplamento entre haletos alílicos e o benzaldeído;

Estudar a regioseletividade envolvida no heteroacoplamento entre haletos prenílicos e o benzaldeído, buscando encontrar as melhores condições para obtenção do regioisômero α ;

Verificar o efeito eletrocatalítico da prata na redução dos haletos alílicos e prenílicos;

2.3 Hipóteses

- **Confinamento espacial dos reagentes no cátodo de grafita favorece as reações de heteroacoplamento**

A célula de cavidade caracteriza-se por promover a redução dos reagentes no cátodo de pó de grafita que proporciona um ambiente hidrofóbico, permitindo que os

reagentes orgânicos sejam confinados num eletrodo tridimensional com elevada área superficial. Este confinamento em ambiente hidrofóbico aumentaria a probabilidade de encontros efetivos entre os intermediários formados no meio eletroquímico, levando a bons rendimentos do produto de heteroacoplamento, devido ao maior tempo de vida do carbânion.

- **Ausência de solvente favorece as reações de heteroacoplamento**

Uma das vantagens da célula de cavidade em relação aos sistemas convencionais é a configuração de compartimentos duplos que dificulta a interferência dos processos que ocorrem no eletrodo auxiliar (fase aquosa) com os que acontecem no eletrodo de trabalho (fase orgânica). O confinamento dos reagentes no pó de grafita sem adição de solventes orgânicos possibilitaria um menor tempo reacional, diminuiria a formação de subprodutos e aumentaria o rendimento da reação principal em relação a sistemas clássicos que usam solventes. Por não haver solventes no meio eletroquímico, os intermediários formados não seriam diluídos, nem haveria solvatação, o que aumentaria a probabilidade de encontros das espécies, levando a melhores rendimentos.

- **O controle do potencial e da corrente aumentam o rendimento e a seletividade**

A redução de haletos orgânicos está relacionada com a corrente e o potencial do meio eletroquímico. Sabe-se da literatura que a redução de brometos é mais facilitada que os cloretos análogos e que em potenciais e correntes mais negativas a redução é favorecida [1]. O controle do potencial e da corrente é um parâmetro crucial no direcionamento da reação para um mecanismo radicalar ou aniônico. Esperar-se-á que nas reações com valores de correntes e potenciais mais negativos o mecanismo aniônico seja favorecido. Ao mesmo tempo, que nas reações com valores de correntes e potenciais menos negativos o mecanismo radicalar torne-se mais evidente, principalmente para o brometo.

- **A eletrocatalise da prata aumenta o rendimento da reação de heteroacoplamento**

A prata tem apresentado excelente efeito eletrocatalítico na redução de haletos orgânicos e poderia apresentar papel importante na redução dos haletos alílicos e prenílicos estudados levando a bons rendimentos do produto de heteroacoplamento.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Solventes e reagentes

Foram utilizados reagentes e solventes das marcas MERCK, ALDRICH, VETEC e QUIMEX, tendo grau P.A. A água utilizada em todos os experimentos foi destilada e deionizada pelo sistema Easy Pure. Os solventes utilizados para extração foram o diclorometano e o triclorometano.

3.1.1 Reagentes inorgânicos

Os reagentes inorgânicos KBr, KCl, HCl e AgNO₃ utilizados nos experimentos apresentaram grau P.A. (Aldrich, Merck, Cinética ou Vetec) e foram usados sem purificação.

3.1.2 Haletos orgânicos

Os cloretos e os brometos de alila e prenila foram adquiridos da Aldrich. Quando necessário, estes haletos foram colocados em contato com sulfato de sódio anidro e destilados utilizando vidraria adequada. Os reagentes foram mantidos resfriados e protegidos da luz em frasco âmbar.

3.1.3 Compostos Carbonilados

Os compostos carbonilados foram obtidos da Aldrich com pureza entre 96-99%. Eles foram mantidos em frasco âmbar e temperatura ambiente. O grau de pureza foi comprovado pela análise em cromatografia gasosa. A purificação do benzaldeído usado em grande parte dos experimentos foi realizada em coluna de destilação sob pressão reduzida (50 mmHg).

3.1.4 Grafita

Em todos os experimentos foram utilizado o Graphite Synthetic fornecido pela Aldrich com tamanho de partícula < 20 µm (CAS 7782-42-5).

3.2 Equipamentos e técnicas

3.2.1 Aparelhagem eletroquímica

Os voltamogramas de varredura linear e as eletrólises foram feitos em potenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a um computador através de interface externa Universal Serial Bus (USB), utilizando o programa Autolab the software versão 4.9.

3.2.2 Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl confeccionado no Laboratório de Eletrossíntese Orgânica – LESO, via deposição eletroquímica de AgCl sobre um fio de prata.

O eletrodo auxiliar utilizado foi um bastão de grafita.

O eletrodo de trabalho foi o pó de grafita prensado em uma cavidade conforme detalhes no item 3.2.3, a seguir.

3.2.3 Cella eletroquímica

O eletrodo de trabalho foi confeccionado com um tarugo de grafite ($\varnothing = 13$ mm) (b, Fig. 5B) inserido em uma tampa de Teflon[®] (d, Fig. 5B) formando uma cavidade ($h = 0,3$ mm, $\varnothing = 13$ mm). O material do cátodo (0,150 g) foi compactado dentro da cavidade (a, Fig. 5B) com um peso de 2,5 kg durante 10 minutos e o contato elétrico foi feito no tarugo de grafite. O cátodo foi impregnado com alguns microlitros dos reagentes. Um disco de papel de filtro (filtração média) foi colocado sobre o pó (b, Fig. 5B) para reter o material dentro da cavidade. A célula de vidro foi conectada a tampa de Teflon[®] e preenchida com 10 mL de solução aquosa de KBr ou KCl 0,1 M. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) (2, Fig. 5A) e um eletrodo auxiliar (3, Fig. 5A) foram então conectados à célula.

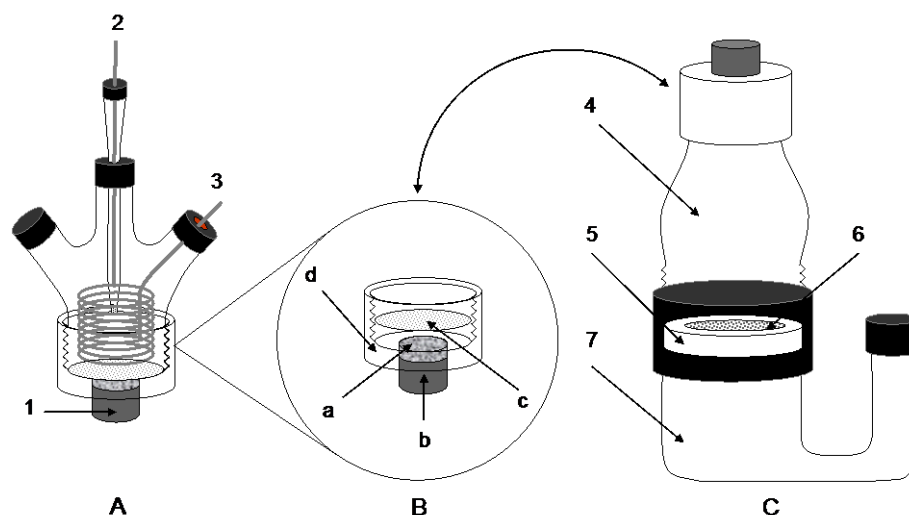


Figura 5: Célula eletroquímica (A), Detalhes do cátodo (B) e sistema de extração (C). (1) Eletrodo de trabalho, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) Junta SVL, (6) Vidro poroso, (7) Compartimento da solução filtrada. (a) Cavidade, (b) Tarugo de grafite, (c) Papel de filtro, (d) Tampa de Teflon®.

Devido à grande superfície do eletrodo de pó de grafita, os voltamogramas foram realizados em baixas velocidades ($0,1$ a $0,4 \text{ mV s}^{-1}$) para diminuir a queda ôhmica e corrente capacitiva [99].

As eletrólises foram realizadas em potenciais controlados determinados com base nos experimentos voltamétricos ou em modo galvanostático. Após cada experimento, a tampa (Fig. 5B) foi desconectada da célula e conectada ao compartimento da figura 5C, o papel de filtro foi retirado primeiramente e colocado no compartimento 4, que continha 5 mL de CH_2Cl_2 ou CHCl_3 e 1 mL de solução de HCl 0,1 M. Após vigorosa agitação, a fase orgânica foi separada do pó de grafita através do disco de vidro poroso localizado no centro do dispositivo (6, figura 5C).

As seguintes metodologias foram utilizadas:

Método A - Experimentos sem adição de aditivos à grafita

Compactação de 0,150 g de grafita a cavidade (a, Figura 5) seguida da adição dos reagentes orgânicos.

Método B - Depósito de prata durante a eletrólise

Trituração seguida de compactação da mistura de 0,005 g de AgNO_3 (0,030 mmol) à 0,150 g de grafita a cavidade (a, Figura 5). Adição dos reagentes orgânicos.

Método C - Adição de TBABF_4 à grafita

Trituração seguida de compactação da mistura de 0,005g de TBABF_4 (0,015 mmol) à 0,150 g de grafita a cavidade (a, Figura 5). Adição dos reagentes orgânicos.

Método D- Depósito de prata antes da eletrólise

Utilização da 0,150 g de grafita “pré-tratada” ou “dopada” eletroquimicamente com prata a partir da redução prévia, por eletrólise, de 0,005 g de AgNO_3 (0,030 mmol) a grafita.

Na maioria das eletrólises, independente do método utilizado, houve a evolução de bolhas de gás (possivelmente propeno) que foi solucionada pela confecção de pequenos orifícios no papel de filtro e nos casos mais acentuados pressionando o eletrodo de referência contra a cavidade através do papel de filtro.

3.2.4 Aparelhagem para identificação e separação dos compostos

3.2.4.1 Identificação dos compostos

A confirmação estrutural de reagentes e produtos foi realizada usando as técnicas de espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio – RMN ^1H . Os espectros de massas de baixa resolução foram obtidos em um aparelho CG/MS Shimadzu QP-5050A, operando com energia de ionização de 70 eV em coluna DB-5 de 30 m x 0,25 μm de espessura. Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) foram obtidos em espectrômetro VARIAN, modelo Unity-Plus-300 (300 MHz) usando clorofórmio deuterado como solvente. Os resultados foram comparados com dados da literatura.

3.2.4.2 Análise quantitativa de reagentes e produtos

As sínteses e eletrossínteses foram analisadas por cromatografia, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa modelo VARIAN 3380, com coluna capilar de 30 m chrompack CP-SPL5CB (Varian), com rampa (taxa de aquecimento) 10 °C/min entre 60 °C e 220 °C. Os rendimentos foram calculados com base na análise dos dados obtidos por CG dos extratos brutos em relação ao padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno ($C_9H_{12}O_3$), adicionado na etapa de extração numa proporção de 0,05 mmol $C_9H_{12}O_3$ /5 mL solvente, adotado por ser útil na análise por RMN¹H. Os cálculos das conversões foram feitos com base na relação área cromatográfica/número de carbonos da amostra. No objetivo de comprovar a relação entre a área e o número de carbonos nas análises por cromatografia gasosa, realizaram-se injeções (em triplicata) de alíquotas de 0,2 µL com o 1,3,5-trimetoxibenzeno, benzaldeído e 1-fenil-3-buten-1-ol na concentração de 0,01mmol/L em solução de clorofórmio. Os resultados das áreas pelo número de carbonos apresentam-se entre 95 a 105% em relação ao padrão 1,3,5-trimetoxibenzeno.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento eletroquímico de haletos alílicos e prenílicos na presença de aldeídos e cetonas foi estudado em célula de cavidade. Assim, obtiveram-se voltamogramas dos haletos orgânicos e outros reagentes em cátodo de pó de grafita para melhor compreensão do processo. Em seguida, foram realizadas eletrólises em condições de potencial e corrente constante a fim de encontrar as melhores condições para as reações de alilação estudadas. O efeito eletrocatalítico da prata na redução eletroquímica dos haletos alílicos também foi examinado. Em seguida, a regioseletividade da reação de haletos prenílicos com o benzaldeído foi estudada em cátodo de pó de grafita com e sem a adição de quantidades catalíticas de AgNO_3 e TBABF_4 e os resultados obtidos foram comparados com os da literatura.

4.1 Comportamento eletroquímico dos reagentes

4.1.1 Voltamogramas dos haletos alílicos

Foram obtidos os voltamogramas do cloreto de alila (**1a**) e do brometo de alila (**1b**) nos cátodos de pó de grafita sem e com a adição de 2% de Ag (Métodos A e D). A prata usada nos voltamogramas foi previamente depositada via eletrólise, conforme descrito na secção 3.2.3.

a) Redução do cloreto de alila

Do ponto de vista energético, haletos terciários são mais facilmente reduzidos que haletos secundários e estes por sua vez do que os primários. Em comparação com haletos saturados, aqueles ativados por ligações do tipo $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ apresentam também potenciais de redução menos negativos devido à estabilidade por ressonância dos intermediários. Além disso, a clivagem da ligação C -halogênio é regida pela identidade do átomo de halogênio. Iodetos são mais facilmente reduzidos que brometos e dependendo das condições eletroquímicas escolhidas, pode-se seletivamente obter a formação do radical ou do carbânion. Cloretos possuem potenciais de redução ainda mais negativos e, geralmente, sofrem redução direta formando o respectivo carbânion [1,2].

Inicialmente realizou-se uma tentativa de obter voltamogramas para a redução de 0,2 mmol de **1a** usando o método A na velocidade de varredura de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ e eletrólito aquoso de 0,1 M de KBr. Estes parâmetros foram escolhidos com base nos estudos em célula de cavidade de pó de grafita realizados com os haletos benzílicos em célula de cavidade [34,35]. No entanto, a tentativa não foi bem sucedida para o sistema alílico. O baixo ponto de ebulição de **1a** aliado ao elevado tempo de obtenção do sinal em velocidade de varredura de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ acarretaram problemas de reprodutibilidade nos ensaios. Outro problema foi o uso do anólito de KBr. O ânion brometo pode promover a substituição nucleofílica do cloro alterando o sinal obtido.

Mais um aspecto negativo foi à formação do gás propeno (**3**) que originou intensa evolução de bolhas descompactando o cátodo de pó de grafita. Estes detalhes obrigaram a buscar condições de trabalho mais adequadas.

A solução para a volatilidade de **1a** foi impregnar o reagente no cátodo de pó de grafita em baixa temperatura e aumentar a velocidade de varredura de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ para $0,4 \text{ mVs}^{-1}$. A quantidade de **1a** foi alterada de 0,2 mmol para 1 mmol. A mudança do anólito KBr para KCl também foi feita. O problema proporcionado pela evolução de bolhas devido à formação de **3** foi solucionado através de pequenos orifícios confeccionados no papel de filtro que permitiram a evolução de gás de forma controlada. Após as otimizações, obtiveram-se os voltamogramas para a redução de **1a** em cátodo de grafita (Método A) e grafita com 2% de prata (Método D). Os voltamogramas são mostrados na figura 6.

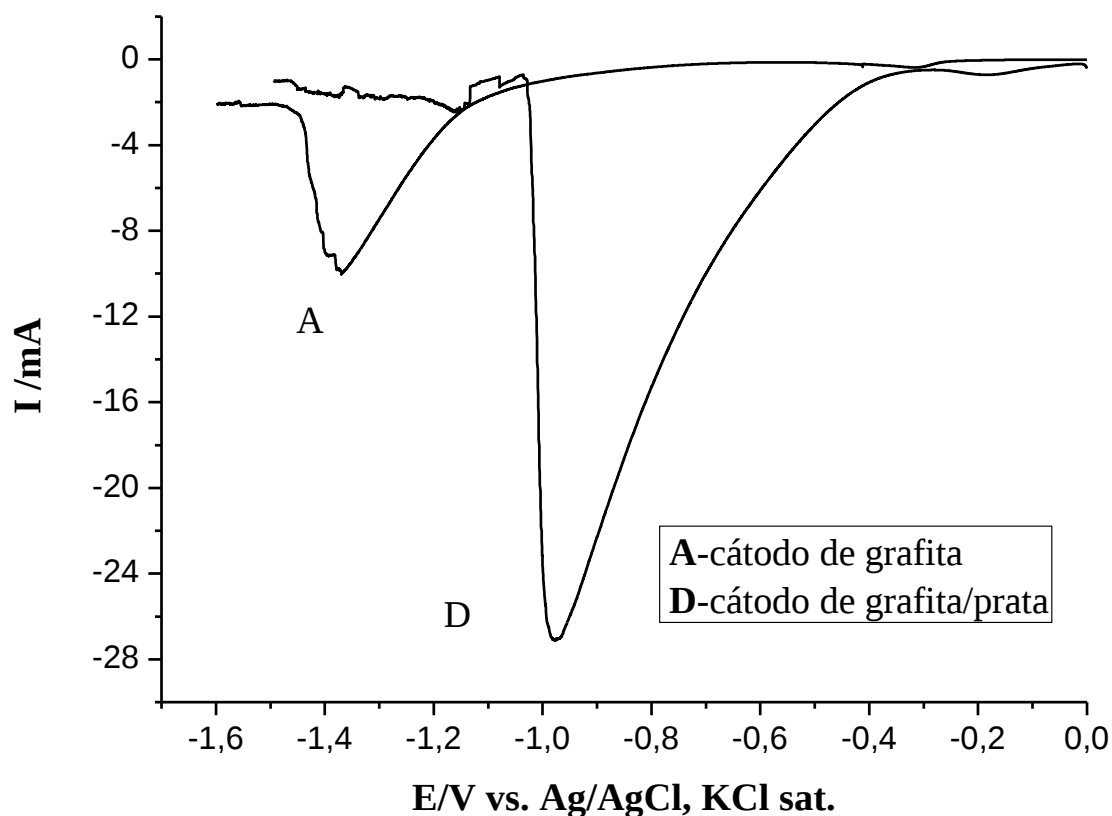


Figura 6: Voltamogramas obtidos em célula de cavidade contendo 0,150 g de grafita na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de cloreto de alila; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Composição catódica: cátodo de grafita- método A, cátodo de grafita/prata- método D.

Em cátodo de grafita observou-se uma onda de redução com pico em $-1,37 \text{ V}$ com corrente de pico de $-9,8 \text{ mA}$. Na redução de **1a** em cátodo de grafita com 2% de prata observou-se um potencial de redução de $-0,97 \text{ V}$ e corrente de pico de $-26,9 \text{ mA}$. Comparando os valores de potenciais obtidos na redução de **1a** nos diferentes cátodos nota-se um deslocamento de potencial de $0,4 \text{ V}$ e um aumento na corrente de pico $17,1 \text{ mA}$ (um aumento de aproximadamente 3 vezes) devido ao efeito eletrocatalítico da prata na redução da ligação C-Cl.

b) Redução do brometo de alila

Usando as condições adotadas na redução eletroquímica de **1a** obtiveram-se os voltamogramas para a redução de 1 mmol de **1b** na velocidade de varredura de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$ e eletrólito aquoso de $0,1 \text{ M}$ de KBr (Figura 7).

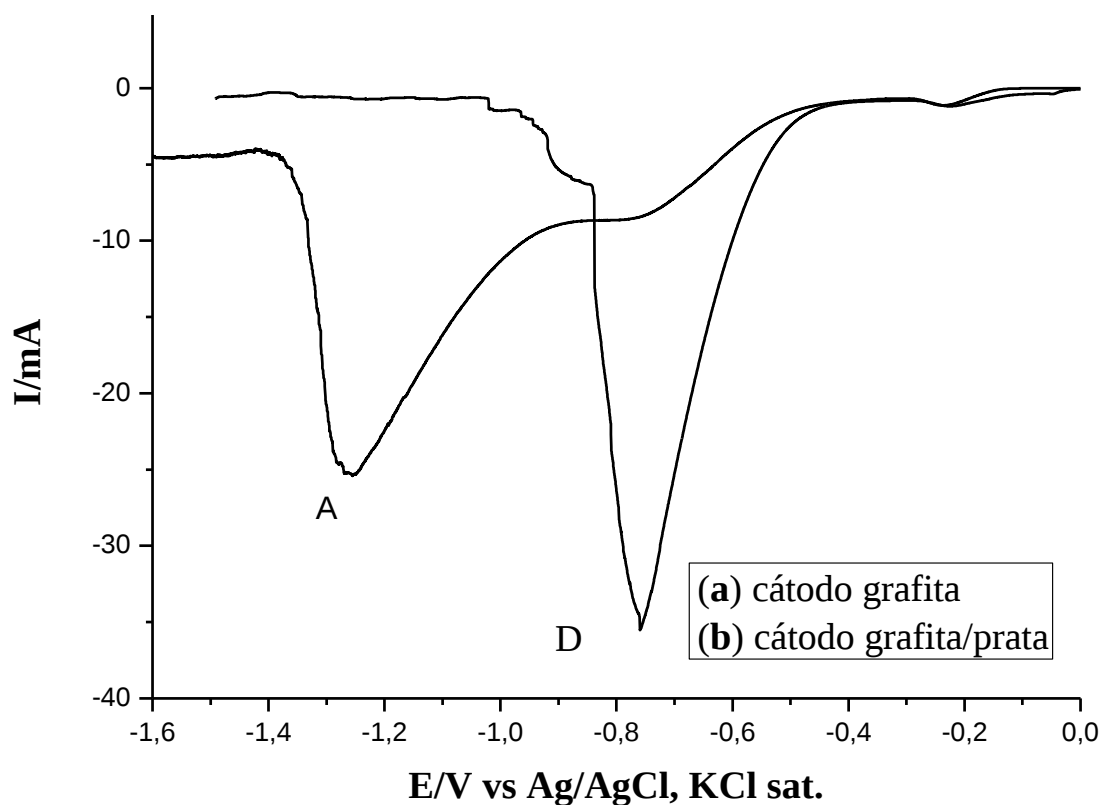


Figura 7: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita na velocidade de $0,4\text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de brometo de alila; anólito 10 mL solução KCl $0,1\text{ molL}^{-1}$. Composição catódica: cátodo de grafita- método A, cátodo de grafita/prata- método D.

Em cátodo de grafita observou-se um pico de redução em $-1,26\text{ V}$ juntamente com um ombro em $-0,76$ com corrente de pico da onda principal de $-25,4\text{ mA}$. Em cátodo de grafita com 2% de prata observou-se um potencial de redução de $-0,76\text{ V}$ e corrente de pico de $-35,3\text{ mA}$. Comparando os valores de potenciais obtidos na redução de **1b** nos diferentes cátodos nota-se um deslocamento de potencial de $0,5\text{ V}$ (maior que no caso de **1a**) e um aumento na corrente de pico de quase 40% devido ao efeito eletrocatalítico da prata na redução da ligação C-Br, mas bem menos pronunciado no caso de **1a**.

Os dados obtidos em célula de cavidade de pó de grafita para a redução de **1a** e **1b** encontram-se resumidos na tabela 1.

Tabela 1: Influência da prata no potencial e corrente de pico dos haletos de alila.

CH ₂ =CHCH ₂ X	E _p /V vs Ag/AgCl, KCl saturado		
	grafita (I)	grafita/prata (I)*	ΔE _p = E _p (grafita) - E _p (grafita/prata)
X=Cl (1a)	-1,37 (-9,8 mA)	-0,97 (-26,9 mA)	-0,40
X=Br (1b)	-1,26 (-25,4 mA)	-0,76 (-35,3 mA)	-0,50

*grafita com 2% de prata depositada via eletroquímica (método D).

Comparando os valores encontrados em cátodo de grafita para a redução de **1a** e **1b** observou-se que **1a** apresenta potencial de redução mais negativo em relação à **1b** e uma corrente de pico aproximadamente 2,5 menor. Em cátodo de grafita/prata **1a** apresenta maior diferença na corrente de pico 17,1 mA aproximadamente, enquanto **1b** é mais sensível no deslocamento de potencial.

Bard e Merz realizaram um estudo voltamétrico para a redução eletroquímica de haletos alílicos em acetonitrila usando 0,1 molL⁻¹ de TBAP como eletrólito de suporte em eletrodos de mercúrio, platina e carbono vítreo. Os potenciais encontrados são mostrados na tabela 2 [100].

Tabela 2: Potenciais de redução para os haletos de alila em cátodo de platina, carbono vítreo e mercúrio [100].

Haleta	E _p /V vs ECS saturado					
	Platina		Carbono vítreo		Mercúrio	
	1ª onda E _p (V)	2ª onda E _p (V)	1ª onda E _p (V)	2ª onda E _p (V)	1ª onda E _p (V)	2ª onda E _p (V)
CH ₂ =CHCH ₂ I	-1,30 ^a	-1,99 ^a	-	-1,50 ^b	-0,62 ^a	-2,26 ^a
CH ₂ =CHCH ₂ Br	-1,40 ^c	-2,30 ^c	-	-1,78 ^d	-1,62 ^e	-2,25 ^e

Todos os potenciais foram medidos usando velocidade de varredura de 0,2 Vs⁻¹. ^a Concentração de 4,4 mmolL⁻¹; ^b Concentração de 5,5 mmolL⁻¹; ^c Concentração de 4,9 mmolL⁻¹; ^d Concentração de 3 mmolL⁻¹; ^e Concentração de 6,1 mmolL⁻¹.

Os resultados da tabela 2 mostram que nos cátodos de mercúrio e platina o iodeto e o brometo de alila apresentam duas ondas de redução, em que a primeira é atribuída à formação do ânion radical alílico, via transferência de 1 elétron. Em cátodo de carbono vítreo os respectivos haletos são reduzidos de forma direta ao ânion alílico pela transferência de 2 elétrons.

Não é possível comparar os valores de potencial em célula de cavidade de pó de grafita (tabela 1) com os valores obtidos por Bard em solução (tabela 2), devido aos efeitos de superfície do eletrodo e da solução.

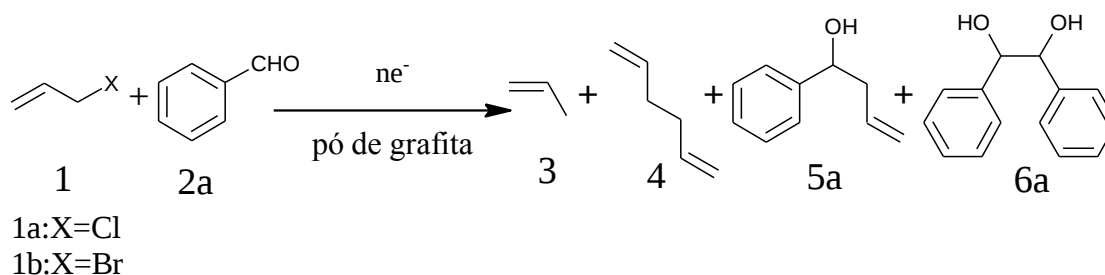
Algumas considerações podem ser feitas a partir dos dados obtidos em cátodo de pó de grafita. O potencial de pico na redução de **1a** é mais negativo que o potencial de pico na redução de **1b**, o que pode estar relacionado com a natureza do átomo de halogênio. O átomo de cloro é mais eletronegativo que o bromo e possui maior facilidade em receber o elétron, no entanto, devido ao seu tamanho e seu baixo grau de polarizabilidade apresenta dificuldades em manter o elétron em um ânion radical estável. Por outro lado, o átomo de bromo, apesar de ser menos eletronegativo, apresenta maior grau de polarizabilidade que o cloro o que lhe permite formar um ânion radical relativamente estável.

4.1.2 Voltamogramas do benzaldeído

O estudo da redução do benzaldeído (**2a**) foi realizado em trabalho anterior em cátodo de grafita com e sem prata (métodos A e D) na velocidade de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ usando anólito de $0,1 \text{ M}$ de KBr [34,35]. Nesse estudo encontraram-se os potenciais de $-1,32 \text{ V}$ em cátodo de grafita e $-1,62 \text{ V}$ em cátodo de grafita/prata. É interessante observar que **2a** tem seu potencial de redução deslocado para um valor mais negativo pelo efeito da prata ao contrário do comportamento dos haletos estudados.

4.2 Heteroacoplamento de haletos alílicos com aldeídos e cetonas

Após as investigações analíticas partiu-se para as reações catódicas entre o cloreto de alila (**1a**) ou brometo de alila (**1b**) com o benzaldeído (**2a**) (Esquema 43).

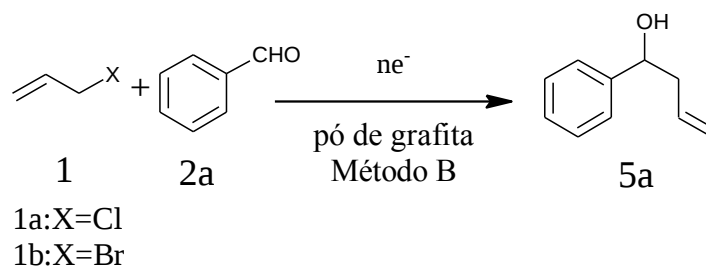


Esquema 43: heteroacoplamento de haletos alílicos com aldeídos e cetonas

Os produtos possíveis a partir da redução eletroquímica dos reagentes **1a** ou **1b** e **2a** são: propeno (**3**), 1,5-hexadieno (**4**), 1-fenil-3-butenol (**5a**) e o 1,2-difeniletanodiol (**6a**). Visando obter as melhores condições para a realização da alilação eletroquímica do benzaldeído para obtenção do produto **5a** foram variados parâmetros como: potencial, catalisador, eletrólito de suporte e estequiometria dos reagentes.

4.2.1 Eletrólises da mistura haleto de alila e benzaldeído

Em trabalho anterior com haletos benzílicos observou-se que a redução do cloreto de benzila levava aos melhores resultados em comparação ao brometo de benzila para o heteroacoplamento com o benzaldeído. Com base nessas observações os primeiros testes da alilação do benzaldeído em célula de cavidade usando cátodo de pó de grafita (método A) foram feitos com **1a**. Nestes experimentos tentou-se promover o heteroacoplamento entre **1a** e **2a** no potencial de -1,4 V na estequiometria de 1:1, mas nenhuma formação do álcool homoalílico **5a** foi observada. Frente a estes resultados explorou-se o efeito eletrocatalítico da prata através da adição de 0,005 g de AgNO₃ aos 0,150 g de pó de grafita (método B). A variação de potencial (-1,0 a -1,4V) em intervalos de 0,2 V e a variação da estequiometria do reagente **1a** foram os parâmetros avaliados com base nas eletrólises com os haletos benzílicos (Esquema 44) [34,35].



Esquema 44 eletrólise da mistura haleto de alila e benzaldeído

Os resultados obtidos para a reação de alilação entre o cloreto de alila e o benzaldeído em cátodo de pó de grafita usando o método B, encontram-se na tabela 3.

Tabela 3: Otimização experimental da reação de alilação do benzaldeído em célula de cavidade em potencial constante.

Entrada ^a	Estequiometria (2a:1a)	E / V ^b	Rendimento de 5a (%) ^c
1	1:1	-1,0	8
2	1:1	-1,2	30
3	1:1	-1,4	14
4	1:2	-1,0	57
5	1:2	-1,2	62
6	1:2	-1,4	24
7	1:3	-1,0	91
8	1:3	-1,2	88
9	1:3	-1,4	95

^a Condições gerais da reação: 0,2-0,6 mmol de **1a** e 0,2 mmol de **2a** foram adsorvidos em 0,150 g pó de grafita contendo 0,005 g de AgNO₃ (método B) em célula de cavidade usando anólito de KCl 0,1 M; a reação foi conduzida em temperatura ambiente até a transferência da carga teórica relativa a 2 elétrons para a redução de **1a** ou a corrente alcançar -1,0 mA. ^b (vs. Ag/AgCl sat. KCl). ^c Os rendimentos foram determinadas por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

De acordo com a tabela 3, na estequiometria de 1:1 entre **2a:1a** observou-se no potencial de -1,0 V um resultado de 8% na formação de **5a** (entrada 1). No potencial de -1,2 V obteve-se significativo aumento para 30% (entrada 2). No potencial mais negativo de -1,4 V observou-se uma queda para 14% (entrada 3). Estes resultados mostram que no potencial de -1,2 V na estequiometria de 1:1 obtêm-se o resultado mais animador. Buscando melhorar o rendimento de **5a** estudaram-se as eletrólises nos potenciais -1,0, -1,2 e -1,4 V na estequiometria de 1:2 entre **2a:1a**. No potencial de -1,0 V obteve-se um resultado de 57% na formação de **5a** (entrada 4). No potencial de -1,2 V observou-se um resultado de 62% (entrada 5). Em -1,4 V observou-se uma diminuição no rendimento de **5a** para 24% (entrada 6). Estes resultados mostraram que, novamente a -1,2 V na estequiometria de 1:2 entre **2a:1a**, obtêm-se o resultado mais animador. Como a variação na estequiometria melhorou significativamente os rendimentos na formação de **5a** estudaram-se as eletrólises nos potenciais fixos de -1,0, -1,2 e -1,4 V na estequiometria de 1:3 entre **2a:1a**. Assim, em -1,0 V obteve-se um resultado de 91% na formação de **5a** (entrada 7). No potencial de -1,2 V observou-se um resultado pouco inferior de 88% (entrada 8). Em -1,4 V observou-se o melhor rendimento de **5a** com resultado de 95% (entrada 9). Estes resultados mostraram que na estequiometria de 1:3 entre **2a:1a** obtiveram-se os melhores rendimentos em todos os potenciais estudados.

De forma geral, o efeito da variação da estequiometria é mais importante que a variação do potencial com rendimentos que vão de 8 a 95% na formação de **5a** (entradas 1-9). O resultado menos satisfatório na formação de **5a** foi obtido na estequiometria 1:1 no potencial de -1,0 V (entrada 1) e o resultado mais satisfatório na estequiometria 1:3 e no potencial de -1,4 V (entrada 9). Em todos os experimentos observou-se a evolução de bolhas de gás devido a possível formação do gás propeno e do dímero 1,5-hexadieno, que levou na maioria dos casos a queda ôhmica e a necessidade de expulsar os gases da cavidade catódica através de um leve toque com o eletrodo de referência no papel de filtro que separa o compartimento catódico (fase orgânica) do compartimento anódico (fase aquosa).

Os experimentos da tabela 3 mostram a importância do efeito da estequiometria de **2a:1a**, já que o aumento da quantidade do haleto na mistura favorece a formação de intermediários no cátodo de grafita, levando ao aumento de encontros com **2a**. Este efeito ao mesmo tempo em que favorece melhores rendimentos do produto de heteroacoplamento minimiza a competição das reações secundárias devido a maior população de intermediários. Isto não significa que as reações competitivas, como o homoacoplamento sejam minimizadas, elas ocorrem, no entanto o aumento de **1a** possibilita maior quantidade de intermediários no meio e assim maior probabilidade de acoplamento cruzado.

Após os testes com **1a** testou-se o desempenho de **1b** no heteroacoplamento com **2a** em cátodo de grafita com adição de 0,005 g de AgNO_3 na estequiometria **2a:1b** de 1:3 variando o potencial entre -1,0 V a -1,4 V em intervalos de 0,2 V (Tabela 4). Como na ausência de prata não se observou a formação de **5a** nos ensaios com **1a** não foram feitas eletrólises de **1b** na presença de **2a** usando o método A.

Tabela 4: Reação de **1b** com **2a** em célula de cavidade na presença de AgNO_3

Entrada ^a	E / V ^b	Rendimento de 5a (%) ^c
1	-1,0	13
2	-1,2	36
3	-1,4	22

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **1b** e 0,2 mmol de **2a** foram adsorvidos em 0,150 g pó de grafita contendo 0,005 g de AgNO_3 (método B) em célula de cavidade usando ânodo de KBr 0,1M; a reação foi conduzida em temperatura ambiente até a transferência da carga teórica relativa a 2 elétrons para a redução de **1b** ou a corrente alcançar -1,0 mA. ^b (vs. Ag/AgCl sat. KCl). ^c As conversões foram determinadas por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Os resultados da tabela 4 mostram que **1b** não apresenta bom desempenho no heteroacoplamento de **2a** em cátodo de grafita contendo AgNO_3 (entradas 1-3). Estes resultados estão em concordância com o comportamento observado no heteroacoplamento entre o brometo de benzila e o benzaldeído na presença de prata em célula de cavidade [34,35].

Visando aumentar a corrente na reação de alilação eletroquímica em célula de cavidade de pó de grafita testou-se a adição do sal de tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF_4), misturando-se 0,050 g de TBABF_4 aos 0,150 g de grafita na cavidade catódica (método C). Usando a estequiometria de 1:3 entre **2a:1a** e **1b** fez-se eletrólises variando o potencial entre -1,0 a -1,4 V em intervalos de 0,2 V (Tabela 5).

Tabela 5: Reação de alilação de **2a** em célula de cavidade na presença de TBABF_4

Entrada ^a	Haletos	E / V ^b	Rendimento de 5a (%) ^c
1	1a	-1,0	89
2	1a	-1,2	92
3	1a	-1,4	98
4	1b	-1,0	33
5	1b	-1,2	89
6	1b	-1,4	84

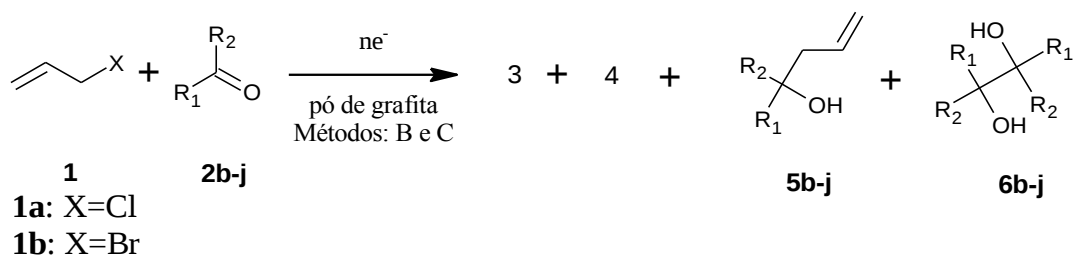
^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **1a** ou **1b** e 0,2 mmol **2a** foram adsorvidos em 0,150 g pó de grafita contendo 0,005 g de TBABF_4 (método C) em célula de cavidade usando anólito de KCl 0,1 M para **1a** e KBr 0,1 M para **1b**; a reação foi conduzida em temperatura ambiente até a transferência da carga teórica relativa a 2 elétrons para a redução de **1a** e **1b**, ou a corrente alcançar -1,0 mA . ^b (vs. Ag/AgCl sat. KCl). ^c As conversões foram determinadas por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Na tabela 5 pode-se observar que os resultados obtidos para o heteroacoplamento de **1a** e **1b** com **2a** em cátodo 0,150 g de pó de grafita misturado com 0,050 g de TBABF_4 . Observa-se nas entradas de 1-3 os resultados obtidos para **1a**. De forma geral, a troca do sal de AgNO_3 por TBABF_4 alterou pouco o bom desempenho de **1a** na reação que apresenta no potencial de -1,4 V o melhor rendimento de 98% na formação de **5a** (entrada 3). No entanto, no heteroacoplamento de **1b** com **2a** observou-se que os rendimentos de **5a** melhoraram significativamente (entradas 4-6). Já no potencial de -1,0 V observa-se à formação de **5a** aumentada para 33% de rendimento (entrada 4) alcançando nos potenciais de -1,2 e -1,4 V 89 e 84% de rendimento,

respectivamente (entradas 5 e 6). A adição do sal de TBABF₄ ao pó da grafita, ambiente apolar, possivelmente aumentou a condutividade no cátodo, aumentando a quantidade de intermediários no meio eletroquímico.

Após estes estudos estendeu-se a reação de alilação para outros substratos carbonilados (**2b-j**): 1,2,3,4,5-pentafluorobenzaldeído (**2b**), 4-fluorobenzaldeído (**2c**), 2-metilbenzaldeído (**2d**), naftaldeído (**2e**), cinamaldeído (**2f**), hidrocinamaldeído (**2g**), acetofenona (**2h**), 1,1,1-trifluoroacetofenona (**2i**) e 4-fluoroacetofenona (**2j**).

As eletrólises foram realizadas em célula de cavidade de pó de grafita nos cátodos de grafita com 0,005 g dos sais de AgNO₃ ou TBABF₄ (métodos B e C). Nestes experimentos mantiveram-se constante o potencial de -1,4 V e a estequiometria de 1:3 entre **2(b-j)**:**1(a-b)**. A formação do benzopinacol **6(b-j)** foi observada em alguns casos, mas não ultrapassou dos 5% nos ensaios onde sua formação foi mais expressivas. A reação encontra-se representada no esquema 45.



Esquema 45: eletrólise da mistura haleto de alila com aldeídos e cetonas

Os resultados dos rendimentos dos produtos de heteroacoplamento em célula de cavidade de grafita, nos métodos B e C, encontram-se dispostos na tabela 6.

Tabela 6: Reação de alilação de aldeídos e cetonas em célula de cavidade em potencial constante de -1,4V.

Entrada ^a	Haletos	Composto Carbonílico		Rendimento de 5b-j (%) ^b	
		R ¹	R ²	Método B	Método C
1	1a	(2b) C ₆ F ₅	H	>99 (5b)	>99 (5b)
2	1b	(2b) C ₆ F ₅	H	>99 (5b)	91(5b)
3	1a	(2c) 4-F-C ₆ H ₄	H	>99 (5c)	>99 (5c)
4	1b	(2c) 4-F-C ₆ H ₄	H	40 (5c)	42 (5c)
5	1a	(2d) 2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	85 (5d)	89 (5d)
6	1b	(2d) 2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	traços (5d)	4 (5d)
7	1a	(2e) 2-C ₁₀ H ₇	H	97 (5e)	96 (5e)
8	1b	(2e) 2-C ₁₀ H ₇	H	13 (5e)	57 (5e)
9	1a	(2f) C ₆ H ₅ CH=CH	H	87 (5f)	21 (5f)
10	1b	(2f) C ₆ H ₅ CH=CH	H	67 (5f)	27 (5f)
11	1a	(2g) C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂	H	28 (5g)	9 (5g)
12	1b	(2g) C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂	H	16 (5g)	13 (5g)
13	1a	(2h) C ₆ H ₅	CH ₃	6 (5h)	7 (5h)
14	1b	(2h) C ₆ H ₅	CH ₃	traços (5h)	traços (5h)
15	1a	(2i) C ₆ H ₅	CF ₃	95 (5i)	75 (5i)
16	1b	(2i) C ₆ H ₅	CF ₃	53 (5i)	79 (5i)
17	1a	(2j) 4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	-	-
18	1b	(2J) 4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	-	-

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **1a** ou **1b** de 0,2 mmol de **2(a-i)** foram adsorvidos em 0,150 g pó de grafita contendo 0,005 g de AgNO₃ (método B) ou 0,005 g de TBABF₄ (método C) em célula de cavidade usando anólito de KCl 0,1M para **1a** e KBr 0,1M para **1b** no potencial de -1,4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl. ^b As conversões foram determinadas por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Observa-se na tabela 6 que usando os métodos B e C o heteroacoplamento de **1a** e **1b** com **2b** contendo cinco átomos de flúor fortemente atrator de elétrons levou a resultados excelentes na formação do álcool homoalílico **5b** (entradas 1 e 2).

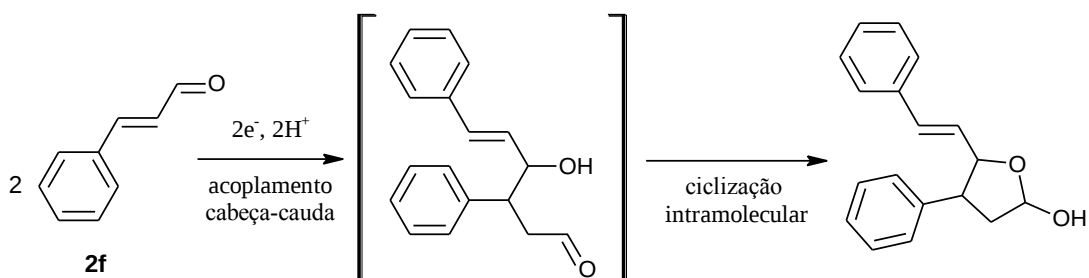
Nas eletrólises com **2c**, contendo apenas um átomo de flúor, bons resultados foram obtidos na formação do álcool homoalílico **5c** com **1a** usando os métodos B e C (entrada 3). Por outro lado, a reação com **1b** leva a rendimentos moderados de **5c** de 40 e 42%, nos métodos B e C, respectivamente (entrada 4). Comparando os resultados obtidos com **1a** e **1b** na formação de **5b** e **5c** observou-se que **1a** apresenta-se mais reativo em relação à **1b** e indiferente a intensidade do efeito eletrônico do flúor como grupo atrator de elétrons nos compostos **2b** e **2c** (entradas 1-4). Quando a quantidade de átomos de flúor é modificada de cinco para um e, em consequência, altera a carga parcial na carbonila, **1b** torna-se menos eficiente. As diferentes reatividades dos haletos

1a e **1b** apontam para o tipo de mecanismo atuante na reação em cátodo de pó de grafita que será discutido adiante.

Visando investigar o efeito estérico na posição 2 do anel aromático na alilação eletroquímica em pó de grafita foram realizadas as eletrólises com **2d**. Nas eletrólises com **1a** o álcool homoalílico **5d** foi obtido com 85 e 89% de rendimento nos métodos B e C, respectivamente (entrada 5). Nas eletrólises com **1b** obtiveram-se resultados insatisfatórios em ambos os métodos (entrada 6). A modificação da reatividade da carbonila, através da inserção de um grupo estérico pequeno, tornou **1b** menos eficiente em relação a **1a**. Esta limitação de **1b** frente aos efeitos estéricos e eletrônicos ocasionados por substituintes no anel aromático em comparação ao seu desempenho na adição a **2a** dá mais indícios sobre a reatividade e os possíveis intermediários favorecidos na redução eletroquímica dos haletos **1a** e **1b** em pó de grafita.

A reação de **1a** com **2e** levou a excelentes resultados do correspondente álcool homoalílico **5e** com 96 e 97% nos métodos B e C, respectivamente (entrada 7). A mesma reação com **1b** usando o método B não foi satisfatória, enquanto que no método C observa-se a formação de **5e** com 57% de rendimento (entrada 8). A diferença dos resultados obtidos com **1a** e **1b** no heteroacoplamento com **2e** reforça o argumento que **1a** é mais eficiente na alilação eletroquímica em pó de grafita apontando novamente o tipo de intermediário e mecanismo envolvido.

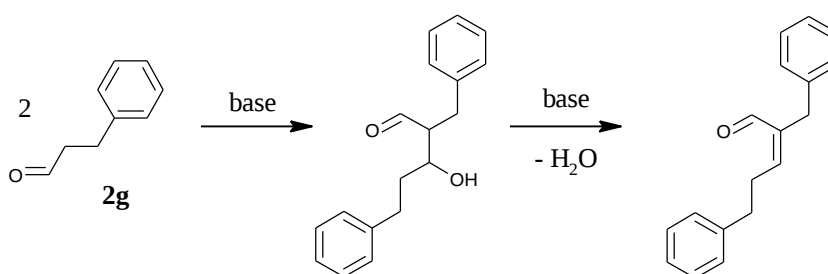
O heteroacoplamento entre **1a** com **2f** usando o método B levou à formação do álcool homoalílico **5f** em 87% de rendimento (entrada 9). Já com método C a reação de **1a** com **2f** apresenta resultado insatisfatório de 21% devido à reação concorrente de hidrodimerização catódica de **2f** relatada por Barba e colaboradores (Esquema 46) [101].



Esquema 46: ciclização catódica do cinamaldeído

A reação de **2f** com **1b** apresentou comportamento semelhante da reação com **1a** levando ao modesto resultado de 67% com método B e 27% de rendimento com o método C na formação de **5f** (entrada 10). O rendimento do hidrodímero formado a partir da redução de **2f** flutuou entre 20-50% sendo maior nas eletrólises com **1b** usando o método C.

Na expectativa de expandir a metodologia a aldeídos não conjugados testou-se **2g**, mas tanto **1a** quanto **1b** levaram a resultados insatisfatórios (entradas 11 e 12). Nas eletrólises com **2g** um inesperado produto tipo aldol foi observado após as eletrólises com rendimentos que não ultrapassaram os 22% (Esquema 47).



Esquema 47: formação de subproduto na redução do hidrocina aldeído

A proposta estrutural do composto formado a partir da reação tipo aldol de **2g** em pó de grafita foi feita através da análise de espectro de massas, figura 8, e como sugere o esquema 48.

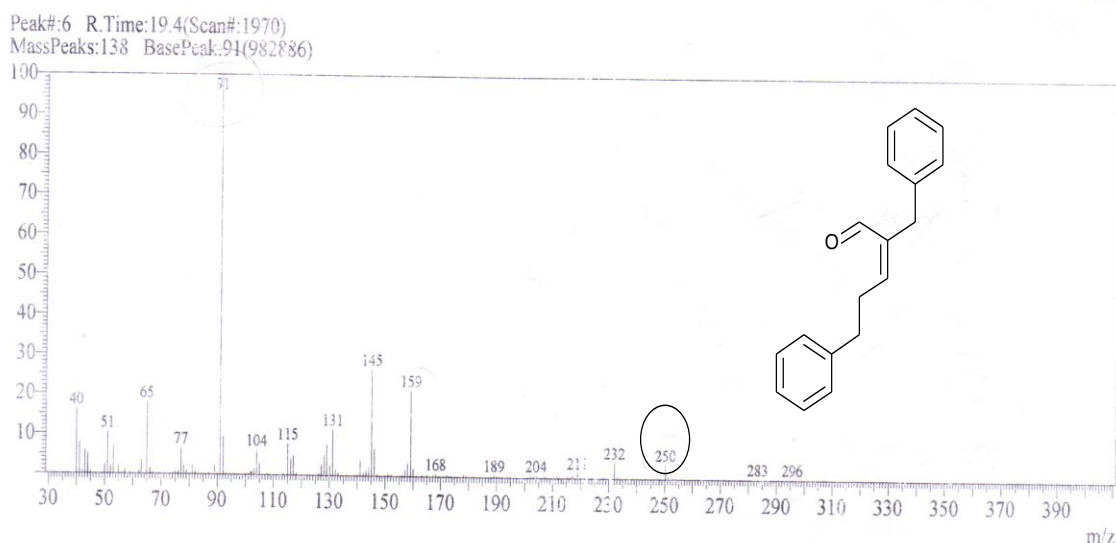
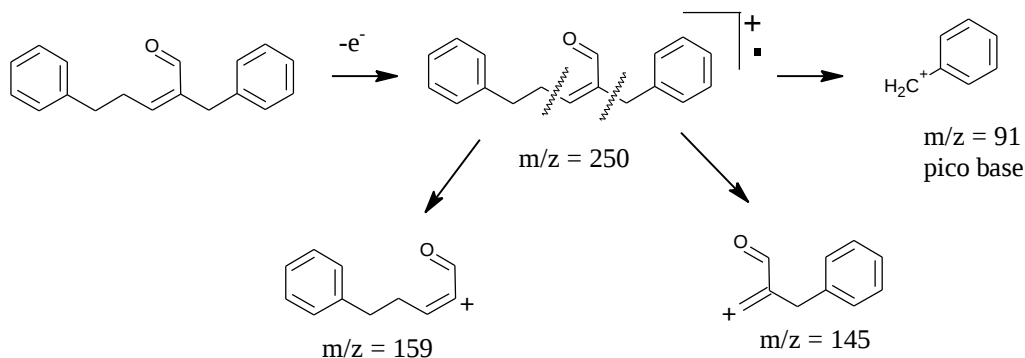


Figura 8: Espectro de massas (EI) do produto tipo-aldol formado a partir de **2g**.



Esquema 48: fragmentações da 1,5-difenil-2-penten-2-ona

A reação foi estendida para cetonas e observou-se que tanto **2h** quanto a **2j** não apresentam resultados significativos na formação do correspondente álcool homoalílico (entradas 13-14 e 17-18). No entanto, a eletrólise da 1,1,1-trifluoracetofenona (**2i**) na presença de **1a** com os métodos B e C formou o álcool homoalílico **5i** com 95 e 75% de rendimento (entrada 15). A reação de **2i** com **1b** com os métodos B e C levou à formação de **5i** em 53 e 79% de rendimento, respectivamente (entrada 16).

Os resultados obtidos para a alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas na célula de cavidade em cátodo de pó de grafita usando os métodos B e C mostram um caminho alternativo para obtenção de álcoois homoalílicos. Observou-se que a reação com **1a** é mais eficiente em ambos os métodos. Nas eletrólises com aldeídos nota-se que aldeídos ativados com grupos retiradores de elétrons e conjugados apresentam melhor desempenho. O efeito estérico do grupo metila em **2d** é mais acentuado na reação com **1b**. Para as cetonas observou-se que com exceção de **2i** ativada pelo grupo CF_3 as reações foram pouco eficientes.

De forma geral os resultados são animadores e representam um avanço, visto o potencial inexplorado da metodologia em célula de cavidade em cátodo de grafita. No entanto, o uso de condições de potencial constante limita a metodologia do ponto de vista preparativo. Visando tornar a alilação em célula de cavidade mais acessível, estudou-se a reação entre **1a** e **1b** com **2a** em condições de corrente constante. Para encontrar as melhores condições eletroódicas realizou-se eletrólises em variações de correntes de -5 mA, -15 mA e -30 mA. Os valores de correntes escolhidos baseiam-se nas correntes medidas nas eletrólises com potencial constante. Não foram realizadas

eletrólises com correntes maiores que -30 mA devido a elevada evolução de bolhas nestas condições que acarretam a descompactação da grafita. O uso do sal de TBABF₄ nos ensaios a corrente constante foi eliminado visando tornar o processo mais “verde”. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 7.

Tabela 7: Otimização da alilação eletroquímica do benzaldeído em célula de cavidade usando corrente constante. ^a

Entrada	Método	Haleto	-I / mA	Rendimentos % ^b	
				5a	6a
1	A	1a	5	44	2
2	A	1a	15	29	traços
3	A	1a	30	34	10
4	A	1b	5	9	13
5	A	1b	15	30	5
6	A	1b	30	24	17
7	B	1a	5	21	2
8	B	1a	15	37	-
9	B	1a	30	84	-
10	B	1b	5	7	traços
11	B	1b	15	4	10
12	B	1b	30	19	traços

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **1a** ou **1b** e 0,2 mmol **2a** adsorvidos em 0,150 g pó de grafita (método A) ou 0,150 g pó de grafita com 0,005 g de AgNO₃ (método B) em célula de cavidade usando anólito de KCl 0,1 M para **1a** e anólito de KBr 0,1 M para **1b**. ^b Os rendimentos foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

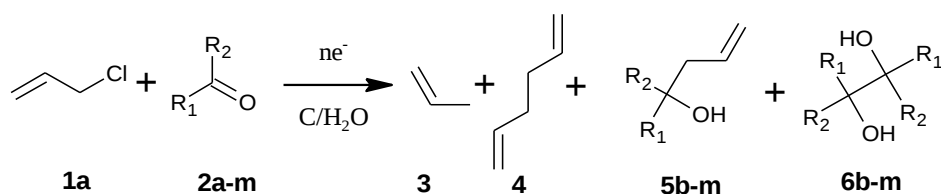
Na tabela 7 observa-se que, em cátodo de grafita (método A), **1a** foi mais eficiente em comparação a **1b** na formação de **5a** (entradas 1-6). O melhor resultado de **5a** com o método A foi obtido usando **1a** na corrente de -5 mA com um rendimento de 44% (entrada 1). Em condições de corrente constante a formação do benzopinacol (**6**) torna-se mais importante em comparação com os experimentos usando potencial constante, principalmente quando **1b** foi escolhido. Nas eletrólises usando o método A maior quantidade de **6a** foi formada na reação com **1b** na corrente de -30 mA, num rendimento de 17% (entrada 6).

Usando o método B, **1a** apresentou o melhor resultado na formação de **5a** usando a corrente de -30 mA com rendimento de 84% e total supressão na formação de **6a** (entrada 9). Por outro lado **1b** não apresentou bom desempenho em nenhuma das

correntes estudadas para à formação de **5a** (entradas 10-12). De forma geral a formação de **6a** foi suprimida nos experimentos usando o método B tanto para **1a** quanto para **1b** (entradas 7-12) com exceção da entrada 11 onde se observou 10% de **6a**.

Analisando os resultados obtidos no heteroacoplamento entre **1a** e **1b** com **2a** nos métodos A e B em condições de corrente constante observou-se que **1a** levou aos melhores resultados na formação de **5a** principalmente no método B. Observou-se também que o aumento da corrente favoreceu a formação de **5a**. A combinação da corrente de -30 mA com o método B para **1a** levou ao melhor resultado de formação de **5a**. Estes resultados são muito próximos aos melhores rendimentos obtidos a potencial constante. Outro aspecto positivo do uso de correntes mais elevadas foi a diminuição do tempo de eletrólise. Nos casos de resultados insatisfatórios uma alternativa seria trabalhar em correntes mais elevadas do que -30 mA. No entanto, numa eletrólise entre **1a** e **2a** usando o método B na corrente de -50 mA observou-se violenta evolução de bolhas que acarretou na destruição da cavidade catódica.

Após estes estudos estendeu-se a reação de alilação para outros substratos carbonilados (**2b-m**): 1,2,3,4,5-pentafluorobenzaldeído (**2b**), 4-fluorobenzaldeído (**2c**), 2-metilbenzaldeído (**2d**), naftaldeído (**2e**), cinamaldeído (**2f**), hidrocinamaldeído (**2g**), acetofenona (**2h**), 1,1,1-trifluoracetofenona (**2i**), 4-fluoracetofenona (**2j**), ciclohexanocarboxialdeído (**2l**), 2-tiofenocarboxialdeído (**2m**) na corrente de -30 mA com **1a** (Esquema 49). Os resultados encontram-se na tabela 8.



Esquema 49: eletrólise da mistura cloreto de alila com aldeídos e cetonas

Tabela 8: Alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas em célula de cavidade usando corrente constante de -30 mA. ^a

Entrada	R ₁	R ₂	Rendimentos 5a-m (%) ^b
1	C ₆ F ₅	H	89 (5b)
2	4-F-C ₆ H ₄	H	94 (5c)
3	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	67 (5d)
4	2-C ₁₀ H ₇	H	47 (5e)
5	C ₆ H ₅ CH=CH	H	74 (5f)
6	cicloC ₆ H ₁₁	H	31 (5l)
7	2-C ₄ H ₃ S	H	89(5m)
8	C ₆ F ₅	CH ₃	4 (5h)
9	4-F-C ₆ F ₅	CH ₃	4 (5j)
10	C ₆ F ₅	CF ₃	70 (5i)

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **1a** e 0,2 mmol de **2a-l** adsorvidos em 0,150 mg pó de grafita com 0,005 g de AgNO₃ (método B) em célula de cavidade com corrente constante de -30 mA, usando anólito de KCl 0,1 M. ^b As conversões foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Em condições de corrente constante observou-se que a alilação de **2b** levou a formação de **5b** em 89% de rendimento (entrada 1), resultado equivalente ao obtido usando condições de potencial controlado (tabela 6).

A alilação de **2c** formou **5c** em 94% de rendimento (entrada 2). Este resultado é equivalente ao obtido usando condições de potencial controlado (tabela 6).

Um rendimento de 67% foi obtido na formação de **5d**, e deve-se possivelmente ao impedimento estérico (entrada 3). Este resultado é inferior quando comparado ao obtido usando condições de potencial controlado (tabela 6).

A alilação do naftaldeído em comparação à condição de potencial controlado apresentou-se menos eficiente com rendimento de 47% na formação de **5e** (entrada 4).

Cinamaldeído levou ao álcool homoalílico **5f** com 74% de rendimento (entrada 5). Este resultado é satisfatório quando comparado ao obtido usando condições de potencial controlado (tabela 6). A adição ocorre de forma regioseletiva com adição na posição 1,2.

Cicloexanocarboxaldeído (**2l**) levou ao correspondente álcool homoalílico **5l** baixo rendimento de 31% (entrada 6). Tiofenoaldeído **2m** levou ao bom rendimento de

84% do álcool homoalílico **5m** (entrada 7). Estes aldeídos não foram testados em condições de potencial constante.

Acetofenonas **2h** e **2j** não apresentaram resultados satisfatórios (entradas 8 e 9). Este mesmo comportamento foi observado nas eletrólises com potencial constante (tabela 6). Em contraste, a presença do grupo trifluorometila em **2i** e levou o rendimento de **5i** para 70% (entrada 10). Essa maior reatividade já foi observada nos experimentos com controle de potencial (tabela 6).

A alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas em célula de cavidade de grafita usando condições de corrente constante (tabela 8) apresentou resultados comparáveis à metodologia empregando controle de potencial (tabela 6). Estes resultados são positivos, pois representam uma alternativa mais verde e viável do ponto de vista preparativo. A dispensabilidade do eletrodo de referência no arranjo eletroquímico aumenta ainda mais a simplicidade operacional das reações na célula de cavidade.

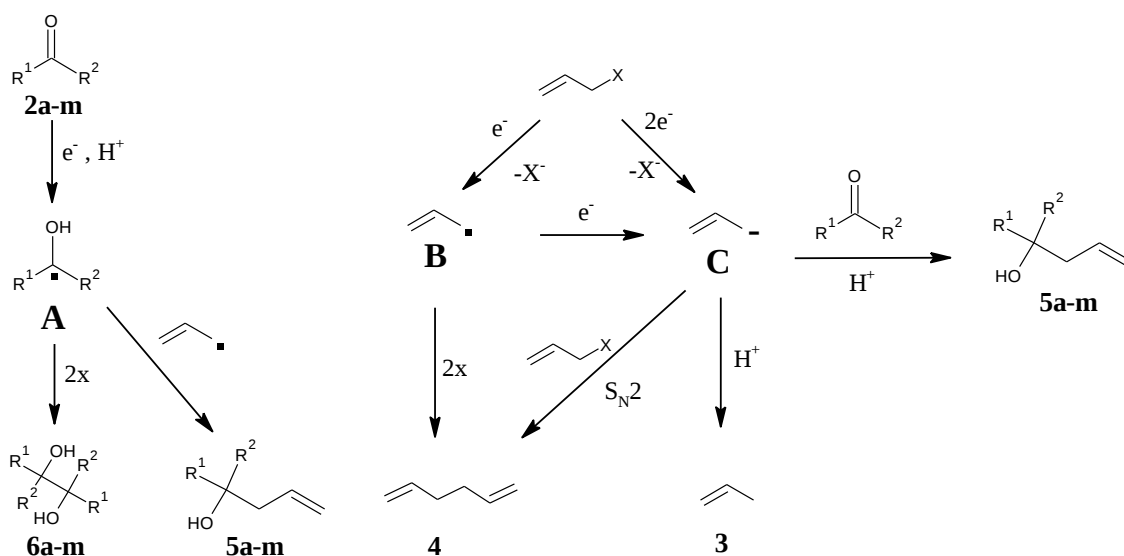
Os resultados obtidos na alilação eletroquímica em pó de grafita nas condições de potencial ou corrente constante mostraram que aldeídos conjugados sofrem heteroacoplamento levando ao correspondente álcool homoalílico em rendimentos que vão de excelentes a moderados. Aldeídos não conjugados apresentam resultados insatisfatórios. Cetonas desativadas não acoplam de forma significativa. Das cetonas testadas apenas **2i** levou a bons resultados, possivelmente devido ao efeito eletrônico provocado pelo grupo CF₃. De forma geral, **1a** foi mais eficiente na obtenção dos correspondentes álcoois homoalílicos. O método B apresentou, quase sempre, o melhor desempenho. O uso de anólito de KCl nas eletrólises com **1a** e anólito de KBr nas eletrólises com **1b** também melhorou os resultados. A formação de pinacol foi suprimida e só tornou-se mais evidente nas eletrólises com **1b**.

Do ponto de vista preparativo, os resultados apresentados para a alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas em célula de cavidade são comparáveis ou superiores aos resultados descritos na literatura obtidos através dos métodos organometálicos tradicionais, incluindo as reações tipo-Barbier [88,89]. Os resultados obtidos em cátodo de pó grafita representam uma contribuição sintética inovadora, pois os poucos resultados de alilação eletroquímica de aldeído e cetonas reportados anteriormente foram obtidos em solventes orgânicos são feitos em solução. A célula de cavidade apresenta-se como um sistema eletrossintético eficiente e de baixo custo experimental que se caracteriza por uma aparelhagem simples, fácil execução e isolamento e baixo risco experimental.

Em relação aos desafios da química verde, a alilação em cátodo de grafita apresenta vantagens por não necessitar de nenhum composto organometálico; o cloreto de alila, mais barato e menos poluente, apresenta melhor desempenho que o brometo de alila; atmosfera inerte, purga e agitação não são necessárias; reagentes e produtos são impregnados na grafita e confinados numa cavidade o que permite fácil isolamento; elevados rendimentos e eficiência faradáica foram alcançadas; a catálise proporcionada pelo sal de prata (métodos B e D) é ambientalmente viável já que o material catódico foi facilmente recuperado e reutilizável; o progresso da reação pode ser acompanhado pelo monitoramento da corrente ou do potencial.

4.2.2 Considerações mecanísticas da alilação em pó de grafita

A redução eletroquímica de **1a** ou **1b** pode ocorrer pela transferência de 1 ou 2 elétrons. A redução via transferência de 1 elétron forma o radical alílico (**B**) e a transferência de 2 elétrons o ânion alílico (**C**). Na redução eletroquímica dos compostos carbonilados pode-se formar o ânion-radical (**A**), que pode sofrer homoacoplamento ou acoplar com o radical **B** levando a formação de **5a-m** após protonação. Do ponto de vista mecanístico, na formação dos produtos de heteroacoplamento **5a-m**, deve prevalecer o processo carbaniónico pela adição do ânion alílico **C** à carbonila, embora o acoplamento do radical alílico **B** com o intermediário **A** seja um caminho possível (esquema 50).



Esquema 50: proposta mecanística para a alilação em pó de grafita

Na formação dos produtos de heteroacoplamento **5a-m** as tendências observadas apontam para um mecanismo aniônico, onde o ânion alílico **C** ataca os compostos carbonílicos **2a-m**, visto que: o efeito eletrocatalítico da prata favorece a adição à carbonila; cloreto mais eficiente que o brometo aponta para a transferência direta de dois elétrons; o efeito eletrônico forte de aldeídos e cetonas favorece o ataque a carbonila que é típico de adições nucleofílicas; o baixo rendimento na formação do benzopinacol (**6a-m**), muitas vezes não observado. O acoplamento entre os radicais **A** e **B** torna-se pouco provável visto que: potenciais menos negativos não favorecem o heteroacoplamento; brometo menos eficiente que o cloreto; formação de pinacol pouco observada.

A formação dos subprodutos propeno (**3**) e 1,5-hexadieno (**4**) não foram detectadas por uma técnica analítica, mas possivelmente ocorre. Um indício claro é a formação de gases observada em todos os experimentos que compromete a integridade do cátodo de pó de grafita pela geração de bolhas que evoluem da cavidade. A formação de **3** deve ocorrer através da protonação de **C**, enquanto a formação de **4** pode ocorrer tanto via acoplamento de 2 radicais alílicos **B**, quanto por substituição nucleofílica de **C** no reagente de partida, sendo esta última menos provável. Isso possivelmente explica o efeito da variação da estequiometria no rendimento do produto **2a**, pois o aumento da concentração do haleto aumenta a quantidade de **C** que supre a reação de protonação, competitiva com a adição à carbonila.

Em relação aos aditivos adicionados à grafita tem-se uma clara distinção no comportamento de **1a** e **1b**. Em geral, **1a** apresentou-se mais eficiente e levou a melhores resultados que **1b** independente do método adotado. Por outro lado, na presença de prata (método B) **1b** foi menos eficiente. Esse comportamento pode estar relacionado aos intermediários formados na redução de **1a** e **1b**. Indícios que afastam um mecanismo radicalar na adição a carbonila encontram-se na reação entre **1b** e **2a**. Na presença de prata, **1b** não levou a nenhum resultado satisfatório na formação de **5a**. Esse comportamento foi semelhante ao observado nas reações com brometo de benzila onde a prata suprimia a adição a carbonila e favorecia o processo de dimerização [34,35]. Comparando os rendimentos de **5a** nas eletrólises com **1b** usando o método C, observou-se que no potencial de -1,0 V a formação de **5a** foi insatisfatória, enquanto nos potenciais mais negativos de -1,2 e -1,4 V deram bons resultados, Este é outro indício

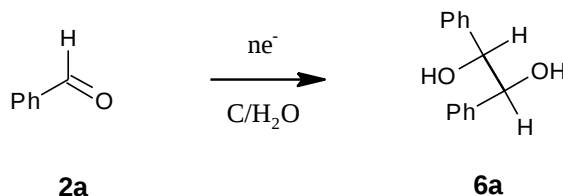
da atuação de diferentes processos. Em potenciais menos negativos o radical alílico **B** pode ser formado através da transferência de 1 elétron e a adição à carbonila fica comprometida, o que explicaria o baixo rendimento de **5a** de 33% (tabela 5). Em potenciais mais negativos possivelmente 2 elétrons são transferidos diretamente para **1b** levando à formação do ânion alílico **C** que se adiciona à carbonila. Tal particularidade não é observada nas eletrólises com **1a** que, em excesso estequiométrico, levou a excelentes resultados para a formação de **5a** na presença de prata. Possivelmente, a prata diminui a barreira energética na redução da ligação C-Cl e tem-se a formação de **C** pela transferência direta de 2 elétrons. Valores de potencial padrão redox podem ser encontrados na literatura [102]

A maior eficiência de **1a** destaca-se nas reações com outros substratos carbonilados. Nos aldeídos **2b** e **2c** a presença de átomos de flúor modifica a reatividade da carbonila e nota-se que **1a** é mais eficiente que **1b**. Nas reações com **2d** o impedimento estérico do grupo CH₃ é mais sentido por **1b** e levou aos piores resultados. Nos ensaios com **2e** e **2f** a eficiência de **1a** foi sempre maior que **1b**. Nas eletrólises com as cetonas **2h** e **2j** não se observou formação significativa dos álcoois homoalílicos para ambos haletos, mas com **2i**, que apresenta maior reatividade, **1a** teve melhor desempenho em relação à **1b**.

Outro indício que corrobora o mecanismo aniônico, com a adição de **C** a carbonila, vem dos resultados observados nas eletrólises a corrente constante. Correntes mais negativas favorecem o heteroacoplamento. Quando se compara o desempenho de **1a** e **1b** nota-se que **1a** sempre foi mais eficiente principalmente na presença de prata (método B). A formação dos subprodutos **3** e **4**, possíveis a partir da redução de **1a** e **1b**, deve ocorrer em uma reação não catalisada, mas na presença de prata torna-se mais importante.

A formação do pinacol não compromete a reação principal, mas torna-se mais importante nas eletrólises com **1b**. Guo e colaboradores observaram que o bromobenzeno atuava como mediador recebendo os elétrons de metais alcalinos e transferindo-os para o composto carbonilado que, após formação do ânion-radical, acopla formando pinacol em elevados rendimentos [103]. Visando verificar a possibilidade de um mecanismo semelhante ao observado por Guo estar ocorrendo nas

eletrólises com **1a** e **1b** na presença de **2a** realizou-se eletrólises de **2a** isoladamente em condições de corrente constante a fim de comparar com os valores já encontrados (Esquema 51).



Esquema 51: eletrólise do benzaldeído em pó de grafita

Tabela 9: Formação do pinacol na ausência de haleto alílico em célula de cavidade.

Entrada ^a	Método	-I / mA	Rendimento % ^b
			6^a
1	A	5	-
2	A	15	1
3	A	30	-
4	B	5	2
5	B	15	Traços
6	B	30	-

^a Condições gerais da reação: 0,2 mmol de **2a** adsorvidos em 0,150 g pó de grafita (método A) ou 0,150 g pó de grafita com adição de 0,005 g de AgNO₃ (método B) em célula de cavidade usando anólito de KBr 0,1 M. ^b As conversões foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Os resultados da tabela 9 mostram que a formação do benzopinacol (**6a**) é insignificante na ausência de haleto alílico (entradas 1-6). Esses resultados quando comparados aos da tabela 7 reforçam a hipótese que o brometo de alila (**1b**) no método A possa atuar como mediador de transferência promovendo a redução do benzaldeído (**2a**) pela transferência de 1 elétron.

Em resumo, as eletrólises da reação de alilação entre cloreto de alila (**1a**) ou brometo de alila (**1b**) com aldeídos e cetonas mostram as seguintes tendências:

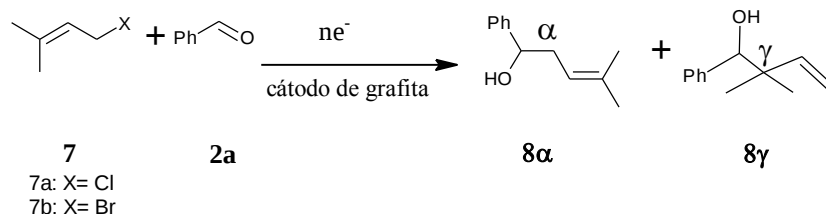
1. Os rendimentos do produto de heteroacoplamento, 1-fenil-2-propen-1-ol (**5a**), para a mistura contendo cloreto de alila (**1a**) e benzaldeído (**2a**) mostraram-se mais importante em relação às eletrólises com brometo de alila (**1b**).

2. A adição à carbonila é compatível com o mecanismo carbaniônico, visto que a redução da ligação C-Cl possui maior tendência de ocorrer pela transferência direta de 2 elétrons, enquanto na redução da ligação C-Br existe uma competição maior entre o mecanismo radicalar via transferência de 1 elétron e o mecanismo aniônico envolvendo 2 elétrons.
3. Nas eletrólises com potencial constante, o potencial mais negativo de -1,4 V favoreceu a formação do carbânion numa única etapa e potencializa a adição a carbonila, em especial para o cloreto de alila (**1a**).
4. Nas eletrólises com corrente constante, correntes mais negativas favorecem o heteroacoplamento devido a maior formação do ânion alílico, o efeito estatístico favorece a adição à carbonila, em especial para o cloreto de alila (**1a**).
5. A prata catalisa a redução dos haletos alílicos diminuindo a barreira de potencial na redução da ligação C-halogênio. Nas eletrólises com o cloreto de alila (**1a**), provavelmente ela facilita a formação do ânion alílico que se adiciona a carbonila.
6. Efeitos estéricos e eletrônicos modificam a reatividade dos outros substratos carbonilados (**2b-2m**) e nas eletrólises com **1a** e **1b** a maior nucleofilicidade do cloreto de alila é confirmada pelos melhores resultados na formação dos respectivos álcoois alílicos.
7. A formação de pinácois não é observada na maioria dos experimentos, mas torna-se mais importante nas eletrólises com o brometo de alila (**1b**). Sua formação é insignificante na ausência de haletos alílicos, possivelmente devido a mediação por **1a,b**.

4.3 Heteroacoplamento de haletos prenílicos com o benzaldeído

Álcoois α -prenilados são unidades amplamente encontradas num grande número de produtos naturais, como terpenóides, por exemplo [104], o que torna a estrutura prenílica um importante bloco de construção e versátil synthon em síntese orgânica. Em princípio, a adição de unidades prenílicas a compostos carbonilados mediada por metais usando haletos de prenila é o método mais viável na construção de álcoois α -prenilados, mas existe uma grande dificuldade no controle da adição α -seletiva. [93-94]. Em geral, a adição mediada por metais ocorre com γ -regiosseletividade. Poucos exemplos de adição α -seletiva têm sido publicados e geralmente requerem metodologias com metais altamente reativos como o bário [95-96], catálise com sais de titânio [97], condições específicas e altas temperaturas usando zinco [98] e eletrólises em solução [38] ou microreator [39].

Os resultados obtidos na alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas em célula de cavidade com os haletos **1a** e **1b** nos motivaram a investigar a regiosseletividade envolvida nas reações do 1-cloro-3-metil-2-butenos (**7a**) e 1-bromo-3-metil-2-butenos (**7b**) com o benzaldeído (**2a**) (Esquema 52).



Esquema 52: heteroacoplamento de haletos prenílicos com o benzaldeído

4.3.1 Voltamogramas dos haletos prenílicos

Foram obtidos os voltamogramas de **7a** e **7b** nos cátodos de pó de grafita com e sem a adição de 2% de Ag ou 0,005 g TBABF₄ (métodos A, C e D). A prata usada nos voltamogramas foi previamente depositada via eletrólise (método D), conforme descrito na secção 3.2.3.

a) Redução de 7a e 7b usando o método A

Adotando as condições empregadas na obtenção dos voltamogramas de **1a** e **1b** realizou-se uma tentativa de obter voltamogramas para a redução de 1 mmol de **7a** e **7b** em cátodo de pó de grafita, método A (Figura 9)

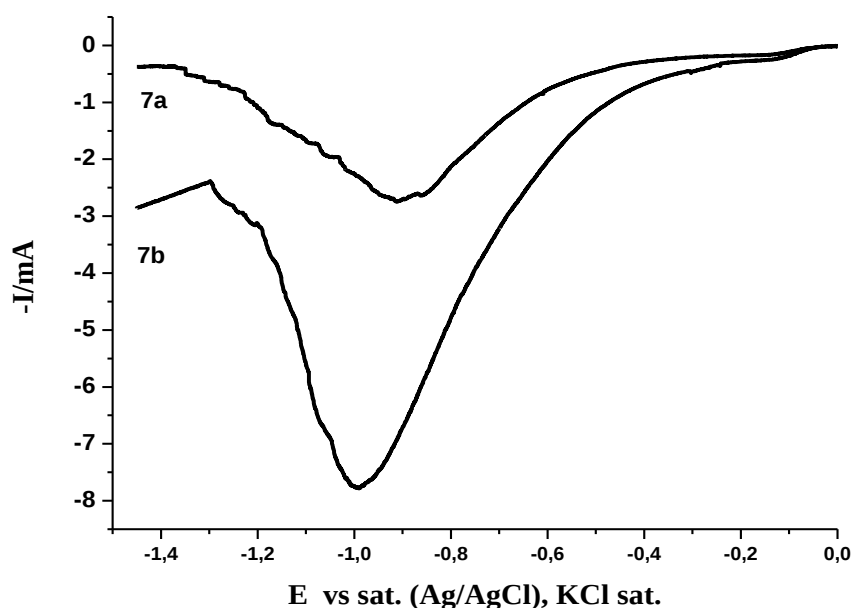


Figura 9: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita (método A) velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de **7a** ou **7b**; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para **7a** e KBr $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para **7b**.

Para a redução de **7a** no método A, observou-se uma onda de redução em -0,89 V com corrente de pico de -2,69 mA. Na redução de **7b** no método A observou-se um potencial de redução de -0,98 V e corrente de pico de -7,76 mA. Comparando os valores de potenciais obtidos na redução de **7a** e **7b** nota-se que **7b** apresentou um potencial de redução mais negativo e maior corrente de pico em cátodo de grafita, diferentes dos outros haletos alílicos [89] e benzílicos [34,35] estudados até agora no cátodo de pó de grafita.

b) Redução de 7a e 7b usando o método D

Após as investigações em cátodo de grafita analisou-se o efeito eletrocatalítico da prata na redução de **7a** e **7b** usando o método D. Os voltamogramas obtidos encontram-se na figura 10. O método B não foi usado, pois não apresentou sinais reprodutivos.

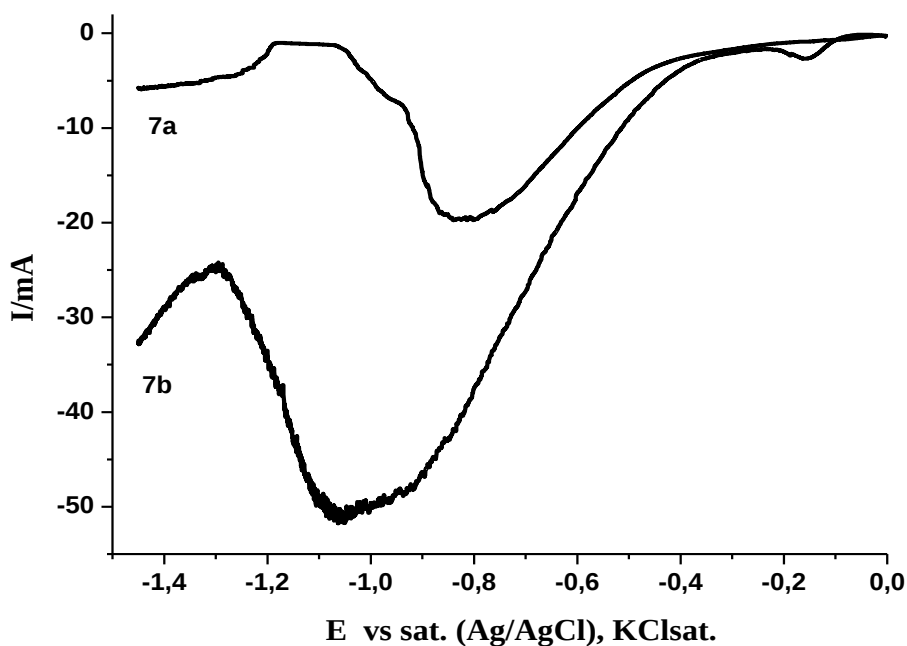


Figura 10: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita com Ag (método D) na velocidade de $0,4 \text{ mVs}^{-1}$, impregnada com 1 mmol de **7a** ou **7b**; anólito 10 mL solução KCl $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para **7a** e KBr $0,1 \text{ molL}^{-1}$ para **7b**.

Usando o método D observa-se na redução de **7a** um leve deslocamento do potencial de pico para $-0,82 \text{ V}$ e uma multiplicação da corrente de pico para $-19,9 \text{ mA}$. Na redução de **7b** encontram-se um potencial de pico de $-1,03 \text{ V}$, quase inalterado, com corrente de pico aumentada para $-50,36 \text{ mA}$. Esse comportamento é diferente do observado nos voltamogramas de **1a** e **1b**, pois a eletrocatalise da prata desloca a onda de redução de **7b** para potenciais mais negativos.

c) Redução de **7a** e **7b** usando método C

Após as investigações nos métodos A e D estudou-se o comportamento em cátodo de grafita contendo 0,005 g de TBABF₄ (método C) na expectativa de melhorar os sinais obtidos. Os voltamogramas obtidos encontram-se na figura 11.

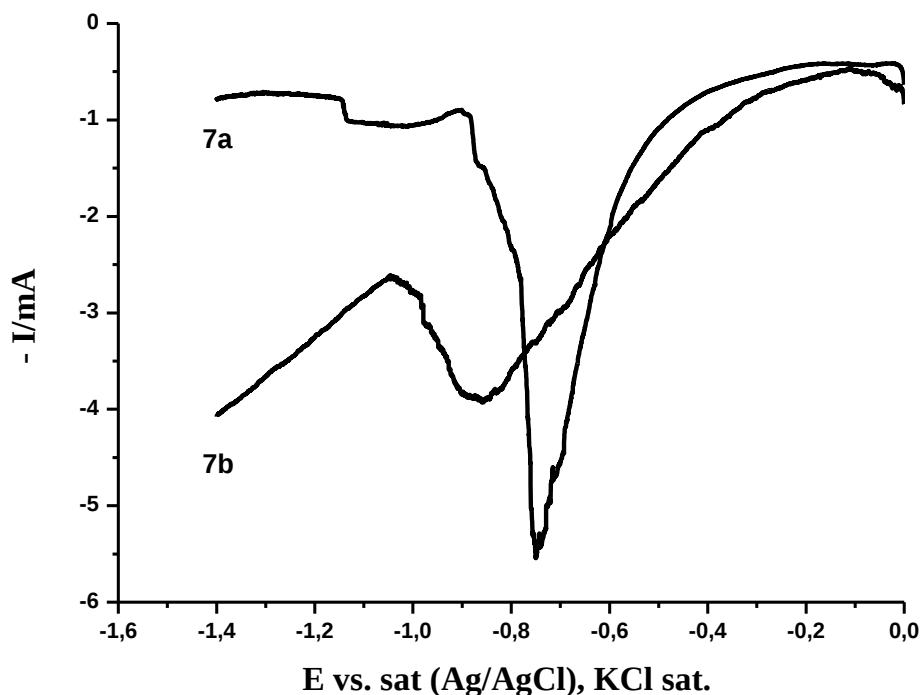


Figura 11: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade contendo 0,150 g de grafita com 0,005 g de TBABF₄ (método C) na velocidade de 0,4 mVs⁻¹, impregnada com 1 mmol de **7a** ou **7b**; anólito 10 mL solução KCl 0,1 mol L⁻¹ para **7a** e KBr 0,1 molL⁻¹ para **7b**.

Em cátodo de grafita contendo 0,005 g de TBABF₄ observa-se que **7a** apresenta potencial de pico de -0,75 V e corrente de pico de -5,5 mA. Para a redução de **7b** encontram-se um potencial de pico de -0,87 V com corrente de pico e -10,8 mA. Os voltamogramas obtidos com o método C, para 1a e 1b, apresentam valores de potenciais menos negativos quando comparados com os métodos A e D.

Houve formação de bolhas durante todos os experimentos nas três composições catódicas usadas. Os resultados obtidos nos voltamogramas das figuras 9, 10 e 11 encontram-se dispostos na tabela 10.

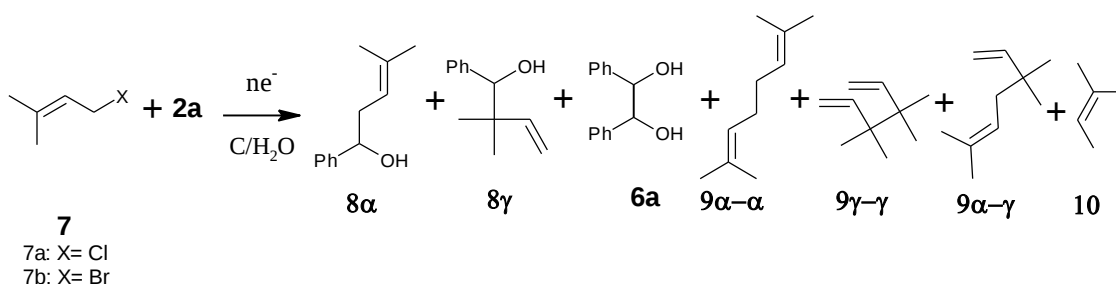
Tabela 10: Comparação dos valores de potencial de redução para **7a** e **7b**.

Entrada	Método	E _p vs. Ag/AgCl, KCl sat.		I _p (mA)	
		7^a	7^b	7a	7b
1	A	-0,89	-1,00	-2,7	-7,8
2	D	-0,82	-1,00	-19,9	-51,2
3	C	-0,75	-0,87	-5,5	-3,9

Comparando os potenciais de redução da tabela 10, observa-se que na redução de **7a** o menor potencial é obtido com o método C. A maior corrente de pico é observada com o método D. Estes resultados devem-se ao efeito eletrocatalítico da prata na redução da ligação C-Cl. Para a redução de **7b** não se observou deslocamento no potencial com os métodos A e D, no entanto a corrente aumenta significativamente na presença da prata. Os valores de potencial de **7a** e **7b** deslocam-se para regiões menos negativas no método C.

4.3.2 Eletrólises da mistura haleto de prenila e benzaldeído

Após as investigações analíticas partiu-se para o estudo das eletrólises em célula de cavidade de pó de grafita usando condições de potencial constante para a mistura dos haletos **7a** e **7b** na presença de **2a**. (Esquema 53).



Esquema 53: eletrólise da mistura haleto de prenila e benzaldeído

Na reação entre **7a** e **7b** na presença de **2a** há a possibilidade de formação de dois produtos de heteroacoplamento o álcool 1-fenil-4-metil-3-penten-1-ol (**8 α**) e o álcool 1-fenil-2,2-dimetil-3-buten-1-ol (**8 γ**). Os produtos de homoacoplamento formados a partir da redução de **7a** e **7b** são os dímeros 2,7-dimetil-2,6-octadieno (**9 α - α**), 3,3,4,4-tetrametil-1,5-hexadieno (**9 γ - γ**) e 3,3,6-trimetilhepta-1,5-dieno (**9 α - γ**). A redução de **2a** leva a formação do produto de homoacoplamento reutivo **6a**. Outro produto possivelmente formado é o 2-metil-2-buten-1-ol (**10**) a partir da reação de hidrodessalogenação.

A primeira tentativa de promover o heteroacoplamento entre **7a** e **7b** na presença de **2a** foi realizada em cátodo de pó de grafita sem a adição de qualquer aditivo. A

experiência obtida no estudo da alilação eletroquímica em célula de cavidade foi estendida para a reação entre os haletos **7a** e **7b** na presença de **2a** em cátodo de grafita sem aditivos visando tornar o processo mais verde. Inicialmente variaram-se os parâmetros: potencial e haleto prenílico. Em todas as eletrólises manteve-se constante a estequiometria de 3:1 entre **7** e **2a**, visto os melhores resultados na reação com **1a** e **1b**. Os resultados da prenilação eletroquímica em célula de cavidade com cátodo de pó de grafita encontram-se na tabela 11.

Tabela 11: Prenilação eletroquímica de **2a** usando método A.^a

Entrada	Haleto	E (V) ^b	Recuperação (%)		Rendimento (%) ^c	
			2a	8 α +8 γ (α : γ)	6a	9(α - α : γ - γ)
1	7a	-0,8	35	4 (43:57)	1	2 (40:60)
2	7a	-1,0	20	8 (66:34)	2	5 (40:60)
3	7a	-1,2	9	20 (60:40)	1	14 (40:60)
4	7a	-1,4	12	6 (63:37)	-	10 (39:61)
5	7b	-0,8	28	6 (69:31)	3	13 (43:57)
6	7b	-1,0	9	11 (70:30)	-	13 (40:60)
7	7b	-1,2	32	17 (60:40)	1	30 (39:61)
8	7b	-1,4	26	13 (67:33)	-	28 (39:61)

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **7a** ou **7b** e 0,2 mmol de **2a** adsorvidos em 0,150 g pó de grafita (método A) em célula de cavidade variando o potencial entre -0,8 a -1,4V vs. Ag/AgCl sat. KCl. ^b, usando anólito de KCl 0,1M para **7a** e KBr 0,1 M para **7b**. ^c Os rendimentos foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Os dados da tabela 11 mostram que em cátodo de grafita a soma dos produtos de heteroacoplamento **8 α** e **8 γ** não ultrapassou 20%. Observou-se que a formação dos produtos de homoacoplamento **9 α - α** e **9 γ - γ** , é variável e apresenta máximo de 30%. O dímero misto não foi detectado. Encontraram-se quantidades variáveis de **2a** que não reagiu e a formação de **6** foi inexpressiva (entradas 1-8).

A formação da mistura dos produtos de heteroacoplamento **8 α** e **8 γ** de forma geral ocorreu com uma moderada seletividade α (entradas 2-8). Uma exceção é encontrada no potencial de -0,8 V na reação com **7a** que apresenta relação entre **8 α :8 γ** de 47:57, num rendimento de 4% (entrada 1).

Obteve-se a melhor relação entre os regioisômeros **8 α :8 γ** de 70:30 no potencial de -1,0 V na reação com **7b** (entrada 6). Os melhores rendimentos na formação da mistura **8 α +8 γ** foram de 20% na reação usando **7a** e 17% usando **7b**, ambos no potencial de -1,2 V e proporção **8 α :8 γ** de 60:40 (entradas 3 e 7).

A formação dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** foi observada, com resultados mais expressivos para **7b** (entradas 5-8), atingindo 30% (entrada 7). A proporção **9 α - α** /**9 γ - γ** variou pouco em torno de 40:60.

Com a variação do potencial observou-se que o rendimento da mistura **8 α +8 γ** aumenta quando desloca-se o potencial para regiões mais negativas atingindo o máximo no potencial de -1,2 V (entradas 3 e 7) para decair novamente no potencial mais negativo de -1,4 V (entradas 4 e 8). O mesmo comportamento foi observado para a formação dos produtos **9 α - α** + **9 γ - γ** .

O consumo de **2a** foi monitorado e a eletrólise no potencial de -0,8 V na presença de **7a** apresentou o consumo mais baixo do reagente (entrada 1). Em nenhum experimento em cátodo de grafita houve formação significativa de pinacol (entradas 1-8). Devido à formação de bolhas de gás durante as eletrólises foi investigado se os reagentes estavam sendo transportados para a fase aquosa, mas a análise não revelou quantidades significativas de qualquer produto orgânico.

Após as eletrólises usando o método A estudou-se o efeito eletrocatalítico da prata na reação entre **7a** e **7b** com **2a** usando o método B. Os resultados encontram-se na tabela 12.

Tabela 12: Prenilação eletroquímica de **2a** usando o método B.^a

Entrada	Haleto	E (V) ^b	Recuperação (%)		Rendimento (%) ^c	
			2a	8 α +8 γ (α : γ)	6a	9(α - α : γ - γ)
1	7a	-0,8	78	5 (25:75)	1	7 (41:59)
2	7a	-1,0	50	18 (15:85)	3	15 (41:59)
3	7a	-1,2	56	13 (15:85)	2	14 (42:58)
4	7a	-1,4	3	45 (6:94)	-	29 (41:59)
5	7b	-0,8	96	4 (52:48)	-	29 (41:59)
6	7b	-1,0	35	5 (61:39)	10	15 (40:60)
7	7b	-1,2	47	16 (41:59)	9	25 (40:60)
8	7b	-1,4	9	12 (45:55)	15	24 (40:60)

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **7a** ou **7b** e 0,2 mmol de **2a** adsorvidos em 0,150 g pó de grafita com 0,005 g de AgNO₃ (método B) em célula de cavidade variando o potencial entre -0,8 a -1,4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl. ^b usando anólito de KCl 0,1 M para **7a** e KBr 0,1 M para **7b**. ^c Os rendimentos foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Na tabela 12 observa-se que a adição de AgNO₃ ao cátodo de grafita leva a formação de mistura dos produtos **8 α** e **8 γ** , mas com predominância do regioisômero γ em todas as reações de **7a** (entradas 1-4).

A melhor seletividade γ de 6:94 foi obtida no potencial de -1,4 V com o melhor rendimento de 45% da soma **8 α +8 γ** (entrada 4). Comparadas com **7a** todas as eletrólises de **7b** resultaram em rendimentos mais baixos, enquanto a seletividade a direciona-se mais para α nos potenciais menos negativos (entradas 5 e 6) e para γ nos potenciais mais negativos (entradas 7 e 8).

Os rendimentos dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** formados a partir da redução de **7a** e **7b** variaram entre 7 e 29%, apresentando máximos de 29% na eletrólise com **7a** no potencial de -1,4 V e na eletrólise com **7b** no potencial de -0,8 V (entradas 4 e 5). O dímeros **9 γ - γ** foi predominante em todos os experimentos com proporção aproximada **9 α - α /9 γ - γ** de 40:60.

O consumo de **2a** foi variável e de forma geral observa-se que, na presença de AgNO₃, menos reagente é consumido em comparação as eletrólise em cátodo de grafita pura. A formação de **6a** é inexpressiva nas eletrólises usando **7a**, no entanto tornou-se mais evidente com **7b**, especialmente no potencial de -1,4 V onde observou-se 15% de **6a** (entrada 8).

Após as eletrólises usando o método B estudou-se o efeito da adição de 0,005 g de TBABF₄ aos 0,150 g de grafita (método C) nas reações entre **7a** e **7b** com **2a**. Os resultados encontram-se na tabela 13.

Tabela 13: Prenilação eletroquímica de **2a** usando o método C. ^a

Entrada	Haleto	E (V) ^b	Recuperação (%)		Rendimento (%) ^c	
			2a	8 α +8 γ (α : γ)	6 ^a	9(α - α : γ - γ)
1	7a	-0,8	56	7 (65:35)	-	5 (40:60)
2	7a	-1,0	8	9 (71:29)	10	5 (41:59)
3	7a	-1,2	-	11 (68:32)	3	9 (41:59)
4	7a	-1,4	9	11 (68:32)	4	8 (41:59)
5	7b	-0,8	49	12 (70:30)	4	22 (41:59)
6	7b	-1,0	13	16 (71:29)	10	21 (41:59)
7	7b	-1,2	9	13 (74:26)	24	22 (40:60)
8	7b	-1,4	-	28 (74:26)	15	23 (39:61)

^a Condições gerais da reação: 0,6 mmol de **7a** ou **7b** e 0,2 mmol de **2a** adsorvidos em 0,150 g pó contendo 0,005 g de TBABF₄ (método C) em célula de cavidade variando o potencial entre -0,8 a -1,4V vs. Ag/AgCl sat. KCl. ^b usando anólito de KCl 0,1 M para **7a** e KBr 0,1 M para **7b**. ^c Os rendimentos foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno.

Usando o método C nota-se a formação da mistura dos produtos **7a** e **7 γ** com predominância do isômero α para ambos os haletos (entradas 1-8). A melhor proporção

8 α :8 γ de 74:26 foi obtida nos potenciais de -1,2 e 1,4V com rendimento da soma **8 α +8 γ** de 13 e 28%, respectivamente (entrada 7-8). A pior relação **8 α :8 γ** de 65:35 e pior rendimento da soma **8 α +8 γ** foi obtida no potencial de -0,8 V (entrada 1). De forma geral **7b** levou a melhores rendimentos e seletividade α (entradas 1-8).

Os rendimentos dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** formados a partir da redução de **7a** e **7b** flutuaram entre 5 e 23%, apresentando os maiores rendimentos nas eletrólises com **7b** (entradas 4-8). O dímero **9 γ - γ** novamente foi predominante em todos os experimentos com proporção **9 α - α :9 γ - γ** de 40:60.

A formação de **6a** foi pouco expressiva nas eletrólises usando **7a**, com exceção da eletrólise em -1,0 V onde observou-se 10% de rendimento (entrada 2). Nas eletrólises com **7b** a formação de **6** torna-se significativa, especialmente no potencial de -1,2 V onde observou-se 24% de **6** (entrada 7).

Analisando os resultados das tabelas 11, 12 e 13 observa-se que em todas as eletrólises há a formação da mistura **8 α** e **8 γ** . Em nenhum exemplo observou-se a formação exclusiva do regioisômero **8 α** ou **8 γ** . No entanto, a formação preferencial dos produtos **8 α** ou **8 γ** pode ser direcionada através das condições empregadas. No geral a formação de **8 α** é favorecida nos métodos A e C, mas o método C se destaca tanto no rendimento como na seletividade. As melhores relações **8 α :8 γ** são obtidas usando **7b**. A formação de **8 γ** é favorecida no método B. O efeito eletrocatalítico da prata na redução da ligação C-Cl possivelmente altera o caminho da reação levando a inversão da seletividade.

A formação de pinacol no método B não foi expressiva, mas no método C, especialmente para **7b**, assumiu valores significativos, em alguns casos mais importantes que o produto principal **8 α** e **8 γ** . A formação dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** não ultrapassou os 30% em todos os experimentos sendo mais importante nas eletrólises com **7b**. Não foi observado o dímero misto **9 α - γ** . A constância da proporção **9 α - α / 9 γ - γ** de 40:60 sugere que a presença de catalisadores não tem influência neste aspecto.

Após os estudos nos métodos A, B e C estudou-se o efeito da variação da estequiometria dos reagentes nos métodos B e C para ambos os haletos visando melhorar o rendimento e a relação dos produtos **8α** e **8γ**. Os testes realizados no potencial de -1,4 V encontram-se na tabela 14.

Tabela 14: Prenilação eletroquímica de **2a** nos métodos B e C, variando a estequiometria dos reagentes.^a

Entrada	Método	Haleto (mmol)	2a (mmol)	Rendimentos (%) ^c	
				8α+8γ (α:γ)	6a
1	B	7a (0,2)	0,2	8 (11:89)	10
2 ^d	B	7a (0,6)	0,2	45 (6:94)	-
3	B	7a (1,2)	0,2	14 (28:72)	-
4	B	7a (2,0)	0,2	46 (20:80)	-
5	B	7a (0,2)	0,6	18 (11:89)	-
6	B	7a (0,2)	1,2	35 (3:97)	-
7	B	7a (0,2)	2,0	30 (3:97)	7
8	C	7b (0,2)	0,2	7 (68:32)	9
9 ^e	C	7b (0,6)	0,2	28 (74:26)	15
10	C	7b (1,2)	0,2	22 (64:36)	-
11	C	7b (2,0)	0,2	43 (60:40)	4
12	C	7b (0,2)	0,6	13 (64:36)	25
13	C	7b (0,2)	1,2	11 (47:53)	-
14	C	7b (0,2)	2,0	17 (53:47)	14

^a Condições gerais da reação: 0,2-2,0 mmol de **7a** ou **7b** e 0,2-2,0 mmol de **2a** adsorvidos em 0,150 g pó de grafita/prata (método B) ou grafita/TBABF₄ (método C) em célula de cavidade variando no potencial de -1,4 V vs. Ag/AgCl sat. KCl. ^b, usando anólito de KCl 0,1 M para **7a** e KBr 0,1 M para **7b**. ^c Os rendimentos foram determinados por análises de cromatografia gasosa em relação a padrão interno 1,3,5-trimetoxibenzeno. ^d Dado da tabela 12. ^e Dado da tabela 13.

Inicialmente testou-se o heteroacoplamento entre **7a** e **2a** na estequiometria de 1:1 usando o método B (entrada 1). Nessas condições o rendimento da soma dos produtos **8α** e **8γ** decresceu significativamente ao valor de 8% e com proporção entre **8α:8γ** de 11:89. Este resultado foi insatisfatório quando comparado ao observado na estequiometria de 3:1 adotada em todos os testes anteriores (entrada 2). Usando a estequiometria de 6:1 entre **7a:2a** observou-se um rendimento de 14% com proporção **8α:8γ** de 28:72 (entrada 3). Apesar de não obter uma melhora no rendimento da soma dos produtos **8α** e **8γ** este resultado mostrou um aumento na relação **8α:8γ**. Quando se utilizou a estequiometria de 10:1 entre **7a:2a** observou-se um rendimento de 46% com

proporção **8 α :8 γ** de 20:80 (entrada 4). O aumento da relação **7a:2a**, na estequiometria de 10:1, no método B prejudicou a γ -seletividade na proporção **8 α :8 γ** .

Outra abordagem foi a inversão da estequiometria entre os reagentes **7a:2a**. Mantendo fixo em 0,2 mmol **7a** variou-se a quantidade de **2a**. Usando a estequiometria de 1:3 entre **7a:2a** observou-se um rendimento de 18% com proporção **8 α :8 γ** de 11:89 (entrada 5). Na estequiometria de 1:6 entre **7a:2a** observa-se um aumento significativo no rendimento para 35% e da seletividade α para **8 α :8 γ** de 3:97 (entrada 6). Na estequiometria de 1:10 nenhuma melhora destes resultados foi observada (entrada 7).

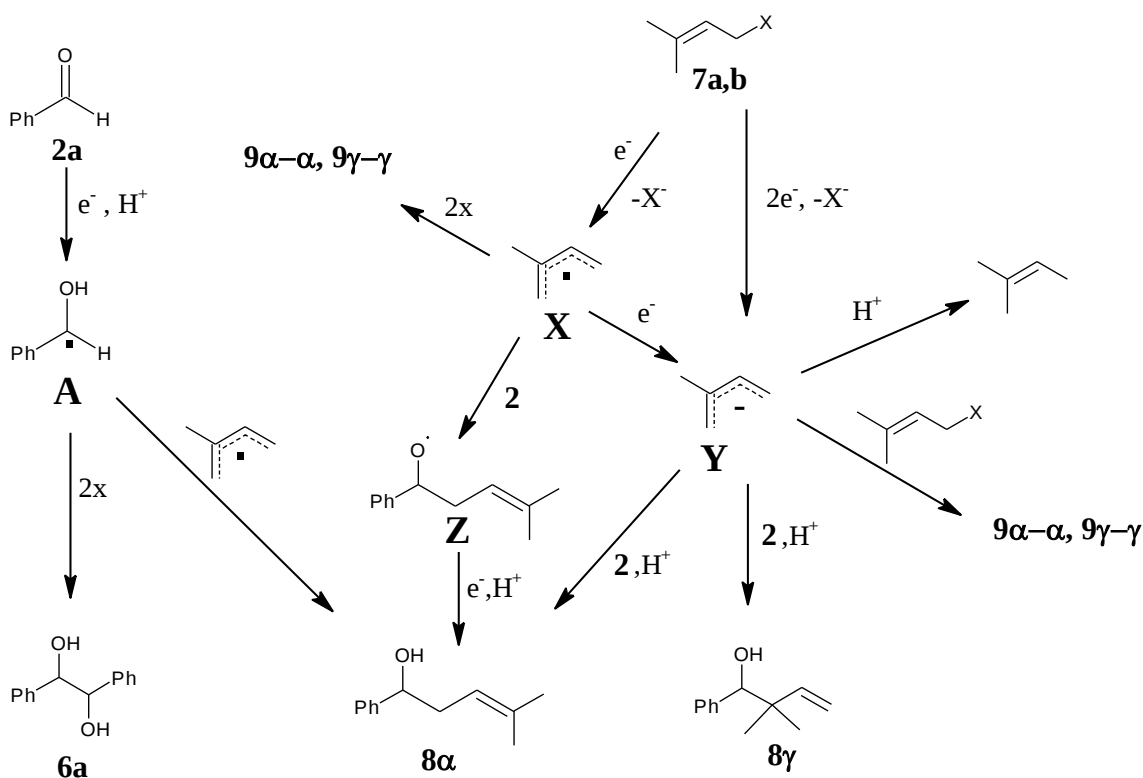
Após as investigações da variação de estequiometria na reação entre **7a** com **2a**, estudou-se a variação da estequiometria na reação entre **7b** e **2a** no método C. Na estequiometria de 1:1 observou-se 7% de rendimento com proporção entre **8 α :8 γ** de 68:32 (entrada 8) rendimento inferior ao obtido na estequiometria de 3:1 (entrada 9). Aumentando a estequiometria para 6:1 entre **7b:2** observou-se um rendimento de 22% com seletividade α reduzida a **8 α :8 γ** de 64:36 (entrada 10). Quando se utilizou a estequiometria de 10:1 entre **7b:2**, observou-se um rendimento de 43%, mas com seletividade α ainda mais reduzida (entrada 11). Quando se inverteu a estequiometria entre **7b** e **2** para 1:3, 1:6 e 1:10 foram obtidos rendimentos inferiores e a seletividade quase desapareceu (entradas 12-14).

De forma geral observou-se que **8 α** é favorecido nas eletrólises entre **7b** e **2a** usando o método C e **8 γ** favorecido nas eletrólises entre **7a** e **2a** com o método B. Tanto no método B na reação entre **7a** e **2a** quanto no método C na reação entre **7b** e **2a** os melhores rendimentos foram obtidos na estequiometria de 10:1 (entradas 4 e 11), mas prejudicando a α -seletividade.

Os resultados obtidos no acoplamento eletroquímico entre os haletos **7a** e **7b** com **2a** em pó de grafita, em condições de potencial constante, apresentaram rendimentos que vão de pouco satisfatórios a moderados. De forma geral, **7a** foi mais eficiente na formação de **8 γ** no método B e **7b** foi mais eficiente na formação de **8 α** no método C.

4.3.3 Considerações mecanísticas da prenilação em pó de grafita

Semelhante as possibilidades mecanísticas da reação de alilação, a redução eletroquímica de **7a** ou **7b** pode ocorrer pela transferência de 1 ou 2 elétrons. A redução via transferência de 1 elétron forma o radical prenílico **X** e a transferência de 2 elétrons o ânion prenílico **Y**. Na redução eletroquímica do benzaldeído pode-se formar o ânion-radical **A**, que pode sofrer homoacoplamento ou acoplar com o radical **B**. Do ponto de vista mecanístico, na formação dos produtos de heteroacoplamento **8a** e **8γ**, deve prevalecer o processo aniônico pela adição do ânion prenílico **Y** à carbonila na formação do produto **8γ**, enquanto na formação do produto **8a** o mecanismo envolvendo os radicais **X** e **A** seja um caminho mais possível (esquema 54).



Esquema 54: proposta mecanística para a prenilação em pó de grafita

Conforme o esquema 54, deve prevalecer o processo aniônico na formação de **8γ**, com a adição de **Y** a carbonila o que fica mais evidente nas eletrólises com **1a**. Na formação de **8a** há indícios do acoplamento de **A** e **X**, o que fica mais evidente nas eletrólises com **1b**. Outra possibilidade na formação de **8a** é o acoplamento do intermediário **X** com **2a** formando o intermediário **Z**, que posteriormente recebe o

segundo elétron e sofre protonação. Dentre os indícios, observou-se que os métodos A e C favoreceram a formação de **8α** na mistura **8α+8γ**, principalmente nas eletrólises com **1b**. Enquanto o método B favoreceu a formação de **8γ**, principalmente nas eletrólises com **1a**. De forma geral, devem ocorrer simultaneamente processos radicalares e carbaniônicos na adição ao benzaldeído que podem, até certo ponto, serem direcionados na redução de **7a** e **7b** pelo controle do método empregado, potencial e haletos. Por não haver exclusividade na formação em um dos produtos **8α** ou **8γ** sustenta-se a hipótese da atuação de processos distintos envolvendo o radical **X** e o ânion **Y**. A redução dos haletos **7a** e **7b** deve ocorrer com cinética diferente em comparação a redução de **1a** e **1b** na presença de **2a**, visto que a concentração dos intermediários influencia no rendimento da reação.

De forma geral, no método A, observou-se que a mistura de produtos **8α** ou **8γ** é variável e que o potencial de -1,2 V mostrou-se mais eficiente. A formação do produto **8α** é favorecida nas reações com **7b** o que possivelmente pode estar relacionado com um mecanismo envolvendo o intermediário **X**. A formação de **6a** não é observada no potencial de -1,4 V mostrando que a formação de **A** é pouco provável, no entanto, sua presença em potenciais menos negativos pode apontar para um processo de mediação envolvendo **7a** ou **7b**.

Para o método B, observaram-se os melhores rendimentos para **7a** em todos os potenciais. A maior seletividade na formação de **8γ** foi observada no potencial de -1,4 V o que aponta para um processo envolvendo o intermediário **Y**. As melhores proporções de **8α** foram obtidas para **7b** nos potenciais de -0,8 e -1,0 V e com **7a** em 0,8 V indicando um possível mecanismo radicalar. A formação de **6a** foi observada na presença de **7b** o que também aponta para um processo radicalar.

No método C, observou-se a melhor proporção **8α** independente do potencial, sendo o melhor rendimento **8α** alcançado no potencial de -1,4 V. Quase todas as eletrólises usando TBABF₄ formaram quantidades maiores de **6a**.

Analisando o estudo estequiométrico observou-se que a melhor seletividade γ na reação com **7a** foi obtida usando grande excesso de **2a**. Por outro lado, com 10 vezes de excesso de **7b** o rendimento aumentou, mais piorou a seletividade α .

A formação dos dímeros **9α-α** e **9γ-γ** possíveis na redução de **7a** e **7b**, também devem seguir o mesmo modelo da reação de heteroacoplamento ocorrendo tanto via

carbânion quanto radicalar o que pode explicar uma proporção quase constante entre **9 α - α :9 γ - γ** de 40:60.

Em resumo, a reação da prenilação eletroquímica entre o 1-cloro-3-metil-2-buteno (**7a**) e 1-bromo-3-metil-2-buteno (**7b**) com o benzaldeído (**2a**) mostra as seguintes tendências:

1. Os rendimentos do produto de heteroacoplamento para **8 α** e **8 γ** foram de baixos a moderados e inviabilizam a metodologia do ponto de vista preparativo;
2. Não houve a formação exclusiva de um isômero **8 α** ou **8 γ** , mas através do controle do método, potencial e haleto pode-se direcionar a proporção da relação **8 α :8 γ** .
3. As eletrólises com 1-cloro-3-metil-2-buteno (**7a**), principalmente com o método B, levaram a maior formação de **8 γ** . As eletrólises com 1-bromo-3-metil-2-buteno (**7b**), principalmente com o método C, levaram a maior formação de **8 α** .
4. A formação dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** possíveis na redução de **7a** e **7b** ocorreu numa proporção quase constante de 40:60 entre **9 α - α :9 γ - γ** .
5. A formação do benzopinacol (**6a**) foi observada e em alguns casos assume valores mais significativos que a reação principal.

Em comparação aos dados da literatura podemos citar, em meio químico, como referência ao mecanismo radicalar na formação do produto **8 α** o trabalho realizado por Oltra e colaboradores usando catálise de titânio [97]. Os autores relataram o acoplamento do radical prenílico ao composto carbonilado para formação de **8 α** , enquanto que a formação do produto **8 γ** é atribuída a adição nucleofílica do organometálico prenil-Ti. Outro relato relevante na formação do produto **8 α** encontra-se no trabalho realizado por Zhang e colaboradores onde a prenilação α -seletiva foi obtida de forma majoritária em presença de zinco [98]. Neste trabalho, a questão mecanística não foi detalhadamente discutida, mas a formação do prenil-Zn e os resultados apontam um caminho iônico.

Em meio eletroquímico, Tokuda e colaboradores mostrou que a formação do produto **8 α** e **8 γ** depende do potencial do composto carbonílico, quando **7a** reage com a propanona ($< -2,5$ V) leva a formação do isômero γ [38]. Quando reage com o benzaldeído **2a** ($-1,52$ V) leva a formação do isômero α . Os autores propuseram um caminho aniônico para a formação do isômero γ e um caminho radicalar para a formação do isômero α . Noutro trabalho, a relação isomérica entre **8 α** e **8 γ** depende prioridade na redução dos reagentes, controlada por fluxo, quando **7a** recebe o elétron maior seletividade α , quando **2a** recebe o elétron maior seletividade γ .

De forma geral, os dados da literatura reforçam a proposta de que a formação de **8 α** possivelmente ocorre via radical, enquanto **8 γ** via aniônica.

Em comparação aos resultados já obtidos na célula de cavidade podemos observar que:

- Semelhante à redução dos haletos benzílicos, a formação dos dímeros **9 α - α** e **9 γ - γ** deve ocorrer via uma mecanismo radicalar e torna-se mais importante para o brometo; A adição a carbonila ocorrer via dois mecanismos (radicalar e aniônico); O cloreto favorece a formação do carbânion e o brometo radical; A formação de **6a** é variável e não compromete a reação principal.
- Em comparação a redução de α -haloésteres em célula de cavidade onde a reatividade diminui na ordem terciário $>$ secundário $>$ primário tem-se a maior probabilidade de formação de radical no substrato terciário e do carbânion no primário. A formação de **2a** não é importante [92].

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados na discussão deste trabalho podemos chegar as seguintes conclusões:

- A alilação eletroquímica de uma série de aldeídos e da 1,1,1-trifluoroacetofenona foi alcançada em bons rendimentos no cátodo de pó de grafita usando anólito aquoso;
- A alilação eletroquímica de aldeídos e cetonas no cátodo de pó de grafita foi favorecida em valores de potencial e corrente mais negativo e o cloreto de alila foi mais eficiente na adição à carbonila comparado ao brometo de alila.
- A adição à grafita de nitrato de prata ou tetrafluorborato de tetrabutilamônio melhoraram significativamente os rendimentos dos álcoois homoalílicos;
- Nas eletrólises com haletos prenílicos na presença de benzaldeído foi possível obter os produtos de heteroacoplamento em rendimentos moderados. A adição de quantidades catalíticas de tetrafluorborato de tetrabutilamônio favorece o regioisômero α e a adição de nitrato de prata torna o regioisômero γ quase exclusivo.
- Com base nos estudos da variação de potencial e corrente, estequiometria, composição catódica e outros fatores são possíveis dois mecanismos para as reações estudadas:

O primeiro inicia-se pela transferência direta de dois elétrons formando um carbânion que se adiciona a carbonila acompanhado de protonação. Este processo de adição nucleofílica pode ser atribuído aos resultados obtidos nas eletrólises com o cloreto (**1a**) e o brometo de alila (**1b**) na presença dos compostos carbonilados. Este mecanismo também pode ser atribuído à formação do isômero γ nas eletrólises com o 1-cloro-3-metil-2-butenos (**7a**) e 1-bromo-3-metil-2-butenos (**7b**) na presença do benzaldeído (**2a**). De forma geral, a prata favorece a transferência de dois elétrons

simultâneos principalmente nas eletrólises com o cloreto de alila e com o 1-cloro-3-metil-2-buteno levando à maior reatividade destes haletos.

O segundo mecanismo inicia-se pela transferência monoeletrônica ao haleto que leva a dissociação e formação de um radical que se adiciona a carbonila ou acopla com o ânion-radical formado na redução do composto carbonílico; protonação e transferência do segundo elétron levam ao produto final. Este mecanismo deve prevalecer nas eletrólises com o brometo de alila em presença de prata e na formação do isômero α . Nas eletrólises com os haletos 1-cloro-3-metil-2-buteno (**7a**) e 1-bromo-3-metil-2-buteno (**7b**) os dois mecanismos citados devem atuar paralelamente e podem ser favorecidos dependendo das condições catódicas adotadas.

6 PERSPECTIVAS

- ✓ Visando compreender mais detalhadamente a reatividade do 1-cloro-3-metil-2-buteno (**7a**) e do 1-bromo-3-metil-1-buteno (**7a**) em presença de benzaldeído espera-se examinar os parâmetros como variação de potencial, estequiometria e catalisadores tendo em vista melhorar o rendimento e obter a formação exclusiva de um único isômero.
- ✓ Usando como base os avanços obtidos nas reações do benzaldeído com haletos alílicos e prenílicos visa-se estender o estudo, em célula de cavidade, para o heteroacoplamento entre haletos propargílicos, crofílicos e alquílicos terciários com aldeídos e cetonas, buscando ampliar o entendimento acerca da redução eletroquímica de haletos orgânicos na presença de eletrófilos em pó de grafita;
- ✓ O grande desafio de novas metodologias em substituir os antigos protocolos encontra-se em aspectos como segurança, operacionalidade e eficiência. No entanto, seu recurso sintético depende de sua versatilidade e produtividade. Não basta ser um “método verde” tem que ser promissor do ponto de vista preparativo. Nesse sentido, almeja-se fazer *scale-up* das reações e isolamento dos produtos na cela de cavidade de grafita a fim de comparar o rendimento gravimétrico com os dados já obtidos;

REFERÊNCIAS

- [1] Lund, H.; Hammerich, O.: *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 4 ed. **2001**.
- [2] Grimshaw, J.: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Synthesis*, Elsevier, 1 ed. **2000**.
- [3] Yoshida, J.; Katoaka, K.; Horcajada, R.; Nagaki, A.: *Chemical Reviews*, **2008**, 108, 2265.
- [4] Utley, J.: *Chemical Society Reviews*, **1997**, 26, 157.
- [5] Azevedo, D. C.; Goulart, M. O. F.: *Química Nova*, **1997**, 20, 158.
- [6] Carrijo, R. M. C.; Romero, J. R.: *Química Nova*, **2000**, 23, 331.
- [7] Uribe, B. A. F.; Little, R. D.; Ibanez, J. G.; Palma, A.; Medrano, R. V.: *Green Chemistry*, **2010**, 12, 2099.
- [8] Schäfer, H. J.: *Comptes Rendus Chimie*, **2011**, 14, 745.
- [9] Rossi, R. A.; Pierini, A. B.; Peory, A. B.: *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 71.
- [10] Ma, H. Z.; Wang, B.; Liang, Y. Q.: *Catalysis Communications*, **2004**, 5, 617.
- [11] Raju, T.; Manivasagan, S.; Revathy, B.; Kulangiappar, K.; Muthukumaran, A.: *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 3681.
- [12] Raju, T.; Devi, G. K.; Kulangiappar, K.: *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 4596.
- [13] Engels, R.; Schafer, H. J.; Steckhan, E.: *Liebigs Annalen der Chemie*, **1977**, 2, 204.
- [14] Bauer, R.; Wendt, H.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1977**, 80, 395.
- [15] Nyberg, K.: *Acta Chemica Scandinavica*, **1971**, 25, 534.
- [16] Kolbe, H.: *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1849**, 69, 257.
- [17] Morgat, J. L.; Pallaud, H.: *Comptes Rendus Chimie*, **1965**, 260, 574.
- [18] Bahner, C. T.: *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1952**, 44, 317.

- [19] Levy, P. F.; Sanderson, J. E.; Cheng, L. K.: *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 131, 773.
- [20] Schäfer, H. J.; Pistorius, R.: *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1972**, 11, 841.
- [21] Guedes, C. D.; Silva, B. M.: *Química Nova*, **1993**, 16, 5.
- [22] Beck, F.: *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1972**, 11, 760.
- [23] Klemm, L. H.; Olson, D. R.: *Journal of Organic Chemistry*, **1973**, 38, 3390.
- [24] Elinson, M. N.; Feducovich, S. K.; Zakharenkov, A. A.; Ugrak, B. I.; Nikishin, G. I.; Lindeman, S. V.; Struchkov, J. T.: *Tetrahedron*, **1995**, 51, 5035.
- [25] Baizer, M. M.; Anderson, J. D.: *Journal of Organic Chemistry*, **1965**, 29, 1348.
- [26] Kise, N.; Shiozawa, Y.; Ueda, N.: *Tetrahedron*, **2007**, 63, 5415.
- [27] Baizer, M. M.: *Journal of the Electrochemical Society*, **1964**, 111, 215.
- [28] Paddon, C. A.; Atobe, M.; Fuchigami, T.; He, P.; Watts, P.; Haswell, S. J.; Pritchard, G. J.; Bull, S. D.; Marken, F.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **2006**, 36, 617.
- [29] Steckhan, J.; Arns, T.; Heineman, W. R.; Hilt, G.; Hoormann, D.; Jorissen, J.; Kroner, L.; Lewall, B.; Pütter, H.: *Chemosphere*, **2001**, 43, 63.
- [30] Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F.: *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, **2009**, 20, 387.
- [31] Park, K.; Pintauro, P. N.; Baiser, M. M.; Nobe, K.: *Journal of the Electrochemical Society*, **1985**, 132, 1850.
- [32] Poizot, P.; Jouikov, V.; Simonet, J.: *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 822.
- [33] Baizer, M. M.; Chruma, J. L.: *Journal of Organic Chemistry*, **1987**, 52, 1378.

- [34] de Souza, R. F. M.; de Souza, C. A.; Areias, M. C. C.; Vivier, C. C.; Laurent, M.; Barhdadi, R.; Léonel, E.; Navarro, M.; Bieber, L. W.: *Electrochimica Acta*, **2010**, 56, 575.
- [35] de Souza, R. F. M.: *Acoplamento eletroquímico de haletos benzílicos na ausência e presença de benzaldeído em cela de cavidade de grafita*. Dissertação de Mestrado, Recife, **2010**.
- [36] Tokuda, M; Satoh, S.; Sugimone, H.: *Chemistry Letters*, **1984**, 13, 1035.
- [37] Satoh, S.; Sugimone, H.; Tokuda, M.: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1983**, 56, 1791.
- [38] Tokuda, M; Satoh, S.; Sugimone, H.: *Journal of Organic Chemistry*, **1989**, 54, 5613.
- [39] Amemiya, F.; Fuse, K.; Fuchigami, T. Atobe, M.: *Chemical Communications*, **2010**, 46, 2730.
- [40] Eru, E.; Hawkes, G. E.; Utle, J. H. P.; Wyatt, P. B.: *Tetrahedron*, **1995**, 51, 3033.
- [41] Eru, E.; Szunerits, S.; Utle, J. H. P.; Wyatt, P. B.: *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7771.
- [42] Utle, J. H. P.; Eru, E.; Smith, C. Z.; Wyatt, P. B.: *Tetrahedron Letters*. **2000**, 41, 7249.
- [41] Bieber, L. W.; Malvestiti, I.; Storch, E.: *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62, 9061.
- [42] Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M.; Diniz, F. B.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, 558, 125.
- [43] Sáveant, J. M.: *Chemical Reviews*, **2008**, 108, 2348.
- [44] Kurono, N.; Sugita, K.; Takasugi, S.; Tokuda, M.: *Tetrahedron*, **1999**, 55, 6097.

- [45] Durandetti, M.; Nédélec, J. C.; J. Y.; Périchon, J.: *Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61, 1748.
- [46] Durandetti, M.; Nédélec, J. Y.; Perichon, J.: *Organic Letters*, **2001**, 3, 2073.
- [47] Léonel, E.; Paugam, J. P.; Gueugnot, S.C.; Nédélec, J. Y.: *Tetrahedron*, **1998**, 54, 3207.
- [48] Léonel, E.; Dolhem, E.; Devaud, M.; Paugam, J. P.; Nédélec, J. Y.: *Electrochimica Acta*, **1997**, 42, 2125.
- [49] Sengmany, S.; Léonel, E.; Paugam, J. P.; Nédélec, J. Y.: *Tetrahedron*, **2002**, 58, 271
- [50] Oudeyer, S.; Léonel, E.; Paugam, J. P.; Gaillet, C. S.; Nédélec, J. Y.: *Tetrahedron*, **2006**, 62, 1583.
- [51] Lu, Y. W.; Nédélec, J. Y.; Folest, J. C.; Perichon, J.: *Journal of Organic Chemistry*, **1990**, 55, 2503.
- [52] Léonel, E.; Paugam, J. P.; Nédélec, J. Y.; Perichon, J.: *Journal of Chemical Research Synopses*, **1995**, 278.
- [53] Hilt, G.; Smolko, K. I.: *Angewandte Chemie International Edition in English*, **2001**, 40, 3399.
- [54] Hilt, G.; Smolko, K. I.; Waloch, C.: *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 1437.
- [55] Hilt, G.: *Angewandte Chemie International Edition in English*, **2003**, 42, 1720.
- [56] Huang, J. M.; Ren, H. R.: *Chemical Communications*, **2010**, 46, 2286.
- [57] Zhang, L.; Zha, Z.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wang, Z.: *Chemical Communications*, **2010**, 46, 7196.
- [58] Zhang, L.; Zha, Z.; Wang, Z.; Fu, S.: *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51, 1426.
- [59] Zha, Z.; Hui, A.; Zhou, Y.; Miao, Q.; Wang, Z.; Zhang, H.: *Organic Letters*, **2005**, 7, 1903.

- [60] Tokuda, M.; Kabuki, T; Katoh, Y.; Sugimone, H.: *Tetrahedron Letters*, **1995**, 36, 3345.
- [61] Gosmini, C.; Rollin, Y.; Périchon, J.; Wakselman, C.; Tordeux, M.; Marival, L.: *Tetrahedron*, **1997**, 53, 6027.
- [62] Durandetti, M.; Meignein, C.; Périchon, J.: *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68, 3121.
- [63] Durandetti, S.; Sibille, S.; Périchon, J.: *Journal of Organic Chemistry*, **1989**, 54, 2198.
- [64] Franco, D.; Olivero, S.; Duňach, E.: *Electrochimica Acta*, **1997**, 42, 2159.
- [65] Isse, A. A.; Falciola, L.; Mussini, R. P. Gennaro, L.: *Chemical Communications*, **2006**, 344.
- [66] Isse, A. A.; Berzi, G.; Falciola, L.; Rossi, M.; Mussini, P.R.; Gennaro, A.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **2009**, 39, 2217.
- [67] Rondinini, S. B.; Mussini, P. R.; Crippa, F.; Sello, G.: *Electrochemistry Communications*, **2000**, 2, 491.
- [68] Isse, A. A.; Gottardello, S.; Durante, C.; Gennaro, A.: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2008**, 10, 2409
- [69] Costa, R. C.: *Estudo voltamétrico de haletos insaturados e suas participações em reações do tipo Barbier-Grinhard em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado, Recife, **2002**.
- [70] Gennaro, A.; Sánchez-Sánchez, C. M.; Isse, A. A.; Montiel, V.: *Electrochemistry Communications*, **2004**, 6, 627.
- [71] Isse, A. A.; Ferlin, M. G.; Gennaro, A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2005**, 581, 38.
- [72] Isse, A. A.; Gennaro, A.: *Chemical Communications*, **2002**, 2798.

- [73] Scialdone, O.; Galia, A.; Errante, G.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Filardo, G.: *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 2514.
- [74] Durante, C.; Isse, A.A.; Sandonà, G.; Gennaro, A.: *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 88, 479.
- [75] Rondinini, S.; Vertova, A.: *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4035.
- [76] Rondinini, S.; Mussini, P. R.; Specchia, M.; Vertova, A.: *Journal of the Electrochemical Society*, **2001**, 148, 102.
- [77] Falciola, L.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Mussini, P. R.; Rossi, M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2006**, 593, 47.
- [78] Rondinini, P.; Mussini, P. R.; Muttini, P.; Sello, G.: *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3245.
- [79] Ardizzone, S.; Cappelletti, G.; Doubova, L. M.; Mussini, P. R.; Passeri, S. M.; Rondinini, S.: *Electrochimica Acta*, **2003**, 48, 3789.
- [80] Mussini, P. R.; Ardizzone, S.; Cappelletti, G.; Longhi, M.; Rondinini, S.; Doubova, L. M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, 552, 213.
- [81] Ardizzone, S.; Cappelletti, G.; Mussini, P. R.; Rondinini, S.; Doubova, L. M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 532, 285.
- [82] Bellomunno, C.; Bonanomi, D.; Falciola, L.; Longhi, M.; Mussini, P. R.; Doubova, M.; DiSilvestro, G.: *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 2331.
- [83] Isse, A. A.; Giusti, A. D.; Gennaro, A.: *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 7735.
- [84] Savéant, J. M.: *Journal of the American Chemistry Society*, **1987**, 109, 6788.
- [85] Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J. M.; Su, K. B.: *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 638.
- [86] Savéant, J. M.: *Accounts of Chemical Research*, **1993**, 26, 455.
- [87] Fry, A. J.: *Synthetic Organic Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2 ed. **1989**.

- [88] Areias, M. C. C.; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F. B.; Léonel, E.; Vivier, C. C.; Nédelec, J. Y.: *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 6477.
- [89] de Souza, R. F. M.; Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M.: *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1118.
- [90] de Souza, R. F. M.; Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M.: *RCS Advances*, **2013**, 3, 6526.
- [91] de Souza, C. A.; de Souza, R. F. M.; Navarro, M.; Malvestiti, I.; Silva, A. P. F.; Bieber, L. W.; Areias, M. C. C.: *Electrochimica Acta*, **2013**, 89, 631.
- [92] de Souza, C. A.; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Areias, M. C. C.: *Electrochimica Acta*, **2014**, 132, 118.
- [93] Yamamoto, Y.; Asao, N.: *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 2207.
- [94] Denmark, S. E.; Fu, J.: *Chemical Reviews*, **2003**, 103, 2763.
- [95] Yanagisawa, A.; Habaue, S.; Yamamoto, H.: *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113, 8955.
- [96] Yanagisawa, A.; Habaue, S.; Yasue, K.; Yamamoto, H.: *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116, 6130.
- [97] Estévez, R. E.; Justicia, J.; Bazdi, B.; Fuentes, N.; Paradas, M.; Lazarte, D. C.; Ruiz, J. M. G.; Robles, R.; Gansäuer, A.; Cuerva, J. M.; Oltra, J. E.: *Chemistry: A European Journal*, **2009**, 15, 2774.
- [98] Zhao, L. M.; Jin, H. S.; Wan, L. J.; Zhang, L. M.: *Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76, 1831.
- [99] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [100] Bard, A. J.; Merz, A.: *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, 101, 2959.

- [101] Barba, F.; de la Fuente, J. L.; Galakhov, M.: *Tetrahedron*, **1997**, 5831.
- [102] Fu, Y.; Liu, L.; Yu, H. Z.; Wang, Y. M.; Guo, Q. X.: *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 7227.
- [103] Zhao, H.; Li, D. J.; Deng, L.; Liu, L.; Guo, Q. X.: *Chemical Communications*, **2003**, 506.
- [104] Ciochina, R.; Grossman, R. B.: *Chemical Communications*, **2006**, 106.