



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

Pedro Barbosa Ribeiro Neto

**Aplicação da Eletroquímica na Síntese de Benzotiazóis,
Teluretos, Selenetos e Sulfetos Orgânicos**

Recife

2018

Pedro Barbosa Ribeiro Neto

**Aplicação da Eletroquímica na Síntese de Benzotiazóis,
Teluretos, Selenetos e Sulfetos Orgânicos**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Química.

Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Co-Orientador: Prof. Dr. Lothar Wilhelm Bieber

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

R484a Ribeiro Neto, Pedro Barbosa
 Aplicação da Eletroquímica na Síntese de Benzotiazóis, Teluretos,
 Selenetos e Sulfetos Orgânicos / Pedro Barbosa Ribeiro Neto . – 2018.
 170 f. : fig., tab.

 Orientador : Marcelo Navarro
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Química Fundamental. Recife, 2018.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Química orgânica 2. Eletrossíntese 3. Benzotiazóis I. Navarro,
 Marcelo (Orientador) II. Título.

 547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-49

PEDRO BARBOSA RIBEIRO NETO

Aplicação da Eletroquímica na Síntese de Benzotiazóis, Teluretos, Selenetos e Sulfetos Orgânicos.

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: 27/04/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Navarro (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Ivani Malvestiti

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Jefferson Luiz Princival

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Severino Carlos Bezerra de Oliveira

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Márcio Vilar de França Lima

Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de Pernambuco

Dedico este trabalho

Aos meus pais Lourival e Aparecida de Fátima

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Marcelo Navarro, pela orientação, sugestões, disponibilidade e revisão deste trabalho. Além de toda a ajuda e disponibilidade desde que cheguei a Recife. Ao meu Co-Orientador, professor Dr. Lothar Wilhelm Bieber pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química Fundamental, pela contribuição em minha formação profissional, especialmente os secretários Maurílio e Patrícia Rosa e a técnica e amiga Eliete, pelos espectros de RMN produzidos.

Aos amigos do laboratório de eletrossíntese orgânica pela convivência e bom ambiente de trabalho. Especialmente o grande amigo Jadson, pelas valiosas discussões e contribuições a este trabalho. Aos amigos Rogério Ribeiro, Fred, Stterferson, Jeyse, Diogo, Gilson pelos bons momentos de estudo, discussão científica e diversão.

A meus pais que me deram a vida, me proporcionaram a educação para chegar a esse momento, me apoiaram e ajudaram mesmo em momentos difíceis. Também agradeço a meus irmãos, familiares e amigos pelo apoio.

A minha noiva Jéssica, pelo apoio e compreensão, sempre presente me ajudando no que precisei.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

A todos os que contribuíram de forma direta ou indireta para a construção deste trabalho

RESUMO

O trabalho descrito nesta tese de doutorado propôs utilizar a eletroquímica como facilitador nos processos oxidativos ou redutivos, e assim promover reações de síntese mais simples, com um sistema reacional confeccionado em materiais de fácil acesso, buscando reações rápidas e de baixo custo. Neste sentido, utilizou-se aço inox como o eletrodo de trabalho, para promover a redução dos calcogênios S, Se e Te para posterior reação com haletos orgânicos ou sais de diazônio e produção dos respectivos organocalcogenetos. A síntese foi realizada em meio aquoso e alguns solventes orgânicos foram testados visando apenas a interação haleto orgânico/calcogeneto e o caráter verde. Para este fim, o THF apresentou os melhores resultados como co-solvente, com rendimentos bastante atrativos para uma síntese feita em meio aquoso. Outra parte do trabalho, consistiu na investigação da possibilidade de promover reações de oxidação (última etapa do procedimento) para produzir compostos heterocíclicos denominados benzotiazóis. Para este caso, a célula eletroquímica de cavidade foi utilizada como meio de promoção da reação oxidativa, resultando em rendimentos elevados para a literatura. A síntese, além de simples e barata por usar macro eletrodo de trabalho de pó de grafite e eletrólito de suporte aquoso, também não apresenta descarte tóxico ao ambiente, enquadrando-se assim na química verde.

Palavras-Chave: Eletrossíntese. Benzotiazóis. Organocalcogenetos. Química Verde. Eletroquímica. Química Orgânica

ABSTRACT

The work described in this doctoral thesis has proposed to use electrochemistry as a facilitator in oxidative or reductive processes, and thus to promote simpler synthesis reactions, with a reactional system made of easily accessible materials, seeking fast reactions and low cost. In this sense, stainless steel was used as the working electrode to promote the reduction of S, Se and Te chalcogens for later reaction with organic halides or diazonium salts and the production of the respective organochalcogens. The synthesis was performed in aqueous medium and some organic solvents were tested aiming only at the organic halide / chalcogenide interaction and the green character. To this end, THF presented the best results as co-solvent, with very attractive yields for a synthesis made in aqueous medium. Another part of the work consisted in investigating the possibility of promoting oxidation reactions (last step of the procedure) to produce heterocyclic compounds called benzothiazoles. For this case, the cavity electrochemical cell was used as a means of promoting the oxidative reaction, resulting in high yields for the literature. The synthesis, besides simple and inexpensive to use macro working electrode of graphite powder and aqueous support electrolyte, also does not present toxic waste to the environment, thus fitting into the green chemistry.

Key words: Electrosynthesis. Benzothiazoles. Organocalcogenides. Green Chemistry. Electrochemistry. Organic Chemistry.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Dimerização oxidativa de alcenos, onde o composto (A) sofre dimerização. GDE corresponde a grupos doadores de elétrons (HOUMAM, 2008).	20
Esquema 2 – Rota para síntese de dialquil teluretos.....	22
Esquema 3 – Síntese de diaril teluretos por duas rotas.....	22
Esquema 4 – Reação de produção de mono e disselenetos orgânicos. Adaptado de (KRIEF; DEROCK, 2002)	23
Esquema 5 – Reação para formação do dibutil-disseleneto. Adaptado de (KRIEF; DEROCK, 2002)	24
Esquema 6 – Mecanismo proposto por (ABBASI et al., 2015) para a síntese de dissulfetos usando C_2Cl_6 ou CCl_4	25
Esquema 7 – Mecanismo de formação de tiazóis proposto por (PRAVEEN et al., 2008) usando íon piridínio e Cr^{6+}	35
Esquema 8 – Reação de oxidação para formação de benzotiazóis usando nitrato de ferro (III), adaptado de (BAHRAMI; KHODAEI; NAALI, 2009).	36
Esquema 9 – Síntese de benzotiazóis utilizando aminotiofeol e nitrilas catalisada por cobre, adaptado de (SUN et al., 2013).	36
Esquema 10 – Mecanismo proposto por (CHEN et al., 2008) para a síntese oxidativa de benzoxazóis substituídos catalisado por 4-metoxi-TEMPO.	37
Esquema 11 – Representação resumida da reação de Reformatzky em macro eletrodo de pó de grafite.	40
Esquema 12 – Formação do arildiazônio.	46

Esquema 13 - Proposta de mecanismo de reação para formação monocalcogenetos de dialquila ou dibenzila e dicalcogenetos de dialquila ou dibenzila.	67
Esquema 14 – Reação para produção de sais arildiazônio em meio aquoso.	69
Esquema 15 – Mecanismo para a formação de sais de aril diazônio em meio aquoso.	69
Esquema 16 – Etapa química para a síntese de di-hidrobenzotiazóis.	73
Esquema 17 – Etapa eletroquímica da síntese dos benzotiazóis.	74
Esquema 18 – Possibilidade de equilíbrio na reação de 2-aminotiofenol com 4-hidroxibenzaldeído.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de processos de transferência de elétrons entre eletrodo e orbitais moleculares da espécie A, em solução. Onde (A) representa o fenômeno de eletroredução e (B) o fenômeno de eletrooxidação. Adaptado de (BARD et al., 2001).	16
Figura 2 – Eletrossíntese orgânica e sua relação direta com os postulados de química verde, (Adaptado de (FRONTANA-URIBE et al., 2010)).	18
Figura 3 – Célula eletroquímica usada para redução de selênio ou telúrio. Adaptado de (FREITAS et al., 2014).	27
Figura 4 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-telúrio a 25°C, adaptado de (BOUROUSHIAN, 2010).	29
Figura 5 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-selênio a 25°C, adaptado de (BOUROUSHIAN, 2010).	30
Figura 6 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-enxofre a 25°C. (BOUROUSHIAN, 2010)	31
Figura 7 – Estrutura molecular de copolímeros baseados em tiazol-tiazol. Adaptado de (SUBRAMANIYAN et al., 2014).	33
Figura 8 – Exemplo de algumas moléculas bicíclicas que apresentam o grupo imidazol (a), oxazol (b) e tiazol (c) (SHELKAR; SARODE; NAGARKAR, 2013).	34
Figura 9 - (A) Célula de Cavidade. Adaptado de (AREIAS et al., 2008).	39
Figura 10 - (a) reagente 2-aminotiofenol usado para sintetizar os produtos tiazólicos, (b) exemplo genérico.	47

Figura 11 – Exemplo representativo da fragmentação de massas para os composto 2b (Dipentilseleneto) e 3b (Dipentildiseleneto).	54
Figura 12 – Exemplo representativo da identificação por RMN ^1H do composto 8k 2-(4-nitrofenil)-Benzotiazol.	56
Figura 13 – Exemplo representativo do procedimento usado para a síntese de organocalcogenetos.	58
Figura 14 – Exemplo representativo da célula eletroquímica de cavidade.	74
Figura 15 – Voltametria de varredura linear do grafite na região de oxidação. Ânodo de pó de grafite, cátodo de grafite em barra, solução no compartimento catódico de KCl 0,1 mol L $^{-1}$ e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado.	76
Figura 16 – Voltametria de varredura linear do 2-Aminotiofenol na região de oxidação.	77
Figura 17 – Voltametria de varredura linear do 4-Nitrobenzaldeído na região de oxidação.	78
Figura 18 – Voltametria de varredura linear do grafite na região de oxidação (BRANCO) (----), do precursor do composto 8k (----) e do 4-Nitrobenzaldeído (----). Ânodo de pó de grafite, cátodo de grafite em barra, solução no compartimento catódico de KCl 0,1 mol L $^{-1}$ e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado.	79
Figura 19 – Representação do composto 8p .	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reação de n-bromo-pentano com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa desaerada em diferentes co-solventes.....	60
Tabela 2 – Reação de haletos orgânicos com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa.	63
Tabela 3 – Reação de sais de arildiazônio com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa.	70
Tabela 4 – Reação de oxidação eletroquímica para formação de benzotiazóis.	80

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ampère
CDCl_3	Clorofórmio Deuterado
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
e^-	Elétron
EtOH	Etanol
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
GDE	Grupos Doadores de Elétrons
MeCN	Acetonitrila
OM	Orbital Molecular
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Enxofre
Se	Selênio
$\text{S}_\text{N}2$	Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem
TBABF_4	Tetrafluorborato de Tetrabutilamônio
Te	Telúrio
THF	Tetraidrofurano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Processos Eletroquímicos e Eletrossíntese Orgânica	15
1.2	Síntese de Organotelureto, Seleneto e Sulfeto	21
1.2.1	Eletrorredução de Telúrio, Selênio e Enxofre	25
1.2.2	Diagrama de Pourbaix	28
1.3	Síntese de Benzotiazóis	32
1.4	Célula Eletroquímica de Cavidade	38
2	OBJETIVO GERAL	43
2.1	Objetivos Específicos	43
3	PARTE EXPERIMENTAL	44
3.1	Reagentes	44
3.2	Procedimentos	44
3.2.1	Eletrólise dos calcogênios	44
3.2.2	Preparação dos Sais de Diazônio	46
3.2.3	Preparação dos Reagentes Tiazólicos	47
3.2.4	Técnicas e Equipamentos	48
3.2.5	Eletrodos	48
3.2.6	Identificação dos Compostos	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Síntese de Organocalcogenetos	57
4.2	Eletrossíntese de Benzotiazóis	72
5	CONCLUSÃO	82
6	PERSPECTIVA	83
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN DO DI-CICLOPENTIL TELURETO	91
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE RMN DE ¹H e ¹³C DOS BENZOTIAZÓIS	93
	APÊNDICE C– VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR PARA OS BENZOTIAZÓIS	101
	APÊNDICE D – ESPECTROS DE MASSAS PARA OS TELURETOS, SELENETOS E SULFETOS ORGÂNICOS	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processos Eletroquímicos e Eletrossíntese Orgânica

A eletroquímica consiste em uma área de pesquisa, onde sua aplicação pode ser composta por um conjunto de técnicas capazes de controlar os processos redox em regiões de interesse de uma determinada espécie que envolve, entre outros fatores, fenômenos associados à separação de cargas (BRETT; BRETT, 1993).

As reações via eletroquímica apresentam grande potencial para o desenvolvimento de novos processos, além da possibilidade de melhorar rotas já existentes. De acordo com Bard e Faulkner (2001), trata-se de um ramo da química envolvido com a interação de efeitos elétricos e químicos, desta forma, a maior parte deste campo estuda mudanças químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica, bem como a produção de energia elétrica por meio de reações químicas.

A eletroquímica aplicada aos compostos orgânicos como uma ciência independente começou a ser estudada no início do século XIX. O seu desenvolvimento, começa com estudos relacionados aos fenômenos baseados nas reações de compostos orgânicos em eletrodos (TOMILOV; TURYGIN; KAABAK, 2007).

Devido a crescente preocupação com a poluição causada por subprodutos tóxicos gerados a partir de processos químicos, surge também a necessidade de encontrar alternativas para se obter um desenvolvimento sustentável. A química verde tem essa preocupação, podendo desenvolver tecnologias e processos capazes de reduzir ao mínimo a emissão de poluentes (PRADO, 2003). Diante disso, novas formas de obter produtos outrora adquiridos de maneira pouco eficiente passam a ter maior destaque nesse novo cenário. Para alcançar esse objetivo, pode-se modificar materiais previamente confeccionados e usá-los de maneira mais específica; a literatura descreve várias formas de fazê-lo, uma delas é alterar a superfície de carbono como carbono vítreo, dopando-o com metais, isso pode fornecer uma alternativa de eletrodo de trabalho viável para processos que

necessitam de uma seletividade maior (POIZOT; LAFFONT-DANTRAS; SIMONET, 2008).

A maneira de induzir o processo de transferência de elétrons pode ser capaz de reduzir o impacto ambiental causado por reações químicas convencionais (que usam agentes oxidantes ou redutores fortes para promover oxidação ou redução), uma vez que substituem esses compostos pelo processo já mencionado. No caso de reações eletroquímicas, a região interfacial entre eletrodo e solução é a de maior interesse, pois os eventos que ocorrem são afetados pela estrutura dessa região (BRETT; BRETT, 1993).

As reações de redução podem ser melhor entendidas a partir da representação dos processos a transferência de elétron do eletrodo para o orbital molecular (OM) desocupado de mais baixa energia, conforme observado na Figura 1(a), já as reações de oxidação ocorrem quando o processo de transferência de elétron segue na direção do (OM) ocupado de mais alta energia para o eletrodo, sendo demonstrado na Figura 1 (b) (BARD et al., 2001).

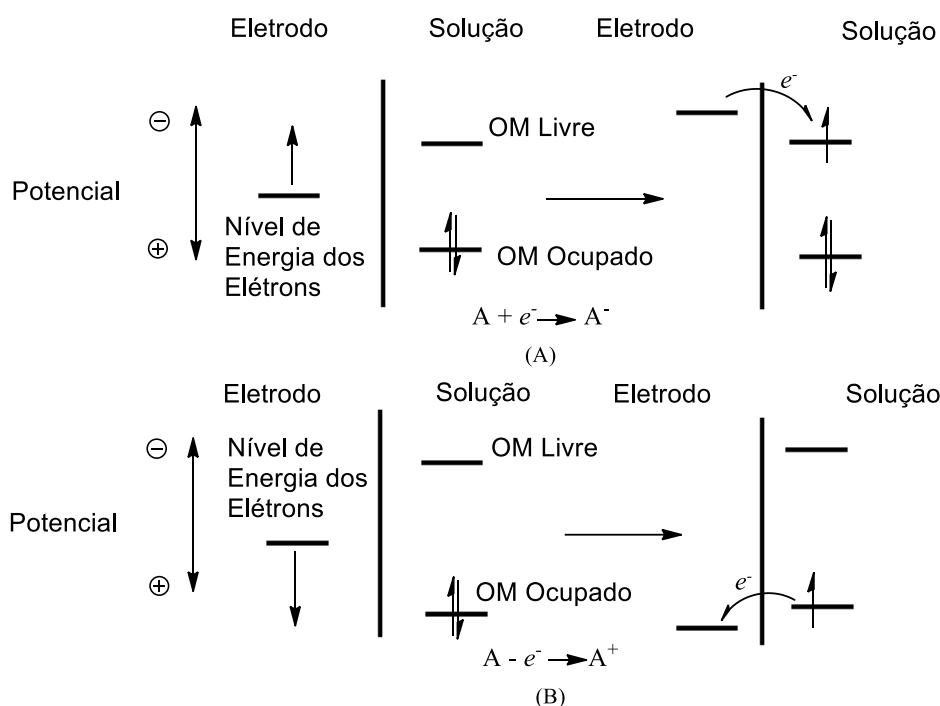


Figura 1 – Representação de processos de transferência de elétrons entre eletrodo e orbitais moleculares da espécie A, em solução. Onde (A) representa o fenômeno de eletroredução e (B) o fenômeno de eletrooxidação. Adaptado de (BARD et al., 2001).

A partir da descrição mencionada anteriormente sobre o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução, percebe-se que a possibilidade de aplicar técnicas eletroquímicas em síntese orgânica vem ganhando cada vez mais espaço. A possibilidade de se realizar eletrossínteses eficientes, com um alto rendimento em produtos e eficiência de corrente, para processos reconhecidamente menos poluentes, mais rápidos e baratos, além de ter boa viabilidade econômica cresce constantemente (MARTINS; GIZ; CAMARA, 2011).

A eletroquímica tem uma relação direta com a química verde, uma vez que pode ser usada tanto para o desenvolvimento de novos métodos e processos focados na melhoria da qualidade do nosso meio ambiente quanto para a aplicação direta de técnicas que visam a degradação de poluentes (FERRO, 2006). Existem várias maneiras pelas quais a eletroquímica pode ajudar a preservar o meio ambiente, dentre as quais pode-se citar:

- 1- A produção de energia sustentável, especialmente voltada a sistemas de produção e armazenamento de energia como células solares, de combustão de hidrogênio e baterias mais eficientes;
- 2- Eletrossíntese de produtos químicos, usando elétrons como facilitadores dos processos de oxidação ou redução;
- 3- O monitoramento de processos químicos feito via eletroquímica pode ter um ganho de tempo maior, além de manter boas respostas para os processos desejados (FRONTANA-URIBE et al., 2010).

Do ponto de vista ambiental, pode-se considerar os métodos eletroquímicos como ferramentas importantes na síntese orgânica, produção de energia e tratamento de resíduos. Conforme relata (FRONTANA-URIBE et al., 2010) cerca de nove dos doze princípios da química verde podem se enquadrar em métodos ou aplicações da eletroquímica.

A Figura 2, adaptada de (FRONTANA-URIBE et al., 2010) mostra os doze postulados da química verde, bem como a relação da eletroquímica com alguns destes tópicos, reforçando a ideia da aplicabilidade desta parte da química como uma ferramenta importante no desenvolvimento e aplicação de metodologias cada vez mais simples de baixo custo e versáteis (FERRO, 2006).

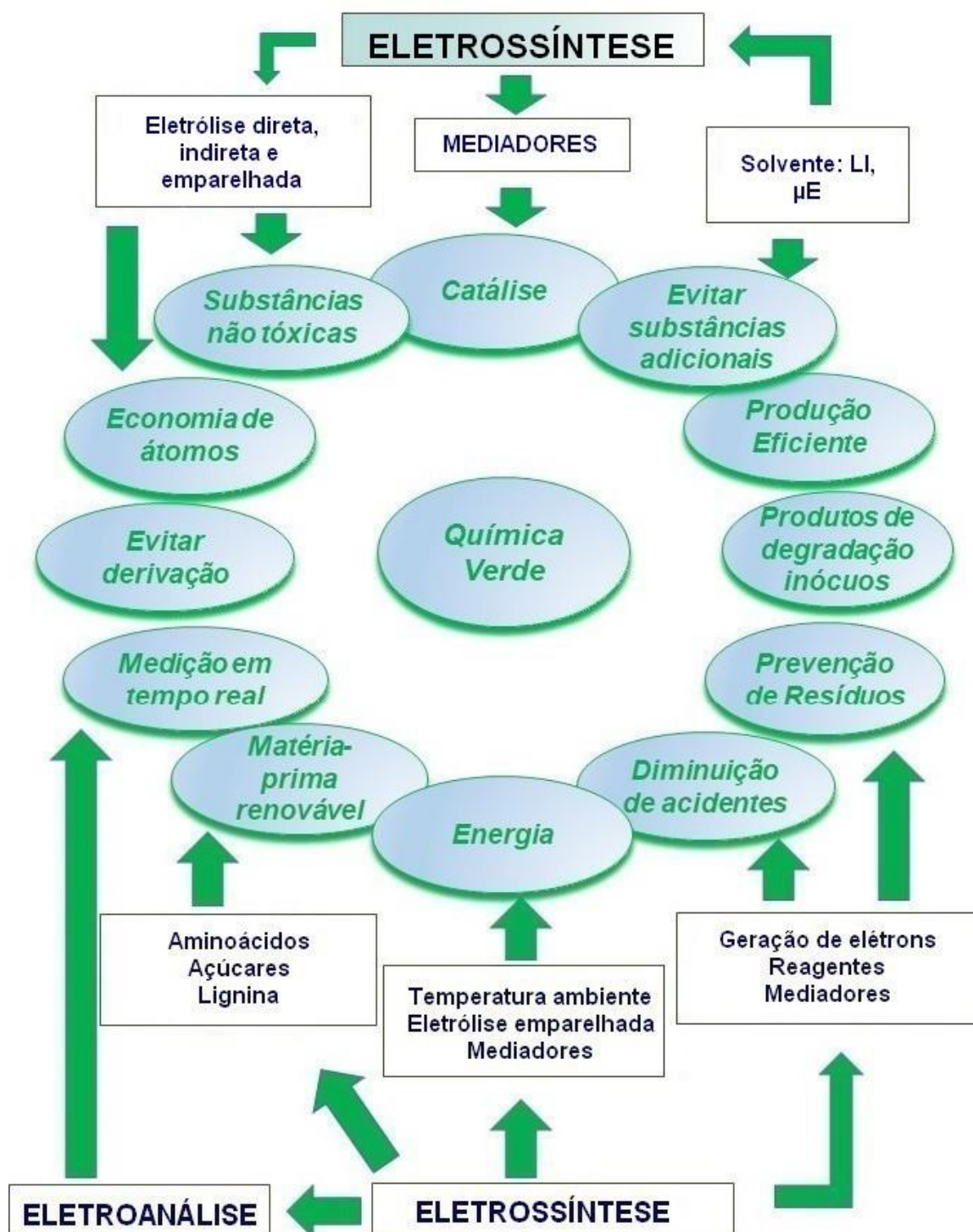


Figura 2 – Eletrossíntese orgânica e sua relação direta com os postulados de química verde, (Adaptado de (FRONTANA-URIBE et al., 2010)).

É possível perceber, de acordo com a Figura 2 que alguns dos princípios da química verde adequam-se convenientemente a processos eletroquímicos. Um deles é a eletrólise, uma técnica capaz de adaptar-se as variações de tipos eletrodo e de solvente (evitando adicionar agentes químicos redox) prevenindo assim, a geração de resíduos que apresentem custos elevados de tratamento. Existe basicamente três formas de realiza-la; quando o processo de eletrooxidação ocorre diretamente sobre o eletrodo (eletrólise direta); se este é induzido sobre algum composto para que ele fomente a reação (eletrólise indireta) ou ainda de forma emparelhada, utilizando compartimento catódico e anódico para aproveitar de forma efetiva todo o sistema reacional.

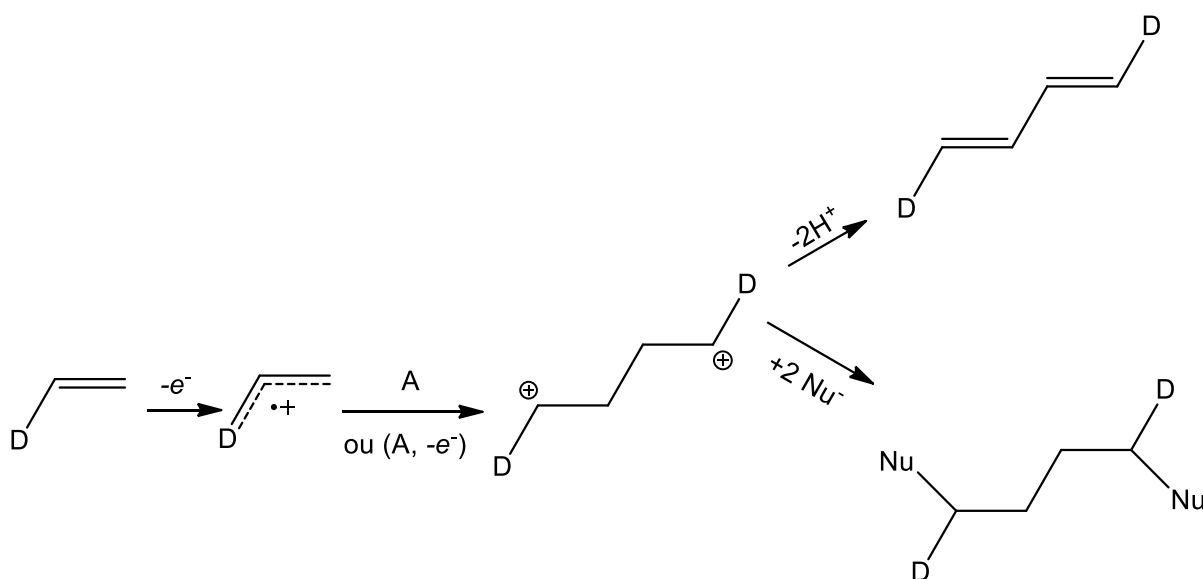
A aplicação da eletroquímica na área de química é notável, de forma semelhante, nas reações orgânicas vem tomando destaque e sendo cada vez mais útil. Um dos principais desafios na síntese orgânica é a formação de novas ligações C-C, uma vez que isso é base para construir novas cadeias de carbono mais complexas. A maior dificuldade permanece ainda na obtenção efetiva de intermediários reativos (carbocátions, radicais e carbânions) que possam reagir de maneira adequada e efetiva para que formem os produtos desejados. Além disso, deve-se levar em consideração fatores como solvente empregado e eletrólito de suporte (SOUZA et al., 2010).

A aplicação da eletroquímica na síntese orgânica está diretamente relacionada ao uso de diferentes tipos de eletrodos, possibilitando o desenvolvimento de sínteses cada vez mais eficientes, seja para novas moléculas ou melhorando os procedimentos já existentes (OLIVEIRA et al., 2015).

Quando se usa eletrodos metálicos, deve-se atentar ao fato da toxicidade de alguns deles, especialmente chumbo e mercúrio, acarretar restrições no seu uso por questões ambientais; uma contramedida é a utilização de materiais feitos a partir de superfícies de carbono, como carbono vítreo, fornecendo uma alternativa de eletrodo de trabalho viável para aplicar nesta área (POIZOT; LAFFONT-DANTRAS; SIMONET, 2008).

Algumas reações que se destacam na eletrossíntese orgânica são:

- Reações de acoplamento eletrorredutivo. Constituem uma classe importante de reações, especialmente quando se trata da formação de ligação carbono-carbono, uma vez que se envolve uma multiplicidade de tipos de compostos como materiais de partida (LUND, H., HAMMERICH, 2001).
- Reações de acoplamento eletrooxidativo. Esse tipo de reação ocorre a partir da geração do cátion radical formado pela oxidação da molécula original, com isso, o acoplamento ocorre com qualquer outro cátion radical ou mesmo uma olefina (caso esta seja o reagente de partida). O Esquema 1 a seguir, demonstra uma reação geral para este tipo de processo (HOUMAM, 2008).



D= GDE (OR, Ph, NHCOR, OSiMe₃, ...)

Esquema 1 – Dimerização oxidativa de alcenos, onde o composto (A) sofre dimerização. GDE corresponde a grupos doadores de elétrons (HOUMAM, 2008).

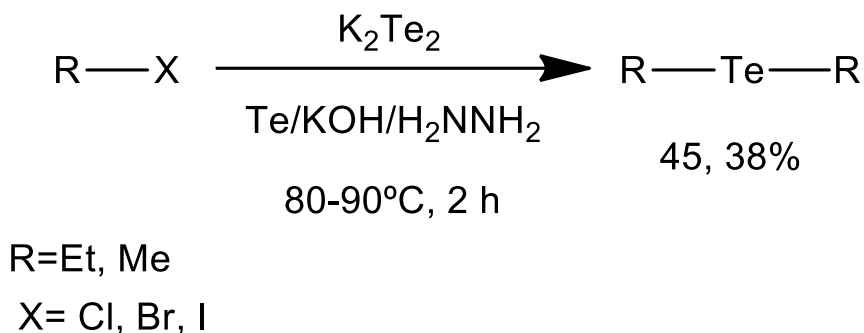
A versatilidade encontrada nas aplicações da eletroquímica demonstra sua capacidade de participar como ferramenta efetiva nos mais diversos tipos de processos. Conforme descrito anteriormente, percebe-se que existe a possibilidade não só de otimizar reações já conhecidas, do ponto de vista da eletrossíntese, como também há a perspectiva de potencializar processos ainda não descritos.

1.2 Síntese de Organotelureto, Seleneto e Sulfeto

A inserção de heteroátomos em uma cadeia de carbonos é um tema que atrai bastante atenção, pois as aplicações provenientes destes estudos podem ser das mais diversas, entre elas biológica, síntese orgânica, ou mesmo como meio de produção de semicondutores (HIGA; HARRIS, 1989). Além disso é possível usá-las como precursores de novas moléculas e como forma de conseguir seletividade, pois em muitos casos, à exemplo da reação de selênio eletrofílico com alcenos, ocorre uma adição estereoespecífica do tipo *anti* (BROWNE; WIRTH, 2006). Nesse sentido métodos baseados no uso de selênio aplicados a química orgânica tiveram avanço notável após tal confirmação (HÖLZLE, G; JENNY, 1958).

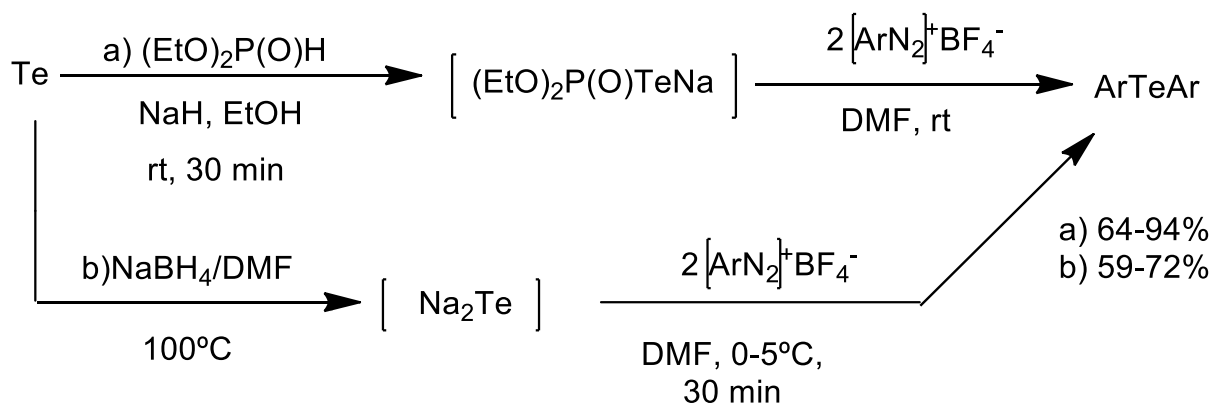
O desenvolvimento de metodologias visando a síntese de novos compostos orgânicos a base de selênio, tem direcionado estudos a compostos análogos de telúrio (ZENI et al., 2006). Contudo a toxicidade de teluretos tem sido um empecilho para a sua popularização, principalmente por conta dos efeitos do telúrio inorgânico, que é um agente neurotóxico potente que pode afetar o desenvolvimento e função do cérebro, causando hidrocefalia, hipomielinização ou desmielinização (MACIEL et al., 2000).

Algumas revisões da literatura mostram um grande leque de possibilidades para obter teluretos orgânicos. Os Esquema 2 e Esquema 3 adaptados de (PETRAGNANI; STEFANI, 2005) sugerem duas das várias maneiras de se obter os compostos. O Esquema 2 mostra um dos métodos mais antigos para a síntese de teluretos alquílicos, nele o ditelureto de potássio é gerado *in situ* a partir de (Te) elementar, hidróxido de sódio aquoso e hidrazina. Os rendimentos mostram-se bastante modestos, especialmente quando R= Me.



Esquema 2 – Rota para síntese de dialquil teluretos.

No Esquema 3 está descrita a preparação de diaril por duas rotas distintas, uma delas usa borohidreto de sódio em DMF a temperatura elevada para produzir o intermediário $[\text{Na}_2\text{Te}]$, que reage com o sal de diazônio a baixa temperatura, chegando ao produto final. Por outro lado, um caminho alternativo utiliza dietilfosfite e hidreto de sódio em etanol para gerar o intermediário $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{TeNa}]$, que junto com o sal arildiazônio, em um processo semelhante a outra rota, forma o produto desejado.

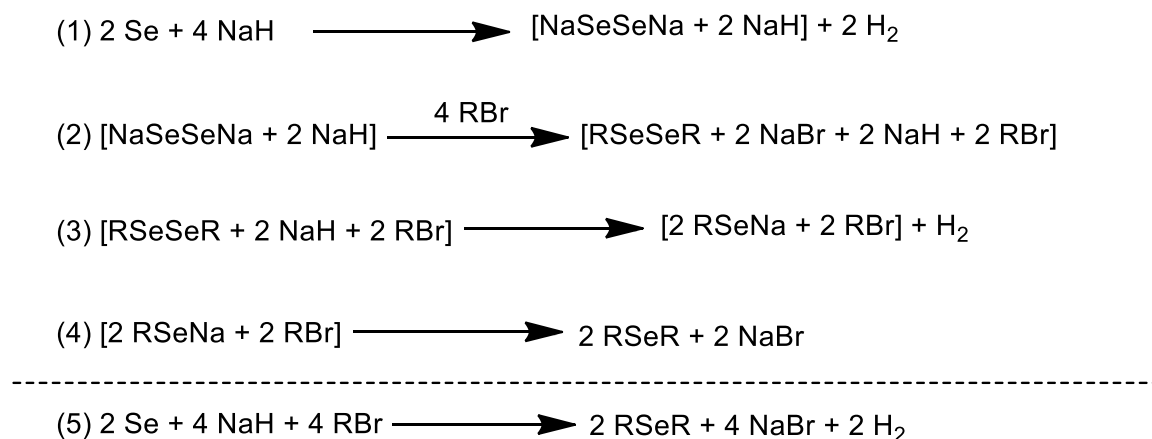


Esquema 3 – Síntese de diaril teluretos por duas rotas.

De forma análoga aos teluretos, os selenetos também necessitam de seu elemento, que nas condições trabalhadas, apresenta sua forma mais estável e possa se adequar as condições para iniciar a reação, ou seja, em sua forma elementar Se^0 . A sequência segue de forma semelhante, o selênio reage com sais

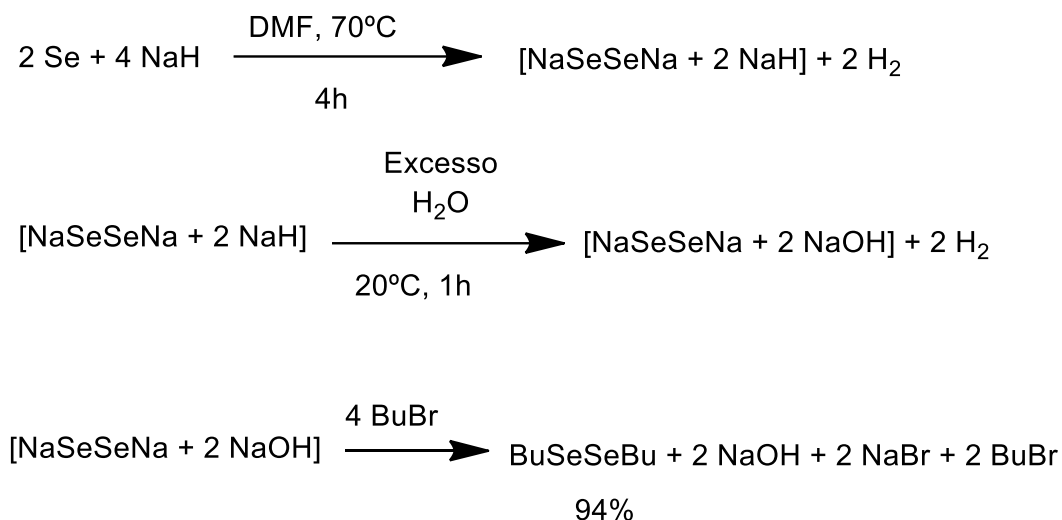
alcalinos para formar Se^{2-} e $(\text{Se-Se})^{2-}$ para então reagir com haletos orgânicos e formar os organosselenetos (mono e/ou di), as reações desse tipo ocorrem em temperatura elevada e usando solventes como DMSO, DMF, THF (KRIEF; DEROCK, 2002).

O Esquema 4 mostra uma rota para a obtenção de selenetos e disselenetos orgânicos (KRIEF; DEROCK, 2002). A etapa principal é a formação do precursor NaSeSeNa , que ocorre devido à alta reatividade do hidreto de sódio, posteriormente uma substituição nucleofílica ocorre ao adicionar o haleto. Nos passos dois e três do Esquema 4, percebe-se que na presença de hidreto de sódio, esse componente pode reagir com o disseleneto formado para gerar a espécie mono, já descrita nos produtos da etapa três, ao final da reação, é possível obter os produtos com rendimento que varia de 61% à 68%.



Esquema 4 – Reação de produção de mono e disselenetos orgânicos. Adaptado de (KRIEF; DEROCK, 2002)

Uma das formas de direcionar a síntese para a formação do disseleneto é impedir que o excesso de hidreto de sódio usado para gerar o precursor continue presente no sistema, assim, no Esquema 5, segunda etapa, a adição de água faz com que o hidreto restante seja consumido, mantendo o disseleneto de sódio estável e pronto para reagir com o haleto, formando assim o respectivo organosselênio mostrado na última etapa do esquema com rendimento elevado (KRIEF; DEROCK, 2002).

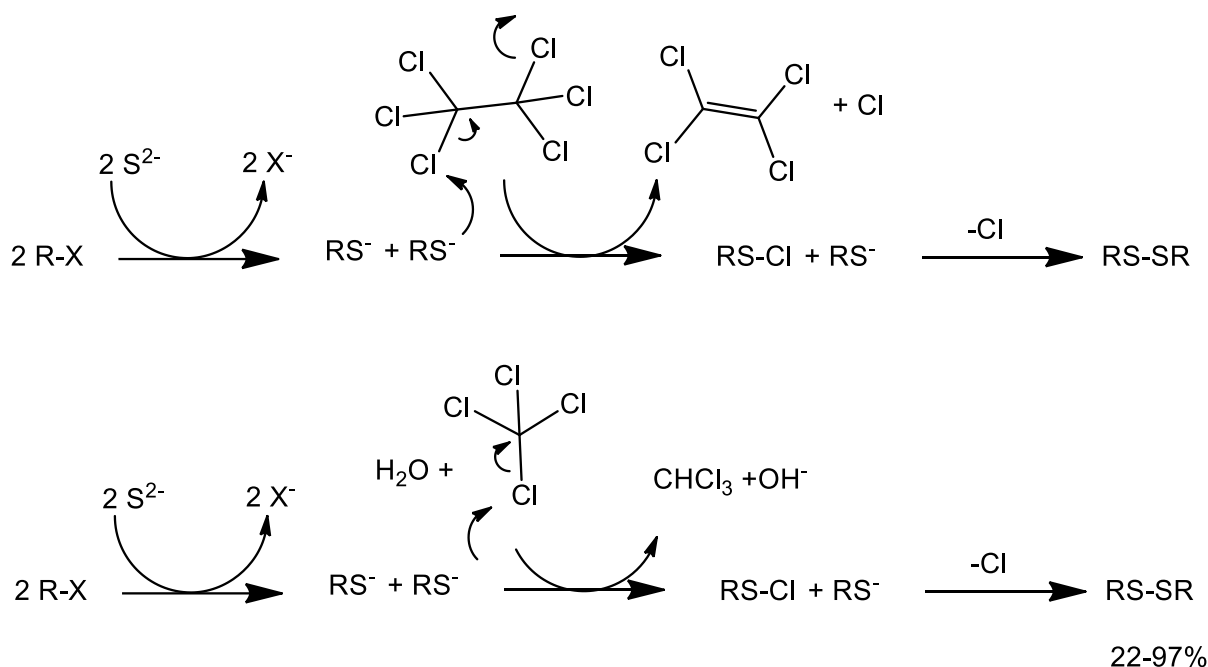


Esquema 5 – Reação para formação do dibutil-disseleneto. Adaptado de (KRIEF; DEROCK, 2002)

Teluretos e selenetos pertencem à mesma família de compostos, isso faz com que apresentem propriedades similares. Os sulfetos por sua vez além das propriedades que os fazem semelhantes aos outros elementos da família também possuem características estruturais importantes. Existem vários procedimentos estudados e bem estabelecidos para a síntese química de dissulfetos. Entre eles o uso de materiais como tióis em reações de acoplamento oxidativo podendo gerar dissulfetos. (BAKER et al., 2013)

Diversas maneiras já estabelecidas podem ser empregadas para sintetizar dissulfetos de forma química, o uso de catalisadores como fosfato de potássio, nitrato de alumínio estão entre os meios viáveis para tal fim (BAKER et al., 2013). Além disso, existem métodos que usam sulfeto de sódio (Na_2S) em hexacloroetano ou tetracloreto de carbono em diferentes solventes como DMF, THF e polietilenoglicol para esse fim (ABBASI et al., 2015).

No mecanismo proposto por (ABBASI et al., 2015), ao se realizar síntese dos dissulfetos (Esquema 6), é possível obter bons rendimentos utilizando sulfeto de sódio e reagentes como C_2Cl_4 e CCl_4 , em ambos os casos, o rendimento relatado foi semelhante.



Esquema 6 – Mecanismo proposto por (ABBASI et al., 2015) para a síntese de dissulfetos usando C_2Cl_6 ou CCl_4 .

Conforme observa-se no Esquema 6, percebe-se que o rendimento relatado foi semelhante quando se usou C_2Cl_6 e CCl_4 , pois nos dois casos o sistema obedece a mecanismos similares. Em ambos ocorre substituição do tipo S_N2 , para haver a formação do intermediário RS^- . Logo após, uma eliminação do tipo $E2$, já que a base forte RS^- é formada na etapa anterior.

1.2.1 Eletroredução de Telúrio, Selênio e Enxofre

Alguns métodos para síntese de organocalcogênios descritos na seção anterior, demonstram que a maioria deles necessita de agentes redutores para gerar as espécies reativas que o processo utiliza (E^- e/ou E^-E^-). Além disso, as metodologias envolvem uso de solventes como DMF e DMSO para gerar o produto final.

A dificuldade encontrada em métodos eletroquímicos de síntese muitas vezes está associada a solubilidade de reagentes orgânicos em solventes ambientalmente

e eletroquimicamente mais atraentes como a água, porém, existem metodologias alternativas para obter compostos de maneira similar (ATOBE et al., 2010).

A eletrossíntese orgânica parte do princípio de obter sínteses eficientes com rendimentos elevados com o mínimo de desperdício de reagentes e corrente elétrica, ou seja, processos cada vez mais limpos, com menos subprodutos e evitando a necessidade de usar solventes tóxicos como agentes oxidantes ou redutores (AZEVEDO; GOULART, 1996). Muitos dos parâmetros usados para realizar uma síntese via eletroquímica estão em pleno acordo com os princípios da química verde, uma vez que o principal objetivo é a diminuição dos danos causados ao meio ambiente. Para isso, a necessidade de uma nova conduta química para o aprimoramento de processos, gerando cada vez menos resíduos e efluentes tóxicos, bem como gases indesejáveis ao ambiente (PRADO, 2003).

A eletroquímica como ferramenta para produção de novas moléculas vem sendo usada a bastante tempo. Algumas revisões da literatura (LUND, 2002) mostram seu grande potencial. Reações embasadas nesse tipo de corrente já foram realizadas, (THOBIE-GAUTIER, 1991), por exemplo, propõe um método eletroquímico para sintetizar diaril dicalcogenetos com resultados satisfatórios para selenetos. Apesar de tal evolução sistemática, o uso de solventes como DMSO e acetonitrila não pôde ser reduzido, mantendo sua importância neste tipo de síntese.

Um método eletroquímico foi desenvolvido recentemente para a redução do Te^0 a Te^{2-} e Te_2^{2-} (RIBEIRO et al., 2013). Nesse trabalho a eletrólise foi conduzida em meio aquoso sob atmosfera de argônio e pH controlado, com o objetivo de produzir os íons para a síntese de *quantum dots*. Vale destacar que o grande diferencial desta metodologia está na versatilidade dos eletrodos, que foram confeccionados em material de baixo custo (aço inox) e no tipo de célula que pode ser facilmente adaptada com materiais mais simples.

A partir do desenvolvimento de uma metodologia eficiente para gerar os íons de telúrio, foi possível aplicá-la também para o selênio buscando a mesma eficiência na geração dos íons selenetos. A redução eletroquímica segue o mesmo princípio do telúrio (FREITAS et al., 2014) e pode ser observada na célula eletroquímica descrita na Figura 3.

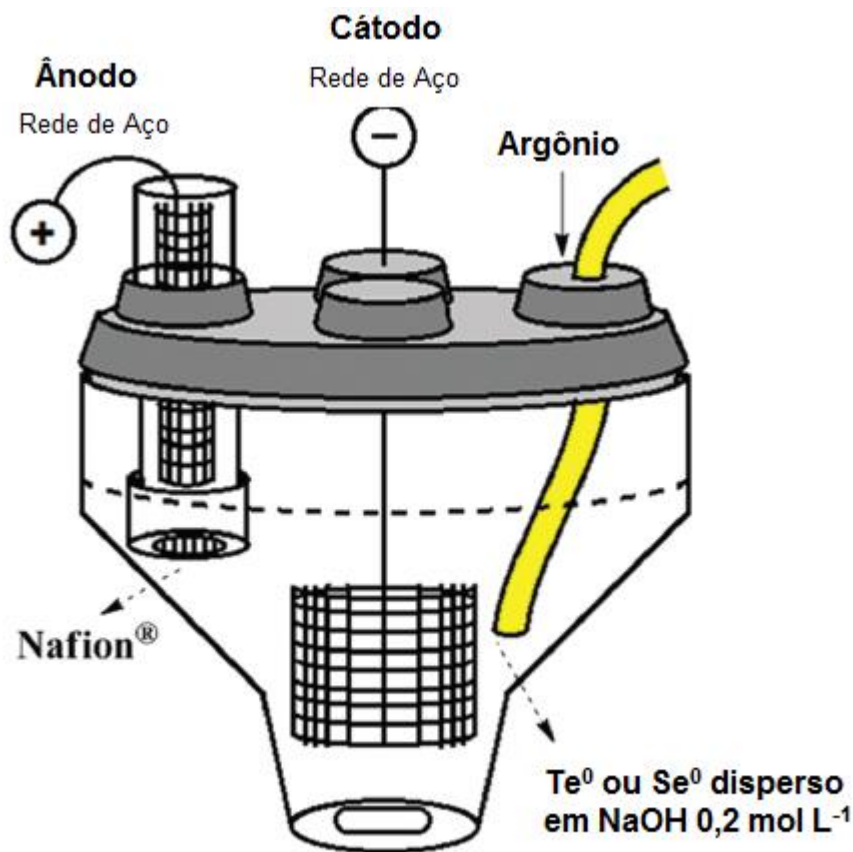


Figura 3 – Célula eletroquímica usada para redução de selênio ou telúrio. Adaptado de (FREITAS et al., 2014).

Na eletroquímica, as células e eletrodos são confeccionados de acordo com as necessidades experimentais e atendendo a questões ambientais. Segundo a mesma referência, o processo é simples, versátil e limpo, pois como demonstrado na Figura 3, percebe-se que os eletrodos são confeccionados em material de baixo custo, o eletrólito é aquoso e o material da célula adaptado de acordo com as necessidades do experimento, dessa forma o conjunto pode ser uma maneira interessante de eliminar o uso de agentes redutores tóxicos.

A metodologia desenvolvida por (RIBEIRO et al., 2013) estudou todas as condições necessárias para a obtenção dos íons teluretos responsáveis pela produção dos *quantum dotz*, percebeu-se que a utilização eletrodo de platina ou de aço inox não alterava a geração dos íons desejados, de modo que economicamente, torna-se mais viável a segunda opção. Além do tipo de eletrodo, uma das principais variáveis a se considerar é o potencial, uma vez que a efetiva obtenção dos

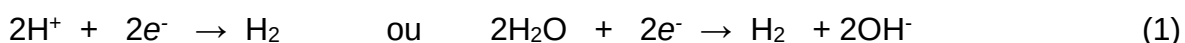
produtos desejados está relacionada a geração dos íons, que ocorrem em certos valores de potencial.

1.2.2 Diagrama de Pourbaix

A representação gráfica do equilíbrio das espécies que reagem com a água em função do pH e potencial do eletrodo, foi desenvolvida por Marcel Pourbaix e leva seu nome, sendo conhecida como diagrama de Pourbaix. Sua construção depende apenas do estudo do equilíbrio das reações, ou seja, o primeiro passo consiste na identificação das possíveis espécies presentes neste sistema e em seguida identificar se essas espécies são obtidas apenas variando pH, potencial ou ambos. Os dados descritos nesse diagrama são extremamente úteis e de fundamental importância no estudo eletroquímico de calcogenetos. A Figura 4 demonstra um desses diagramas, neste caso a representação para o telúrio. Todos os diagramas aqui apresentados foram adaptados de (BOUROUSHIAN, 2010).

Alterando pH e potencial é possível obter diferentes espécies. No diagrama da Figura 4 deve-se destacar a região com pH a partir de 10 e potencial de -1,0 V, nesta região Te_2^{2-} é observado, quando o valor de potencial está entre -1,4 e -1,8 V Te^{2-} é a espécie predominante, ambos são precursores de produtos de reações orgânicas.

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que só dependem do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas ao eixo das abscissas. As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas e inclinadas ao eixo das ordenadas. As duas linhas “a” e “b” e inclinadas, representam as condições de equilíbrio das reações eletroquímicas, conforme descrito a seguir:



Ocorre abaixo da linha “a”, de acordo com a reação descrita em (1) a alcalinização do meio devido à redução de água proveniente do eletrólito, enquanto

acima de “b” reação (2), ocorre acidificação. Já entre as duas linhas, há estabilidade termodinâmica da água. As linhas compreendidas no domínio termodinâmico representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos.

Em uma análise mais refinada percebe-se que existem linhas tracejadas com números, essas regiões de interface podem ser representadas pela mistura de componentes e da predominância de um ou outro. Por outro lado, os números ao lado das linhas, correspondem ao logaritmo decimal das diferentes concentrações das espécies dissolvidas. Para o telúrio existem várias dessas regiões no diagrama, entretanto apenas algumas delas serão úteis quando o objetivo é obter as espécies citadas anteriormente. Na Figura 4 em 2' a relação $\text{HTe}^-/\text{Te}^{2-}$ está presente, isso corresponde a um limite onde a disponibilidade de um ou outro é maior, enquanto em 10' e 33' o que existe é basicamente o equilíbrio redox.

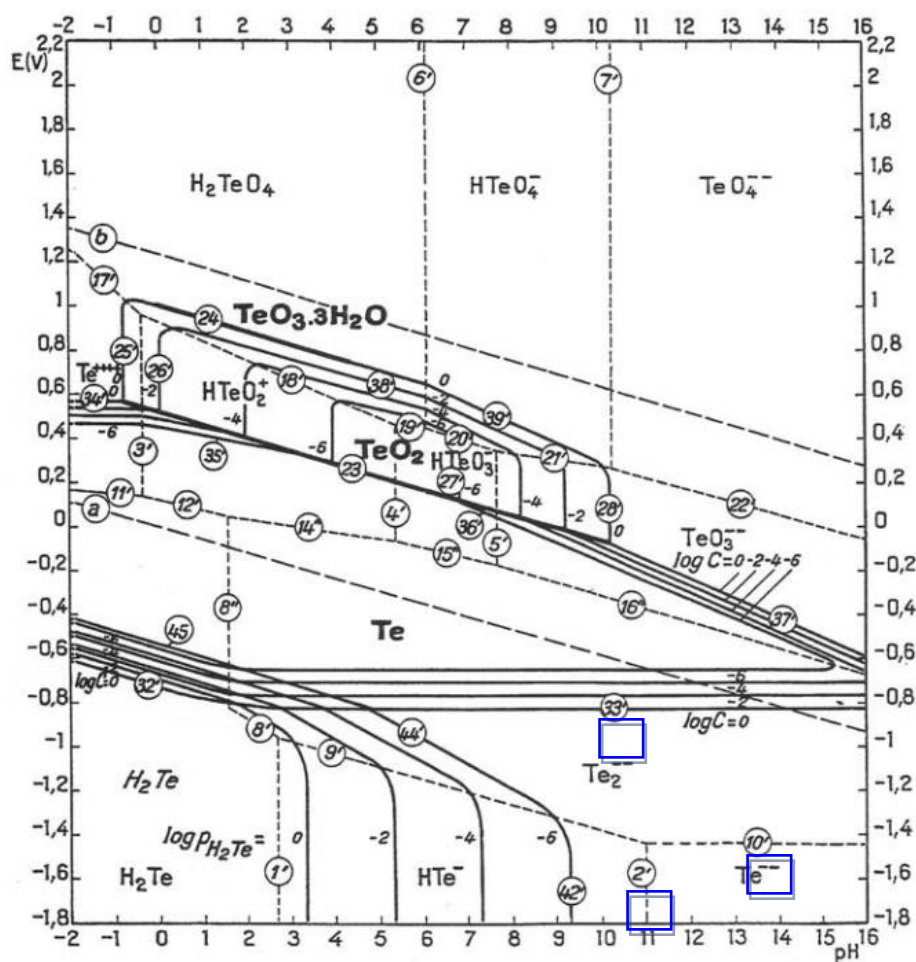


Figura 4 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-telúrio a 25°C, adaptado de (BOUROUSHIAN, 2010).

Nas equações a seguir, pode-se verificar a linha **10'** na Equação 5 e os possíveis processos responsáveis por obtê-las na linha **33'** descritas na Equação 3 e Equação 4.



No diagrama do selênio visto na Figura 5 é possível notar que na região superior a pH 14 e potencial entre -1,0 e -1,8 V é onde existe a maior possibilidade da espécie Se^{2-} estar presente e produzir os organosselenetos desejados.

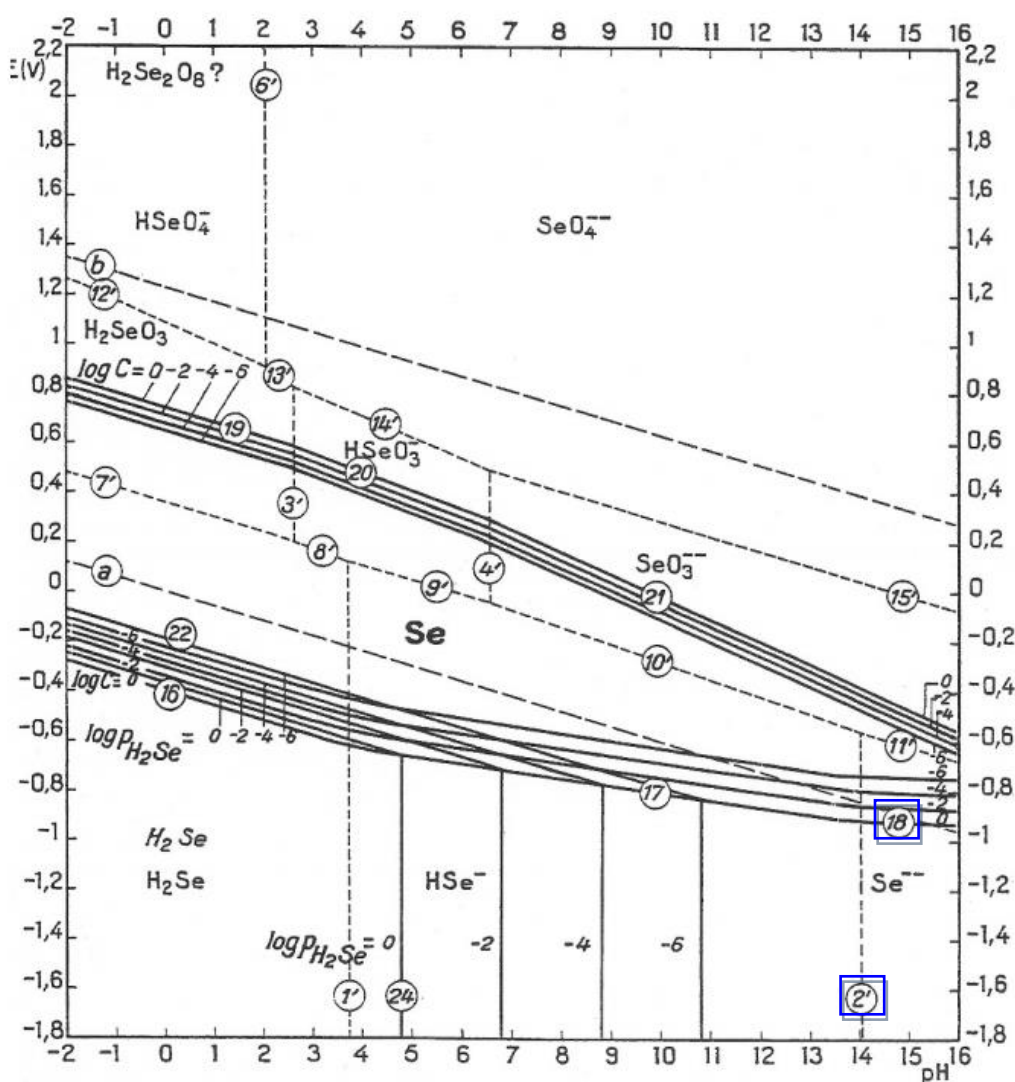


Figura 5 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-selênio a 25°C, adaptado de (BOUROUSHIAN, 2010).

Para o selênio apenas duas regiões são destacadas para os interesses já citados, em **2'** a relação $\text{Se}^{2-}/\text{HSe}^-$ e em **18'** o equilíbrio redox descrito na Equação 6:



Da mesma forma que os elementos já citados como telúrio e selênio, o enxofre segue a mesma tendência. Isso fica evidenciado no diagrama da Figura 6, neste caso, a região de interesse está a partir do pH 14 e na faixa de potencial entre -0,8 V e -1,8 V, onde S^{2-} está presente.

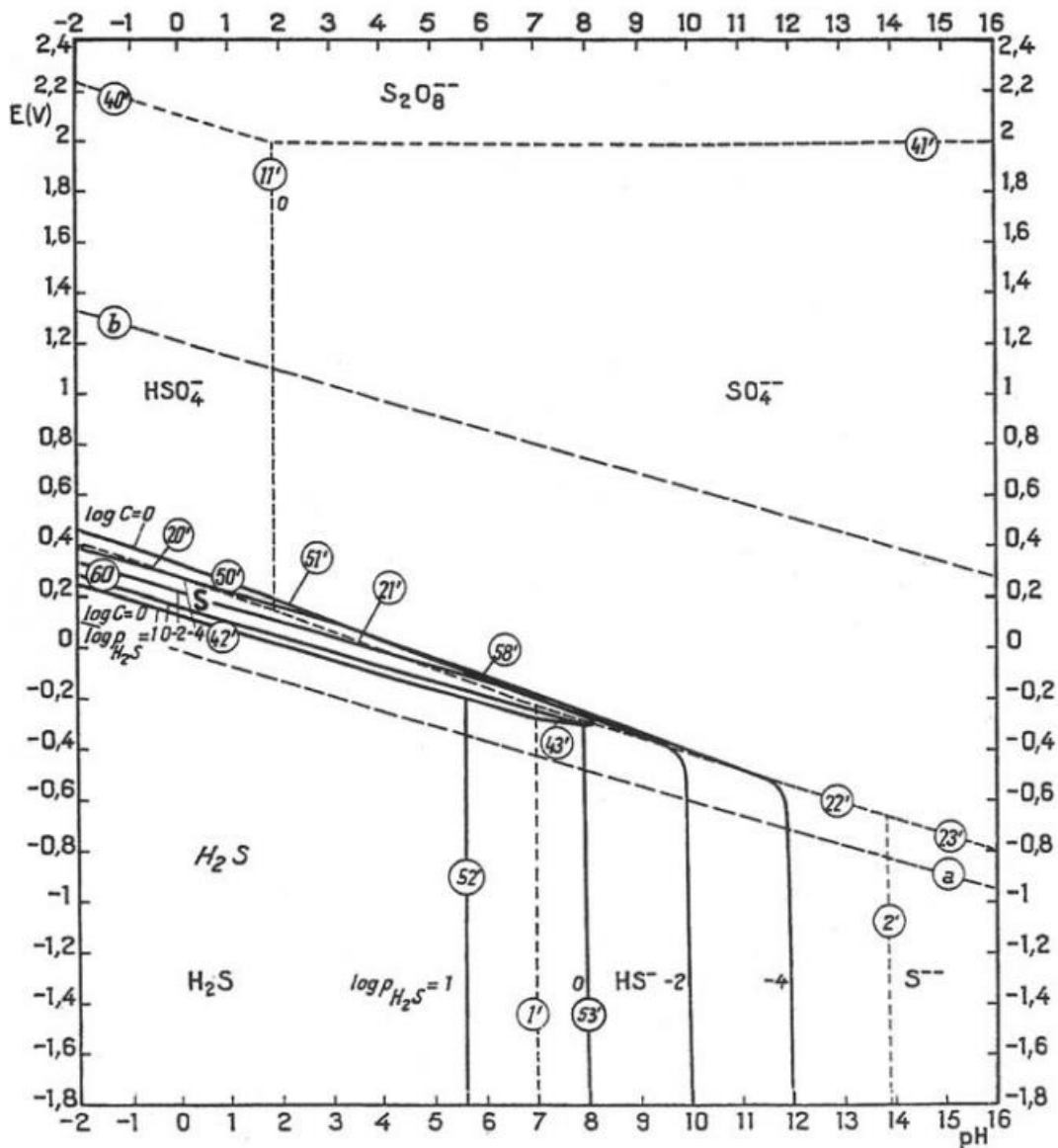


Figura 6 – Diagrama potencial-pH para os equilíbrios estáveis do sistema de água-enxofre a 25°C. (BOUROUSHIAN, 2010)

No caso do enxofre apenas a interface em $2' \text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ deverá ser útil para gerar os produtos de modo semelhante às metodologias orgânicas. É interessante notar que em todos os casos destacados não basta manter o potencial no valor adequado ou apenas controlar o pH. A combinação das duas variáveis proporcionará o resultado adequado e deverá gerar os componentes desejados.

A utilização desses diagramas de forma adequada, visando o melhoramento na síntese desses compostos, está em consonância com as atuais necessidades de obtenção de produtos de forma menos custosa. Além da sua utilidade no campo da química orgânica, os aspectos toxicológicos e farmacológicos dos compostos contendo calcogênios, em especial de organoteluretos são bastante relevantes (ZENI et al., 2006).

1.3 Síntese de Benzotiazóis

Compostos bicíclicos com heteroátomos inseridos na cadeia possuem grande aplicação em diversas áreas. A química medicinal aproveita-se de sua atividade biológica para produção de fármacos, uma vez que tais moléculas podem ser intermediários importantes na síntese de novas estruturas (SHELKAR; SARODE; NAGARKAR, 2013).

A aplicabilidade dessas estruturas não se resume apenas a fármacos, na área de semicondutores eles também são utilizados, pois alguns desses compostos são polímeros de conjugação π com arquiteturas doador-aceptor (D-A), sendo de interesse considerável para aplicações em transistores de efeito de campo imprimíveis e células solares de baixo custo (SUBRAMANIYAN et al., 2014). A Figura 7 mostra moléculas de copolímeros baseados em tiazol-tiazol que podem ser aplicados como semicondutores.

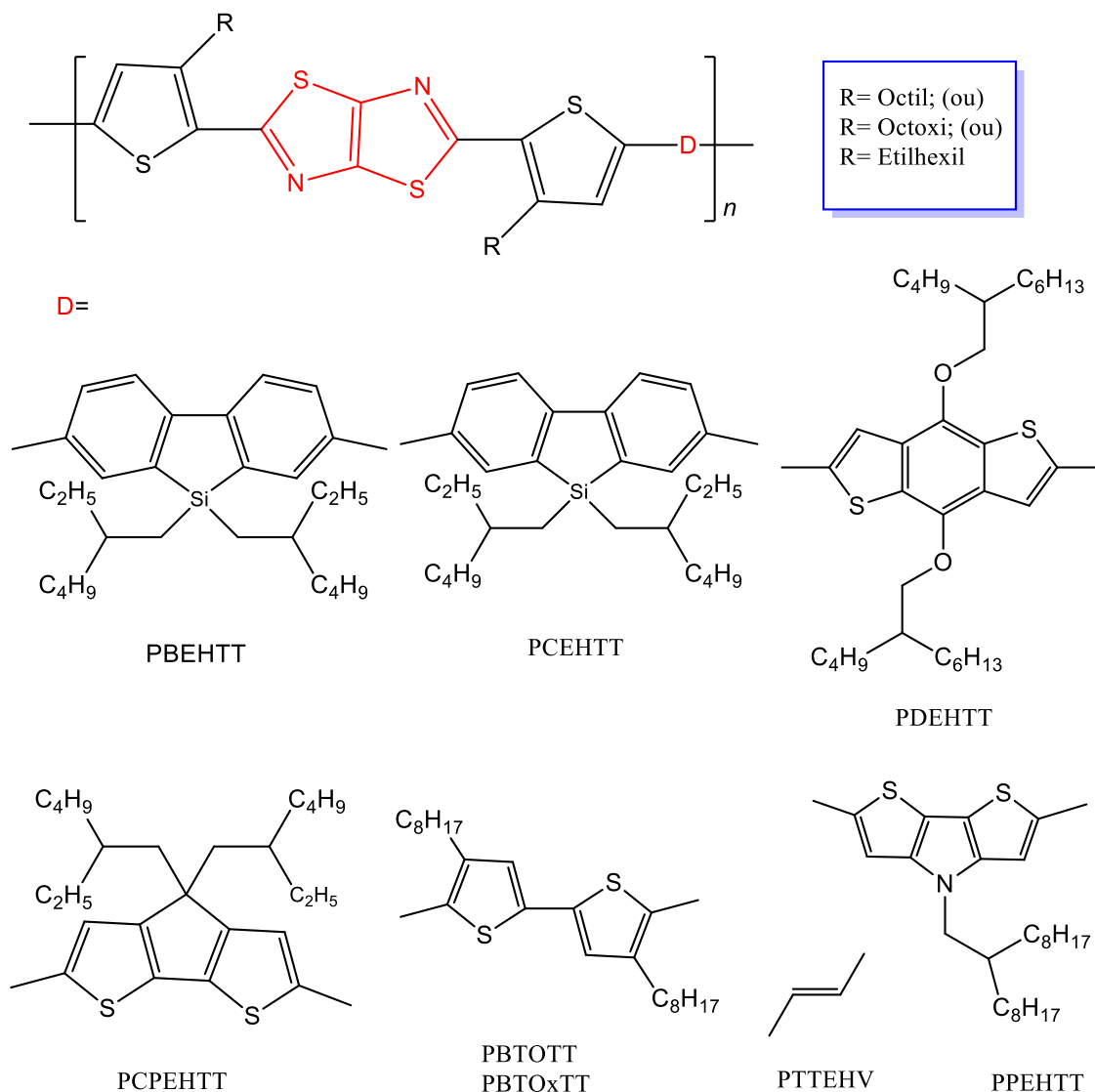


Figura 7 – Estrutura molecular de copolímeros baseados em tiazol-tiazol. Adaptado de (SUBRAMANIYAN et al., 2014).

No grupo destes compostos existem benzoxizóis, benzoimidazóis e benzotiazóis como mostrado na Figura 8 modificada de (SHELKAR; SARODE; NAGARKAR, 2013). Existem vários métodos para a síntese dessas moléculas, alguns deles baseiam-se na condensação de 2-aminotiofenol com derivados carbonílicos tais como aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres (SUNG et al., 2013). Dos três grupos citados, os benzoxazóis são frequentemente usados como fragmentos importantes para a construção de drogas comerciais, sendo aplicável inclusive como anticâncer (JADHAV et al., 2013).

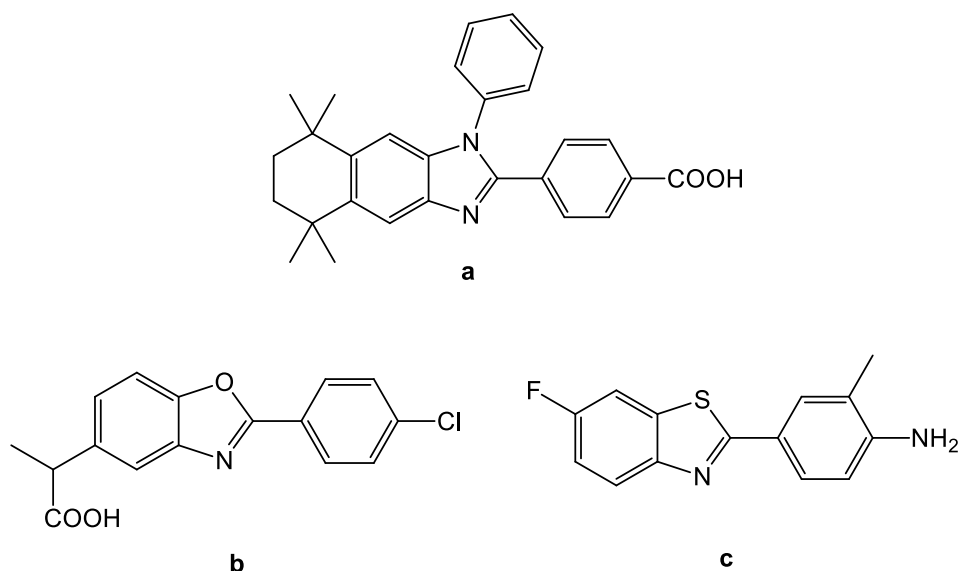
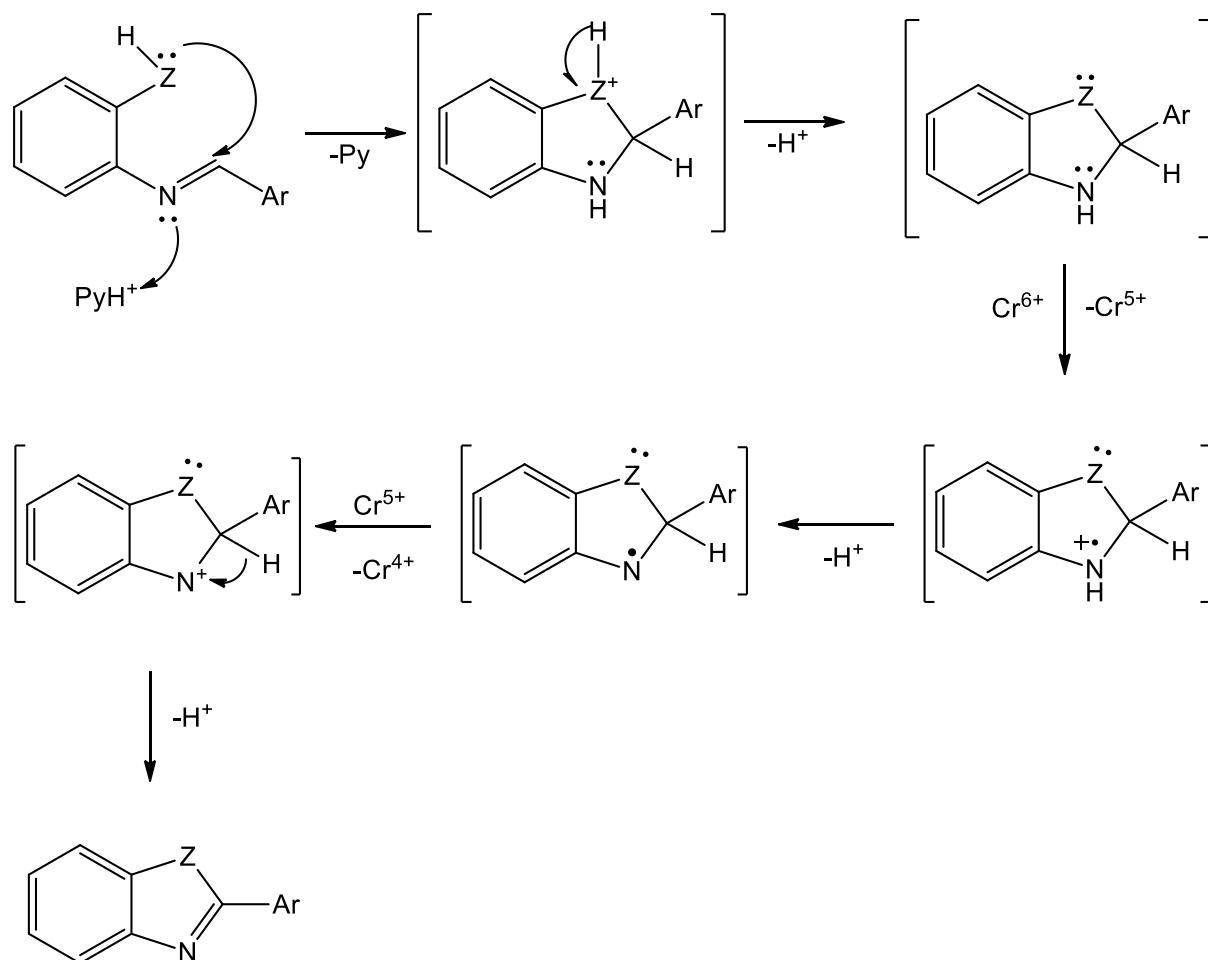


Figura 8 – Exemplo de algumas moléculas bicíclicas que apresentam o grupo imidazol (a), oxazol (b) e tiazol (c) (SHELKAR; SARODE; NAGARKAR, 2013).

É inegável a importância dos compostos bicíclicos para a química medicinal e seu uso na área farmacêutica. Devido a esse interesse e também a muitas outras aplicações de tais compostos, pode-se supor que a quantidade de trabalhos buscando melhorar sua síntese, bem como maior aplicabilidade é grande, já que além disso tudo podem ser encontrados em moléculas funcionais usadas como indicador de pH ou mesmo sensores fluorescentes (SUN et al., 2013).

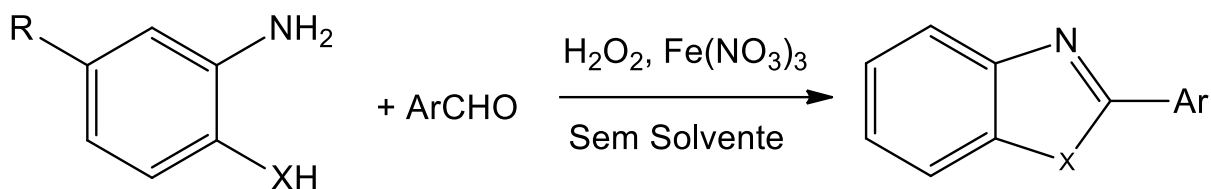
Existem diversas metodologias para a síntese de tiazóis, algumas usam catalisadores, diversos agentes oxidantes ou mesmo micro-ondas. Dentre os agentes oxidantes pode-se considerar, $\text{Mn}(\text{OAc})_3$, $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, NiO_2 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (PRAVEEN et al., 2008).

Algumas metodologias (PRAVEEN et al., 2008) (Esquema 7) fazem uso de agentes oxidantes como cromo. Além disso, a busca por sistemas menos agressivos, especialmente quando estes são baseados em chumbo ou algum outro elemento tóxico tem sido intensificada.



Esquema 7 – Mecanismo de formação de tiazóis proposto por (PRAVEEN et al., 2008) usando íon piridínio e Cr⁶⁺.

A diversidade de procedimentos encontradas para obtenção desse tipo de compostos é bem ampla, algumas mostram-se mais brandas, outras nem tanto, como no caso da utilização de peróxido de hidrogênio e nitrato de ferro (III) como em (BAHRAMI; KHODAEI; NAALI, 2009) no Esquema 8.

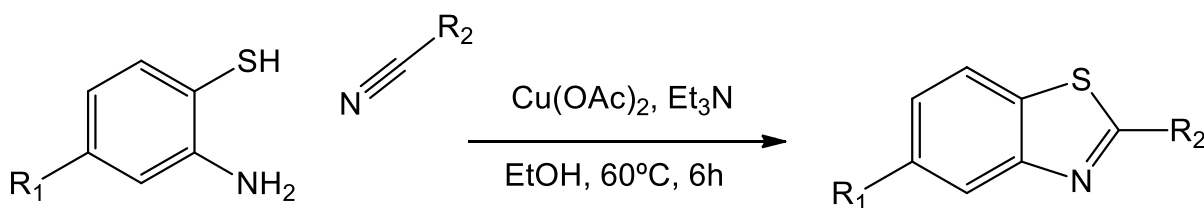


X= NH, S

R= H, Me, NO₂

Esquema 8 – Reação de oxidação para formação de benzotiazóis usando nitrato de ferro (III), adaptado de (BAHRAMI; KHODAEI; NAALI, 2009).

O uso de catalisadores é decorrente da necessidade iminente de otimizar os processos químicos visando, entre outros pontos, o ganho de tempo e a redução de gasto de recursos. Existem diversos tipos de catalisadores, orgânicos e inorgânicos, e sua aplicação atende a vários tipos de sistemas como no Esquema 9, adaptado de (SUN et al., 2013) que utiliza cobre para promover a reação.

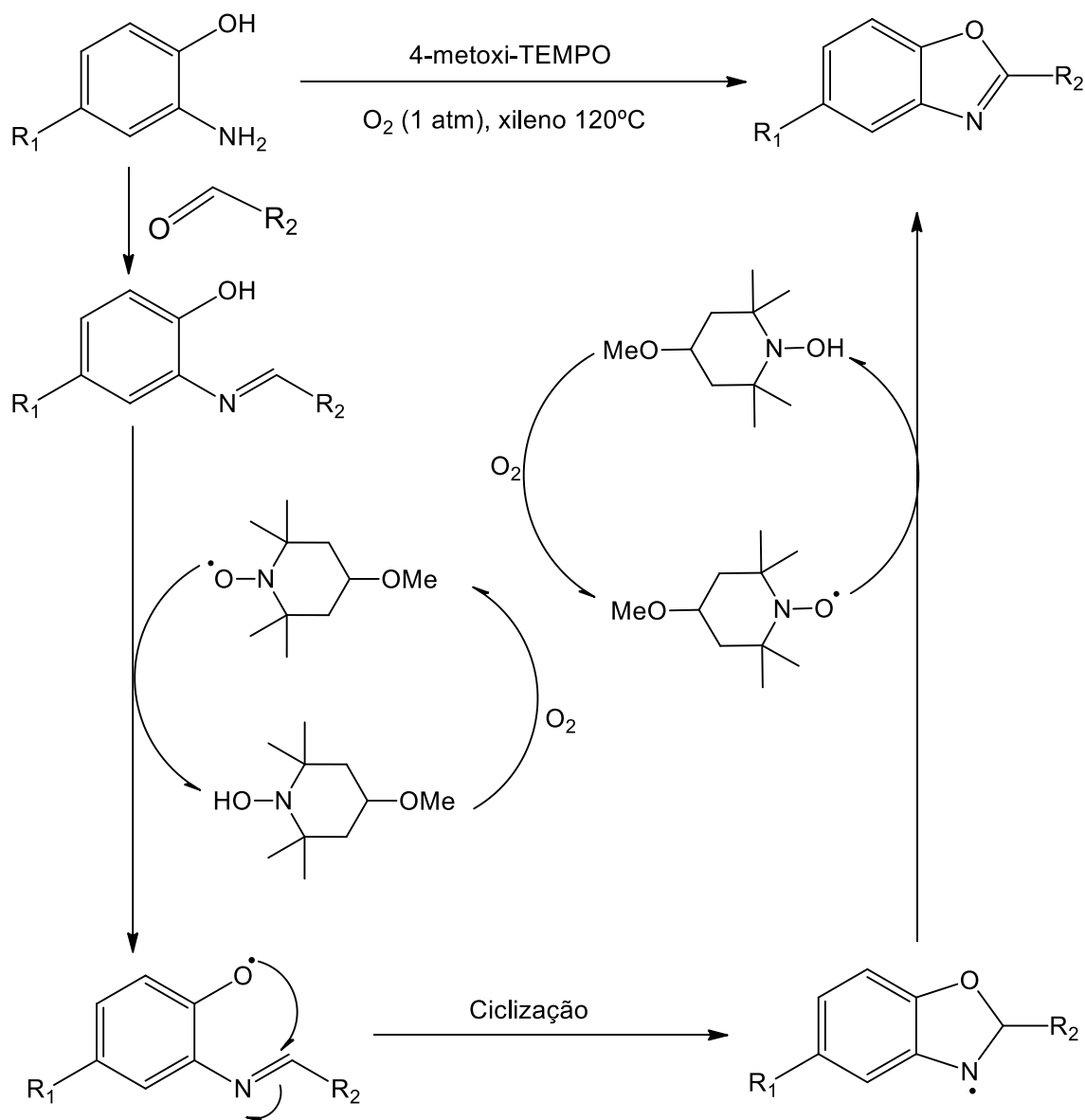


R₁= H, Cl

R₂= Alquil, Aril

Esquema 9 – Síntese de benzotiazóis utilizando aminotiofeol e nitrilas catalisada por cobre, adaptado de (SUN et al., 2013).

Para a síntese de benzoxizóis, muitas metodologias são encontradas na literatura, entre elas a descrita por (CHEN et al., 2008), que emprega 4-metoxi-TEMPO para a obtenção do produto desejado, observado no Esquema 10.



Esquema 10 – Mecanismo proposto por (CHEN et al., 2008) para a síntese oxidativa de benzoxazóis substituídos catalisado por 4-metoxi-TEMPO.

O Esquema 10 mostra uma proposta de como ocorre a oxidação para a síntese de benzoxazóis, cuja metodologia também pode ser empregada para os benzotiazóis e benzoimidazóis. É possível perceber que o TEMPO deve interagir com o grupo OH do fenol, gerando um radical fenoxila, que em seguida é estabilizado após a ciclização, assim a porção da amina deverá formar o radical aminila. Por fim, novamente o TEMPO ou o radical gerado pela protonação de O_2 deverá promover a formação da ligação dupla do composto final.

Diante do exposto em tópicos anteriores, percebe-se que a eletroquímica constitui uma ferramenta útil na síntese de diversos compostos, sejam inorgânicos ou orgânicos. Entretanto, a maior viabilidade para síntese nesse tipo de sistema nem sempre pode ser utilizada, já que o solvente ideal para se fazer eletrólises é a água, que por sua vez não solubiliza bem a maioria dos compostos orgânicos. Uma maneira de contornar tal problema é preparando-se emulsões capazes de aumentar a solubilidade do sistema (ATOBE et al., 2010).

A diversidade de metodologias que usam eletroquímica com a finalidade de produzir heterocíclis cresce cada vez mais, seja para a síntese de nanopartículas orgânicas utilizando cátodo de ferro e ânodo de magnésio para formar 2-amino-piranos (MAKAREM; FAKHARI; MOHAMMADI, 2012) ou pela aplicação de catalisadores mais severos como sais de cério associados a oxidação eletroquímica para obtenção de benzoxizóis e benzotiazóis (MOROFUJI; SHIMIZU; YOSHIDA, 2015).

Existem diversos sistemas que dispensam o uso de solvente ou que usam quantidades reduzidas deles. Um deles é a metodologia *ball-milling*, que proporciona condições de reação ambientalmente amigáveis, pois não usa solvente e tem vantagens como tempos de reação curtos e altos rendimentos. Esse método baseia-se no uso de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NPs) baratos, não tóxicos e recicláveis, a reação ocorre em um frasco reacional dotado de esferas de carboneto de tungstênio sem solvente durante 30 min a 600 rpm (SHARMA; SINGH; JANG, 2014).

1.4 Célula Eletroquímica de Cavidade

A busca por novas metodologias de síntese traz consigo inovação e novos caminhos para as áreas da ciência. A célula eletroquímica de cavidade surgiu em um projeto de colaboração entre grupos de pesquisa do Laboratório de Eletrossíntese Orgânica do Departamento de Química Fundamental da UFPE com o Institut des Chimie et Matériaux Paris Est (ICMPE) da Universidade Paris Est Créteil

– Val de Marne (projeto de colaboração CAPES-COFECUB-532/06) (AREIAS et al., 2008). O resultado foi uma nova forma de sintetizar compostos orgânicos.

A célula descrita na Figura 9 consiste numa maneira diferente de produzir compostos orgânicos eletroquimicamente, uma vez que os reagentes estão totalmente misturados ao eletrodo de trabalho, pois o mesmo é composto por grafite em pó. A compactação do pó faz com que os compostos alvo fiquem adsorvidos nos interstícios da matriz.

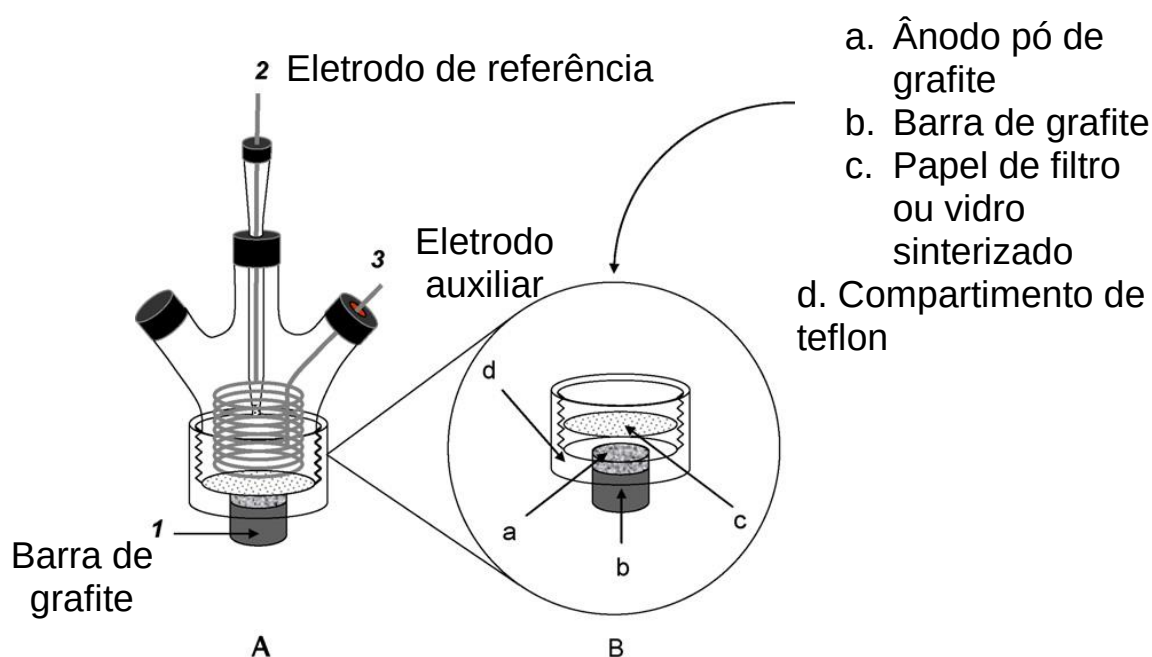


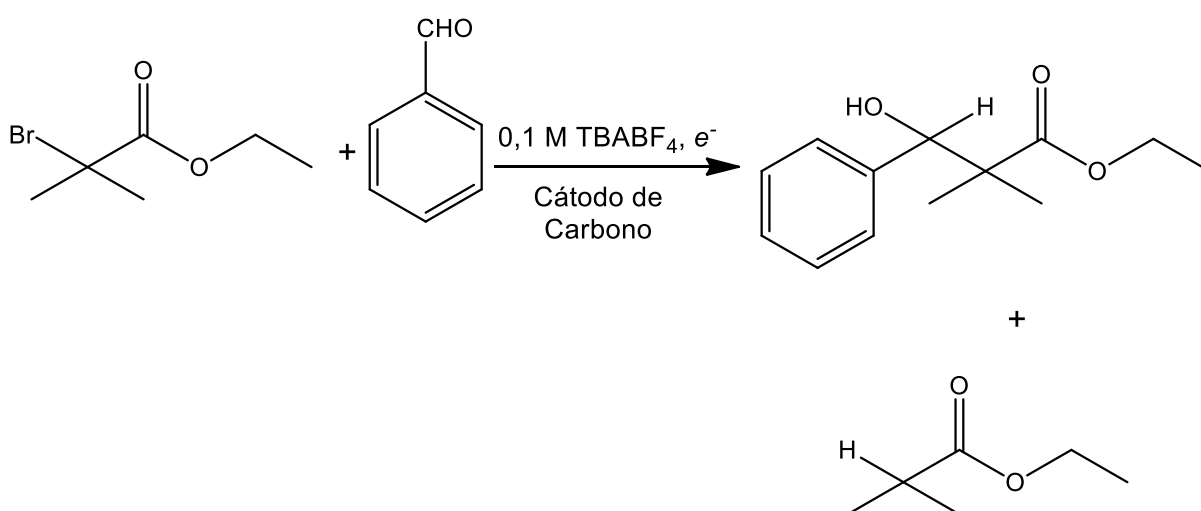
Figura 9 - (A) Célula de Cavidade. Adaptado de (AREIAS et al., 2008).

A grande vantagem de usar sistemas que combinam processos químico e eletroquímico de modo que sejam atraentes e eficientes do ponto de vista sintético (GUEDES; SILVA, 1993) é a possibilidade de reduzir custos, tempo e material de descarte.

A nova configuração de célula foi desenvolvida a partir de estudos baseados em experimentos para a promoção de β -hidroxi-ésteres, a reações de Reformatzky. O principal foco foi, através da modificação do eletrodo de trabalho, obter os produtos desejados de forma menos custosa e ambientalmente mais agradável. As

condições empregadas, mostraram que a variação da área do eletrodo de trabalho estava diretamente relacionada ao rendimento do processo (AREIAS et al., 2003). A partir dos dados coletados foi possível propor um método que utilizou o substrato totalmente homogeneizado ao eletrodo de pó de grafite, como pode ser observado no sistema eletroquímico descrito na Figura 9.

A proposta de síntese tendo como base a reação de Reformatzky pode ser observada no Esquema 11. O mecanismo completo sugerido está descrito em (AREIAS et al., 2003).



Esquema 11 – Representação resumida da reação de Reformatzky em macro eletrodo de pó de grafite.

Além do trabalho inicial, cujo produto foi uma nova forma de sintetizar compostos orgânicos usando um meio menos agressivo, surgiram novas aplicações para a célula; como reações de acoplamento eletroquímico de haletos de benzila (SOUZA et al., 2010) foram controladas utilizando para isso variações de potencial, catalisador de prata e diferentes grupos de saída. Além disso ficou evidente que o procedimento empregado consegue eliminar o uso de solventes como já comentado e também se adequar aos métodos tradicionais que fazem uso de ânodo de sacrifício e eletrólitos muito bem descritos na literatura para procedimentos eletrossintéticos.

Outros estudos foram conduzidos afim de avaliar o comportamento do novo sistema em diferentes processos de síntese. A alilação eletroquímica de aldeídos em célula de cavidade foi bastante interessante, seus resultados foram comparáveis aos dos métodos já estabelecidos na literatura como os que empregam organometálicos. Segundo (SOUZA et al., 2011), a reação mostrou-se relativamente superior aos meios convencionais para alguns casos.

Um outro trabalho foi desenvolvido seguindo a mesma linha da pesquisa inicial de Reformatsky, porém com α -halocetonas e benzaldeído. Nesse estudo verificou-se que a razão entre os reagentes tem influência direta na formação de produtos. Além disso, algumas limitações do novo sistema começaram a aparecer, ocorreu ineficiência do acoplamento eletroquímico de bromocetonas terciárias e secundárias contendo grupos fenil via intermediários radicais ou carbaniônico, (SOUZA et al., 2013a) uma das possíveis explicações para o fato é que o modelo da célula está baseado em eletrodo de pó de grafite e seus reagentes estão homogeneizados ao grafite, fato que confere máxima interação substrato/eletrodo. As diferenças em estruturas e reatividade de halocetonas tem influência nos produtos formados, pôde-se perceber que os aril substituídos terciários e brometos secundária não têm tendência para o acoplamento no procedimento eletroquímico.

Além das publicações já citadas, referentes ao uso da célula de cavidade, houve também uma publicação do estudo de inversão de regioselectividade da reação eletroquímica de prenilação de benzaldeído mostrando a possibilidade de inversão quando halogenetos diferentes foram usados (SOUZA et al., 2013b).

Com base nos resultados já descritos por (SOUZA et al., 2010) com haletos orgânicos foi possível verificar a viabilidade da redução eletroquímica do cloreto de benzila em pó de prata, grafite e prata/grafite. A diferença no material do eletrodo produz efeitos diferentes no substrato, de modo que o melhor rendimento (89%) para o bibenzil foi obtido com a mistura grafite/prata na razão 25/100, entretanto o rendimento faradaico foi relativamente baixo chegando a 62%; por outro lado, usando apenas prata o rendimento chegou a 85%, com rendimento faradaico de 100% (SOUZA et al., 2015).

Na mais recente publicação, a célula de cavidade foi usada como uma ferramenta eficiente de química sustentável, propondo reações de

homoacoplamento eletrocatalítico de 2-halopiridinas. Além do estudo observado nos demais artigos sobre o sistema com grafite em pó, foram realizadas medidas com nanotubos de carbono, brometo de níquel (NiBr_2) e iodeto de sódio (NaI). Os melhores resultados para a formação de 2,2'-bipiridina foi com a razão 9/1 grafite/nanotubo com 30% em mol de NiBr_2 e 300 μL de NaI dissolvido em DMF (OLIVEIRA et al., 2015).

A cada ano o número de trabalhos que usam o sistema eletroquímico de cavidade aumenta, pois, a necessidade de ampliar o conhecimento sobre o mesmo, bem como sua aplicabilidade em química verde é crescente, além disso, a versatilidade do sistema e a possibilidade de modificação do eletrodo de trabalho com nanotubos de carbono (aumentando sua área de contato) ou catalisadores (otimizando o processo de transferência de elétrons ou mesmo participando de forma efetiva em eletrólises indiretas), pode tornar o método bastante vantajoso para a síntese.

2 OBJETIVO GERAL

A proposta deste trabalho foi usar a eletroquímica como ferramenta para síntese de organocalcogenetos e benzotiazóis, buscando maior eficiência e menor custo que os métodos descritos na literatura.

Investigar reações na região de redução, utilizando um sistema eletroquímico convencional de compartimentos separados para promover a redução de telúrio, selênio ou enxofre e obter os respectivos teluretos, selenetos e sulfetos orgânicos.

Aplicar a célula eletroquímica de cavidade propondo a oxidação de heterocíclicos para produção de benzotiazóis de forma ambientalmente mais agradável e versátil.

2.1 Objetivos Específicos

O objetivo principal foi a otimização de reações orgânicas, nesse sentido duas vertentes foram traçadas:

1. Reações de redução de calcogenetos para formação de mono e/ou di teluretos, selenetos e sulfetos a partir de haletos orgânicos;
 - Esse trabalho busca uma alternativa viável e de baixo custo com solventes ambientalmente aceitáveis para realizar o mesmo procedimento aplicando eletroquímica como meio de redução dos calcogenetos para reagir com haletos ou sais de diazônio.
2. Reações de oxidação de heterocíclicos para formação de benzotiazóis em célula eletroquímica de cavidade;
 - Usar um sistema eletroquímico limpo, de baixo custo e que dispense a utilização de solventes para produzir tais compostos por meio da oxidação eletroquímica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes usados nos experimentos, sendo orgânicos ou inorgânicos, foram de grau P.A. e das marcas: ALDRICH, VETEC, QUIMEX, Fmaia, Cinética e Dinâmica.

- *Inorgânicos*

Os reagentes inorgânicos como cloreto de potássio (KCl), hidróxido de sódio (NaOH), Telúrio em pó, Te^0 (99,9%, 200 mesh, Aldrich), selênio em pó, Se^0 (99,9%, 200 mesh, Aldrich) e enxofre em pó, S^0 99,9% usados nos experimentos apresentaram alto grau de pureza.

- *Orgânicos*

Foram usados solventes como dimetilformamida (DMF), diclorometano, tetrahidrofurano (THF), etanol (EtOH), acetonitrila, hexano e acetato de etila, foram usados para extração dos produtos, preparar amostras para análise e purificação por coluna cromatográfica.

Também foram usados os reagentes: 2-aminotiofenol, benzaldeído, tiofenaldeído, 2-piridinaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 4-fluorbenzalaldeído, que foram previamente purificados por destilação. Já os compostos: 4-nitrobenzalaldeído, 2-naftaldeído, e 4-hidroxibenzaldeído, foram encontrados em estado sólido e com alto grau de pureza, dispensando qualquer procedimento de purificação.

3.2 Procedimentos

3.2.1 Eletrólise dos calcogênios

A redução eletroquímica de telúrio em pó foi conduzida de acordo com a metodologia anteriormente descrita (RIBEIRO et al., 2013). Uma alíquota de 25 mL de solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado na célula eletroquímica Figura 3

(página 27) que continha 63,8 mg (0,5 mmol) de pó de telúrio. Para o cátodo e o ânodo, redes de aço inoxidável foram usados e o compartimento anódico separado por Nafion®.

O estudo responsável pela eletroredução de telúrio descrito por (RIBEIRO et al., 2013) variou pH e potencial, entretanto, o sistema utilizado para este trabalho foi submetido a uma corrente constante ($I = -70$ mA) de eletrólise, e intensa atmosfera de argônio. A mudança neste parâmetro ocorreu porque, quando se controla o potencial, obtém-se maior seletividade sobre as espécies formadas, por conta das características eletroativas de cada reagente. Seus valores de redução ou oxidação variam de acordo com as condições experimentais. Na redução de telúrio, de acordo com o diagrama de Pourbaix apresentado anteriormente, a espécie gerada prioritariamente, nas condições estudadas, é o Te^{2-} , todavia, um dos inconvenientes da eletrólise a potencial constante é o tempo de reação elevado; por conta disso, baseou-se nos dados de potencial e extrapolou-se um valor de corrente suficientemente alto para promover a redução no menor tempo possível, já que a eletrólise à corrente constante é uma técnica mais rápida.

Com o consumo do Te^0 e a formação dos íons Te^{2-} , ocorreu a formação de $(\text{Te-Te})^{2-}$ devido a reação de Te^{2-} com o Te^0 ainda não reduzido ou oxidado pela presença de oxigênio dissolvido no eletrólito. No decorrer do processo, a solução torna-se púrpura, até que se torna incolor, que determina o ponto final da eletrorredução. A redução eletroquímica de selênio (0,5 mmol, 39,5 mg) e pó de enxofre (0,5 mmol, 16,0 mg) foi realizada sob as mesmas condições de telúrio.

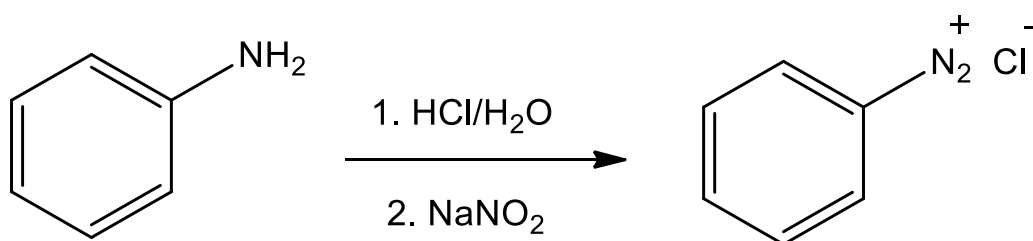
Durante a eletrólise sob corrente constante ($I = -70$ mA), ocorreu consumo de Se^0 , a solução tornou-se amarela, e incolor no ponto final. 20 mL de co-solvente (THF) foram adicionados à célula eletroquímica e a eletrólise a corrente constante ($I = -70$ mA) foi mantida até a solução da reação tornar-se incolor. O reagente halogenado foi dissolvido em 5 mL do co-solvente, que ficou sob atmosfera inerte até ser adicionado à célula eletroquímica, após a adição do reagente a corrente foi interrompida. A reação do calcogênio foi realizada durante 12 horas a temperatura ambiente e atmosfera inerte.

Os produtos da reação foram extraídos com 20 mL de acetato de etila e isolados no rotaevaporador. Os produtos foram caracterizados por GC / MS e a

proporção de produtos de mono e dicalcogênio foi determinada por cromatografia em fase gasosa.

3.2.2 Preparação dos Sais de Diazônio

Para as reações cujos produtos desejados foram calcogenetos aromáticos, foi necessário usar cloreto de arildiazônio como precursor da síntese, pois a substituição nucleofílica aromática é impedida por conta da nuvem de elétrons π que repele o nucleófilo. O sal foi sintetizado utilizando 0,7 mmol de anilina ou anilinas substituídas e 0,7 mmol de HCl concentrado 37% dissolvido em 1 mL de água, a mistura foi mantida em um banho de gelo até temperatura de cerca de 5°C. Em paralelo, 1 mmol de nitrito de sódio (NaNO_2) foi dissolvido em 1 mL de água em um outro recipiente. Esta solução também foi resfriada nas mesmas condições da anterior. Gotejou-se a solução de nitrito de sódio na mistura anilina/ácido até a solução resultante adquirir coloração castanho escuro, em seguida a mesma foi neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Manteve-se a temperatura na faixa indicada até sua adição na célula eletroquímica. A seguir, o Esquema **12** demonstra esta proposta reacional para a produção do precursor arildiazônio.



Esquema 12 – Formação do arildiazônio.

3.2.3 Preparação dos Reagentes Tiazólicos

A síntese dos compostos benzotiazólicos ocorreu em duas etapas, uma química e outra eletroquímica. Em um balão de fundo redondo adicionou-se 0,5 mmol de 2-aminotiofenol Figura 10 (a) e 0,7 mmol do aldeído desejado para síntese do produto de fórmula geral descrito na Figura 10 (b). A mistura foi submetida a aquecimento de 100°C e leve agitação por 20 min; em seguida adicionou-se 150 mg de grafite em pó, a mistura tornou-se homogênea com características que variam de um sólido quebradiço a pastoso, dependendo do aldeído utilizado. Em seguida a mistura foi transferida para a célula eletroquímica de cavidade, Figura 9, adicionou-se mais grafite sobre a mistura com o objetivo de diminuir uma possível difusão do produto formado para a solução do eletrólito. Por fim, o pó foi compactado na cavidade e separado da solução de eletrólito por uma membrana de papel.

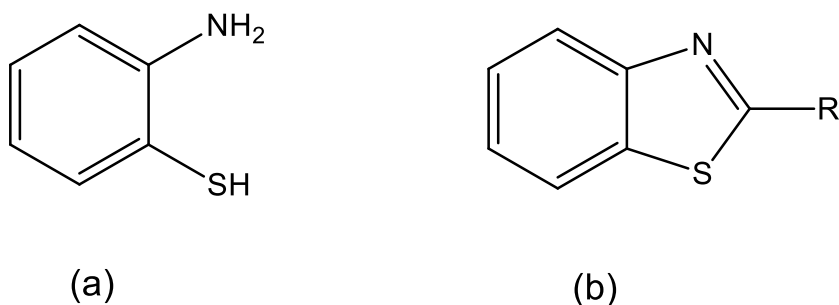


Figura 10 - (a) reagente 2-aminotiofenol usado para sintetizar os produtos tiazólicos, (b) exemplo genérico.

A parte eletroquímica consistiu em eletrólise a corrente constante de 10 mA por 4h. Após esse procedimento usou-se um compartimento de vidro adequado para fazer a extração do produto, que ocorreu em triplicata, adicionando ao grafite 5 mL de diclorometano, posteriormente a mistura foi filtrada e pôde-se obter o produto da reação.

Os produtos foram purificados por coluna cromatográfica de sílica gel (0,063-0,2 mm/70-230 mesh ASTM) utilizando como eluente uma mistura de hexano:

acetato de etila 9:1. O produto isolado foi rotavevaporado e analisado por ressonância magnética nuclear (RMN) de próton ^1H e carbono ^{13}C .

3.2.4 Técnicas e Equipamentos

Para as reações de oxidação cujos produtos formados eram benzotiazóis, foi usado na etapa eletroquímica um potenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT128N ligado a um computador por uma entrada USB. O *software* NOVA 1.11 foi utilizado para controlar o equipamento.

Para as reduções de calcogenetos foi usado uma fonte de corrente do tipo DC com tensão de saída de 0 V a 30 V e corrente de saída de 0 A a 3 A.

3.2.5 Eletrodos

Para a síntese dos calcogenetos na etapa eletroquímica responsável pela redução de telúrio, selênio ou enxofre, o eletrodo de trabalho bem como o contra eletrodo foram confeccionados em de aço inoxidável no formato de uma rede, conforme descrito na Figura 3 na página 27, permitindo o aumento da área superficial e da densidade de carga (A.cm^{-2}). O material utilizado para a confecção dos eletrodos apresentou resultados semelhantes ao eletrodo de rede de platina, devido a viabilidade econômica, optou-se por substituir a platina.

O eletrodo de trabalho usado na célula de cavidade para eletrossíntese de benzotiazóis foi grafite em pó adquirido da Aldrich com tamanho de partícula $<20\ \mu\text{m}$. O eletrodo foi compactado sobre a superfície de um bastão de grafite (quando necessário, os reagentes foram previamente adicionados ao grafite em pó), responsável pelo contato elétrico com o equipamento. Usou-se um bastão do mesmo material como contra eletrodo. O pó foi prensado na célula em um orifício na forma de uma cavidade por um tempo padronizado estabelecido por experimentos anteriormente realizados pelo grupo e descritos por (AREIAS et al., 2008).

3.2.6 Identificação dos Compostos

Os produtos das reações de calcogenetos foram acompanhados por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo a gás (GC) (Varian CP-3380; Chrompack CP-SPL5CB com coluna capilar de 30 m e usando as seguintes condições de análise: temperatura inicial de 60°C aumentada para 220°C a 10°C min⁻¹). As caracterizações foram feitas por cromatografia acoplada a espectrometria de massas GC / MS. Foi usado um equipamento Thermo Scientific Trace 1300, acoplado a um analisador quadrupolo ISQ (Single Quadrupole MS) com injetor automático Triplus RSH. A coluna utilizada foi uma TG-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) com composição de 5% de fenil metilpolisiloxano. A rampa utilizada possuía temperatura inicial de 60°C com tempo de espera de 3 minutos, aquecendo de 10°C em 10°C até 200°C, e uma segunda varredura de 20°C em 20°C até 350°C. Além das técnicas já citadas, para o composto dicitlopentiltelureto que não apresenta descrição na literatura, foi realizada a análise de RMN de ¹H (400 MHz) e ¹³C (100 MHz) no Equipamento Agilent 5975C, e os dados foram registados em CDCl₃. Os deslocamentos químicos são reportados como delta (δ unidades) em partes por milhão (ppm) em relação ao pico de solvente residual como referência interna. As constantes de acoplamento (J) para todos os espectros são relatados em Hertz (Hz). Também foi feito RMN de ¹²⁵Te (95 MHz) utilizando difenilditelúrio como referência externa (δ 422,0), janela espectral igual a 64,4 KHz, o tempo de aquisição de 0,64 s igual a, 64 repetições, pulsos de RF de 45° e alargamento igual a 5,0 Hz.

Identificação por RMN-¹H e ¹³C

Dicitlopentiltelureto: RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 3,55 (qui, J = 6,5 Hz; 2H); 2,06-1,98 (m, 8H); 1,75-1,57 (m, 8H); RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ 38,0; 25,4; 17,9; ¹²⁵Te NMR (95 MHz, CDCl₃). δ 211,4. C₁₀H₁₈Te: GC-MS *m/z* (intensidade relativa) 268 ([M⁺], 7), 199 (C₅H₁₀Te, 7), 41 (C₃H₅, 28).

Identificação por GC-MS

Dipentiltelureto (2a) [71475-88-2] $C_{10}H_{22}Te$: GC-MS m/z (intensidade relativa) 272 ($[M^+]$, 26), 270 ($[M^+] - 2$, 24), 268 ($[M^+] - 4$, 16), 202 ($C_5H_{12}Te^+$, 15), 200 ($[C_5H_{12}Te^+] - 2$, 15), 71 ($C_5H_{11}^+$, 99), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (LUE et al., 1986).

Dipentilseleneto (2b) [14835-67-7] $C_{10}H_{22}Se$: GC-MS m/z (intensidade relativa) 222 ($[M^+]$, 46), 220 ($[M^+] - 2$, 23), 152 ($C_5H_{12}Se^+$, 55), 71 ($C_5H_{11}^+$, 100), 43 ($C_3H_7^+$, 82). O composto é descrito na literatura (GLADYSZ; HORNBY; GARBE, 1978).

Dipentildiseleneto (3b) [52056-07-2] $C_{10}H_{22}Se_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 302 ($[M^+]$, 18), 300 ($[M^+] - 2$, 17), 232 ($C_5H_{12}Se_2^+$, 19), 230 ($[C_5H_{12}Se_2^+] - 2$, 17), 71 ($C_5H_{11}^+$, 92), 43 ($C_3H_7^+$, 100)). O composto é descrito na literatura (GLADYSZ; HORNBY; GARBE, 1978).

Dipentilsulfeto (2c) [872-10-6] $C_{10}H_{22}S$: GC-MS m/z (intensidade relativa) 174 ($[M^+]$, 51), 103 ($C_5H_{11}S^+$, 86), 71 ($C_5H_{11}^+$, 100), 43 ($C_3H_7^+$, 40). O composto é descrito na literatura (LU; CAI, 2012).

Dipentildisulfeto (3c) [112-51-6] $C_{10}H_{22}S_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 206 ($[M^+]$, 67), 136 ($C_5H_{12}S_2^+$, 51), 103 ($C_5H_{11}S^+$, 21), 71 ($C_5H_{11}^+$, 75), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (BAKER et al., 2013).

Dihexiltelureto (2d) [158734-99-7] $C_{12}H_{26}Te$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 300 ($[M^+]$, 18), 298 ($[M^+] - 2$, 16), 296 ($[M^+] - 4$, 10), 216 ($C_6H_{14}Te^+$, 11), 85 ($C_6H_{13}^+$, 62), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (BUTCHER; ZHOU; DETTY, 1998).

Dihexilseleneto (2e) [7732-99-2] $C_{12}H_{26}Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 250 ($[M^+]$, 60), 248 ($[M^+] - 2$, 30), 165 ($C_6H_{13}Se^+$, 71), 85 ($C_6H_{13}^+$, 93), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (KRIEF; DEROCK, 2002).

Dihexildiseleneto (3e) [52056-08-3] $C_{12}H_{26}Se_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 330 ($[M^+]$, 15), 328 ($[M^+] - 2$, 13), 245 ($C_6H_{14}Se_2^+$, 16), 85 ($C_6H_{13}^+$, 66), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (HUANG et al., 1995).

Dihexilsulfeto (2f) [6294-31-1] $C_{12}H_{26}S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 202 ($[M^+]$ 35), 117 ($C_6H_{13}S^+$, 100), 85 ($C_6H_{13}^+$, 55), 59 ($C_4H_9^+$, 38), 43 ($C_3H_7^+$, 35). O composto é descrito na literatura (SIDIQ et al., 2012)

Dihexildisulfeto (3f) [10496-15-8] $C_{12}H_{26}S_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 234 ($[M^+]$, 56), 150 ($C_6H_{14}S_2^+$, 47), 117 ($C_6H_{13}S^+$, 21), 85 ($C_6H_{13}^+$, 53), 43 ($C_3H_7^+$, 100). O composto é descrito na literatura (CHAUHAN et al., 2015).

Diciclopentilseleneto (2k) [136397-83-6] $C_{10}H_{18}Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 218 ($[M^+]$, 13), 149 ($C_5H_{10}Se^+$, 15), 69 ($C_5H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 26). O composto é descrito na literatura (SEKIGUCHI et al., 1991).

Diciclopentildiseleneto (3k) [62212-26-4] $C_{10}H_{18}Se_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 298 ($[M^+]$, 10), 296 ($[M^+] - 2$, 9), 230 ($C_5H_{10}Se_2^+$, 11), 228 ($[C_5H_{10}Se_2^+] - 2$, 10), 69 ($C_5H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 33). O composto é descrito na literatura (NISHIYAMA et al., 1986).

Diciclopentilsulfeto (2l) [1126-65-4] $C_{10}H_{18}S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 170 ($[M^+]$, 26), 101 ($C_5H_9S^+$, 73), 69 ($C_5H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 76). O composto é descrito na literatura (AKHREM; ORLINKOV; VITT, 1998).

Diciclopentildisulfeto (3l) [4485-78-3] $C_{10}H_{18}S_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 202 ($[M^+]$, 24), 134 ($C_5H_{10}S_2^+$, 39), 69 ($C_5H_9^+$, 100), 41 ($C_3H_5^+$, 27). O composto é descrito na literatura (ABBASI et al., 2015).

Dibenziltelureto (2m) [62654-03-9] $C_{14}H_{14}Te$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 312 ($[M^+]$, 5), 310 ($[M^+] - 2$, 4), 308 ($[M^+] - 4$, 2), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 65 ($C_5H_5^+$, 12). O composto é descrito na literatura (SPENCER; CAVA, 1977).

Dibenzilseleneto (2n) [1842-38-2] $C_{14}H_{14}Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 262 ($[M^+]$, 19), 260 ($[M^+] - 2$, 9), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 65 ($C_5H_5^+$, 15). O composto é descrito na literatura (REDDY; KUMAR; RAO, 2010).

Dibenzilsulfeto (2o) [538-74-9] $C_{14}H_{14}S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 214 ($[M^+]$, 41), 123 ($C_7H_7S^+$, 35), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 65 ($C_5H_5^+$, 11). O composto é descrito na literatura (YOO; YU; YOON, 2015).

Dibenzildisulfeto (3o) [150-60-7] $C_{14}H_{14}S_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 246 ($[M^+]$, 5), 181 ($C_9H_9S_2^+$, 7), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 65 ($C_5H_5^+$, 12) (ABBASI et al., 2015).

Difeniltelureto (5a) [1202-36-4] $(C_6H_5)_2Te$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 284 ($[M^+]$, 56), 282 ($[M^+] - 2$, 42), 207 ($C_6H_5Te^+$, 27), 205 ($[C_6H_5Te^+] - 2$, 22), 153 ($[C_2Te]$, 42), 77($C_6H_5^+$, 100), (SUZUKI; INOUE, 1985).

Difenilseleneto (5b) [1132-39-4] $(C_6H_5)_2Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 234 ($[M^+]$, 20), 232 ($[M^+] - 2$, 11), 156 ($C_6H_5Se^+$, 30), 154 ($[C_6H_5Se^+] - 2$, 100), 77($C_6H_5^+$, 100), (GOLDANI et al., 2016).

Difenilsulfeto (5c) [139-66-2] $(C_6H_5)_2S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 186 ($[M^+]$, 100), 185 ($[M^+] - 1$, 96), 109 ($C_6H_5S^+$, 8) 108 ($[C_6H_5S^+] - 1$, 4)), 77($C_6H_5^+$, 8), (JONES et al., 2017).

Difenildissulfeto (6c) [882-33-7] $C_{10}H_{18}Se_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 218 ($[M^+]$, 100), 219 ($[M^+] + 1$, 14), 140 ($C_{10}H_{18}Se_2^+$, 8), 142 ($[C_{10}H_{18}Se_2^+] + 2$, 6), 109 ($C_6H_5S^+$, 78) 108 ($[C_6H_5S^+] - 1$, 8), (JONES et al., 2017).

Di (2,3-dimetilfenil) Telureto (5d) $C_{16}H_{18}Te$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 340 ($[M^+]$, 28), 338 ($[M^+] - 2$, 22), 235 ($C_8H_9Te^+$, 5), 105 ($C_8H_9^+$, 5), 69, 77($C_6H_5^+$, 19).

Di (2,3-dimetilfenil) Seleneto (5e) $C_{16}H_{18}Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 290 ($[M^+]$, 55), 288 ($[M^+] - 2$, 14), 195 ($C_9H_9Se^+$, 41).

2,3-Xilil sulfeto (5f) [1215-72-1] $C_{16}H_{18}S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 242 ($[M^+]$, 100), 243 ($[M^+] + 1$, 22), 227 ($[M^+] - 15$, 75), 212 ($[M^+] - 30$, 75), 135 ($C_8H_9S^+$, 2), 105 ($C_8H_9^+$, 2), 77($C_6H_5^+$, 4), (LENG; WANG; QIN, 2017).

Di (2,3-dimetilfenil) disulfeto (6f) [55990-91-5] $C_{16}H_{18}S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 274 ($[M^+]$, 2), 260 ($[M^+] - 15$, 4), 135 ($C_8H_9S^+$, 2), 105 ($C_8H_9^+$, 5), 77 ($C_6H_5^+$, 8), (LENG; WANG; QIN, 2017).

Di (4-clorofenil) telureto (5g) [41923-50-6] $(ClC_6H_4)Te$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 352 ($[M^+]$, 20), 350 ($[M^+] - 2$, 16), 241 ($C_6H_4ClTe^+$, 16), 239 ($[C_6H_4ClTe^+] - 2$, 14), 111 ($C_6H_4Cl^+$, 36), (CHEN; QIU; ZHOU, 1991).

Di (4-clorofenil) seleneto (5h) [58235-79-3] $(ClC_6H_4)Se$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 302 ($[M^+]$, 28), 304 ($[M^+] + 2$, 12), 191 ($C_6H_4ClSe^+$, 16), 189 ($[C_6H_4ClSe^+] - 2$, 14), 155 ($C_6H_4Se^+$, 16), 111 ($C_6H_4Cl^+$, 16), (CHEN; QIU; ZHOU, 1991).

Di (4-clorofenil) sulfeto (5i) [5181-10-2] $(ClC_6H_4)_2S$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 254 ($[M^+]$, 43), 256 ($[M^+] + 2$, 28), 219 ($C_{12}H_8ClS^+$, 20), 184 ($C_{12}H_8S^+$, 100), 143 ($C_6H_4ClS^+$, 8), 111 ($C_6H_4Cl^+$, 8).

4.4'- Diclorodifenil Disseleneto (6h) [20541-49-5] $(ClC_6H_4)_2Se_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 382 ($[M^+]$, 20), 384 ($[M^+] + 2$, 10), 380 ($[M^+] - 2$, 10), 191 ($C_6H_4ClSe^+$, 100), 193 ($[C_6H_4ClSe^+] + 2$, 35), 189 ($C_6H_4ClSe^+$, 40), 156 ($C_6H_4Se^+$, 65), (SOLEIMAN-BEIGI; YAVARI; SADEGHIZADEH, 2015).

Di (4-clorofenil) dissulfeto (6i) [1142-19-4] $(ClC_6H_4S)_2$, GC-MS m/z (intensidade relativa) 286 ($[M^+]$, 14), 143 ($C_6H_4ClS^+$, 65), 108 ($C_6H_4S^+$, 100), 111 ($C_5H_4Cl^+$, 10), (SOLEIMAN-BEIGI; YAVARI; SADEGHIZADEH, 2015).

A Figura 11 demonstra um exemplo representativo da fragmentação por espectrometria de massas para os compostos **2b** e **3b** respectivamente. Percebe-se os vários picos próximos, tanto no íon molecular 222,1, quanto na fragmentação em 152,0, decorrente da presença dos vários isótopos do elemento selênio; fato que pode ser observado para os teluretos da mesma maneira. Os espectros para os demais compostos estão no Apêndice D.

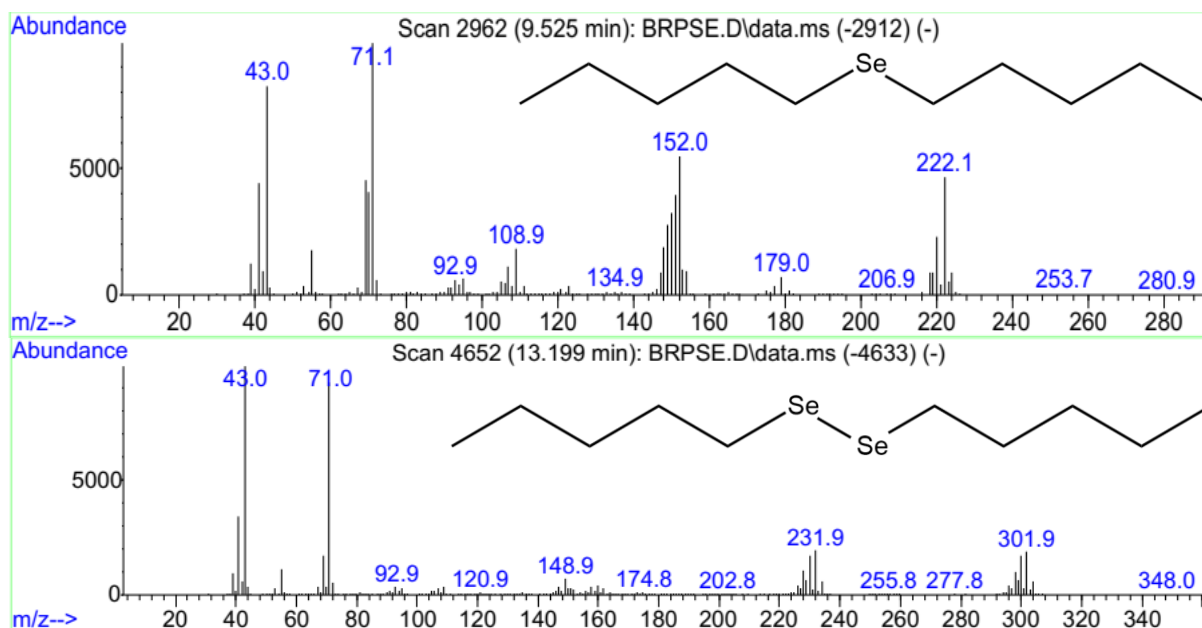


Figura 11 – Exemplo representativo da fragmentação de massas para os composto **2b** (Dipentilseleneto) e **3b** (Dipentildiseleneto).

Os compostos benzotiazólicos foram identificados por RMN de ^1H (400 MHz) e de ^{13}C NMR (100 MHz).

2-fenil-Benzotiazol (4i) [883-93-2]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,1 (m, 3H), 7,91 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,5 (m, 4H), 7,4 (d, $J = 7$ Hz, 1H), ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 162,05; 154,01; 134,99; 133,54; 130,96; 128,98; 127,55; 125,17; 123,19; 121,58 (YAMAMOTO et al., 2011).

2-(2-tienil)-Benzotiazol (4j) [34243-38-4]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,04 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,01 (d, $J = 2,7$, 1H), 7,87 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,7 (d, $J = 5,1$ Hz, 1H), 7,48 (t, $J = 7,6$ (x2) Hz, 1H), 7,43 (dd, $J = 5,1$; 3,1 Hz, 1H), 7,37 (m, 1H), ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 162,28; 153,87; 135,95; 134,68; 126,89; 126,59; 126,33; 126,05; 125,11; 123,02; 121,54 (YAMAMOTO et al., 2011).

2-(4-nitrofenil)-Benzotiazol (4k) [22868-34-4]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,36 ($J = 9$ Hz, d, 2H), 8,27 ($J = 9$ Hz, d, 2H) 8,14 ($J = 8,2$ Hz, d, 1H) 7,96 ($J = 7,8$ Hz, d,

1H), 7,56 ($J = 7,8 \times (2)$ Hz, t, 1H), 7,47 ($J = 7,2 \times (2)$ Hz, t, 1H). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 154,08; 149,23; 139,16; 135,47; 128,23; 126,91; 125,88; 124,30; 124,05; 121,79; 121,47 (JIN; CHENG; CHEN, 2011).

2-(4-metoxifenil)-Benzotiazol (4l) [6265-92-5]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ : 8,05 ($J = 7,9$ Hz, d, 2H), 7,88 ($J = 7,2$ Hz, d, 1H), 7,48 ($J = 1 \times (2)$ Hz, t, 1H), 7,20 ($J = 7,2 \times (2)$ Hz, t, 1H), 7,01 ($J = 8,6$ Hz, d, 1H), 3,89 (3H, s). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 161,39; 128,57; 125,66; 124,25; 122,24; 120,96; 113,83; 109,45; 54,92 (ARSLAN; ALGÜL, 2007).

2-(2-naftalenil)-Benzotiazol (4m) [56048-51-2]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,59 (s, 1H), 8,23 ($J = 8,6$ Hz, dd, 1H) 8,15 ($J = 8,6$, 2 Hz, 1H), 7,95 (m, 3H), 7,89 (m, 1H), 7,56 ($J = 8,6$; 5,2 Hz, 2H), 7,42 (m, 1H). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 167,64; 153,43; 134,44; 134,09; 132,62; 130,26; 128,30; 127,33; 127,12; 126,98; 126,37; 125,91; 124,77; 123,87; 122,63; 121,11 (YAMAMOTO et al., 2011).

2-(4-fluorofenil)-Benzotiazol (4n) [1629-26-1]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,08 (m, 3H), 7,9 ($J = 8,6$ Hz, d, 1H), 7,5 ($J = 7,8$ Hz, t, 1H), 7,39 (m, 1H), 7,19 ($J = 8,6$ Hz, 2H). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 166,73; 165,70; 163,19; 154,08; 135,04; 129,47; 126,40; 125,24; 123,18; 121,6; 116,04 (JIN; CHENG; CHEN, 2011).

4-(2-benzotiazol) Fenol (4o) [6265-55-0]: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 10,24 (s, 1H), 8,06 ($J = 7,9$ Hz, d 1H), 7,94 (m (para), 2H), 7,49 ($J = 7,6 \times (2)$ Hz, t, 1H), 7,39 ($J = 7,5 \times (2)$ Hz, t, 1H), 6,92 (m, $J = 8,5$ Hz, 2H). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 167,62; 160,94; 154,14; 134,53; 129,48; 126,89; 125,36; 124,47; 122,72; 122,55; 116,54 (WANG et al., 2009).

2-(2-piridinil)-Benzotiazol (4p) [716-80-3] RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,69 ($J = 4,7$ Hz, d, 1H), 8,38 ($J = 7,8$ Hz, d, 1H), 8,1 ($J = 8,2$ Hz, d, 1H), 7,97 ($J = 7,8$ Hz, d, 1H), 7,86 ($J = 6,8 \times (2)$ Hz, t, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,41 (m, 2H). **^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3)** δ 169,38; 154,28; 151,41; 149,65; 137,01; 136,12; 126,27; 125,64; 125,26; 123,58; 122,01; 120,76 (HUANG et al., 2010).

A Figura 12 representa o espectro de RMN ^1H do composto **8k**. É possível notar os dublete e triplete referente a substância na ampliação da figura.

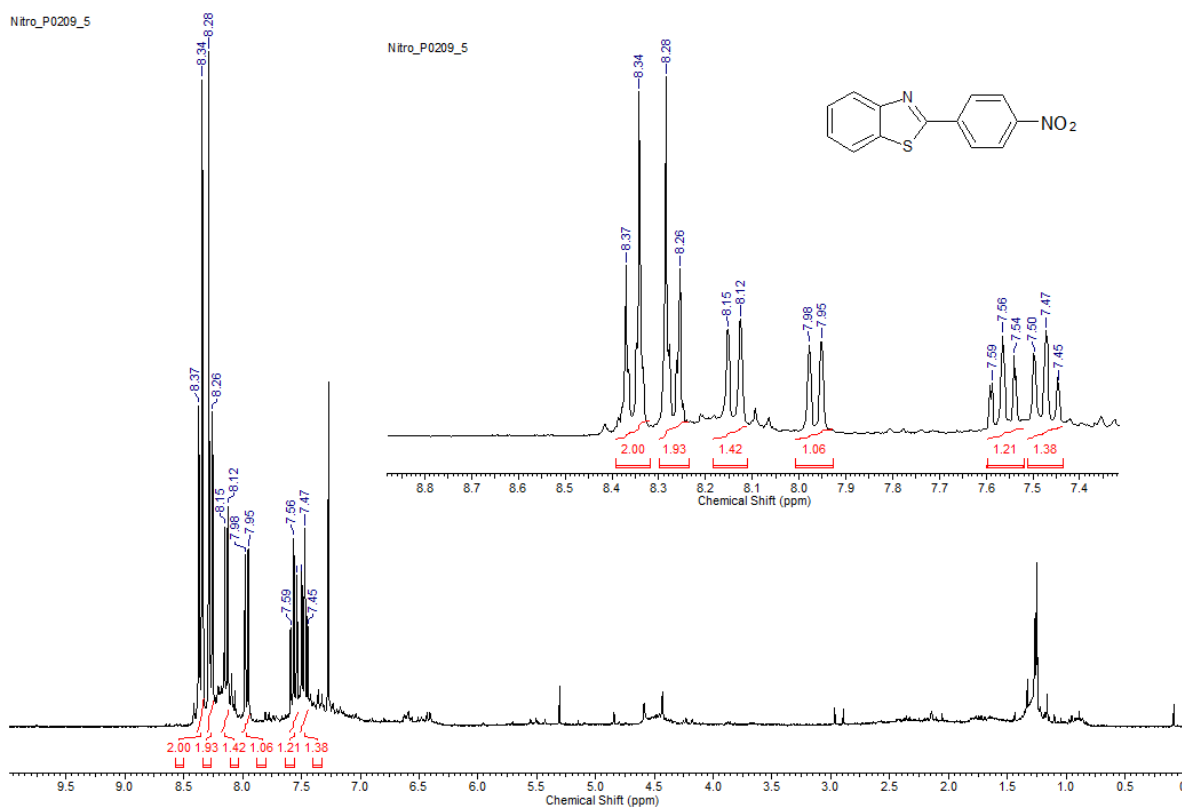


Figura 12 – Exemplo representativo da identificação por RMN ^1H do composto **8k** 2-(4-nitrofenil)-Benzotiazol.

Os espectros para os demais compostos estão descritos no Apêndice B, bem como os RMN de ^{13}C .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de Organocalcogenêtos

As sínteses dos organoteluretos, selenetos e sulfetos foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de compartimento separado, o esquema da célula é bem simples, com materiais de baixo custo e de fácil reprodução como mostrado na Figura 3.

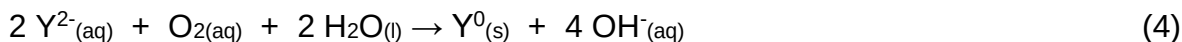
Os eletrodos de trabalho (catodo) e auxiliar (anodo) foram confeccionados em aço inox, no formato de rede. Foram feitos testes com eletrodo de platina no formato de rede, entretanto, não se observou grande melhoria nos resultados, assim, por conta baixo custo do material e da boa eficiência no que foi proposto, o aço inox foi mantido como eletrodo. Optou-se por essa célula devido ao meio reacional necessário para gerar as espécies reduzidas de calcogênios (meio básico e desprovido de oxigênio).

Na seção de procedimento experimental foi descrito como os organocalcogenetos foram sintetizados. A Figura 13 constitui um exemplo representativo para o procedimento, o esquema detalhado da célula está descrito na Figura 3 da página 27. A Figura 13 mostra o estágio final da etapa eletroquímica, onde a solução aquosa/THF está incolor, os detalhes do procedimento serão fornecidos mais adiante. Nesse ponto da reação adiciona-se o haleto orgânico para iniciar a formação dos calcogenetos.



Figura 13 – Exemplo representativo do procedimento usado para a síntese de organocalcogenetos.

Os diagramas de Pourbaix descritos nas Figura 4, Figura 5 e Figura 6 mostram como o processo de redução dos calcogênios ocorrem em meio aquoso, variando com o potencial eletroquímico e o pH. Com o detalhamento do estudo de eletroredução de telúrio realizado por (RIBEIRO et al., 2013) foi possível dispensar a necessidade de fazer diversas curvas voltamétricas para obtenção da melhor condição de potencial e corrente; assim utilizou-se o sistema otimizado à corrente constante visando diminuir o tempo de reação. Além disso haveria a necessidade de fazer o estudo com variações de pH. Com base nos diagramas já citados é possível descrever as espécies mais relevantes para as reações desejadas e o pH foi mantido em 14. Nas equações a seguir, considerar Y como um calcogênio (Y= Te, Se ou S).



A partir das Equações 1 a 3, acima, é possível notar que o calcogeneto gerado deverá influenciar no produto da reação, ou seja, se a espécie descrita pelas Equações 1 e 3 for formada durante a etapa eletroquímica de forma majoritária, a tendência de produção de mono calcogeneto será maior que o di-calcogenteto, fato que deverá se reverter quando se tem o processo majoritário descrito pela Equação 2. Porém, este não é o único fator a se destacar durante o processo, pois as interações entre solvente/co-solvente e oxigênio (equação 4) também devem ser levadas em consideração. Baseando-se no diagrama de Pourbaix foi realizada uma série de experimentos com o objetivo de otimizar o sistema, verificando qual co-solvente e condição reacional seria mais adequada.

Uma das preocupações do trabalho foi manter um bom rendimento dos produtos, ao mesmo tempo que o aspecto “verde” da síntese. Para isso, o sistema eletroquímico contribuiu com a versatilidade de poder gerar as espécies calcogenetos em meio aquoso, facilmente conduzida com o modelo de célula escolhida já descrito anteriormente, sua configuração foi indispensável para que houvesse a dispersão do calcogênio sólido, bem como sua interação com o eletrodo de trabalho; outro ponto importante foi a manutenção da atmosfera inerte, indispensável para que os processos descritos pela Equação 4 ocorressem minimamente.

Considerando a Equação 4 (página 59), é possível notar que durante o processo eletroquímico, responsável pelo o equilíbrio Y^0/Y^{2-} ou Y^0/Y_2^{2-} , o oxigênio presente no meio reacional pode impedir a formação dos calcogenetos, consequentemente, o faz retornar ao estado Y^0 , assim em todas as reações o sistema foi desaerado visando manter o máximo do calcogênio no estado reduzido (iônico), pois apenas dessa forma a reação pode ocorrer.

Para verificar a melhor condição para a obtenção dos produtos, vários solventes foram utilizados para intermediar a dissolução dos reagentes orgânicos no meio aquoso, para cumprir esta função, os mesmos deveriam apresentar boa miscibilidade em água e constante dielétrica relativamente alta, visando assim o bom andamento do processo eletroquímico na primeira etapa da síntese. A Tabela 1 descreve essa etapa inicial do trabalho, onde foram testados os co-solventes: acetonitrila, N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano e etanol. O reagente estudado para definir as condições experimentais foi o bromo-n-pentano ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$).

Tabela 1 – Reação de n-bromo-pentano com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa desaerada em diferentes co-solventes.

$$\text{Y}^0 \xrightarrow[\substack{\text{2) } n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br,} \\ \text{solvente, 12h, 25}^\circ\text{C}}]{\substack{\text{1) } e^-, -70 \text{ mA,} \\ \text{NaOH (0,1 mol L}^{-1}\text{)}}} \text{Y}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2 + \text{Y}_2(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$$

Entrada	Y^0	Co-Solvente	Rendimento (%)			
			$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$		$\text{Y}_2(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	
1	Te	MeCN		97		2
2	Te	DMF	$\text{Te}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	92	$\text{Te}_2(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	4
3	Te	EtOH	2a	41	3a	8
4	Te	THF		92		0
5	Se	MeCN		80		20
6	Se	DMF	$\text{Se}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	91	$\text{Se}_2(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	9
7	Se	EtOH	2b	87	3b	13
8	Se	THF		83		8
9	S	MeCN	$\text{S}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	22	$\text{S}_2(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2$	48
10	S	THF	2c	59	3c	16

Observa-se que para as reações com DMF, THF e acetonitrila, o rendimento foi muito bom tanto para telúrio quanto para selênio, já para o enxofre THF mostrou-se melhor.

As condições reacionais para a formação do mono e ditelureto de n-pentila estão descritas na legenda da Tabela 1. A reação eletroquímica ocorreu a corrente

constante e após a redução de todo calcogênio elementar, o co-solvente foi adicionado, a eletrólise foi mantida até a solução se tornar incolor, nesse ponto conforme descrito na Figura 13 foi adicionado o reagente e a eletrólise foi interrompida. Conforme observado na Tabela 1, em alguns casos ocorreu a formação de mistura de produtos mono e dicalcogeneto.

O primeiro estudo com o bromo-n-pentano mostrou-se bastante interessante, pois revelou a influência do co-solvente na reação, percebe-se na Tabela 1 para os casos de telúrio que em reações com co-solventes polares apróticos como acetonitrila e DMF, o produto **2a** ($\text{Te}(\text{n-C}_5\text{H}_{11})_2$) foi obtido com elevado rendimento e uma pequena fração do respectivo dímero **3a**, por outro lado, utilizando co-solvente prótico como etanol o rendimento foi de moderado a baixo para **2a** e um pouco mais elevado em relação ao caso anterior para **3a**. O THF por ser um co-solvente polar aprótico, não interage com os nucleófilos calcogenetos, mantendo, desta forma, o rendimento elevado.

A seletividade para as reações com selênio não foi tão boa quanto as de telúrio, seja nos casos em que foi utilizando THF como co-solvente ou quando acetonitrila foi testada. Nesses experimentos de otimização do sistema, percebeu-se que o produto **2b** pode ser obtido com rendimento relativamente alto variando de 80% a 91%, dependendo do co-solvente utilizado, a variação no rendimento não foi muito grande, mas neste caso o DMF mostrou-se melhor, porém, ainda com formação do dímero **3b** em uma proporção semelhante ao resultado do THF. O selênio, apesar de apresentar boa reatividade, apresenta maior estabilidade que o telúrio, portanto tende a interagir menos com os haletos, resultando em rendimento menor. Percebe-se nas entradas 3 e 7, que podem haver variações de rendimento quando se altera o nucleófilo.

Em um mesmo tipo de co-solvente como o etanol, a relação com telúrio e selênio pode mudar. O telúrio, por ter um tamanho atômico maior que o selênio, deve apresentar maior polarizabilidade, resultando, portanto, em maior interação com solventes próticos devido as ligações de hidrogênio, promovendo assim diferença nos resultados nas entradas 3 e 7.

Nas reações com enxofre foi possível notar que THF foi melhor em relação à acetonitrila para a formação de **2c**, entretanto o rendimento não foi tão elevado

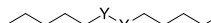
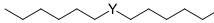
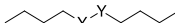
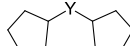
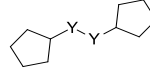
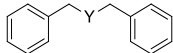
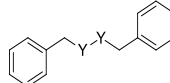
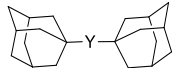
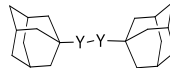
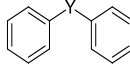
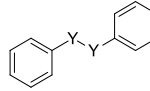
quanto para os outros calcogênios, seu valor chegou a apenas 59%, com cerca de 16% para **3c**. O enxofre é similar ao selênio, de modo que algumas das suas propriedades são semelhantes, dentre elas, o raio atômico (1,04 e 1,17 Å, respectivamente) e a eletronegatividade (2,48 e 2,44, respectivamente), conferindo-lhes dessa forma reatividade muito próxima (SILVA, 2014). No entanto, embora apresentem propriedades quase análogas, esses dois elementos apresentam diferentes reatividades, como pode ser observado através do rendimento de reações descritas na Tabela 1 (entradas 5 e 10 e 8 e 10).

Considerando os aspectos ambientais, os rendimentos das reações e a seletividade, o solvente escolhido para seguir a série reacional foi THF. Os produtos **2a** e **2b** foram obtidos com excelente rendimento, para o enxofre, o produto **2c** apresentou rendimento moderado. O dímero foi obtido em baixa quantidade para ambos os experimentos **3b** e **3c** (selênio e enxofre, respectivamente), não sendo observado o produto **3a** (telúrio) em THF.

Com base nos experimentos iniciais, que tiveram como objetivo o estudo da influência do meio reacional, especialmente o tipo de co-solvente, foi possível perceber também como a variação de reatividade se apresenta em relação aos calcogênios, a discrepância entre os valores de telúrio e enxofre nas mesmas condições é notável, isso demonstra que a seletividade da reação diminui. De acordo com a literatura, a maior reatividade de espécies de telúrio, quando comparados aos seus análogos de selênio e enxofre, ocorre principalmente devido a nucleofilicidade do íon calcogeneto, que está relacionado a maior polarizabilidade e volume atômico do telúrio (NOGUEIRA; ZENI; ROCHA, 2004).

A Tabela 2 contempla todas as reações descritas no trabalho referentes aos calcogenetos, os reagentes foram haletos orgânicos de cadeia alifática, aromática e cíclica, de carbono primário, secundário e terciário.

Tabela 2 – Reação de haletos orgânicos com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa.

Entrada	R-X	Rendimento (%)					Y ₂ R ₂
				YR ₂			
1	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ -Br 1a	Y = Te	2a , 92		Y = Te	3a , 0	
2		Y = Se	2b , 83		Y = Se	3b , 8	
3		Y = S	2c , 59		Y = S	3c , 16	
4	<i>n</i> -C ₆ H ₁₂ -I 1b	Y = Te	2d , 64		Y = Te	3d , 0	
5		Y = Se	2e , 74		Y = Se	3e , 5	
6		Y = S	2f , 17		Y = S	3f , 7	
7	<i>n</i> -C ₄ H ₉ -Cl 1c	Y = Te	2g , 0		Y = Te	3g , 0	
8		Y = Se	2h , 0		Y = Se	3g , 0	
9		Y = S	2i , 0		Y = S	3i , 0	
10	<i>c</i> -C ₅ H ₉ -Br 1d	Y = Te	2j , 72		Y = Te	3j , 0	
11		Y = Se	2k , 5		Y = Se	3k , 75	
12		Y = S	2l , 5		Y = S	3l , 2	
13	Bz-Br 1e	Y = Te	2m , 95		Y = Te	3m , 0	
14		Y = Se	2n , 96		Y = Se	3n , 0	
15		Y = S	2o , 56		Y = S	3o , 9	
16	Adamantil- Br 1f	Y = Te	2p , 0		Y = Te	3p , 0	
17		Y = Se	2q , 0		Y = Se	3q , 0	
18		Y = S	2r , 0		Y = S	3r , 0	
19	Ph-X	Y = Te	2s , 0		Y = Te	3s , 0	
20	1g , X = Br	Y = Se	2t , 0		Y = Se	3t , 0	
21	1h , X = I	Y = S	2u , 0		Y = S	3u , 0	

Ampliar os dados descritos na Tabela 1 com a inserção de mais compostos foi importante para o entendimento dos processos relacionados à formação dos mono e dicalcogenetos. As reações com iodo-n-hexano **1b** (entradas 4 a 6) apresentaram rendimento inferior se comparadas ao bromo-n-pentano **1a** (entradas 1 a 3), todavia, a seletividade do telúrio se manteve mesmo o rendimento de **2a** (entrada 1) sendo superior a **2d** (entrada 4).

Os compostos de selênio em contrapartida mostraram-se bastante similares tanto para **2b** e **3b** (entrada 2) quanto para **2e** e **3e** (entrada 5) com rendimentos de 83% e 8% para o mono e di-seleneto de n-pentila (**2b** e **3b**) e 74% e 5% para mono e di-seleneto de n-hexila (**2e** e **3e**). Em contrapartida o enxofre apresentou pouca reatividade para ambos os casos tendo os produtos **2c** e **3c** (bromo pentano) 59% e 16% respectivamente e no caso do iodo-n-hexano o rendimento seguiu a mesma tendência sendo obtidos os produtos **2f** e **3f** (entrada 6) com 17% e 7%, respectivamente.

Apesar do procedimento ser bastante útil e apresentar resultados satisfatórios para os compostos **1a** e **1b**, o cloro-n-butano **1c** (entrada 7 a 9) não se mostrou reativo para nenhum dos calcogenetos testados. Por conseguinte, os produtos **2g**, **2h**, **2i**, **3g**, **3h** e **3i** não foram obtidos, apenas o reagente de partida pode ser observado. Provavelmente devido ao tipo de grupo de saída (Cl⁻) presente nesta estrutura, e sua baixa reatividade, pode ter ocorrido reação com o OH⁻ presente no meio reacional, formando desta forma, butanol.

Considerando os compostos de cadeia linear como os descritos até o momento **1a**, **1b** e **1c**, e levando em conta o tipo de calcogênio usado, pode-se considerar que a metodologia usada é bastante promissora, já que propostas já descritas na literatura para cadeias lineares maiores como **1a** e **1b** apresentam razão mono/dicalcogeneto relativamente baixa, entretanto, estruturas menores são relatadas com bons rendimentos (KRIEF; DEROCK, 2002).

Além dos compostos com carbono primário como os que foram descritos, também foi estudado um haleto secundário, **1d**, bromociclopentano. O rendimento para a reação foi moderado, 72% para **2j** (entrada 10), este caso não foi diferente dos demais teluretos, a seletividade foi excelente sem formação do dicalcogeneto **3j**. Para o caso do selênio houve uma inversão nos rendimentos, o diseleneto **3k**

(entrada 11) foi obtido com 75%, enquanto **2k** (monoseleneto) foi obtido com apenas 5%, tal inversão pode ter sido causada pela menor reatividade de **1d**, pois sendo um carbono secundário deve apresentar maior estabilidade e efeito estérico diferente, fatores que podem ser cruciais na formação do diseleneto de diciclopentila, além disso, a baixa reatividade pode ser um fator determinante, uma vez que a espécie Se_2^{2-} , que é mais nucleofílica, seria formada devido à ação do oxigênio atmosférico (equação 4), formando o produto **3k** em maior quantidade. No caso do enxofre os valores de rendimento continuaram muito baixos, apenas 5% para **2l** e 2% para **3l** (entrada 12) e, sendo o brometo de partida recuperado, evidenciando que a substituição nucleofílica não é favorecida neste caso.

Os melhores resultados de toda a série de experimentos foram encontrados quando brometo de benzila, **1e**, foi usado. A seletividade foi excelente tanto para telúrio quanto para selênio, pois a presença dos di-calcogenetos **3m** e **3n** (entrada 13 e 14) não foi registrada. Enquanto isso, os compostos mono telúrio e mono selênio, **2m** e **2n**, foram sintetizados com 95% e 96%, respectivamente. Apesar do rendimento inferior com apenas 56% para **2o** e 9% para **3o** (entrada 15), o valor foi semelhante ao melhor resultado **2c**.

Mesmo com bons resultados para diversos reagentes, alguns deles não se mostraram reativos frente aos calcogenetos, um deles foi o 1-bromoadamantano **1f** (entrada 19), que apresenta um carbono terciário, sua estrutura apresenta impedimento estérico para um ataque do tipo $\text{S}_\text{N}2$ e nenhum produto foi observado quando esse composto e haletos aromáticos, como **1g** e **1h** (entrada 20 e 21), foram usados. Isso sugere que a formação dos produtos deve seguir um mecanismo do tipo um $\text{S}_\text{N}2$. Além disso, a substituição aromática que poderia resultar das reações com **1g** e **1h** é impossibilitada devido a nuvem eletrônica dos orbitais π do benzeno que causam impedimento estérico.

A proposta inicial deste trabalho foi a aplicação de um método eficiente e limpo para a síntese de organocalcogenetos, avaliando a reatividade dos reagentes em função de diferentes estruturas. Praticamente todos os compostos já são conhecidos na literatura por vias químicas, como descrito na seção identificação dos compostos, entretanto o composto **2j** (telureto de diciclopentila) (entrada 10) é inédito. Neste caso foi necessária a caracterização mais detalhada para este

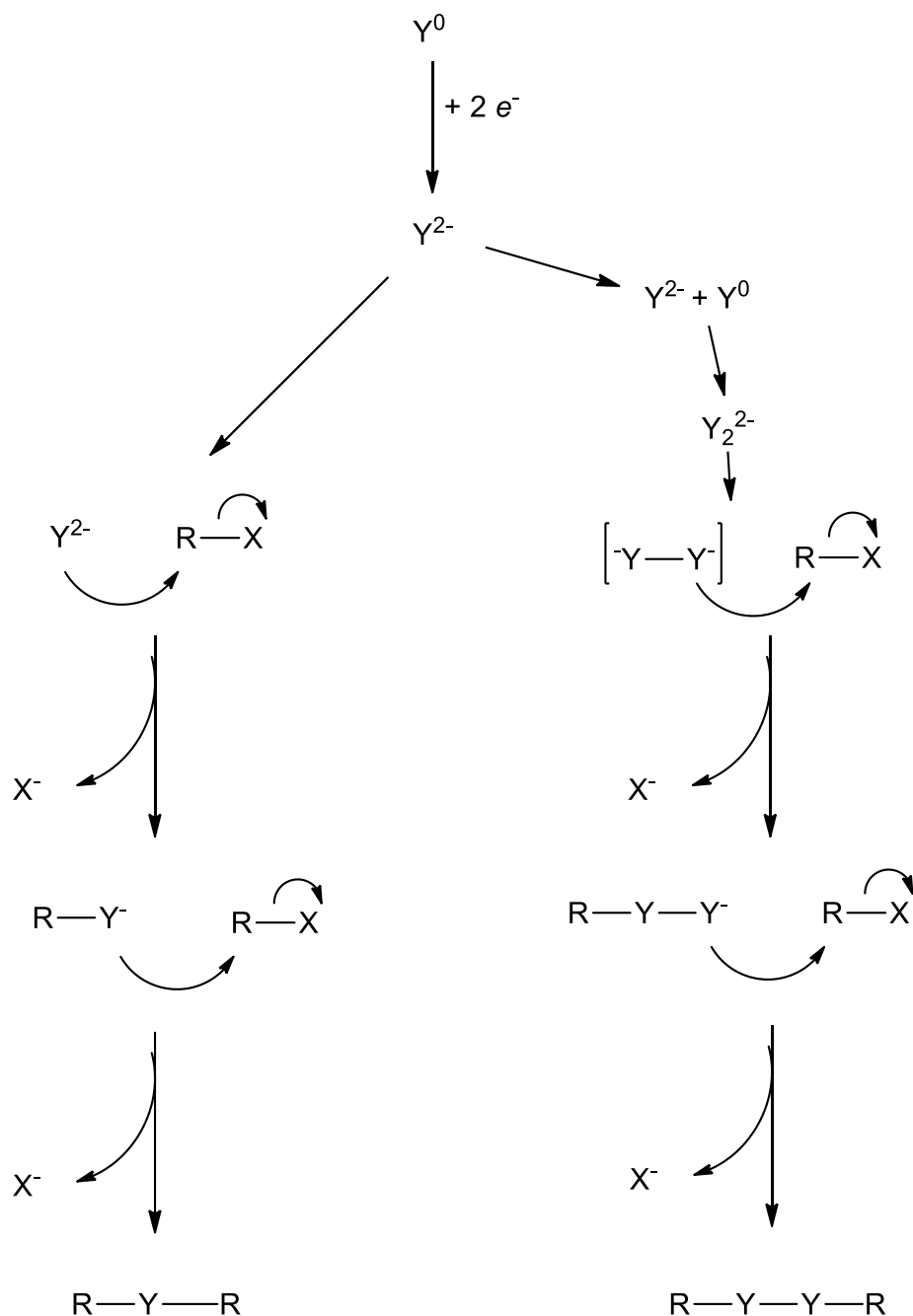
composto, os dados de RMN ^1H , RMN ^{125}Te e RMN ^{13}C , bem como espectrometria de massas estão descritos no Apêndice A.

A estrutura do produto **2j** pode ser observada na Tabela 2 (entrada 10), sendo possível traçar um plano de simetria na molécula, isso faz com que os átomos de carbono estejam no mesmo ambiente químico quando submetidos a um campo magnético, por isso o espectro de RMN ^{13}C apresenta apenas três picos $\delta = 38,0$, $25,4$ e $17,9$ gerados devido à presença do telúrio que fornece essa simetria ao composto, já no espectro de RMN ^1H é possível observar um quinteto $\delta 3,55$ (qui, $J = 6,5$ Hz, 2H) e dois multipletos entre $2,06$ - $1,98$ (m, 8H) e entre $1,75$ - $1,57$ (m, 8H); por fim no espectro de RMN ^{125}Te apenas um pico aparece, referente ao único telúrio presente na estrutura em $\delta = 211,4$.

O método eletroquímico desenvolvido para a síntese de calcogenetos alifáticos e benzílicos é interessante do ponto de vista da simplicidade e pelo uso de solvente aquoso com THF como co-solvente e eletrodos (de trabalho e auxiliar) confeccionados em materiais de baixo custo, e também porque permite a monitoramento visual da formação dos calcogenetos desejados, haja visto que a solução deve ficar incolor ao final da etapa eletroquímica para todos os calcogenetos preparados (Te^{2-} , Se^{2-} e S^{2-}), Figura 13, página 58. Durante o processo de eletrólise, mais de uma espécie pode ser gerada, como é proposto nas Equações (1) e (2) (página 59), durante a redução eletroquímica de Te^0 a Te^{2-} observou-se uma coloração púrpura, indicativo da formação de íon ditelureto (Te_2^{2-}). De forma semelhante, durante a redução de Se^0 a Se^{2-} pôde-se observar a evolução de uma cor amarela no compartimento catódico, que indica a presença do ânion disseleneto (Se_2^{2-}).

Considerando os resultados obtidos com os diferentes haletos usados para produção de organocalcogenetos, foi possível notar que a reatividade e o caráter nucleofílico dos íons telureto são responsáveis pela seletividade e altos rendimentos de seus respectivos produtos. Quanto ao íon seleneto, nota-se uma menor reatividade e na maioria dos casos a reação apresentou uma mistura dos produtos organoseleneto e organodisseleneto, no caso do brometo de ciclopentila a baixa reatividade favoreceu a reação com os íons disseleneto. O íon sulfeto foi o menos reativo e apresentou resultados medianos frente aos haletos primários.

O mecanismo eletroquímico proposto no Esquema 13 mostra que a reação deve ocorrer através de uma S_N2 via ataque do íon calcogeneto Y^{2-} ($Y = \text{Te, Se, S}$) ao haleto de alquila. Outra rota paralela indica a reação S_N2 através do ataque do íon dicalcogeneto Y_2^{2-} ao haleto de alquila, levando à formação do dicalcogeneto de dialquila. A formação do íon dicalcogeneto Y_2^{2-} ocorre quando o reagente usado é pouco reativo permitindo a ação do oxigênio do ar (Equação 4).

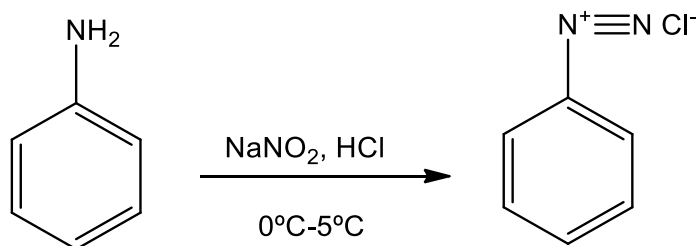


Esquema 13 – Proposta de mecanismo de reação para formação monocalcogenetos de dialquila ou dibenzila e dicalcogenetos de dialquila ou dibenzila.

A metodologia empregada na primeira parte das reações dos calcogenetos preparados via eletroquímica resultou nos produtos descritos na Tabela 2, no entanto, os compostos diaril calcogenetos **2s**, **2t** e **2u** e os respectivos dímeros **3s**, **3t** e **3u**, não foram obtidos, embora estejam descritos pela literatura (SUZUKI; INOUE, 1985) e (GOLDANI et al., 2016). Por isso, foi preciso adaptar o procedimento para obtenção dos aril calcogenetos desejados. Neste caso foi utilizado um procedimento experimental substituindo os haletos aromáticos por sais de diazônio aromáticos, permitindo assim que a reação ocorra através de uma substituição nucleofílica aromática. De acordo com a literatura (LI; LUE; ZHOU, 1992), os sais de aril diazônio reagem com calcogenetos gerando os respectivos teluretos, selenetos ou sulfetos orgânicos. A síntese dos sais de aril diazônio foi realizada conforme descrito no item 3.2.2, e pode ser observada no Esquema 14, e de forma mais detalhada no mecanismo mostrado no Esquema 15.

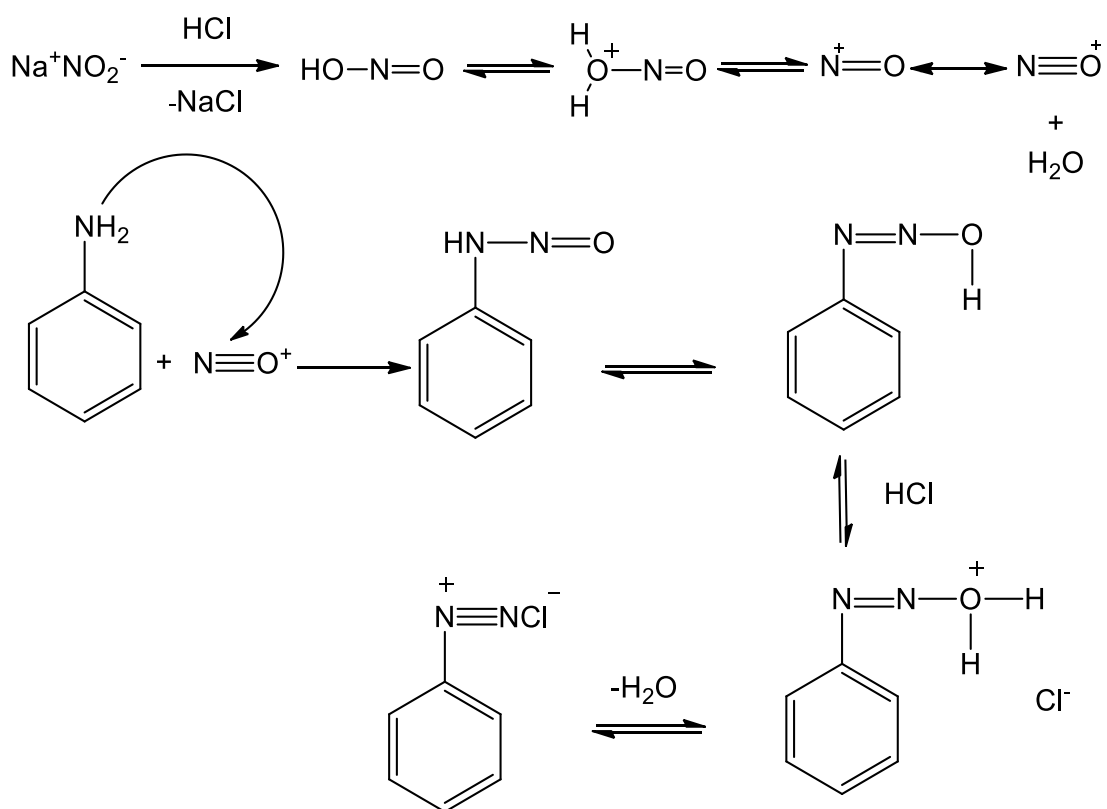
Existem diversos métodos para a síntese de calcogenetos aromáticos descritos na literatura, entre eles, pode-se citar a reação de fenil telureto de sódio, preparado *in situ* a partir de difenil-ditelureto sob um sistema líquido-sólido, reagindo com o ácido bromoacético ou seu éster etílico resultando no fenil telureto correspondente (PETRAGNANI; STEFANI, 2005). A *orto*-metalação, a troca metal-halogênio em haletos de arila e reações com sais de diazônio também são formas de se obter tais compostos, conforme descreve (OMORI, 2005). Dentre as metodologias descritas, a utilização de sais de diazônio mostrou-se bastante interessante devido sua adequação ao sistema eletroquímico empregado para a síntese dos demais haletos descritos na Tabela 2.

Como pode ser observado nos Esquemas 14 e 15, o meio reacional para preparação do sal arildiazônio deve ser ácido. Entretanto, o sistema eletroquímico responsável por gerar as espécies de calcogenetos apresenta pH alcalino, condição necessária para a redução dos calcogenetos elementares. Consequentemente, para evitar uma possível oxidação das espécies geradas, foi necessário neutralizar o meio reacional com bicarbonato de sódio antes da adição do sal diazônio à célula eletroquímica.



Esquema 14 – Reação para produção de sais arildiazônio em meio aquoso.

As reações de substituição aromática são favoráveis quando existem bons grupos de saída ou grupos retiradores de elétrons na estrutura, possibilitando a diminuição do impedimento gerado pela nuvem de elétrons π . Os sais de diazônio podem gerar N_2 como grupo de saída proveniente da aproximação de uma espécie nucleofílica, tal aspecto amplia bastante as possibilidades de adição a anéis aromáticos.

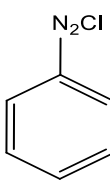
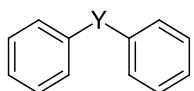
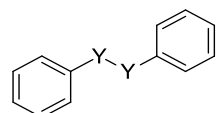
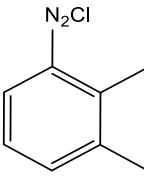
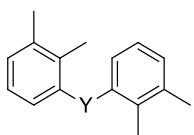
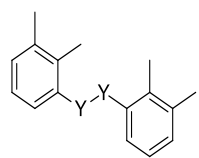
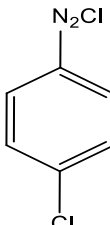
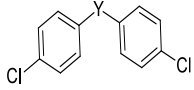
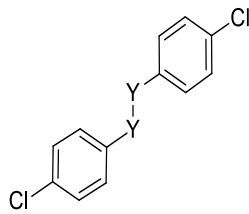
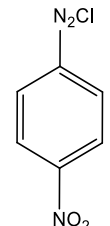
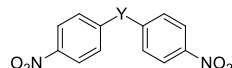
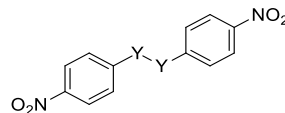


Esquema 15 – Mecanismo para a formação de sais de aril diazônio em meio aquoso.

Desta forma, foram preparados quatro sais de arilazônio (diazobenzeno, **4a**, diazo-2,3-dimetilbenzeno, **4b**, diazo-4-clorobenzeno, **4c**, e diazo-4-nitrobenzeno, **4d**)

para serem testados frente aos íons telureto, seleneto e sulfeto preparados via eletroquímica, cujos resultados estão dispostos na Tabela 3. A reação dos calcogenetos com **4a** (entradas 1 a 3) formou os produtos telureto de difenila, **5a** (94%), seleneto de difenila, **5b** (66%) e sulfeto de difenila, **5c**, (69%), foram observados traços do produto dissulfeto de difenila, **6c**. Percebe-se que, de forma semelhante aos compostos descritos na Tabela 2, a reatividade do íon telureto é maior, promovendo um excelente rendimento do produto **5a** quando comparado aos respectivos seleneto e sulfeto.

Tabela 3 – Reação de sais de arildiazônio com íons calcogenetos gerados eletroquimicamente em solução aquosa.

Entrada	R-X	Rendimento (%) ^b					
		YR ₂		Y ₂ R ₂			
1		Y = Te	5a , 94		Y = Te	6a , 0	
2		Y = Se	5b , 66		Y = Se	6b , 0	
3		Y = S	5c , 69		Y = S	6c , Traços	
	4a						
4		Y = Te	5d , 25		Y = Te	6d , 0	
5		Y = Se	5e , 18		Y = Se	6e , 0	
6		Y = S	5f , 11		Y = S	6f , 41	
	4b						
7		Y = Te	5g , 67		Y = Te	6g , 0	
8		Y = Se	5h , 45		Y = Se	6h , 20	
9		Y = S	5i , 15		Y = S	6i , 29	
	4c						
10		Y = Te	5j , 0		Y = Te	6j , 0	
11		Y = Se	5k , 0		Y = Se	6k , 0	
12		Y = S	5l , 0		Y = S	6l , 0	
	4d						

Os produtos de reação de **4b** (Tabela 3, entradas 4 a 6), foram obtidos com rendimentos baixos, especialmente o **5d**, derivado da reação com o íon telureto, o mais reativo, que foi obtido com 25% de rendimento. O produto **5e**, derivado da reação com o íon seleneto, 18% e o produto **5f**, derivado da reação com o íon sulfeto, 11%. Neste caso foi possível observar a formação do derivado dissulfeto, **6f**, alcançando 41% de rendimento. É possível que os dois grupos metil substituintes do anel tenham diminuído a reatividade por impedimento estérico, dificultando a formação dos produtos desejados. Resultados semelhantes obtidos por outras metodologias estão descritos na literatura (TANIGUCHI, 2016).

Os dois últimos casos testados foram de sais de diazônio contendo substituintes desativadores no anel aromático, como Cl e NO₂, cujos sais de diazônio apresentam menor estabilidade, sendo necessário o controle da temperatura a cerca de 10 °C usando banho de gelo. Desta maneira, na tentativa de minimizar um possível ataque de uma base forte como OH⁻ presente no meio reacional, e evitar a degradação rápida do diazônio, optou-se por manter os calcogenetos obtidos através do sistema eletroquímico em baixa temperatura antes e após a adição do sal de diazônio.

O rendimento obtido a partir da reação do composto **4c** com o íon telureto (Tabela 3, entrada 7) foi bom, gerando 67% do produto **5g**. O respectivo dímero não foi detectado. A reação de **4c** com o íon seleneto não foi seletiva (entrada 8), gerando os produtos de reação monosseleneto de di(4-clorofenila), **5h** (45%), e disseleneto de di(4-clorofenila), **6h** (20%). O mesmo ocorreu na reação do íon sulfeto com **4c** (entrada 9), foram formados os produtos de reação monossulfeto de di(4-clorofenila), **5i** (15%), e dissulfeto de di(4-clorofenila), **6i** (29%). A ordem de reatividade dos íons calcogenetos foi mantida, no entanto a seletividade nas reações com os íons seleneto e sulfeto diminuíram, provavelmente devido às condições reacionais realizadas à baixa temperatura, indispensáveis pelo uso de sais de diazônio. Muitos casos descritos pela literatura fazem uso de alta temperatura e catalisadores de cobre para a produção de tais compostos (SILVA; COMASSETO, 2011)

No caso das reações realizadas com o reagente **4d**, não foi observada a formação dos produtos de reação mono ou dicalcogenetos, **5j**, **5k**, **5l**, **6j**, **6k** e **6l**. O

grupo nitro apresenta um forte efeito aceptor de elétrons no anel aromático, o que faz com que o reagente **4d** apresente a ligação com o grupo azo mais fraca, tornando este composto mais reativo. Como o meio trabalhado é altamente básico, existe a possibilidade de a substituição ocorrer prioritariamente pelo OH^- do solvente. Além disso, o grupo nitro presente no anel está localizado na posição *para* em relação a ligação azo, desta forma, sendo altamente desativador e orientando substituição apenas na posição *meta*, pode-se justificar a inexistência dos respectivos produtos da reação (CLAYDEN et al., p. 568, 2012)

Utilizando um procedimento de produção do sal diazônio externo, o procedimento eletroquímico para geração de calcogenetos também se mostrou eficiente para a produção de calcogenetos de arila, no entanto, foi observada uma menor seletividade na obtenção dos produtos em reações envolvendo os íons seleneto e sulfeto com sais de diazônio menos reativos.

4.2 Eletrossíntese de Benzotiazóis

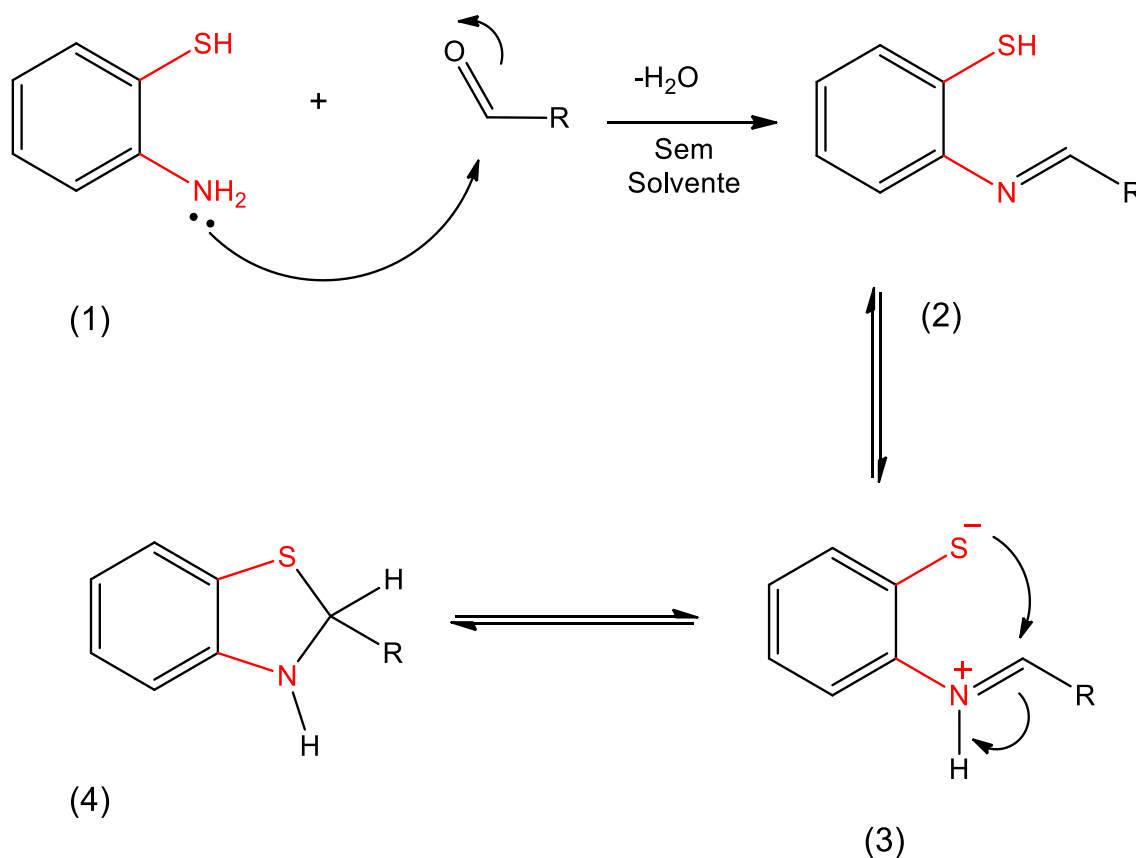
A busca por novas metodologias de síntese que permitem a formação de ligações entre o carbono e heteroátomos (X) vem sendo bastante exploradas, especialmente quando se trata de benzotiazóis. Nesse processo, uma tarefa importante é a simplificação dos meios reacionais para que a reação de formação da ligação C-X ocorra de modo a priorizar a eliminação ou diminuição da quantidade de resíduos formados (SHEN et al., 2015).

Conforme já mencionado no item 1.1, a eletrossíntese orgânica pode ser utilizada como uma ferramenta no desenvolvimento de novos métodos e processos, promovendo a melhoria da qualidade do nosso ambiente. Dentre as possíveis aplicações, o simples uso de elétrons como meio de oxidação e redução pode ser um fator determinante em uma das etapas do processo de síntese (FRONTANA-URIBE et al., 2010).

A maioria das rotas de síntese de benzotiazóis não são ambientalmente viáveis ou simples, apenas alguns procedimentos descritos da literatura (PRAVEEN

et al., 2008) e (BAHRAMI; KHODAEI; NAALI, 2009), apresentam uma certa versatilidade metodológica. Recentemente, uma metodologia que faz uso da eletroquímica relata a realização do progresso de acoplamento cruzado eletroquímico-desidrogenativo da ligação C-S, em condições livres de metal e oxidantes (WANG; TANG; LEI, 2017), neste novo protocolo de reação existe uma proposta de rota econômica e sustentável para a síntese de benzotiazóis.

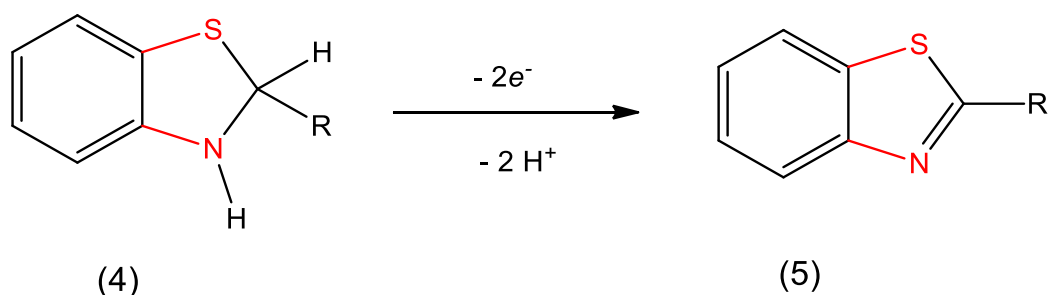
As sínteses dos benzotiazóis descritas neste trabalho foram realizadas em duas etapas, como descrito na seção experimental e ilustrado nos Esquema 16 e 17, sendo a primeira etapa por via química e a segunda etapa eletroquímica. O Esquema 16 mostra a reação das etapas para a formação do intermediário (4). O processo ocorre sem solvente e à temperatura de 100°C, havendo assim eliminação de água entre os passos (1) e (2).



Esquema 16 – Etapa química para a síntese de di-hidrobenzotiazóis.

A reação de condensação para a formação do heterociclo ocorre de forma espontânea, entretanto, a presença de água pode manter o grupo tiol protonado, já

que este é menos ácido, causando assim alteração no equilíbrio e consequentemente desfavorecendo a formação do intermediário (4). Após a etapa química o intermediário 4 é então transferido para célula de cavidade para a etapa eletroquímica, o reagente é homogeneizado diretamente ao pó de grafite (eletrodo de trabalho), onde a mistura grafite-substrato deverá ser prensada conforme descrito no item 3.2.3. A reação eletroquímica ocorre através da oxidação do nitrogênio do di-hidrobenzotiazol (4) seguido da liberação de prótons e formação da dupla ligação N=C, gerando assim o benzotiazol (5), (Esquema 17).



Esquema 17 – Etapa eletroquímica da síntese dos benzotiazóis.

A etapa final da síntese de benzotiazóis foi realizada utilizando o sistema eletroquímico em célula de cavidade. Esta célula está descrita no tópico 1.3, Figura 9. A Figura 14 mostra uma foto do sistema eletroquímico utilizado.

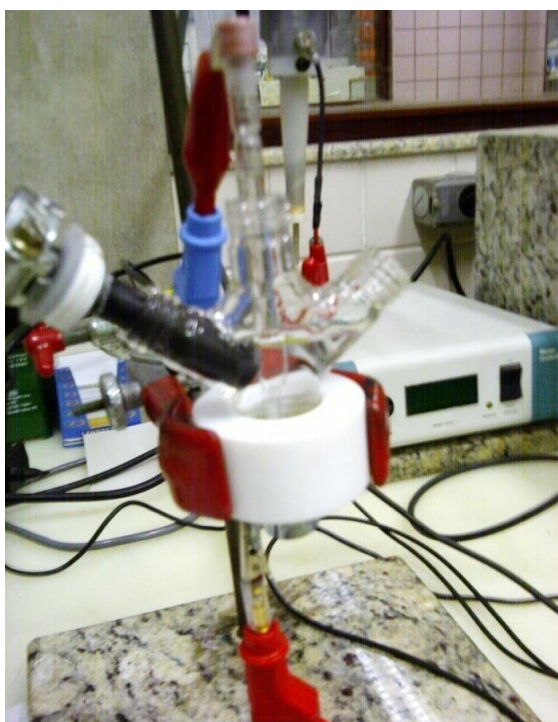


Figura 14 – Exemplo representativo da célula eletroquímica de cavidade.

Vários benzotiaóis foram sintetizados a partir da reação entre o 2-aminotiofenol e diferentes aldeídos (benzaldeído, tiofenaldeído, 4-nitrobenzaldeído, 2-piridinaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 2-naftaldeído, 4-fluorbenzaldeído e 4-hidroxibenzaldeído. Do ponto de vista eletroquímico, todos os compostos apresentam o mesmo grupo eletroativo, ou seja, o anel di-hidrobenzotiazol. Com a mudança do grupo R ligado ao anel de cinco membros deverá ocorrer um pequeno descolamento de potencial de oxidação, devido ao efeito doador ou retirador de elétrons.

Para verificar se os di-hidrobenzotiazóis sintetizados apresentavam atividade eletroquímica na região de oxidação, compreendida pela janela de potencial do eletrólito de suporte (solução KCl 0,1 mol L⁻¹) da célula de cavidade, foram realizadas varreduras de potencial na região de interesse.

Inicialmente foi realizada uma voltametria de varredura linear para analisar apenas o eletrólito de suporte, o experimento faz-se necessário para que seja possível observar todos os processos eletroquímicos relativos ao eletrólito (Figura 13). Este experimento refere-se ao branco, portanto, a curva não apresenta picos, mas apenas uma região crescente da corrente a partir de 0,8 V vs Ag/AgCl, que se estabiliza a partir de 1,25 V vs Ag/AgCl; nessa região ocorre a oxidação da água que altera o contato da superfície do eletrodo de grafite e a solução de KCl, devido à formação de gás oxigênio (Eq. 5). Em potenciais acima de 1,13 V vs Ag/AgCl (1,36 V vs EPH) existe também a possibilidade de oxidação de íons Cl⁻, gerando gás cloro (Cl₂), Eq. 6. (LIDE; BAYSINGER, 2004).

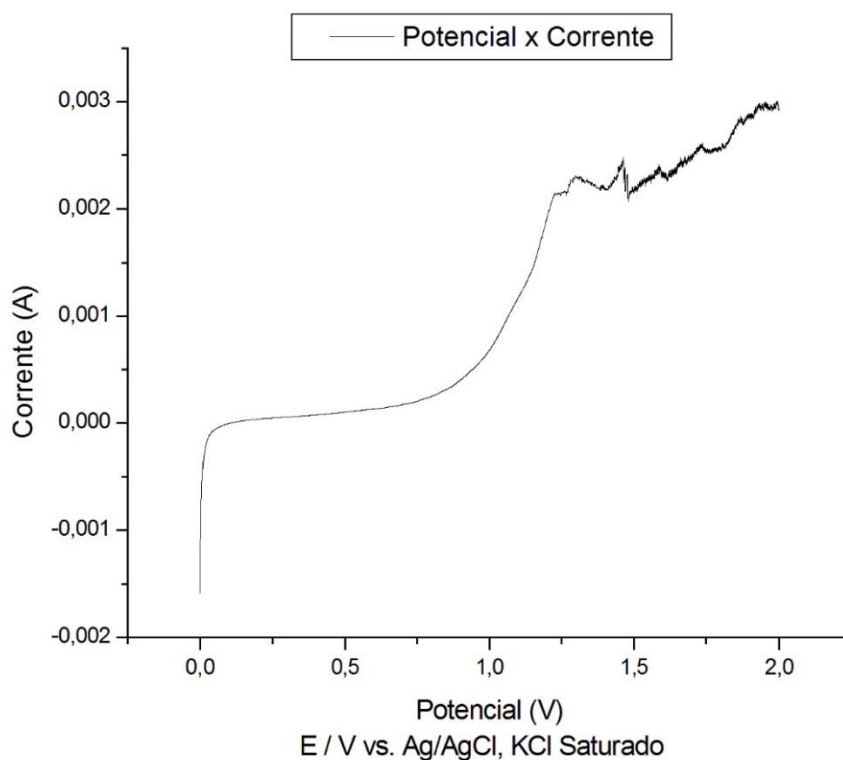


Figura 15 – Voltametria de varredura linear do grafite na região de oxidação. Ânodo de pó de grafite, cátodo de grafite em barra, solução no compartimento catódico de KCl 0,1 mol L⁻¹ e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado.

As equações descritas a seguir demonstram as espécies presentes no eletrólito de suporte, havendo interações com o eletrodo de acordo com o potencial aplicado.



Como observado, reações de oxidação da água e do eletrólito de suporte ocorrem em potenciais acima de 1,0 V, por isso o processo de oxidação dos benzotiazóis deve ocorrer em potenciais abaixo de 1,0 V, Voltametrias de varredura linear foram realizadas para todos os substratos (di-hidrobenzotiazóis), sintetizados por via química, para avaliar o potencial de oxidação desses compostos. A Figura

16, mostra a varredura linear do reagente de partida 2-aminotiofenol (**1**), onde podemos observar um pico de oxidação em aproximadamente +1,55 V vs Ag/AgCl.

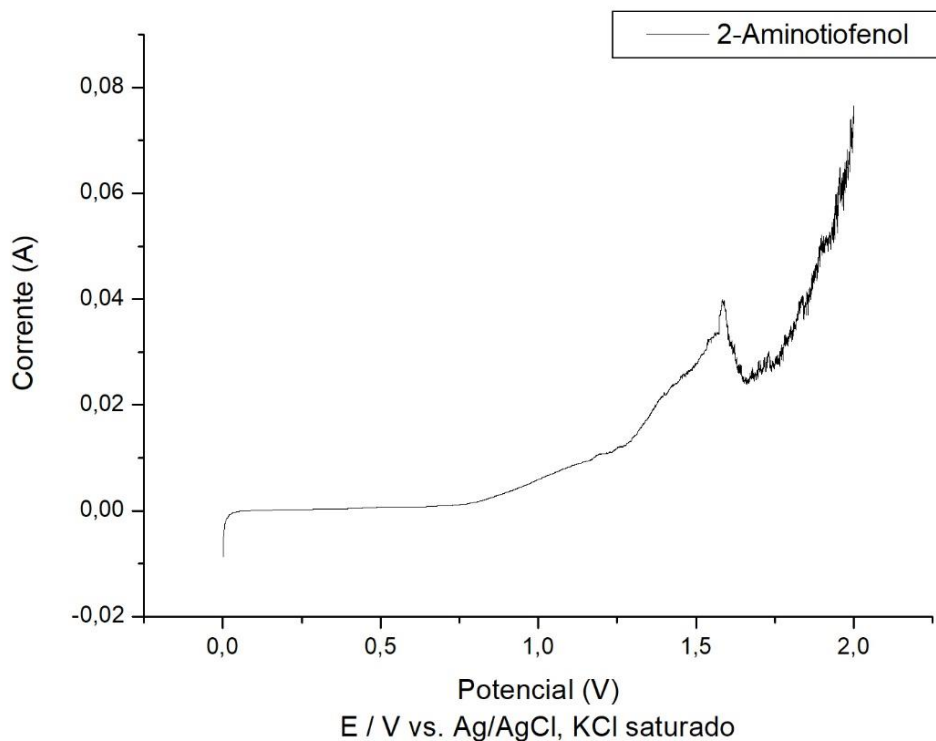


Figura 16 – Voltametria de varredura linear do 2-Aminotiofenol na região de oxidação.

A Figura 17 mostra a varredura linear do 4-nitrobenzaldeído na qual podemos observar um pico de oxidação em + 1,35 V vs Ag/AgCl. Portanto, ambos os reagentes podem ser oxidados em potenciais superiores ao potencial de oxidação da água (+1,23 V vs EPH ou +1,0 V vs Ag/AgCl).

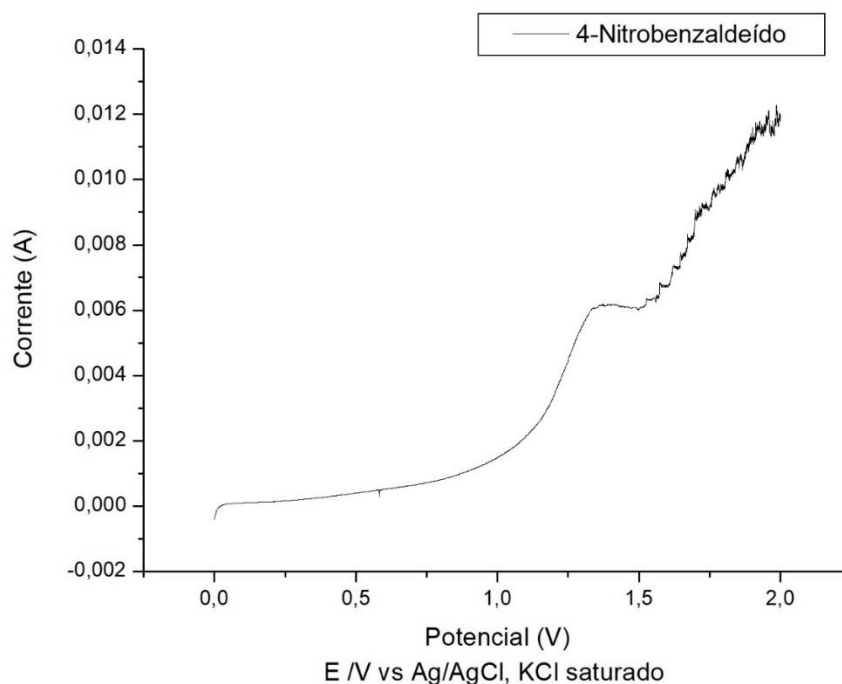


Figura 17 – Voltametria de varredura linear do 4-Nitrobenzaldeído na região de oxidação.

A voltametria de varredura linear, descrita na Figura 18, foi realizada a partir do composto precursor do benzotiazol **8k** (Tabela 4), obtido através da reação do 2-aminotiofenol + 4-nitrobenzaldeído. Foi possível observar que o composto precursor do benzotiazol **8k** é oxidado antes do potencial de oxidação da água, na faixa entre 0,4 e 0,6 V, em seguida é possível observar o potencial de oxidação do respectivo aldeído, 1,35 V, presente no sistema devido ao excesso utilizado na etapa química. Portanto, a informação de que o processo oxidação eletroquímica dos di-hidrobenzotiazóis em baixos potenciais foi utilizada para estabelecer as condições experimentais e a realização das eletrólises (etapa de síntese via eletroquímica). A voltametria linear do composto **8k** é apresentada como exemplo representativo dos compostos estudados, as voltametrias lineares dos demais compostos precursores de benzotiazóis estudados estão disponíveis no Apêndice C.

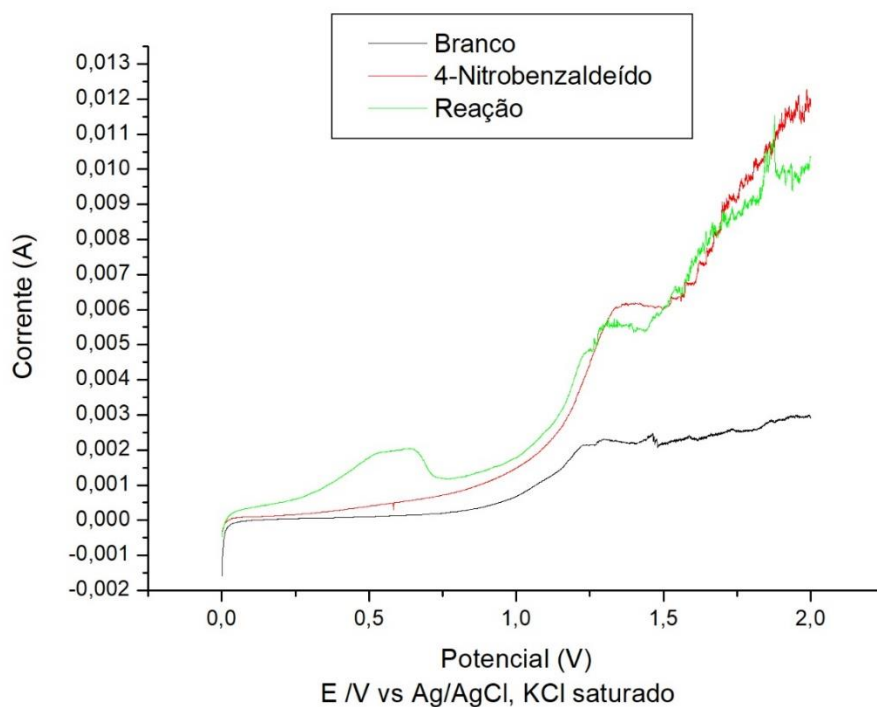


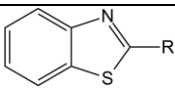
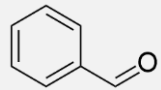
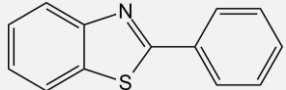
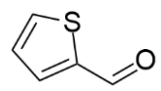
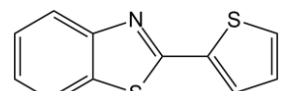
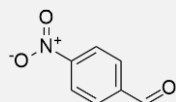
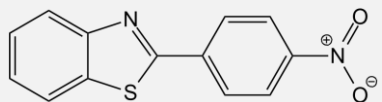
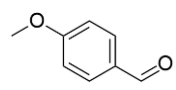
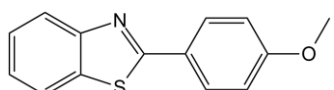
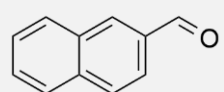
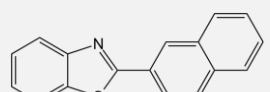
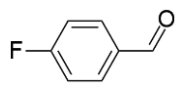
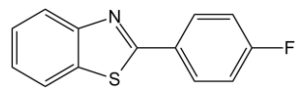
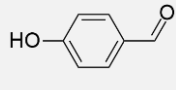
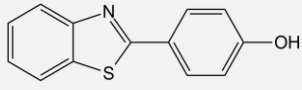
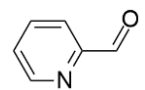
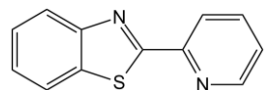
Figura 18 – Voltametria de varredura linear do grafite na região de oxidação (BRANCO) (----), do precursor do composto **8k** (----) e do 4-Nitrobenzaldeído (----). Ânodo de pó de grafite, cátodo de grafite em barra, solução no compartimento catódico de KCl 0,1 mol L⁻¹ e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl saturado.

Há duas maneiras de conduzir os experimentos eletroquímicos de eletrólise, a potencial ou corrente constante. Ao controlar o potencial, podemos evitar reações indesejadas que geram subprodutos, uma vez que os reagentes normalmente apresentam potenciais de oxidação ou redução com valores bastante específicos, portanto, a técnica de eletrólise a potencial controlado é útil para a seletividade da reação, no entanto, um dos inconvenientes é o tempo de reação elevado. Já a corrente constante é uma técnica mais rápida, porém menos seletiva. Apesar de apresentarem as configurações da célula eletroquímica semelhantes, as duas técnicas diferem basicamente em qual grandeza se deseja fixar. Neste trabalho todas as eletrólises foram realizadas a corrente constante.

O Esquema 16 mostra como foi realizada a etapa química de preparação dos compostos precursores dos benzotiazóis. A reação é bastante simples e ocorre sem a necessidade de solvente. Os rendimentos são praticamente estequiométricos e, portanto, não é realizada a purificação do produto desta etapa. O di-hidrobenzotiazol

(com excesso do reagente aldeído) obtido é misturado ao grafite em pó para realização da etapa eletroquímica.

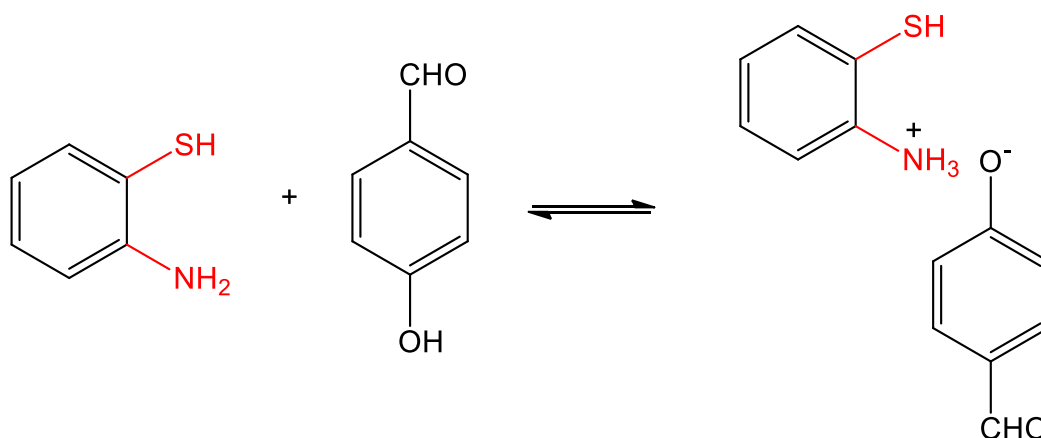
Tabela 4 – Reação de oxidação eletroquímica para formação de benzotiazóis.

Entrada	R		Rendimento (%)
1	 7i	 8i	94
2	 7j	 8j	81
3	 7k	 8k	93
4	 7l	 8l	91
5	 7m	 8m	93
6	 7n	 8n	98
7	 7o	 8o	37
8	 7p	 8p	75

A etapa eletroquímica para a síntese dos benzotiazóis consiste basicamente na oxidação do di-hidrobenzotiazol (intermediário (4)) para formação do benzotiazol (produto (5)), Esquema 17, havendo desta forma, a liberação de prótons e a formação de um único produto.

A partir dos resultados das voltametrias lineares realizadas para a síntese dos benzotiazóis, foram realizadas eletrólises de uma série de di-hidrobenzotiazóis obtidos de oito diferentes aldeídos, os resultados estão descritos na Tabela 4. Os produtos foram obtidos com rendimentos que variaram de bons (75%) a excelentes (98%), apenas o benzotiazol preparado a partir do 4-hidroxibenzaldeído apresentou baixo rendimento (37%). Este resultado provavelmente está associado à baixa reatividade do aldeído na etapa química do processo, fazendo com que o rendimento do respectivo intermediário di-hidrobenzotiazol seja baixo.

SHELKAR; SARODE; NAGARKAR, 2013 observaram que o efeito do substituinte pode afetar o rendimento do di-hidrobenzotiazol, entretanto os resultados descritos na Tabela 4 não apresentaram grandes diferenças de rendimento para os diferentes grupos que foram estudados, com exceção do intermediário **4o** cujo rendimento foi muito abaixo do esperado. Possivelmente, além do efeito de ressonância que ocorre no anel, aumentando a estabilidade do aldeído e consequente diminuição da reatividade. Uma outra possibilidade é a reação de protonação da 2-aminotiofenol e consequente formação do sal orgânico, dificultando o ataque do par de elétrons do nitrogênio à carbonila do aldeído (p_{kb} do 2-aminotiofenol 5,95 e p_{ka} do 4-hidroxibenzaldeído 7,72).



Esquema 18 – Possibilidade de equilíbrio na reação de 2-aminotiofenol com 4-hidroxibenzaldeído.

5 CONCLUSÃO

O estudo realizado com uma célula eletroquímica de compartimento separado mostrou-se eficiente para síntese de organocalcogênios com haletos primários e secundários. Compostos como bromo pentano e iodo hexano apresentaram rendimentos elevados principalmente para o mono calcogênio, seja telúrio, selênio ou enxofre.

Variar o tipo de co-solvente mostrou-se importante para tornar a síntese mais eficiente e limpa. Nesse sentido, embora acetonitrila tenha excelentes resultados com telúrio e rendimento considerável com selênio, optou-se por usar THF, mantendo com isso o meio eficiente e seletivo para todos os calcogênios.

Os rendimentos foram proporcionais à reatividade dos calcogênios e dos respectivos haletos. Como já citado foi possível obter altos rendimentos em um sistema brando. De acordo com os dados mostrados em seções anteriores o trabalho mostrou-se importante e sua contribuição relevante para a área de estudo. A reação com sais de diazônio permitiu a preparação de compostos organocalcogênio aromáticos.

A síntese de benzotiazóis foi conduzida em célula eletroquímica de cavidade, proporcionando a obtenção dos produtos sem necessidade de solvente, uma vez que o substrato sólido pode ser misturado ao grafite em pó, proporcionando uma boa eficiência no procedimento de eletrooxidação de compostos cíclicos como os precursores dos benzotiazóis.

Mesmo ocorrendo em duas etapas, uma química e outra eletroquímica, a síntese mostrou-se bastante eficiente para os benzotiazóis sintetizados. A ausência de solvente e o uso da eletroquímica tornam o método verde.

Considerando a aplicabilidade de compostos tiazólicos bem como a elevada quantidade de trabalhos publicados com metodologias cada vez mais competitivas e diversificadas, pode-se dizer que o estudo aqui descrito mostrou-se uma excelente rota de síntese, podendo ser aplicado também na preparação de outros compostos como imidazol e oxazol.

6 PERSPECTIVA

O sistema eletroquímico usado para síntese de organocalcogenetos mostrou-se eficiente, simples e de baixo custo. Seus resultados foram muito bons, especialmente para reação com teluretos, uma vez que a seletividade encontrada para tais compostos foi bastante alta.

O estudo deverá prosseguir com a otimização das reações de formação de aril calcogenetos, especialmente com relação a utilização de sais de diazônio mais estáveis.

As reações para síntese dos benzotiazóis apresentaram excelentes resultados no sistema eletroquímico de cavidade. Dentre os compostos sintetizados, o **8p**, Figura 19, mostrou-se ativo como ligante para preparação de complexos metálicos. Em testes preliminares, especialmente com európio, esse ligante mostrou-se bastante interessante nesta aplicação, dados da literatura (ERTL et al., 2017) mostram tais possibilidades.

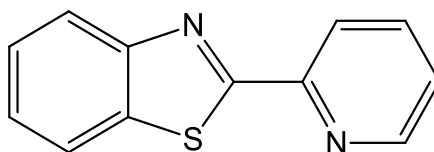


Figura 19 – Representação do composto **8p**.

REFERÊNCIAS

ABBASI, Mohammad et al. One-Pot Synthesis of Organic Disulfides (Disulfanes) from Alkyl Halides Using Sodium Sulfide Trihydrate and Hexachloroethane or Carbon Tetrachloride in the Poly(ethylene glycol) (PEG-200). **Synlett**, [s.l.], v. 26, n. 09, p.1185-1190, 19 mar. 2015. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0034-1380291>.

AKHREM, Irena; ORLINKOV, Alexander; VITT, Sergei. Unprecedented facile reactions of propane and cycloalkanes with elemental sulfur leading to dialkylsulfides and dicycloalkylsulfides. **Inorganica Chimica Acta**, [s.l.], v. 280, n. 1-2, p.355-359, out. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(98\)00233-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(98)00233-3).

AREIAS, Madalena C.c. et al. A novel electrosynthesis cell with a compressed graphite powder cathode and minimal organic solvent content: Application to the Reformatsky reaction. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 22, p.6477-6483, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.026>.

AREIAS, Madalena C.c. et al. Metal-free electrochemical Reformatsky reaction in water: further evidence for a radical mechanism. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 558, p.125-130, out. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728\(03\)00387-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0728(03)00387-5).

ATOBE, Mahito et al. Electrochemical Reaction of Water-Insoluble Organic Droplets in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification. **Langmuir**, [s.l.], v. 26, n. 11, p.9111-9115, jun. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la904875g>.

AZEVEDO, Dayse C. de; GOULART, Marília O. F.. Estereosseletividade em Reações eletródicas. **Química Nova**, [s.l.], v. 2, n. 20, p.158-169, dez. 1996.

BAHRAMI, Kiumars; KHODAEI, Mohammad; NAALI, Fardin. H₂O₂/Fe(NO₃)₃-Promoted Synthesis of 2-Arylbenzimidazoles and 2-Arylbenzothiazoles. **Synlett**, [s.l.], v. 2009, n. 04, p.569-572, 16 fev. 2009. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0028-1087911>.

BAKER, Alastair et al. Flow Synthesis of Symmetrical Di- and Trisulfides Using Phase-Transfer Catalysis. **Journal Of Flow Chemistry**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.118-121, 13 dez. 2013. Akademiai Kiado Zrt.. <http://dx.doi.org/10.1556/jfc-d-13-00013>.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. 833 p.

BOUROUSHIAN, Mirtat. **Electrochemistry of Metal Chalcogenides**. [s.l.]: Springer, 2010. 365 p.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 427 p.

BROWNE, Danielle; WIRTH, Thomas. New Developments with Chiral Electrophilic Selenium Reagents. **Current Organic Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 15, p.1893-1903, 1 out. 2006. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/138527206778521213>

BUTCHER, Timothy S.; ZHOU, Feng; DETTY, Michael R.. Debrominations of vic-Dibromides with Diorganotellurides. 1. Stereoselectivity, Relative Rates, and Mechanistic Implications. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 63, n. 1, p.169-176, jan. 1998. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo9713363>.

CHAUHAN, Deepak et al. Photo-assisted oxidation of thiols to disulfides using cobalt "Nanorust" under visible light. **New Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 39, n. 8, p.6193-6200, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5nj00792e>.

CHEN, Yong-xing et al. Efficient Aerobic Oxidative Synthesis of 2-Substituted Benzoxazoles, Benzothiazoles, and Benzimidazoles Catalyzed by 4-Methoxy-TEMPO. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 47, n. 48, p.9330-9333, 29 out. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200803381>.

CLAYDEN, Jonathan et al. **ORGANIC CHEMISTRY**. 2. ed. [s.l.]: Oxford University Press, 2012. 1490 p.

ERTL, Cathrin D. et al. Highly Stable Red-Light-Emitting Electrochemical Cells. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 139, n. 8, p.3237-3248, 15 fev. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b13311>.

FREITAS, Denilson V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 6, p.3247-3254, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc00300d>.

FRONTANA-URIBE, Bernardo A. et al. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 12, n. 12, p.2099-2119, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00382d>.

GLADYSZ, J. A.; HORNBY, John L.; GARBE, James E.. A Convenient One-Flask Synthesis of Dialkyl Selenides and Diselenides via Lithium Triethylborohydride Reduction of Sex. **J. Org. Chem.**, [s.l.], v. 43, n. 6, p.1204-1208, ago. 1978.

GUEDES, Claudia D.; SILVA, Bruno Marques da. Simulação do Mecanismo de Eletro-Hidrodimerização da Acrilonitrila em Condições de Macroeletrolise-Galvanostática. **Química Nova**, [s.l.], v. 5, n. 16, p.419-425, abr. 1993.

HIGA, Kelvin T.; HARRIS, Daniel C.. Synthesis and Characterization of Diallyl Telluride and Allyl Methyl Telluride. **Organometallics**, [s.l.], v. 8, n. 16, p.1674-1678, 08 nov. 1989.

HÖLZLE, G.; JENNY, W.. Zur Kenntnis der Sulfen- und Selenensäuren und ihrer Derivate: Additions- und Substitutionsreaktionen organischer Selenverbindungen mit unpolaren und polaren Ketonen. **Helvetica Chimica Acta**, [s.l.], v. 73, n. 3, p.1956-1958, fev. 1958.

HOUMAM, Abdelaziz. Electron Transfer Initiated Reactions: Bond Formation and Bond Dissociation. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 108, n. 7, p.2180-2237, jul. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr068070x>.

HUANG, Zhi-zhen et al. A NOVEL SYNTHESIS OF ORGANIC DISELENIDES. **Organic Preparations And Procedures International**, [s.l.], v. 27, n. 4, p.492-494, ago. 1995. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00304949509458484>.

JADHAV, Jagannath et al. Intramolecular O-arylation route to 2-substituted benzoxazoles mediated by ferrocene tethered polymer supported ionic liquid phase catalyst. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 69, n. 14, p.2920-2926, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2013.02.028>

KRIEF, Alain; DEROCK, Michel. Synthesis of diselenides and selenides from elemental selenium. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 43, n. 16, p.3083-3086, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)00277-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00277-0).

LI, Jianqing; LUE, Ping; ZHOU, Xun-jun. Convenient Synthesis Of Diaryl Tellurides. **Synthesis**, [s.l.], v. 3, n. [], p.281-283, mar. 1992.

LU, Guo-ping; CAI, Chun. An odorless and efficient synthesis of symmetrical thioethers using organic halides and thiourea in Triton X10 aqueous micelles. **Green Chemistry Letters And Reviews**, [s.l.], v. 5, n. 3, p.481-485, set. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/17518253.2012.668221>.

LUE, Pin et al. A Convenient Method for the Preparation of Dialkyl Telluride. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 16, n. 14, p.1849-1854, dez. 1986. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00397918608057210>.

LUND, Henning; HAMMERICH, Ole. **Organic Electrochemistry**: Fourth Edition, Revised and Expanded. 4. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1991. 1393 p.

LUND, Henning. A Century of Organic Electrochemistry. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 149, n. 4, p.21-33, 2002. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1462037>.

MACIEL, E. N. et al. Diphenyl diselenide and diphenyl ditelluride differentially affect δ -aminolevulinic acid dehydratase from liver, kidney, and brain of mice. **Journal Of**

Biochemical And Molecular Toxicology, [s.l.], v. 14, n. 6, p.310-319, 2000. Wiley.
[http://dx.doi.org/10.1002/1099-0461\(2000\)14:63.0.co;2-d](http://dx.doi.org/10.1002/1099-0461(2000)14:63.0.co;2-d).

MAKAREM, Somayeh et al. Electro-Organic Synthesis of Nanosized Particles of 2-Amino-pyranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.2200-2204, 18 jan. 2012. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/ie200997b>.

MARTINS, Cauê A.; GIZ, M. Janete; CAMARA, Giuseppe A.. Generation of carbon dioxide from glycerol: Evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 56, n. 12, p.4549-4553, abr. 2011. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.076>.

MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 35, n. 12, p.1324-1340, 2006. Royal Society of Chemistry (RSC).
<http://dx.doi.org/10.1039/b517632h>.

MOROFUJI, Tatsuya; SHIMIZU, Akihiro; YOSHIDA, Jun-ichi. Electrochemical Intramolecular C-H Amination: Synthesis of Benzoxazoles and Benzothiazoles. **Chemistry - A European Journal**, [s.l.], v. 21, n. 8, p.3211-3214, 9 jan. 2015. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201406398>.

NISHIYAMA, Yutaka et al. Reductive Selenation of Aliphatic Ketones and Aldehydes by Selenium, Carbon Monoxide, and Water Leading to Symmetrical Diselenides. **Synthetic Communications**, [s.l.], v. 16, n. 9, p.1059-1066, jul. 1986. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00397918608056348>.

NOGUEIRA, Cristina W.; ZENI, Gilson; ROCHA, João B. T.. Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 12, p.6255-6286, dez. 2004. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/cr0406559>.

OLIVEIRA, Jadson L. et al. A Graphite Powder Cavity Cell as an Efficient Tool of Sustainable Chemistry: Electrocatalytic Homocoupling of 2-Halopyridines. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 173, p.465-475, ago. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.082>.

OMORI, Álvaro Takeo. **Derivados Aromáticos de Selênio e Telúrio**: Aplicação da Biocatálise Na Preparação De Selenetos e Teluretos Aromáticos Enantiomericamente Enriquecidos. 2005. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PETRAGNANI, Nicola; STEFANI, Hélio A.. Advances in organic tellurium chemistry. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 61, n. 7, p.1613-1679, fev. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2004.11.076>.

POIZOT, Philippe; LAFFONT-DANTRAS, Lydia; SIMONET, Jacques. The one-electron cleavage and reductive homo-coupling of alkyl bromides at silver–palladium cathodes. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 624, n. 1-2, p.52-58, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.07.021>.

PRADO, Alexandre G. S.. Química Verde, Os Desafios Da Química Do Novo Milênio. **Química Nova**, [s.l.], v. 5, n. 26, p.738-744, 31 mar. 2003.

PRAVEEN, C. et al. Oxidative cyclization of thiophenolic and phenolic Schiff's bases promoted by PCC: a new oxidant for 2-substituted benzothiazoles and benzoxazoles. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 64, n. 10, p.2369-2374, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2008.01.004>.

REDDY, V. Prakash; KUMAR, A. Vijay; RAO, K. Rama. Unexpected C–Se Cross-Coupling Reaction: Copper Oxide Catalyzed Synthesis of Symmetrical Diaryl Selenides via Cascade Reaction of Selenourea with Aryl Halides/Boronic Acids. **The Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 75, n. 24, p.8720-8723, 17 dez. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo102017g>.

RIBEIRO, Rogério T. et al. Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.1061-1066, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc36990k>.

SEKIGUCHI, Masahi To et al. Heduction of Elemental Selenium by Samarium Diiodide: Selective Synthesis of Dioiganyl Selenides and Diselenides. **Heteroatom Chemistry**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.427-430, set. 1990.

SHARMA, Hemant; SINGH, Narinder; JANG, Doo Ok. A ball-milling strategy for the synthesis of benzothiazole, benzimidazole and benzoxazole derivatives under solvent-free conditions. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 12, p.4922-4930, 22 ago. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc01142b>.

SHELKAR, Radheshyam; SARODE, Sachin; NAGARKAR, Jayashree. Nano ceria catalyzed synthesis of substituted benzimidazole, benzothiazole, and benzoxazole in aqueous media. **Tetrahedron Letters**, [s.l.], v. 54, n. 51, p.6986-6990, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.09.092>.

SHEN, Chao et al. Recent advances in C–S bond formation via C–H bond functionalization and decarboxylation. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.291-314, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cs00239c>.

SIDIQ, Naheed et al. Microwave-assisted synthesis of disulfides using tetrathiomolybdate: A step toward greener synthesis. **Heteroatom Chemistry**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.373-376, 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/hc.21025>.

SILVA, Rodrigo Borges da. **Síntese de Novos Benzimidazóis e Aziridinas Contendo Calcogênios**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SOUZA, Carlos A. de et al. Electrochemical Reformatsky reaction of α -haloketones and benzaldehyde on a graphite powder cathode free of organic solvents. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 89, p.631-634, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.055>.

SOUZA, Ronny F.m. de et al. Electrochemical coupling reactions of benzyl halides on a powder cathode and cavity cell. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 56, n. 1, p.575-579, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.007>

SOUZA, Ronny F. M. de et al. Electrochemical allylation of aldehydes in a solvent-free cavity cell with a graphite powder cathode. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 13, n. 5, p.1118-1120, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00947d>.

SOUZA, Ronny F. M. de et al. Inversion of regioselectivity in the electrochemical prenylation of benzaldehyde on a graphite powder cathode. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 3, n. 18, p.6526-6530, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra40461g>.

SOUZA, Ronny F.m. de et al. ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF BENZYL CHLORIDE ON SILVER, GRAPHITE AND SILVER/GRAPHITE POWDER MACROELECTRODES. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 167, p.105-111, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.047>.

SPENCER, H. Kenneth; CAVA, Michael P.. Organotellurium Chemistry. 2. Dibenzyl Ditelluride: Some Transformations Involving Loss of Tellurium. **Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 42, n. 17, p.2938-2939, fev. 1977.

SUBRAMANIYAN, Selvam et al. Thiazolothiazole Donor–Acceptor Conjugated Polymer Semiconductors for Photovoltaic Applications. **Macromolecules**, [s.l.], v. 47, n. 13, p.4199-4209, 17 jun. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma500250j>.

SUN, Yadong et al. Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Benzothiazoles via Condensation of 2-Aminobenzenethiols with Nitriles. **Organic Letters**, [s.l.], v. 15, n. 7, p.1598-1601, 15 mar. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ol400379z>

SUNG, Gi Hyeon et al. Eco-friendly atom-economical synthesis of 2-substituted-benzo[d]thiazoles and 2-substituted-benzo[d]oxazoles using 2-acylpyridazin-3(2 H)-ones. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 69, n. 17, p.3530-3535, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2013.02.093>.

TANIGUCHI, Nobukazu. Diarylation of chalcogen elements using arylboronic acids via copper- or palladium-catalyzed oxidative coupling. **Tetrahedron**, [s.l.], v. 72, n. 38, p.5818-5823, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2016.08.012>.

THOBIE-GAUTIER, C.; DEGRAND, C.. Direct Electrochemical Synthesis of Diaryl Dichalcogenides by SRN1 Reactions Using Sacrificial Se and Te Cathodes. **Journal Of Organic Chemistry**, [s.l.], v. 56, n. 19, p.5703-5707, fev. 1991.

TOMILOV, A. P.; TURYGIN, V. V.; KAABAK, L. V.. Studies in the field of electrochemistry of organic compounds in 2000–2006. **Russian Journal Of Electrochemistry**, [s.l.], v. 43, n. 10, p.1106-1122, out. 2007. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1023193507100023>.

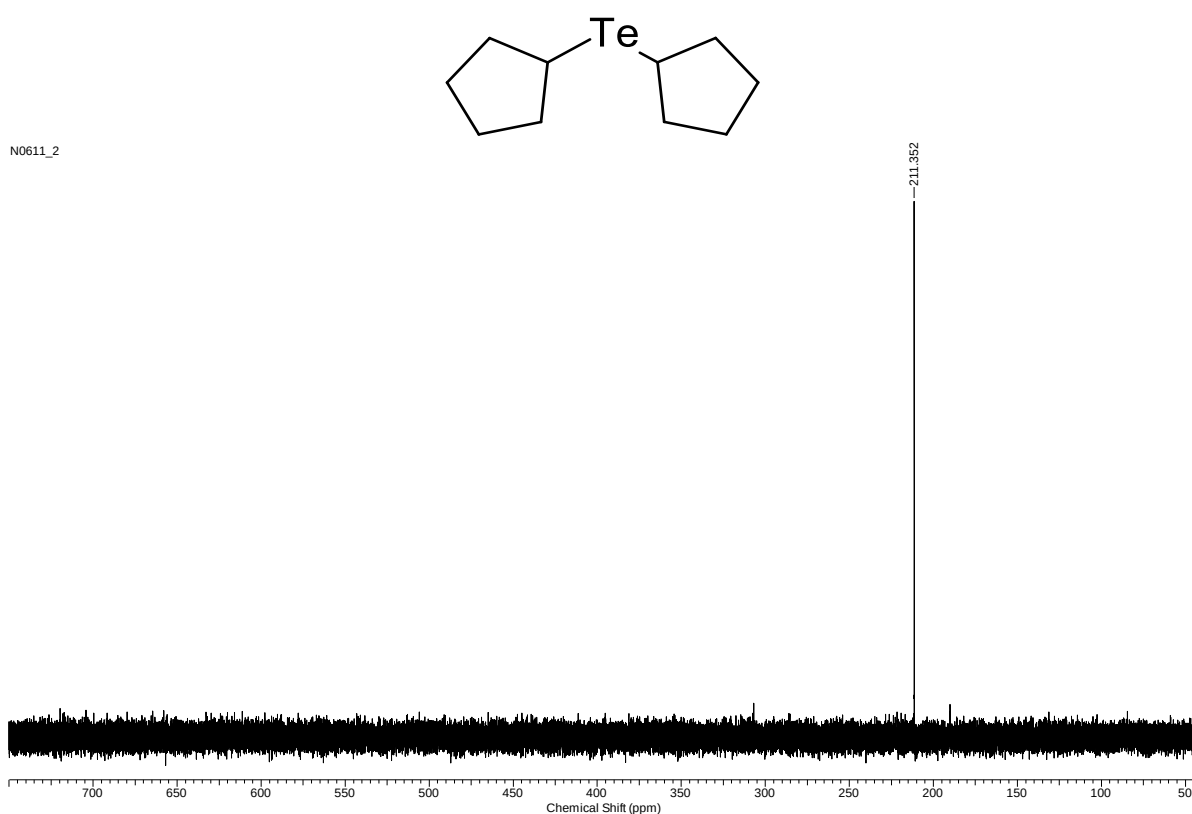
WANG, Pan; TANG, Shan; LEI, Aiwon. Electrochemical intramolecular dehydrogenative C–S bond formation for the synthesis of benzothiazoles. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 19, n. 9, p.2092-2095, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7gc00468k>.

YOO, Byung Woo; YU, Bo Ran; YOON, Cheol Min. A facile and efficient procedure for the deoxygenation of sulfoxides to sulfides with the HfCl₄/Zn system. **Journal Of Sulfur Chemistry**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.358-363, 24 abr. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/17415993.2015.1031234>.

ZENI, Gilson et al. Vinylic Tellurides: From Preparation to Their Applicability in Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 106, n. 3, p.1032-1076, mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr0505730>.

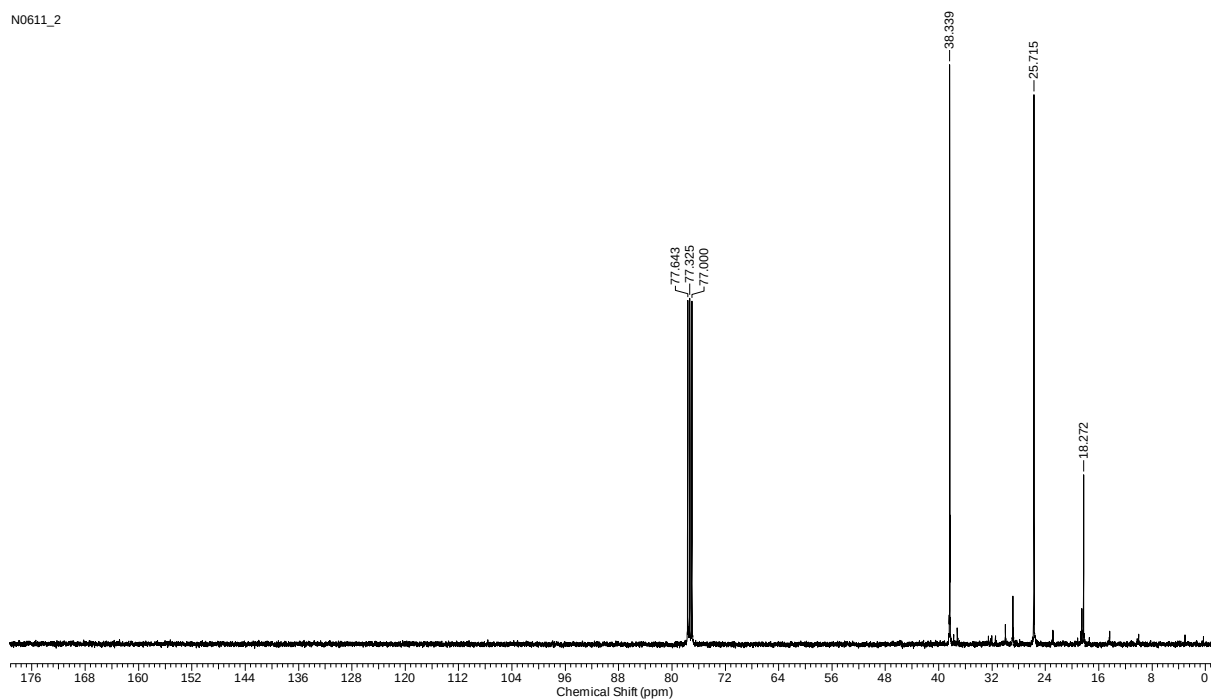
APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN DO DI-CICLOPENTIL TELURETO

Espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{125}Te do di-ciclopentil telureto

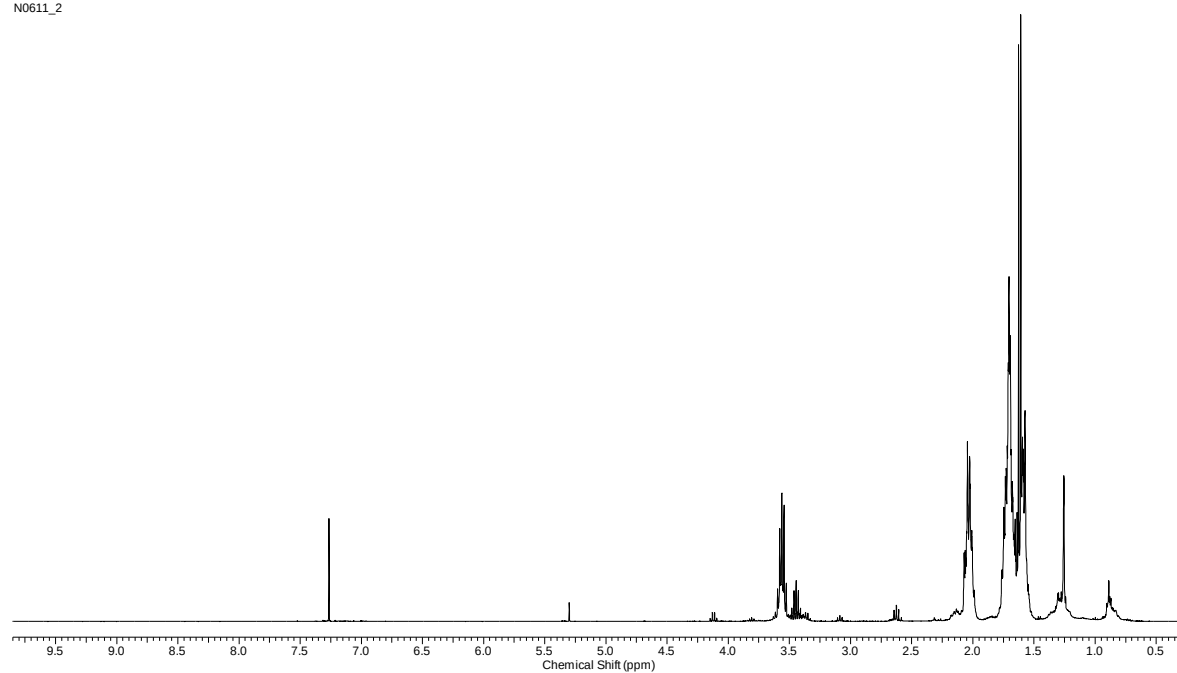


Espectro de RMN de ^{125}Te (126 MHz, CDCl_3)

N0611_2

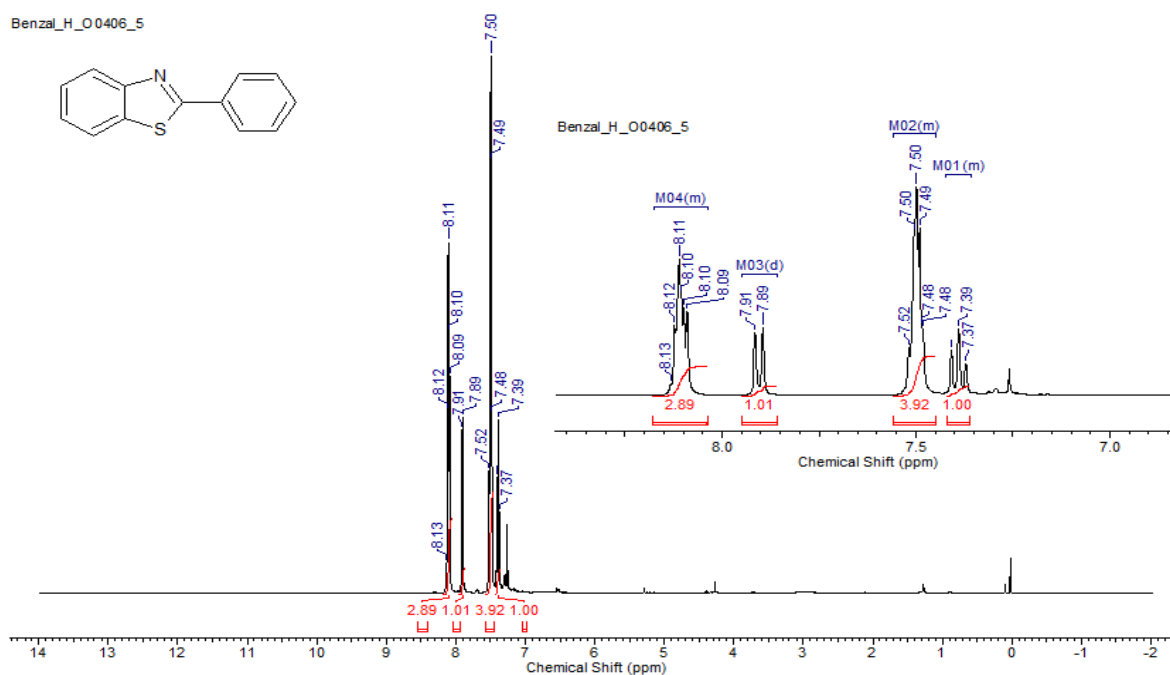
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3)

N0611_2

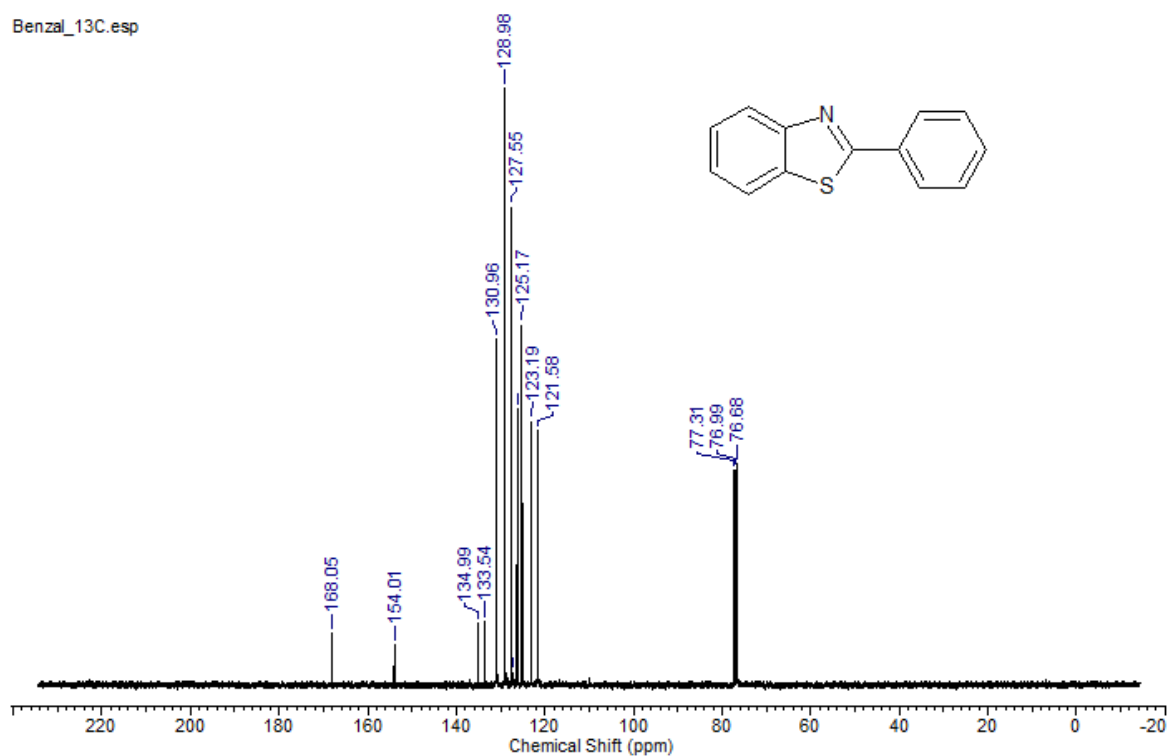
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3)

APÊNDICE B – ESPECTROS DE RMN DE ^1H e ^{13}C DOS BENZOTIAZÓIS

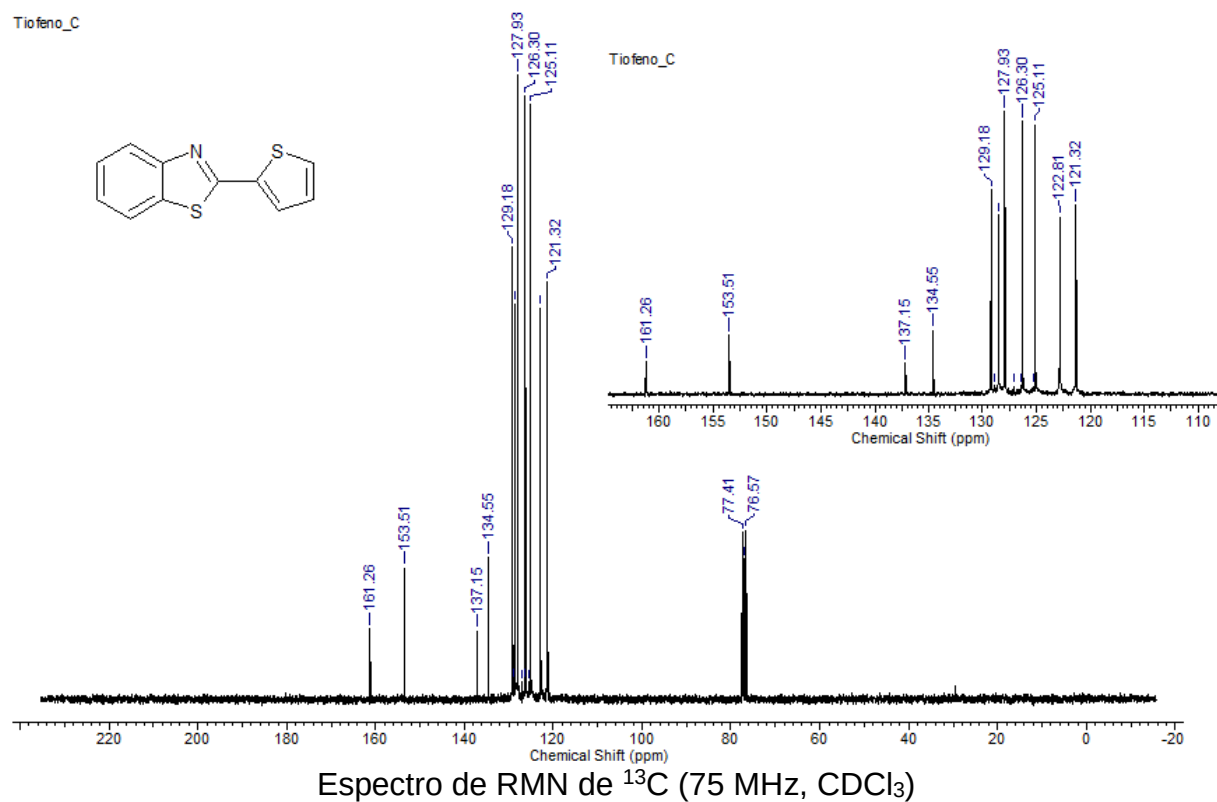
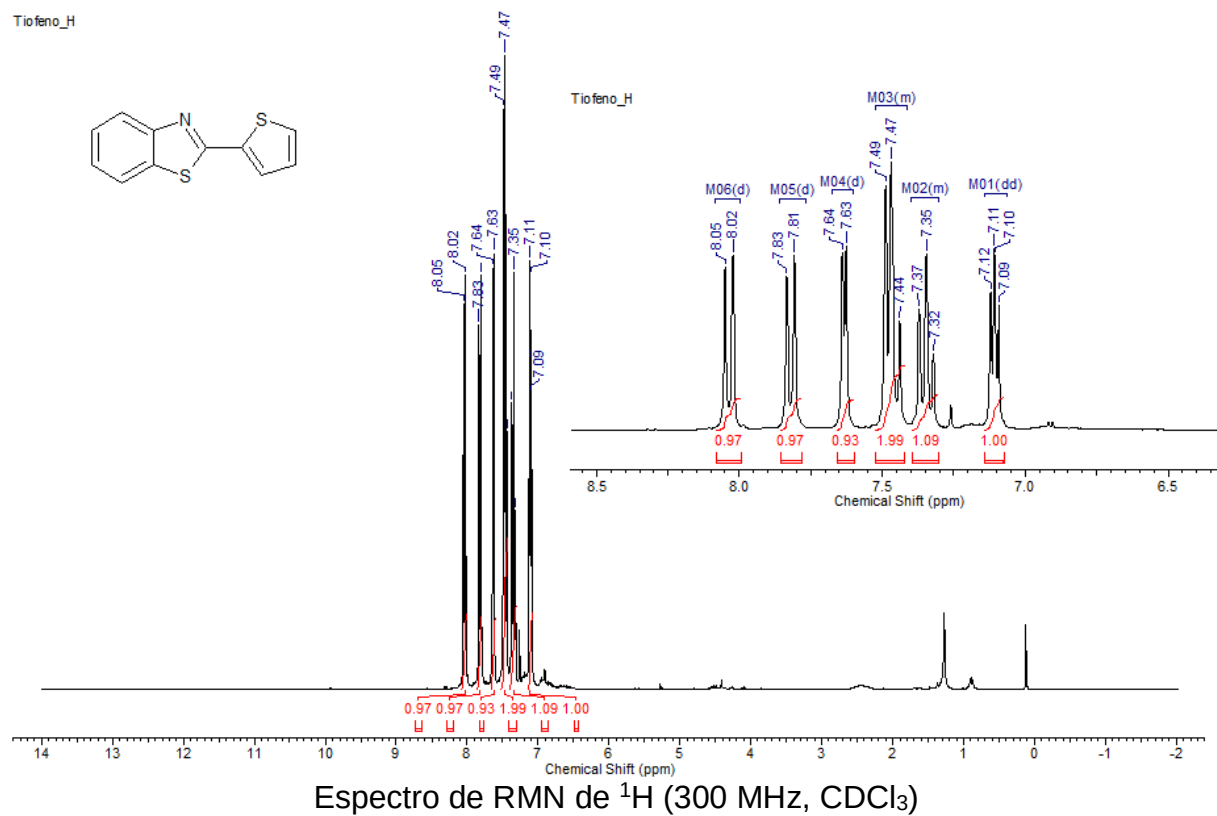
RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8i



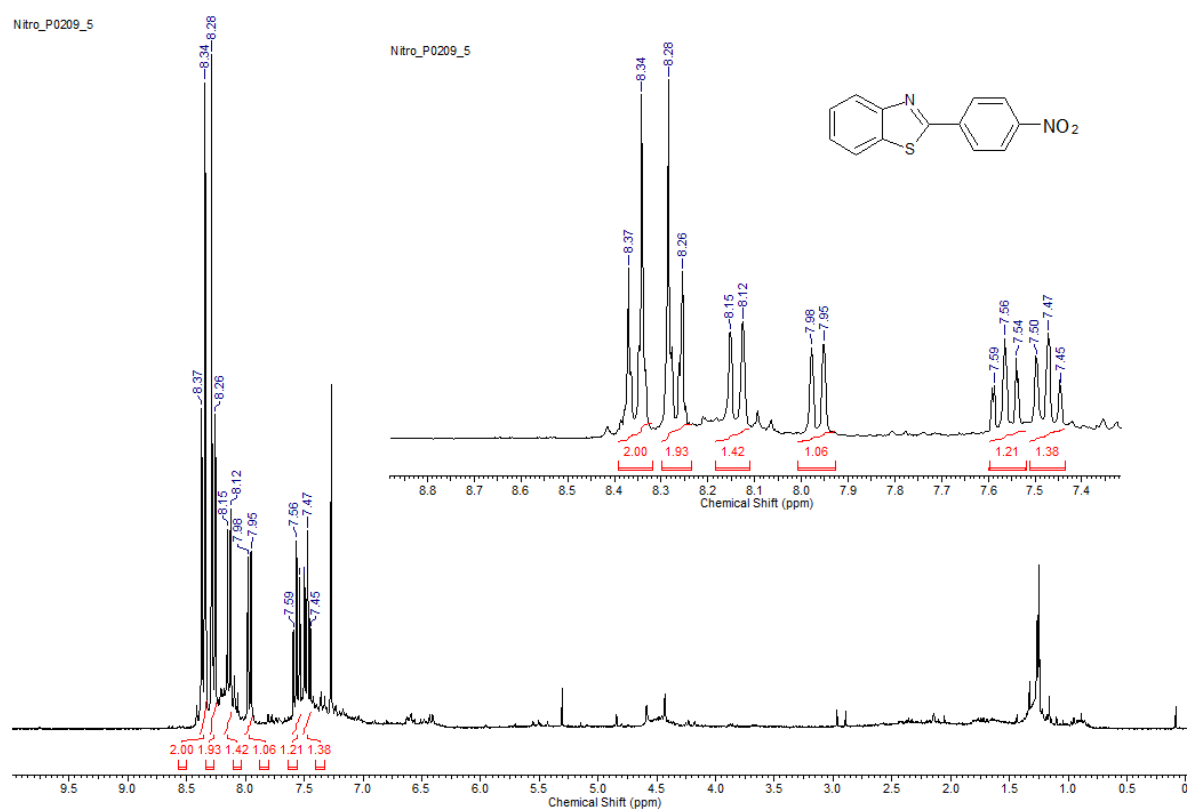
Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3)



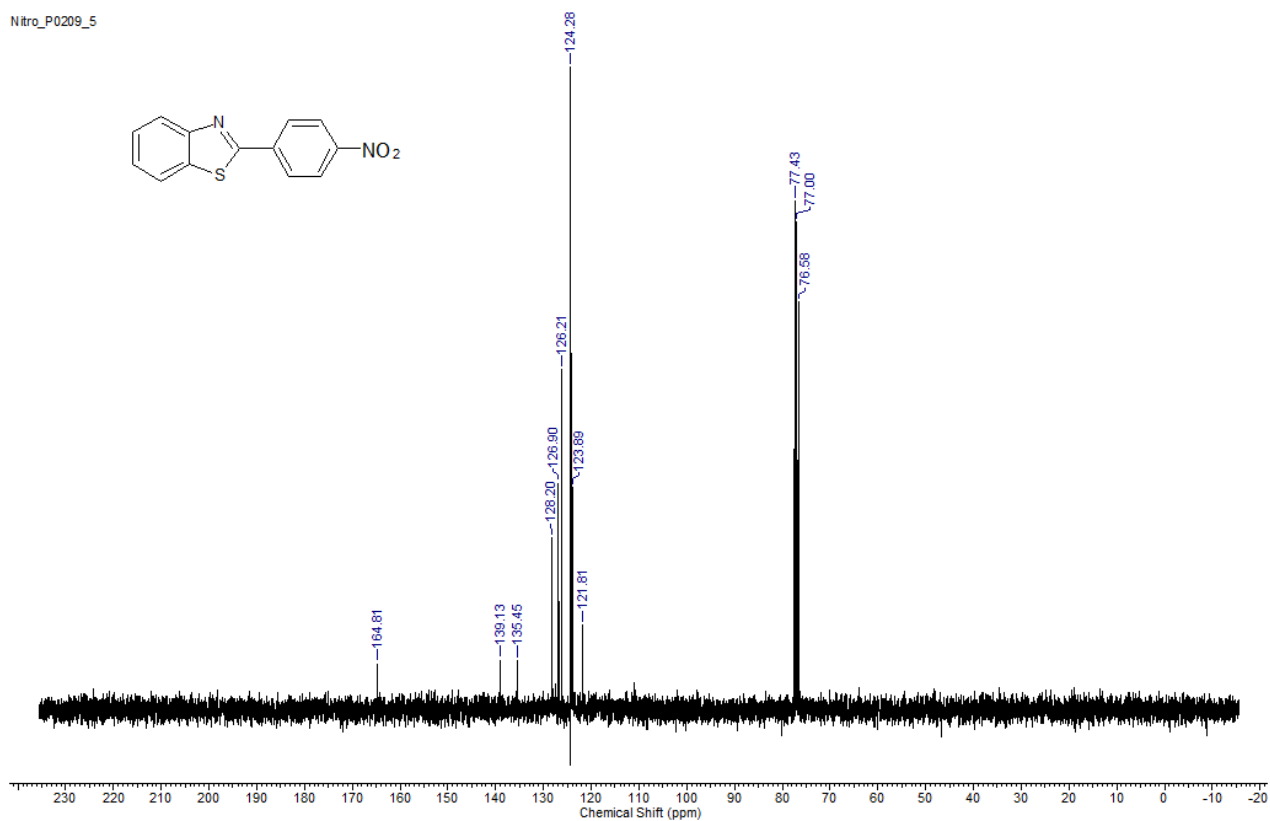
Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3)

RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8j

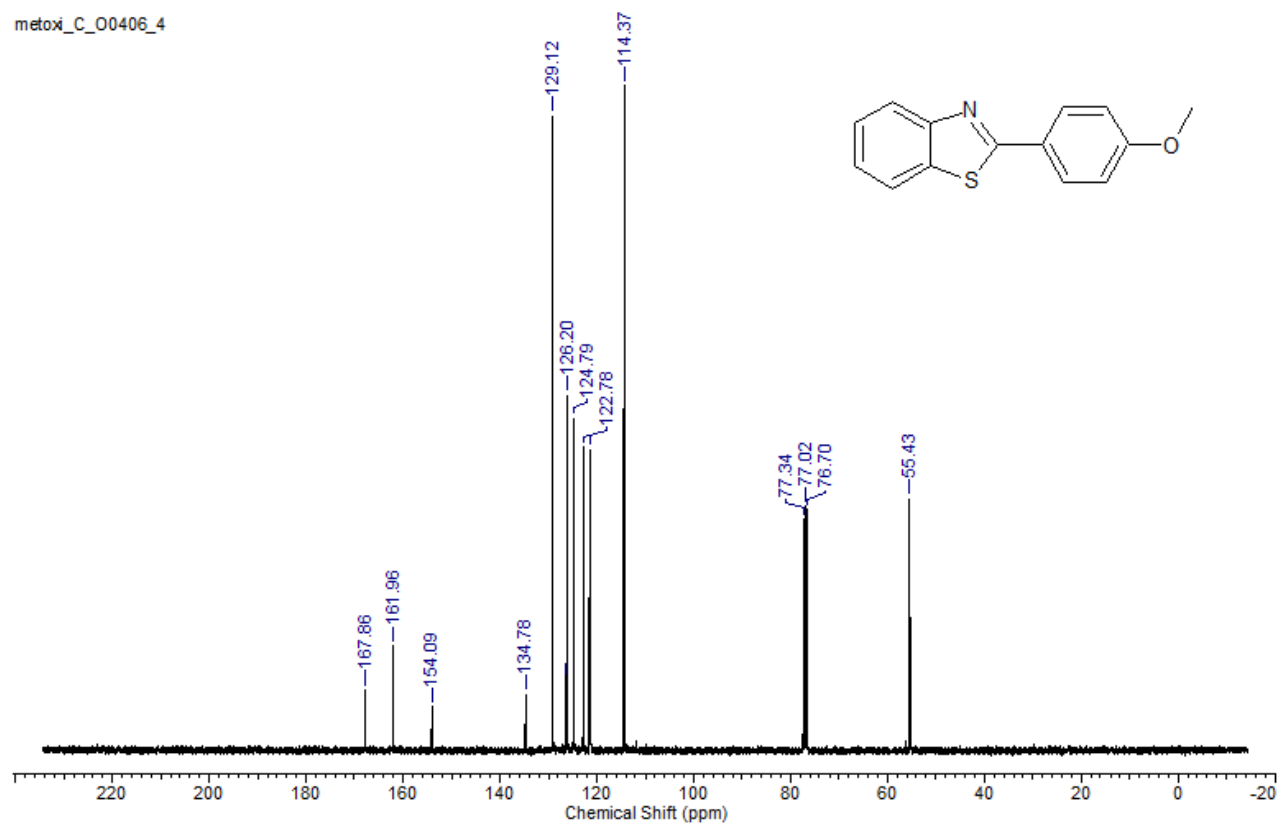
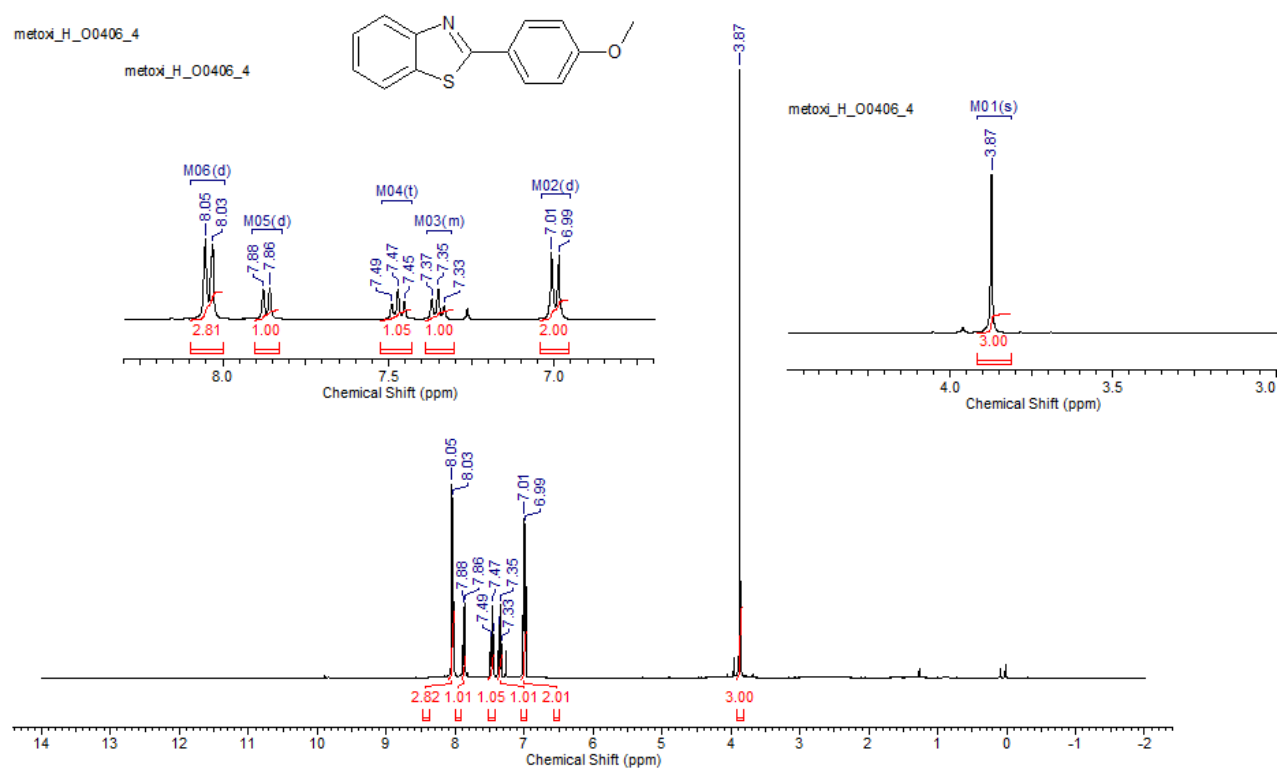
RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8k



Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3)

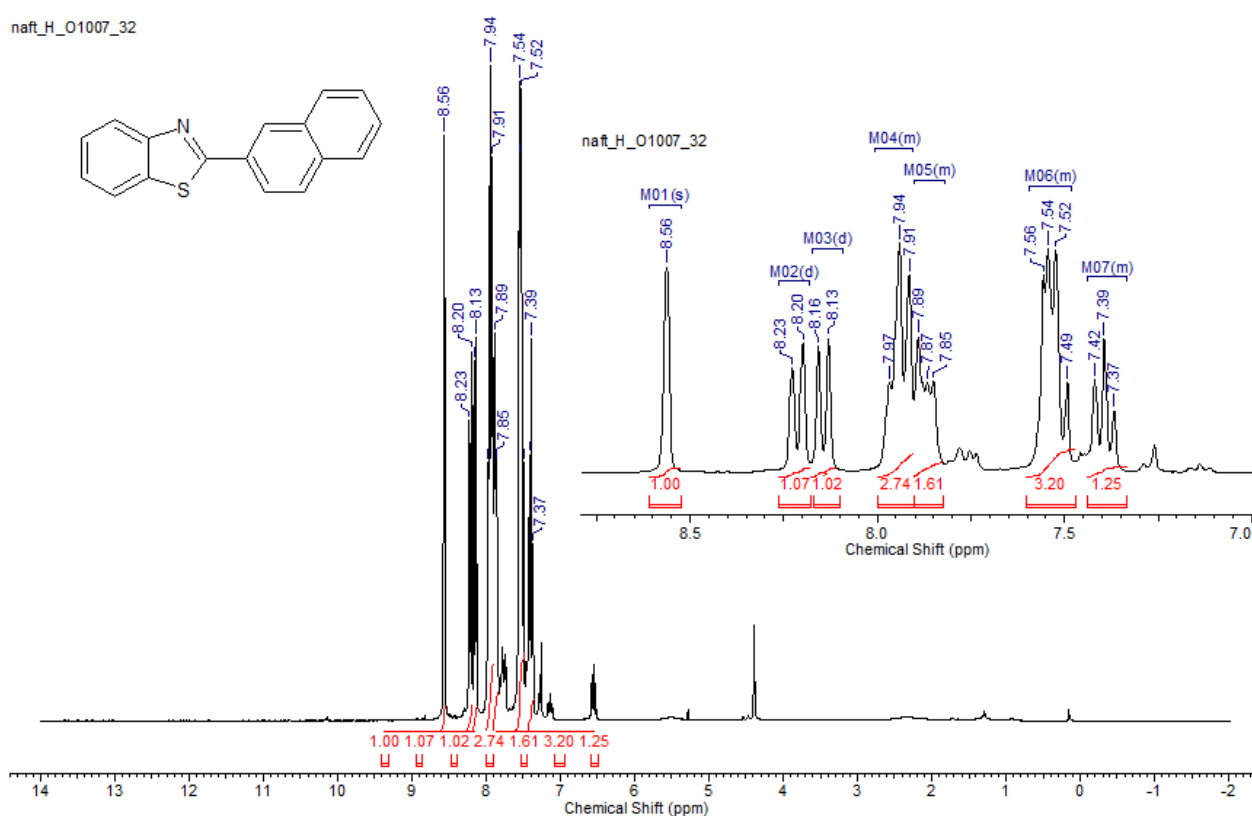


Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

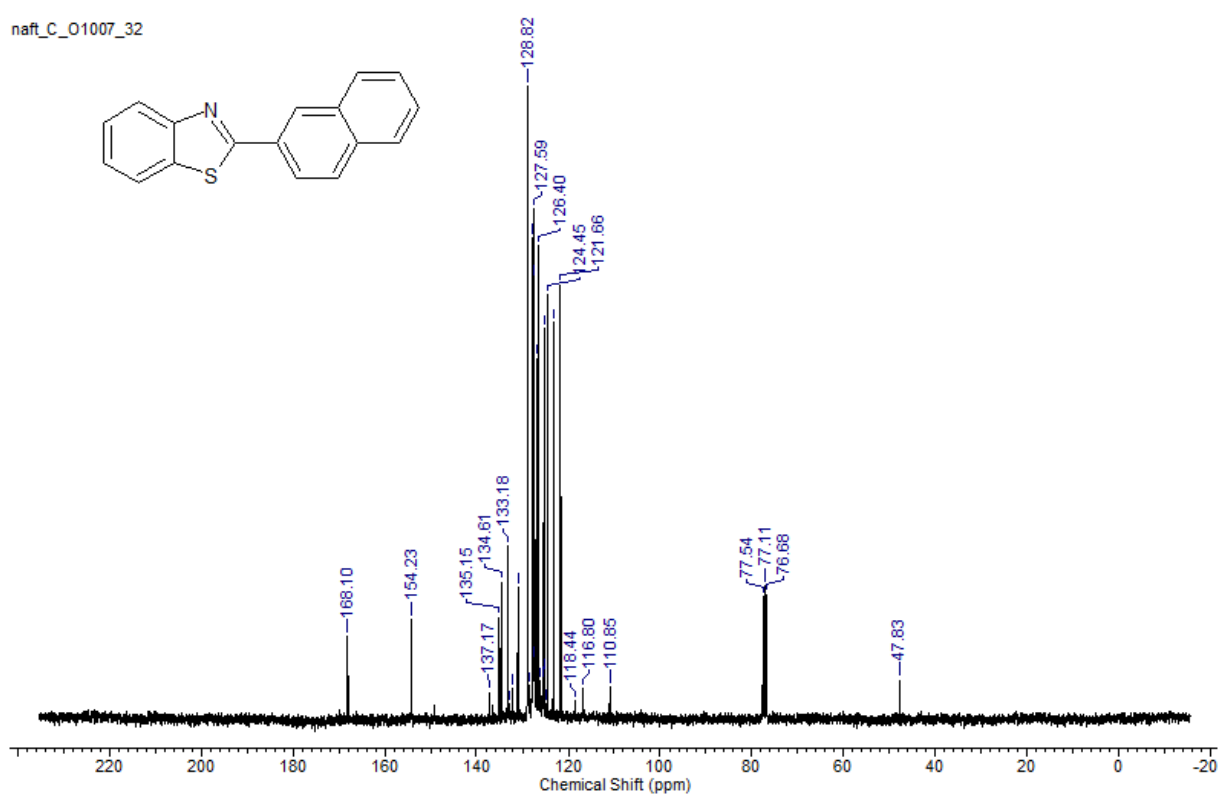
RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8l

RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8m

naft_H_O1007_32

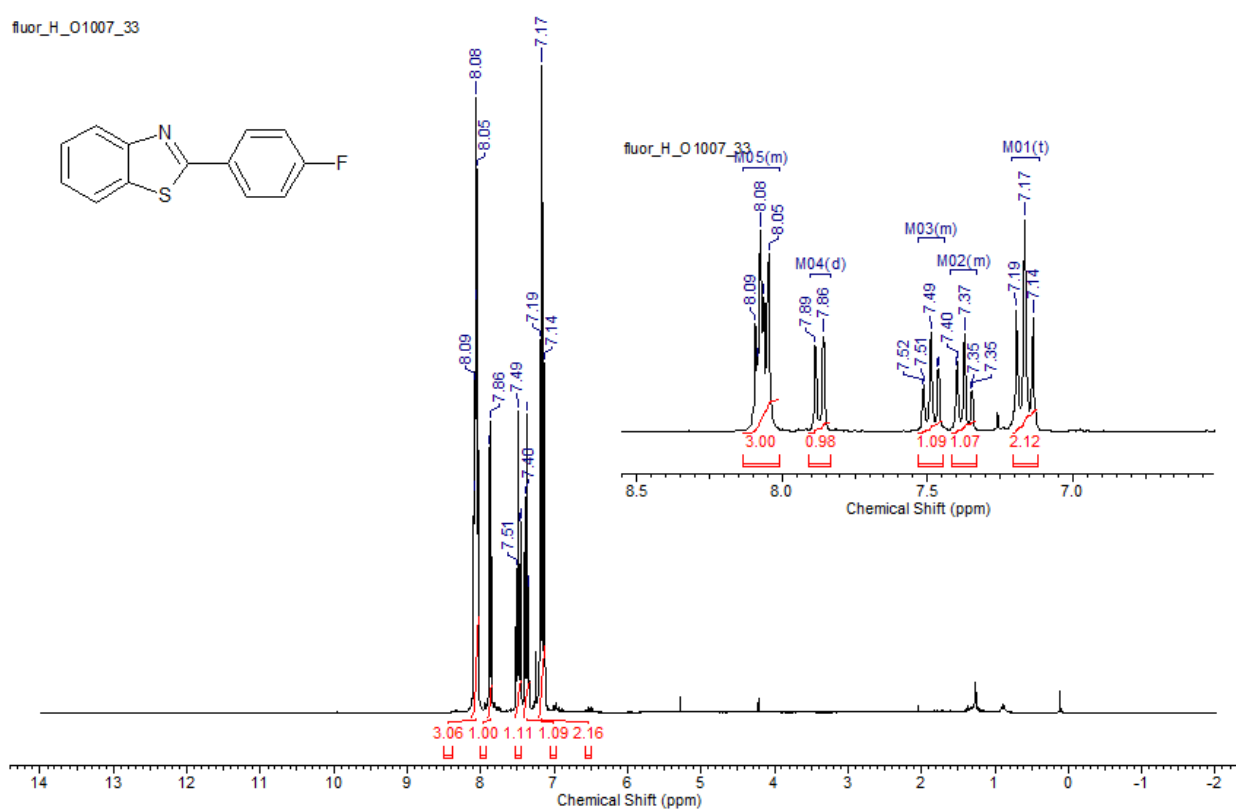
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3)

naft_C_O1007_32

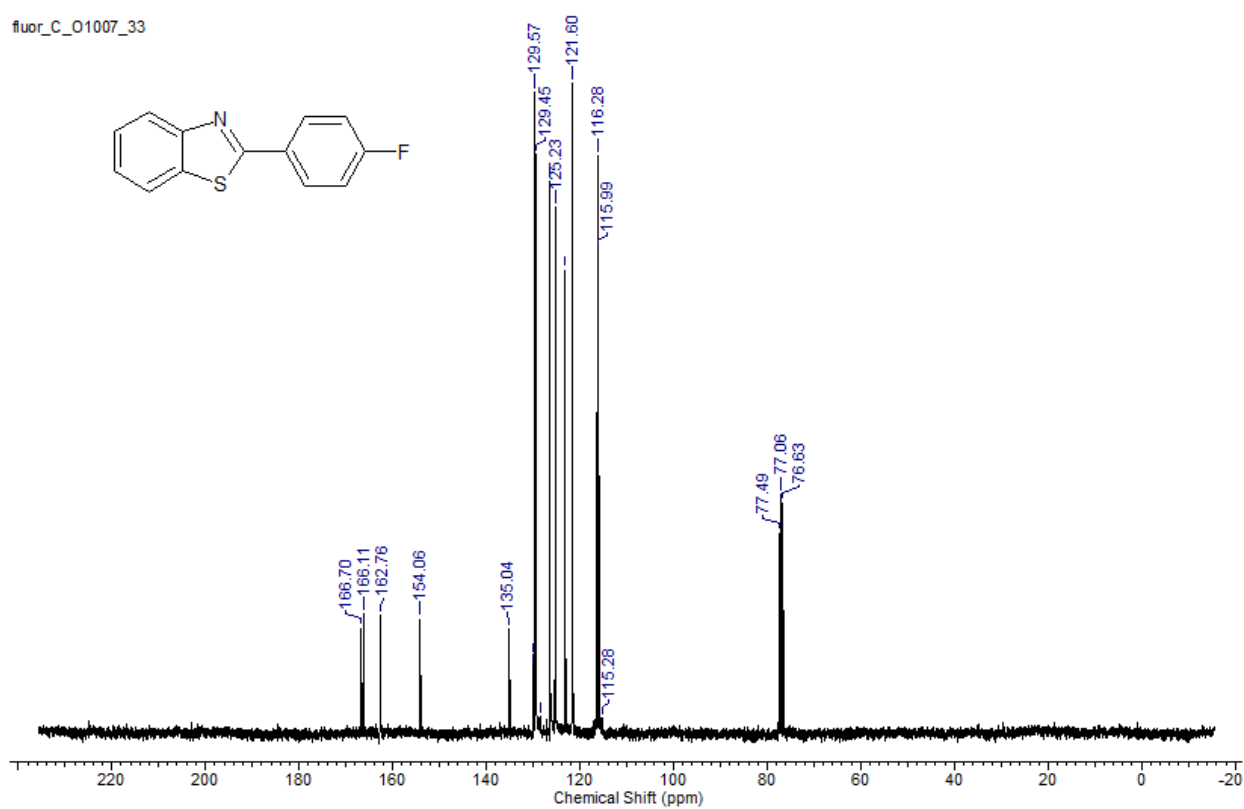
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8n

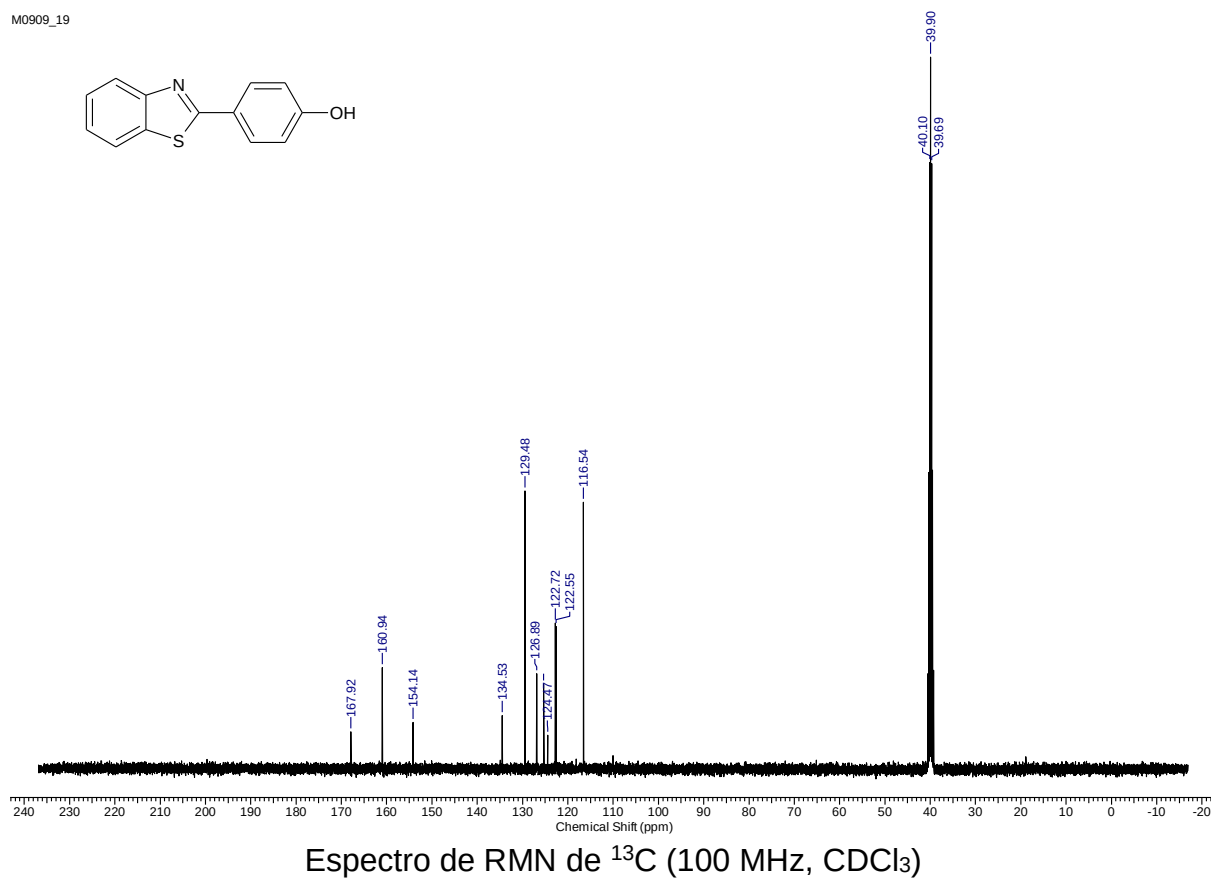
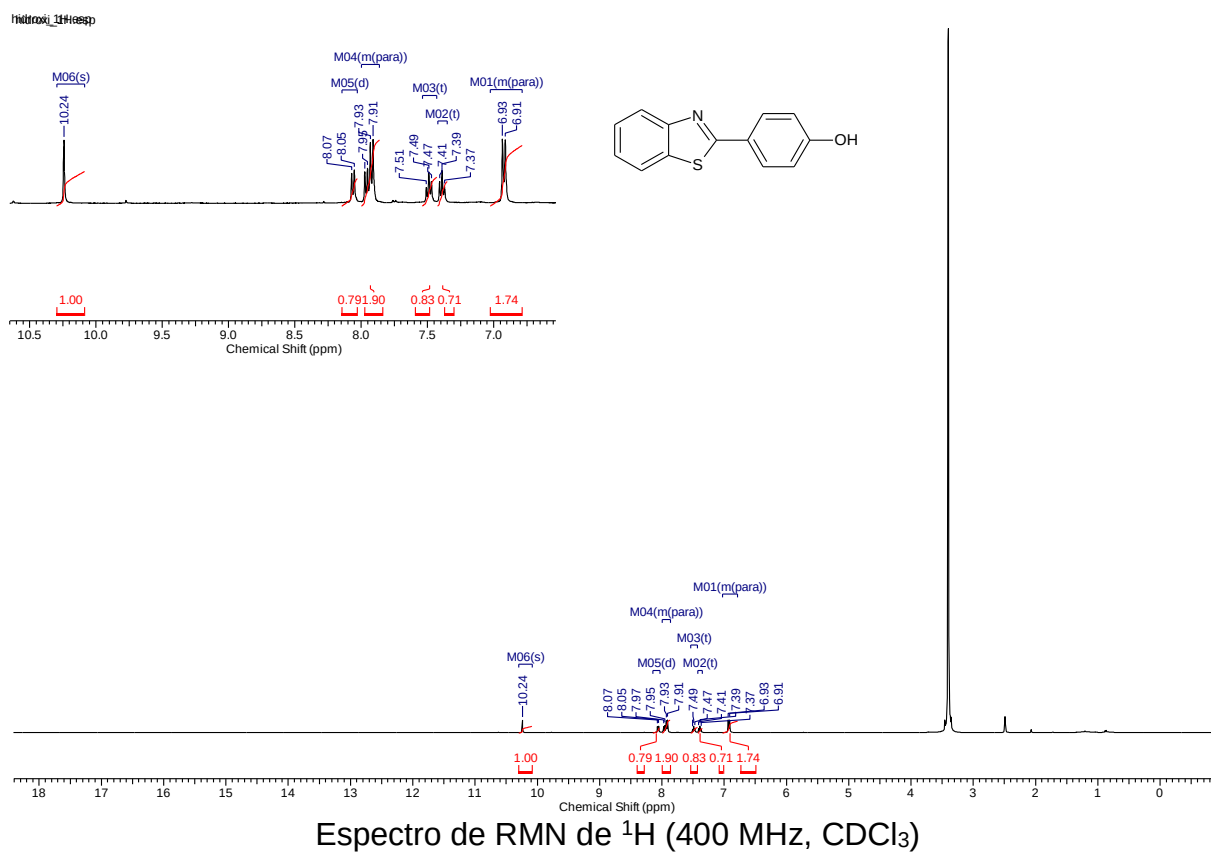
fluor_H_O1007_33

Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3)

fluor_C_O1007_33

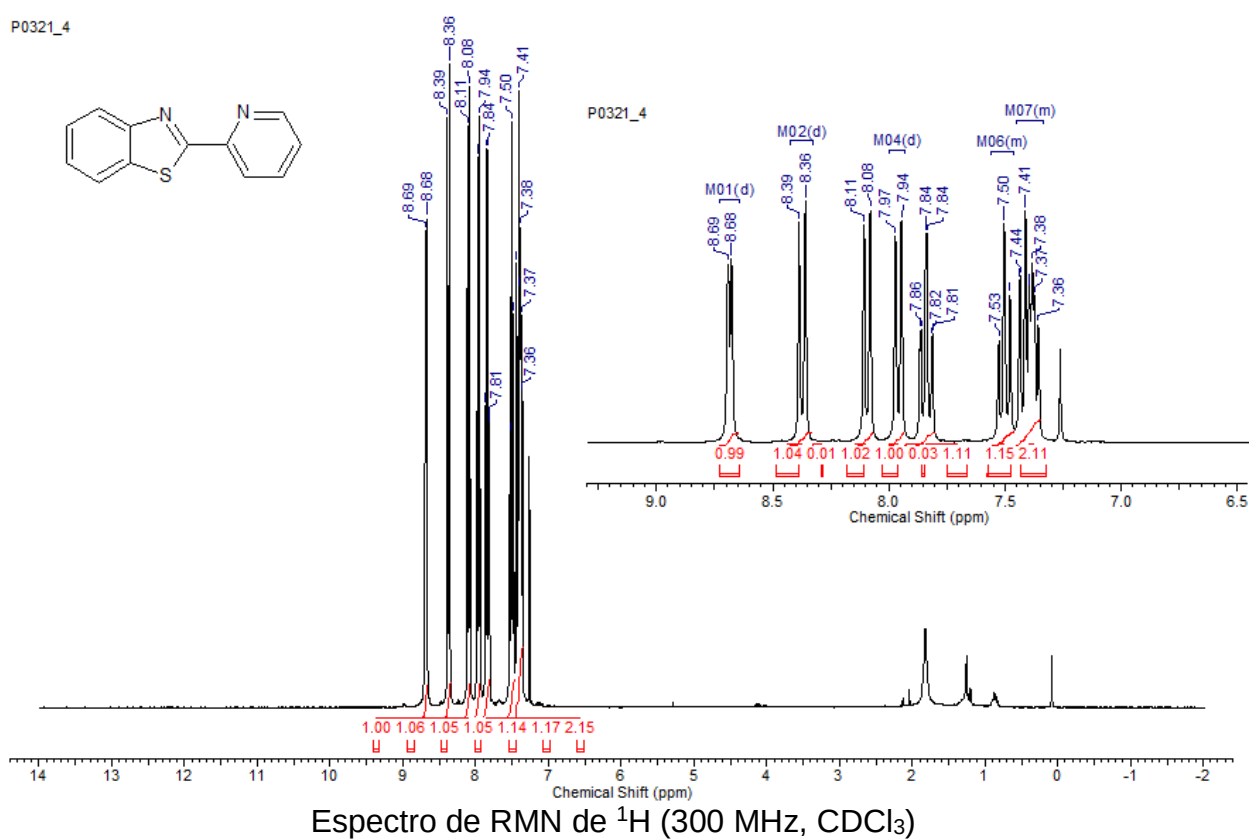
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8o

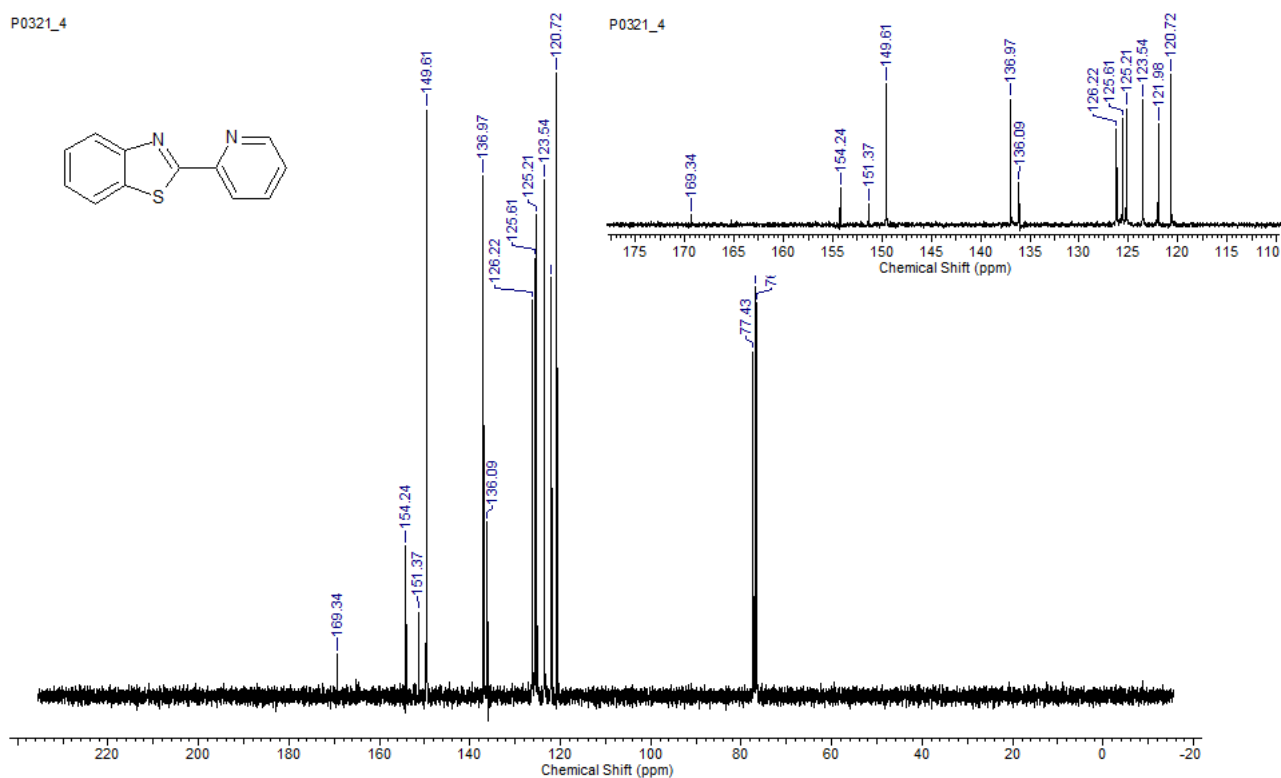


RMN de ^1H e ^{13}C do Composto 8p

P0321_4

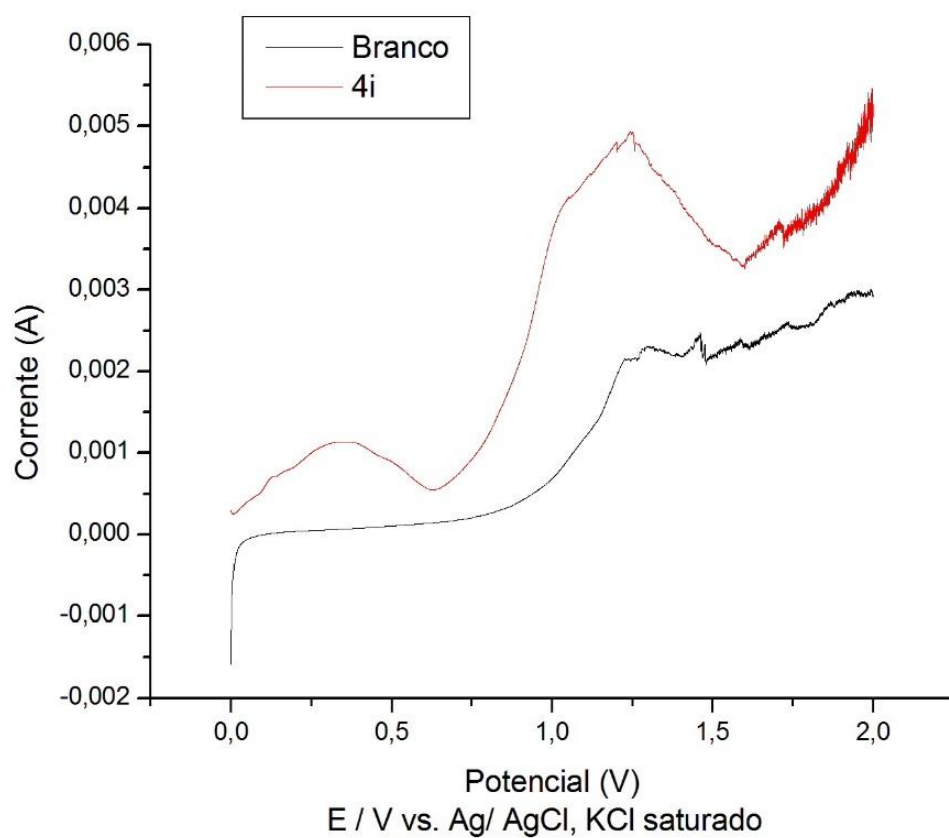
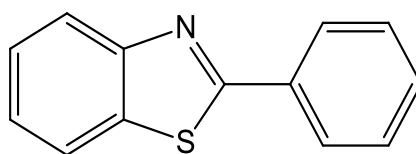
Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3)

P0321_4

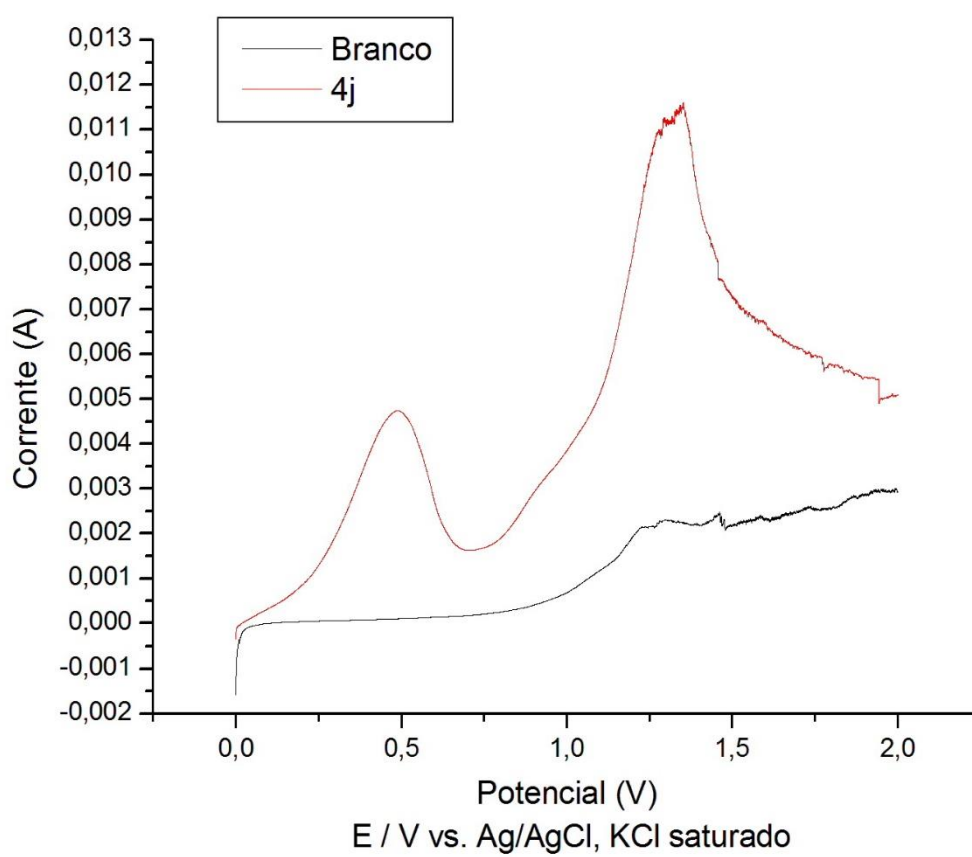
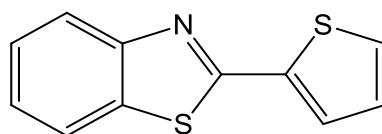
Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

APÊNDICE C – VOLTAMETRIAS DE VARREDURA LINEAR PARA OS BENZOTIAZÓIS

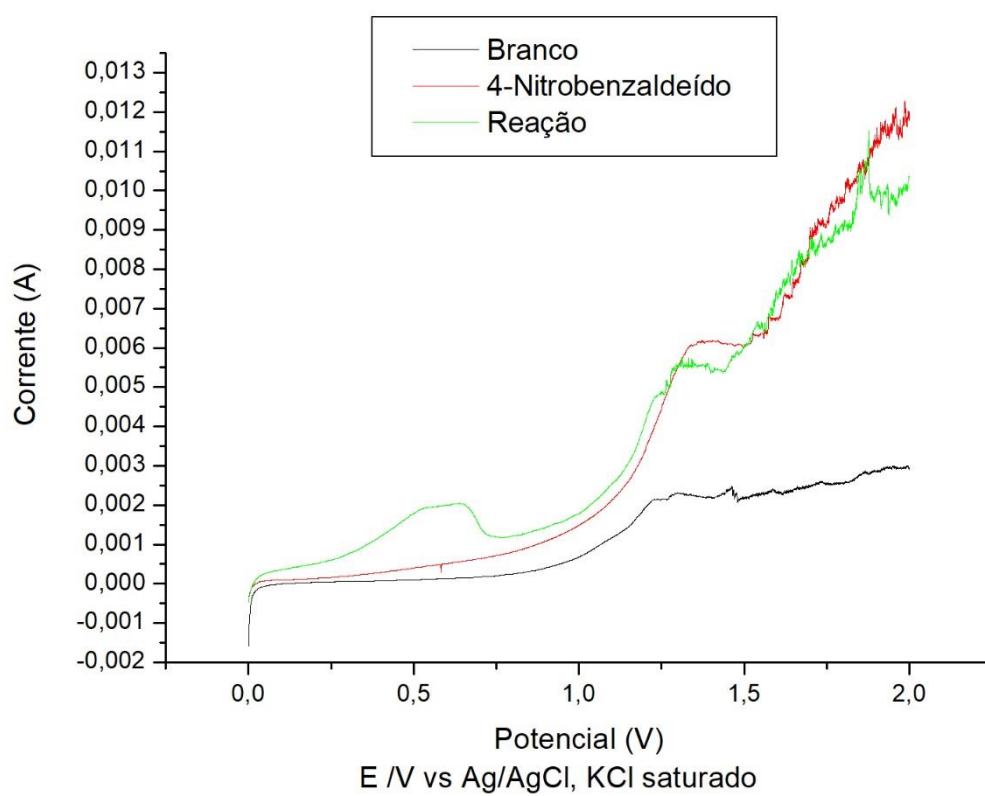
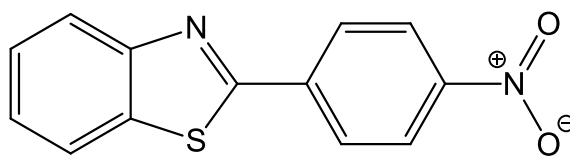
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4i



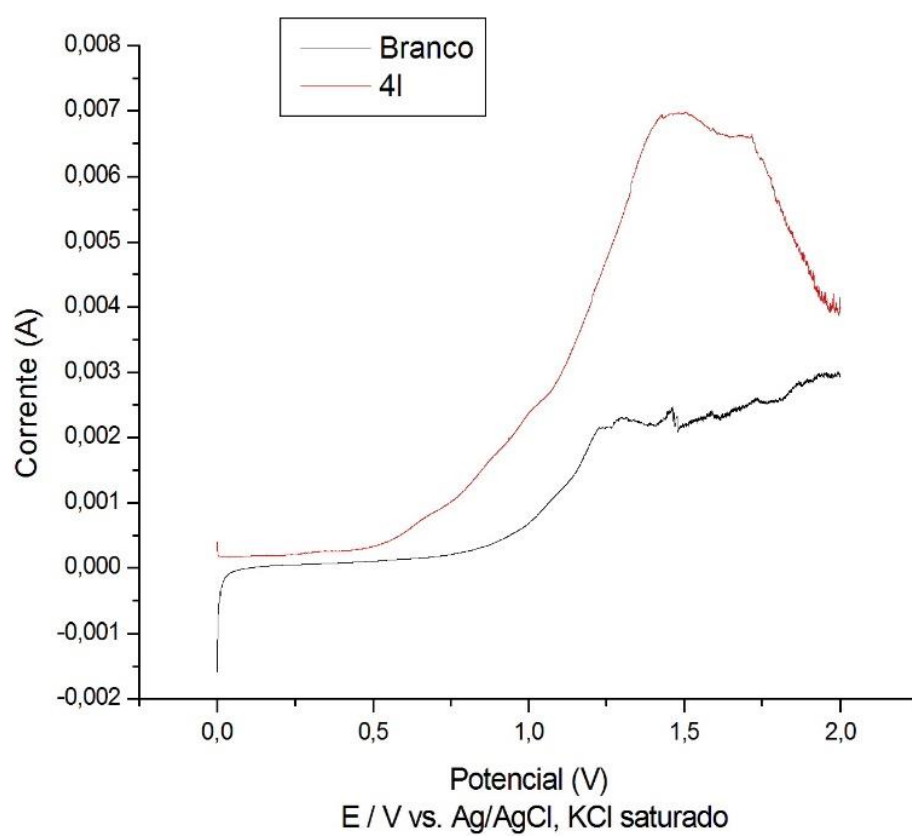
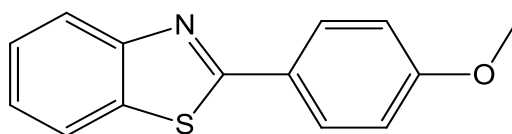
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4j



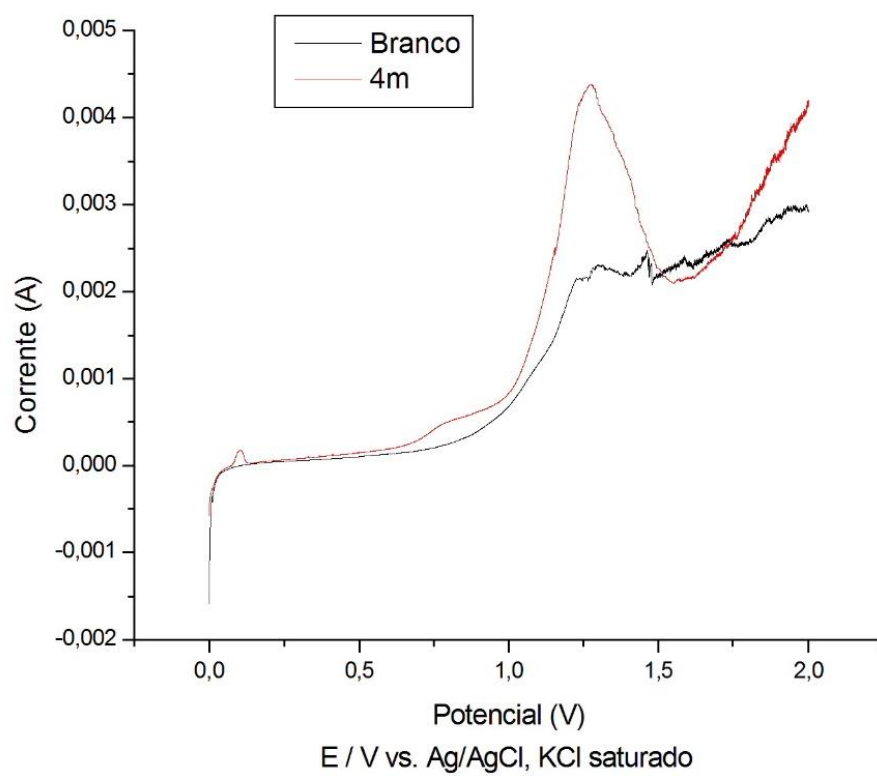
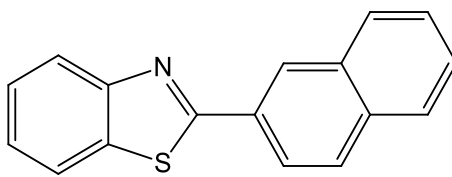
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4k



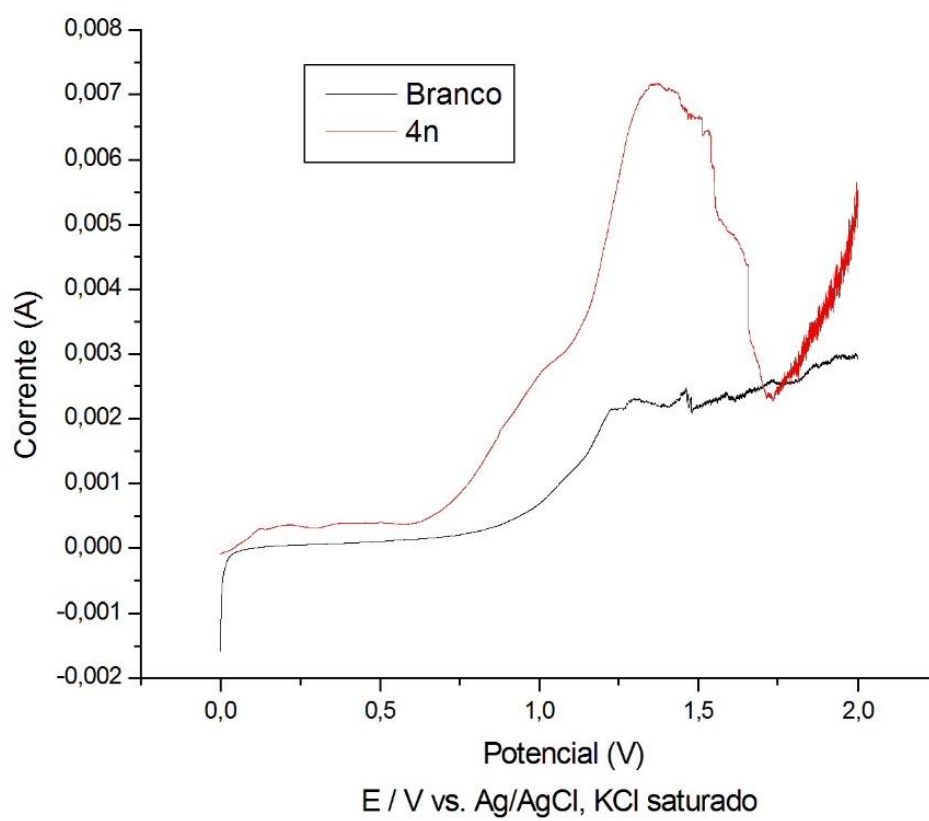
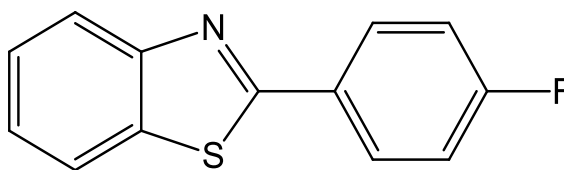
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4I



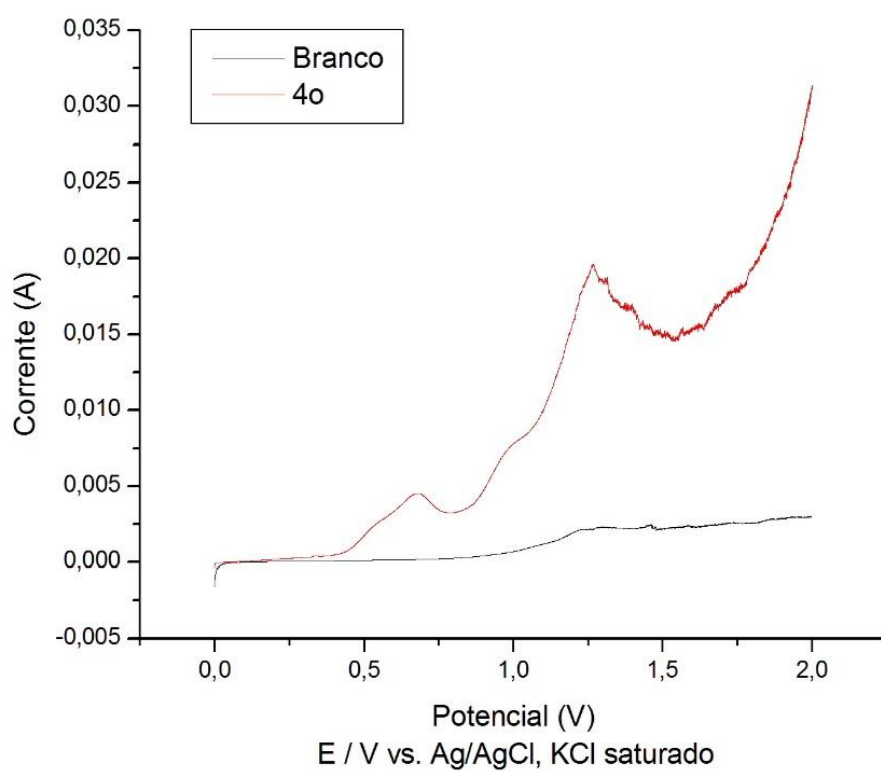
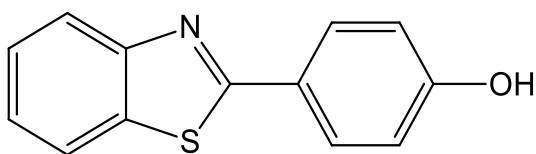
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4m



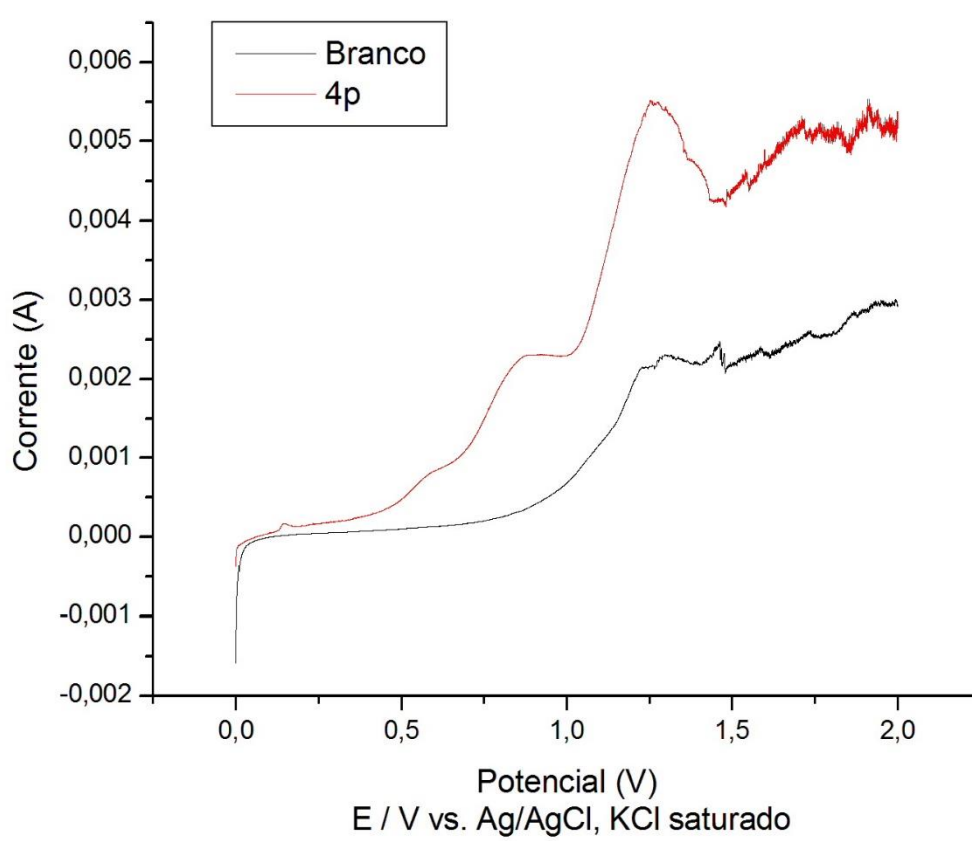
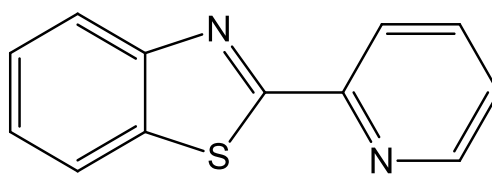
Voltametria de Varredura Linear do Composto 4n



Voltametria de Varredura Linear do Composto 4o



Voltametria de Varredura Linear do Composto 4p



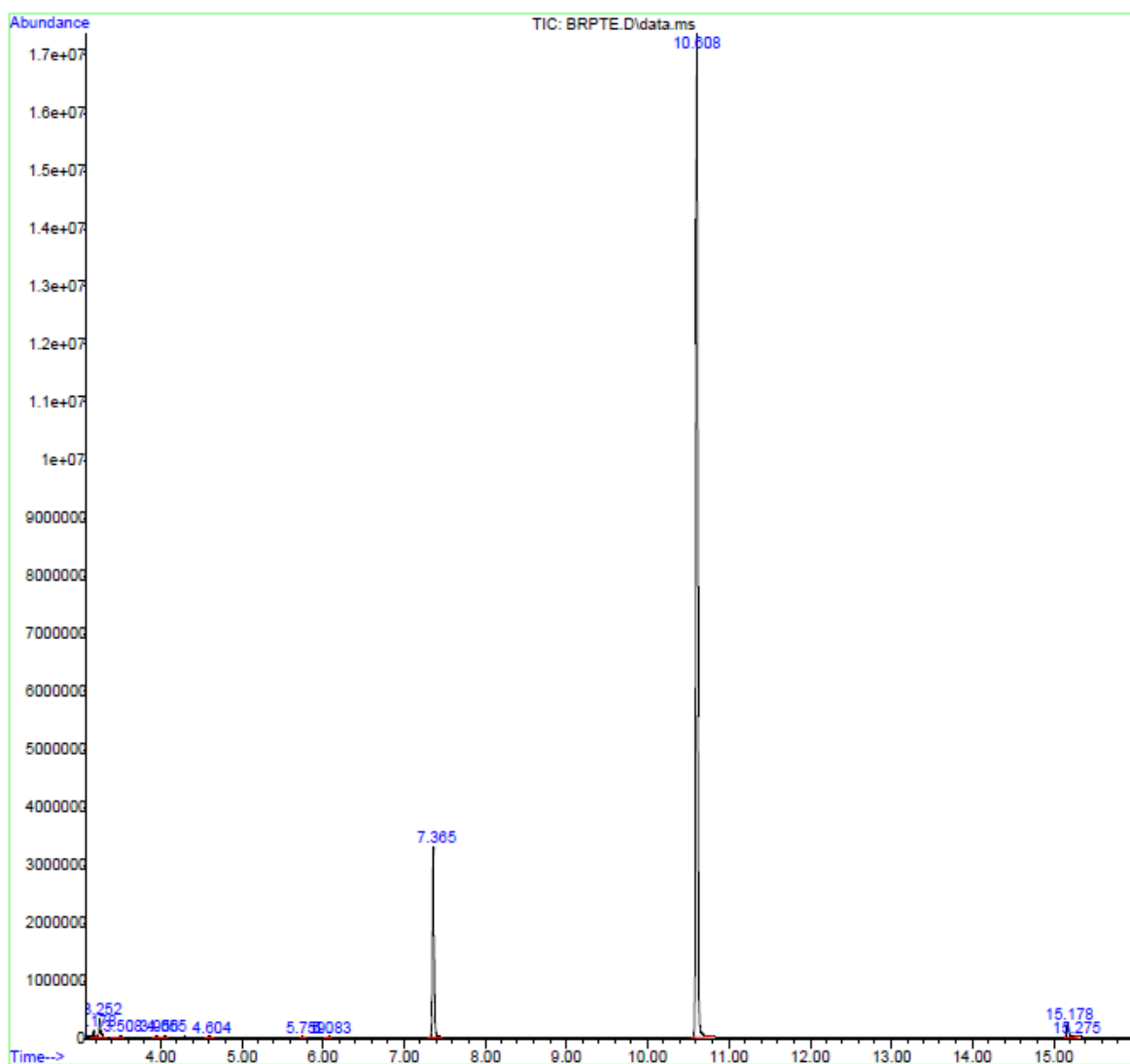
APÊNDICE D – ESPECTROS DE MASSAS PARA OS TELURETOS, SELENETOS E SULFETOS ORGÂNICOS

Espectro de Massas do composto 2a

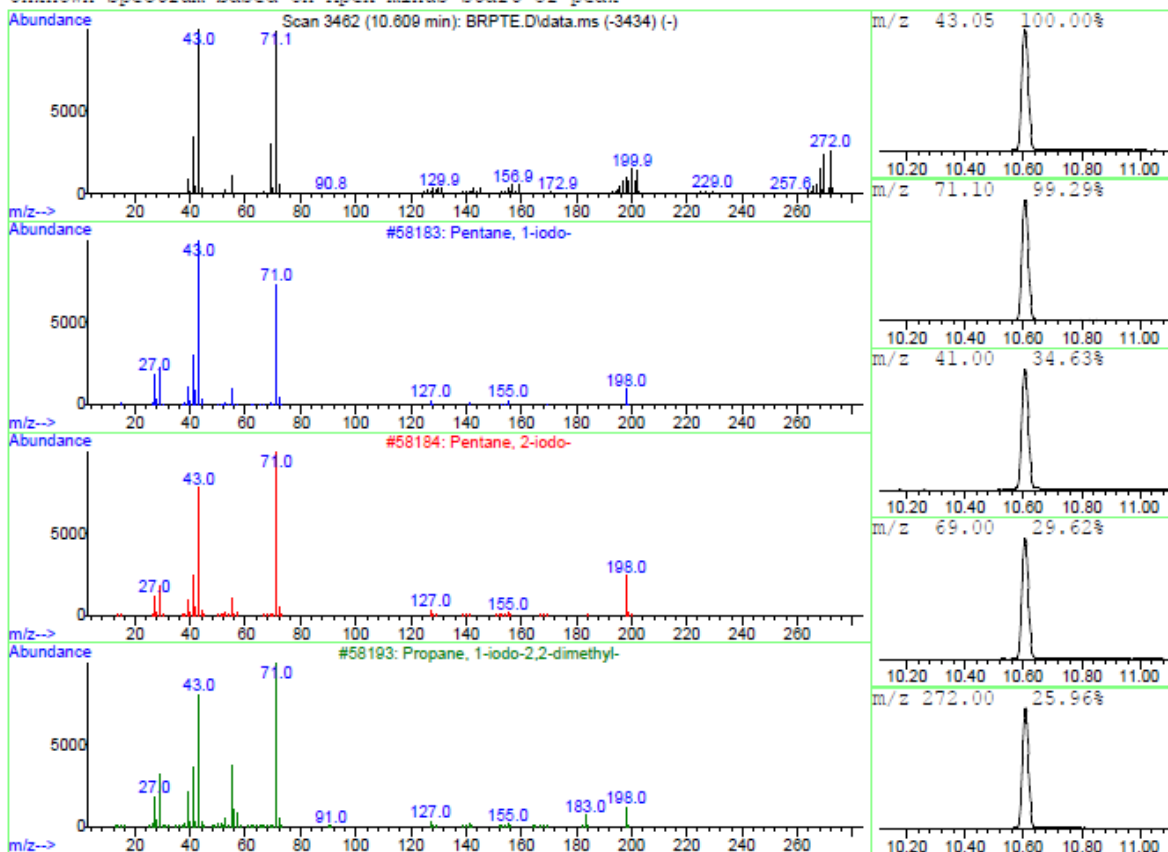
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRPTE.D
Acq On : 9 Jan 2014 13:34
Operator :
Sample :
Misc : 1:60 split / 0.5 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRPTE.D
Sample :

Peak Number: 10 at 10.609 min Area: 268777291 Area % 82.66

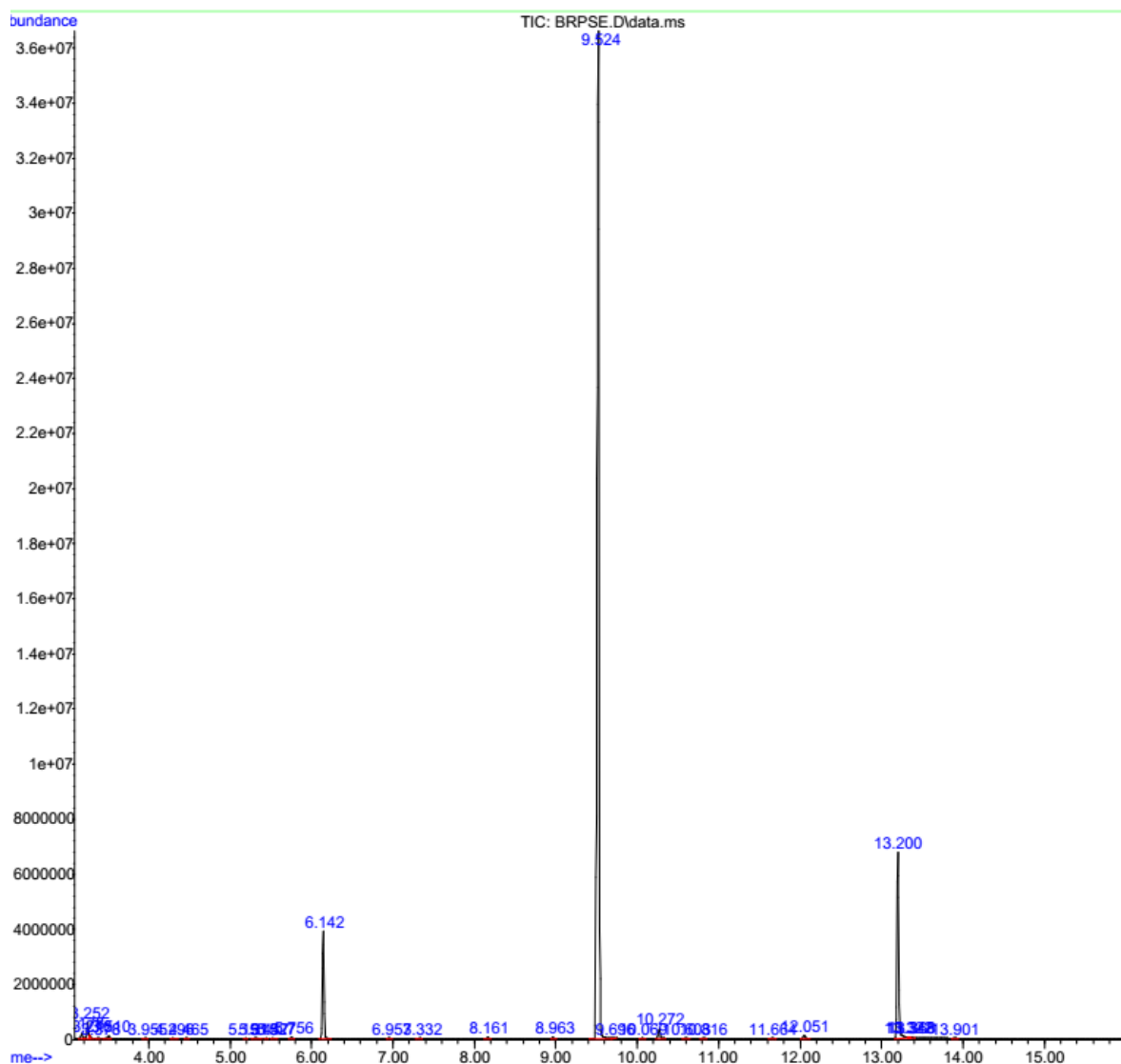
The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 Pentane, 1-iodo-	58183	000628-17-1	43
2 Pentane, 2-iodo-	58184	000637-97-8	38
3 Propane, 1-iodo-2,2-dimethyl-	58193	015501-33-4	38
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 1-Octen-3-yl isobutyrate	1720	000000-00-0	4
2 Linalool	318	000000-00-0	2
3 3-Methylbutyl isobutyrate	1691	000000-00-0	1
C:\Database\ADAMS.L			
1 24.03 Octenol butanoate<2E->	2080	084642-60-4	9
2 45.52 Isophytol	873	000505-32-8	4
3 4.60 Allyl butanoate	72	002051-78-7	4

Espectro de Massas do composto 2b

Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRPSE.D
Acq On : 10 Jan 2014 10:11
Operator :
Sample : BRPSE
Misc : 1:80 split / 0.8 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

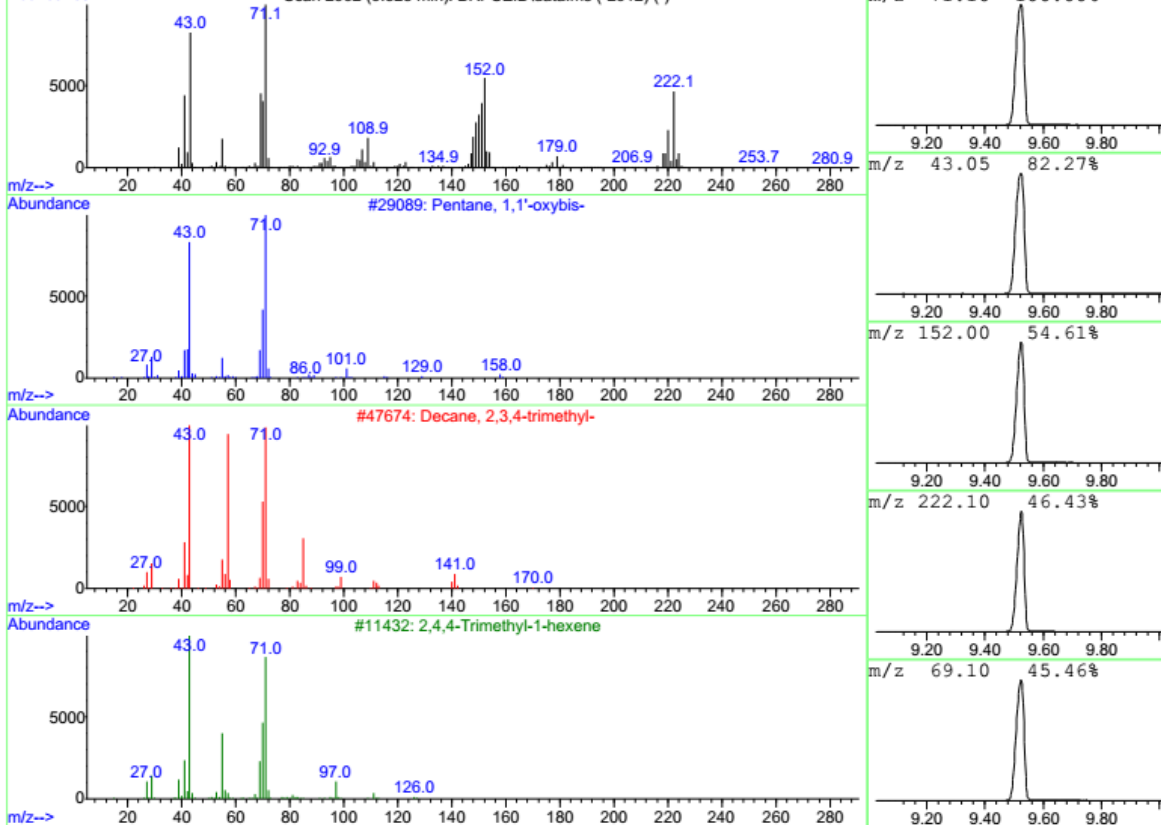
Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak

Scan 2962 (9.525 min): BRPSE.D\data.ms (-2912) (-)



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRPSE.D

Sample : BRPSE

Peak Number: 19 at 9.525 min Area: 670338545 Area % 78.44

The 3 best hits from each library. Ref# CAS# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Pentane, 1,1'-oxybis-	29089	000693-65-2	25
2 Decane, 2,3,4-trimethyl-	47674	062238-15-7	12
3 2,4,4-Trimethyl-1-hexene	11432	051174-12-0	12

C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

1 3-Methylbutyl isobutyrate	1691	000000-00-0	9
2 1-Octen-3-yl isobutyrate	1720	000000-00-0	2
3 Isophytol	422	000000-00-0	1

C:\Database\ADAMS.L

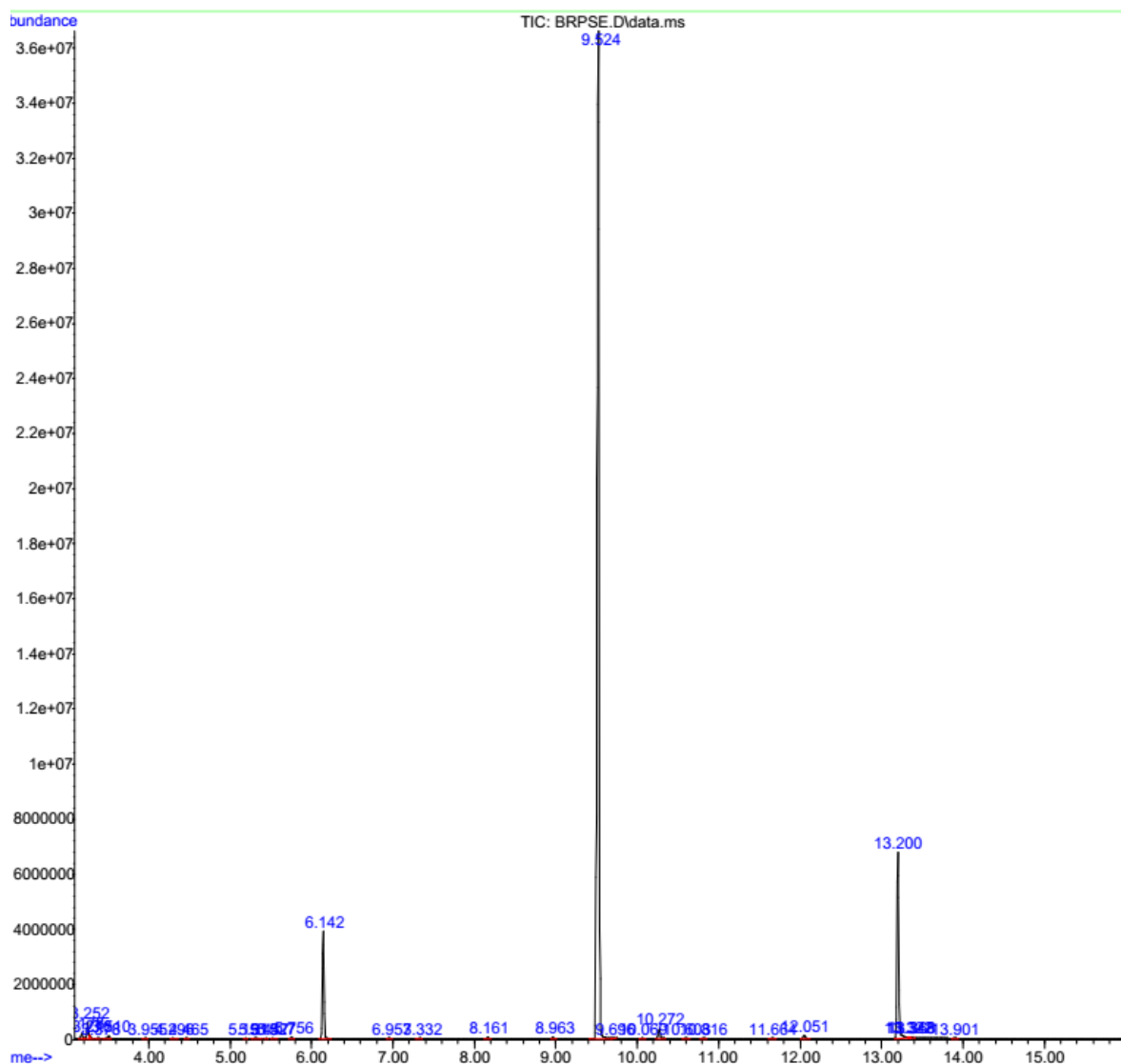
1 8.05 Isoamyl isobutyrate	1603	002050-01-3	9
2 24.03 Octenol butanoate<2E->	2080	084642-60-4	4
3 7.00 Octen-2-ol<3Z->	2021	069668-89-9	4

Espectro de Massas do composto 3b

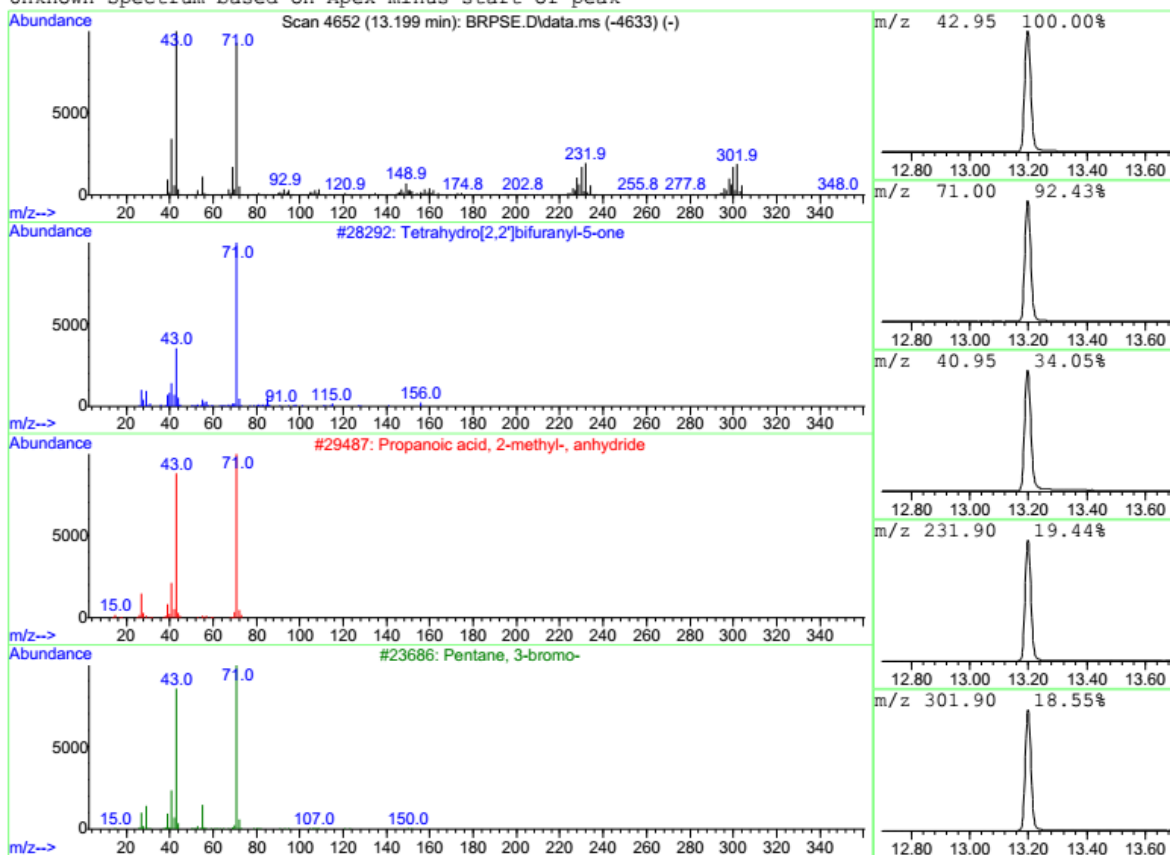
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRPSE.D
Acq On : 10 Jan 2014 10:11
Operator :
Sample : BRPSE
Misc : 1:80 split / 0.8 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRPSE.D

Sample : BRPSE

Peak Number: 27 at 13.199 min Area: 102198094 Area % 11.96

The 3 best hits from each library. Ref# CAS# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Tetrahydro[2,2']bifuranyl-5-one	28292	019680-00-3	25
2 Propanoic acid, 2-methyl-, anhyd...	29487	000097-72-3	25
3 Pentane, 3-bromo-	23686	001809-10-5	25

C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

1 1-Octen-3-yl isobutyrate	1720	000000-00-0	4
2 1-Octen-3-yl butyrate	1719	000000-00-0	2
3 Isophytol	422	000000-00-0	1

C:\Database\ADAMS.L

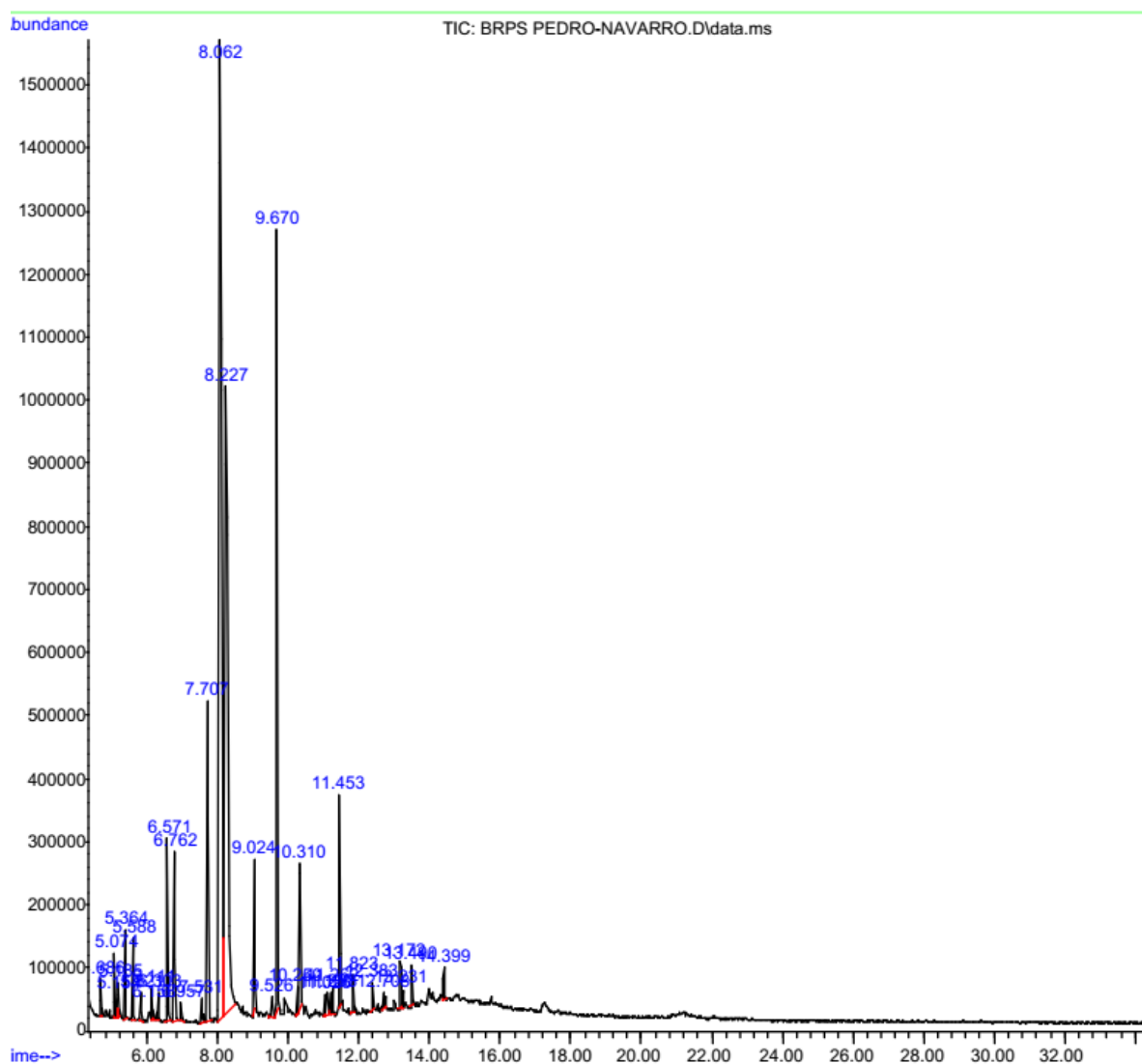
1 24.03 Octenol butanoate<2E->	2080	084642-60-4	4
2 45.37 Phytol	956	000150-86-7	4
3 45.52 Isophytol	873	000505-32-8	4

Espectro de Massas do composto 2c

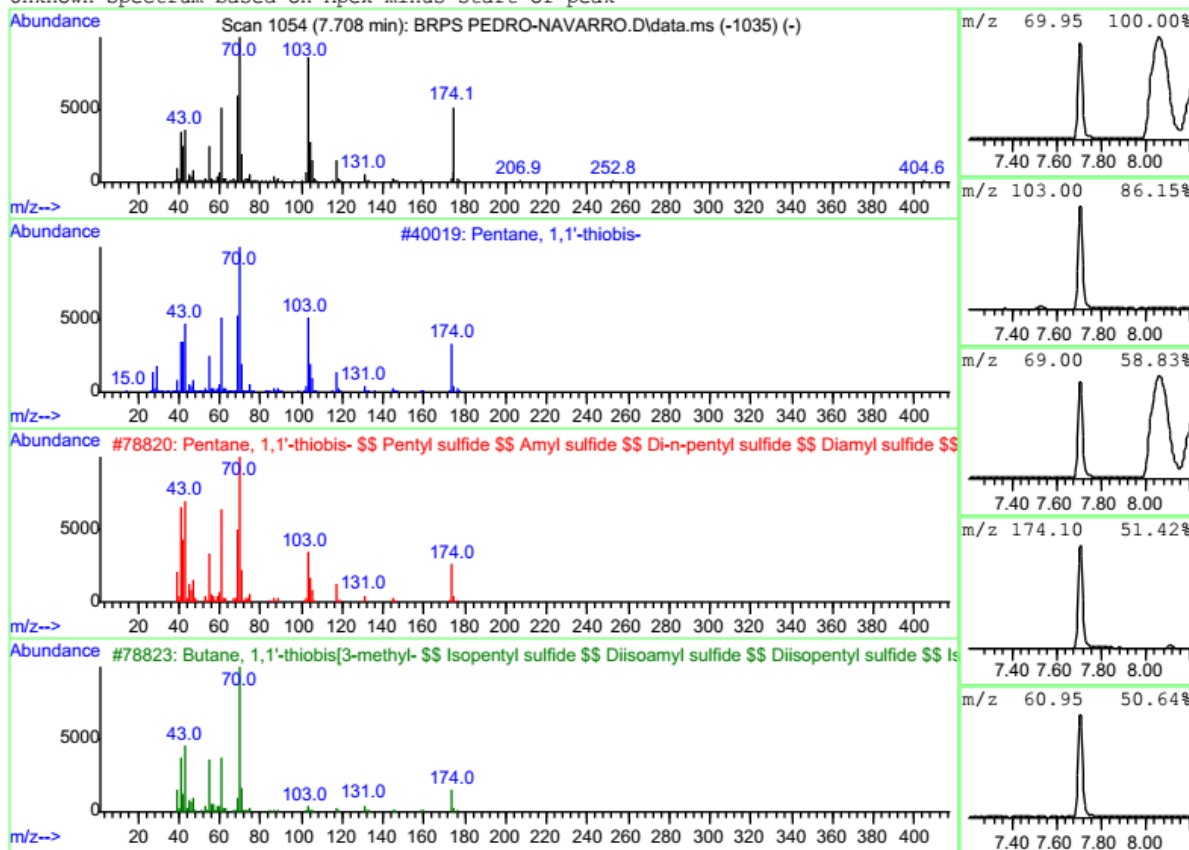
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
 Data File : BRPS PEDRO-NAVARRO.D
 Acq On : 16 Oct 2014 13:33
 Operator :
 Sample : BRPS pedro-navarro
 Misc : 1:20 split acetato
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
 C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
 C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_10_08\BRPS PEDRO-NAVARRO.D
Sample : BRPS pedro-navarro

Peak Number: 15 at 7.708 min Area: 6780526 Area % 3.30

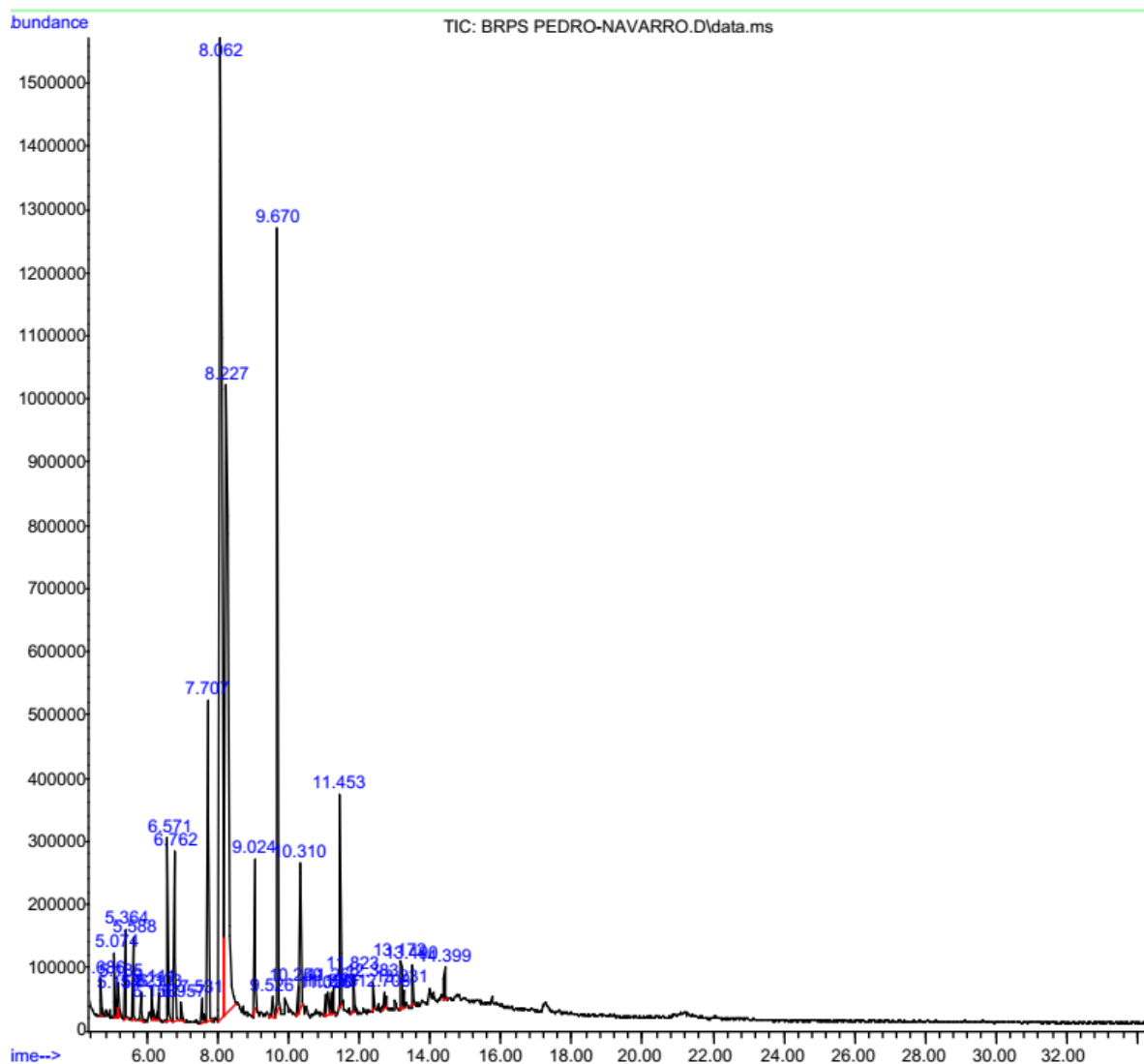
The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 Pentane, 1,1'-thiobis-	40019	000872-10-6	94
2 Butane, 1,1'-thiobis[3-methyl-	40022	000544-02-5	50
3 Pentane, 1-[(3-methylbutyl)thio]-	40023	007352-01-4	38
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Pentane, 1,1'-thiobis- \$\$ Pentyl...	78820	000872-10-6	72
2 Butane, 1,1'-thiobis[3-methyl- \$...	78823	000544-02-5	50
3 Butane, 1,1'-thiobis[3-methyl- (...)	78824	000544-02-5	50
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 3-Methylbutyl methacrylate	1690	000000-00-0	2

Espectro de Massas do composto 3c

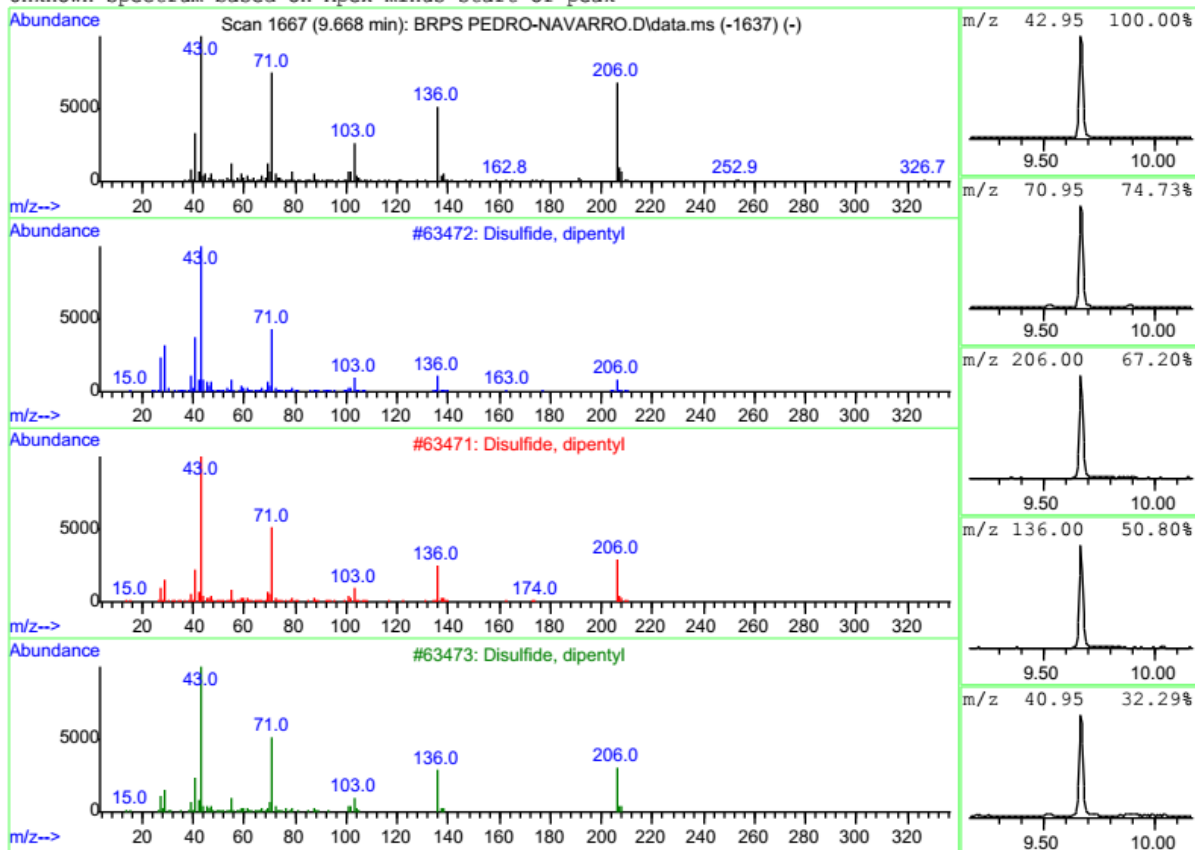
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
Data File : BRPS PEDRO-NAVARRO.D
Acq On : 16 Oct 2014 13:33
Operator :
Sample : BRPS pedro-navarro
Misc : 1:20 split acetato
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_10_08\BRPS PEDRO-NAVARRO.D

Sample : BRPS pedro-navarro

Peak Number: 20 at 9.668 min Area: 15517502 Area % 7.54

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual

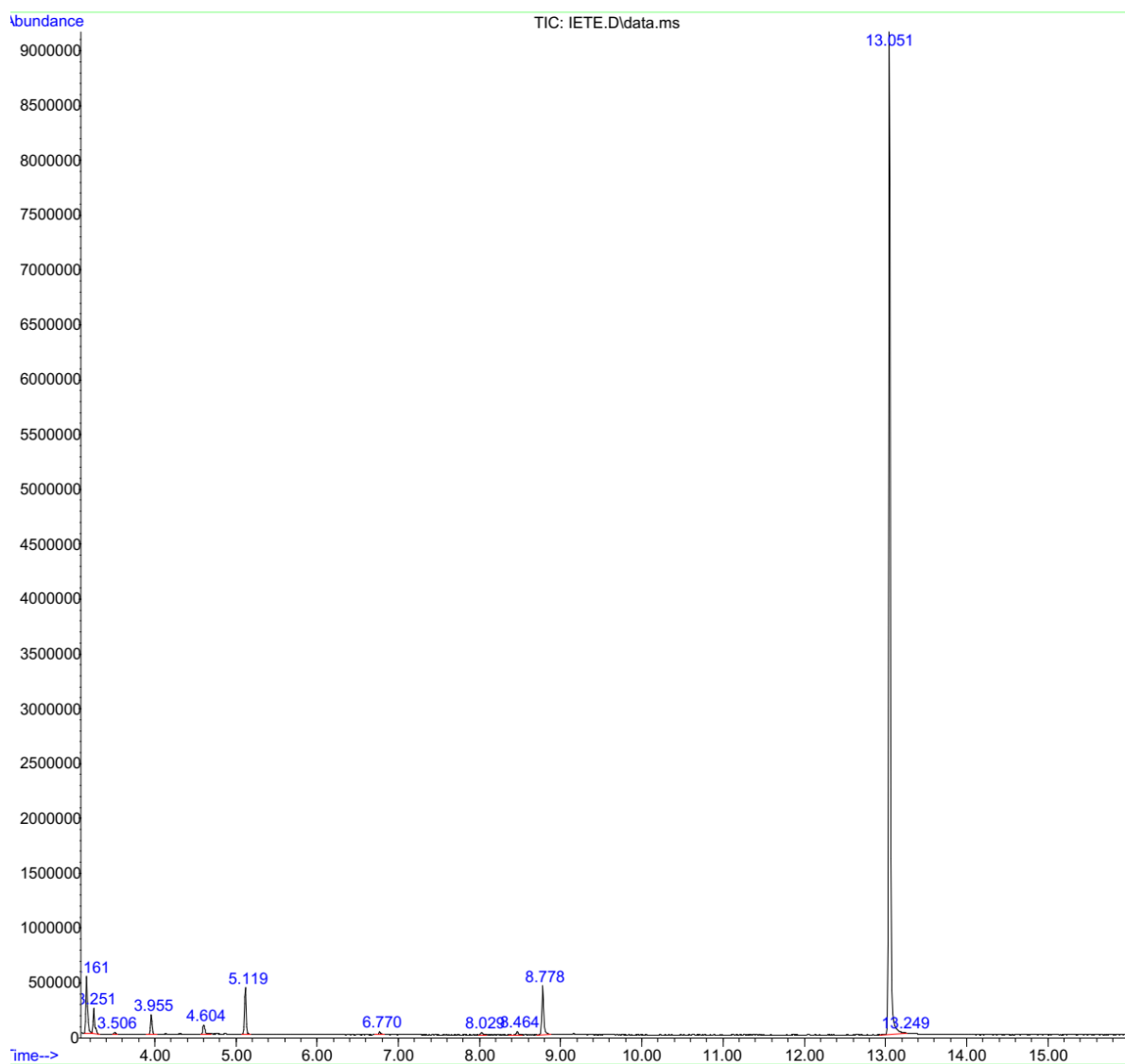
C:\Database\NIST08.L			
1 Disulfide, dipentyl	63472	000112-51-6	95
2 Disulfide, dipentyl	63471	000112-51-6	95
3 Disulfide, dipentyl	63473	000112-51-6	94
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Disulfide, dipentyl \$\$ Pentyl di...	123381	000112-51-6	94
2 Disulfide, bis(3-methylbutyl)	123387	002051-04-9	86
3 2-Methylthio-4-phenylthiophene	123482	000000-00-0	74
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 3-Methylbutyl isobutyrate	1691	000000-00-0	9
2 Isobornylisobutyrate	185	000000-00-0	2
3 Linalool	318	000000-00-0	2

Espectro de Massas do composto 2d

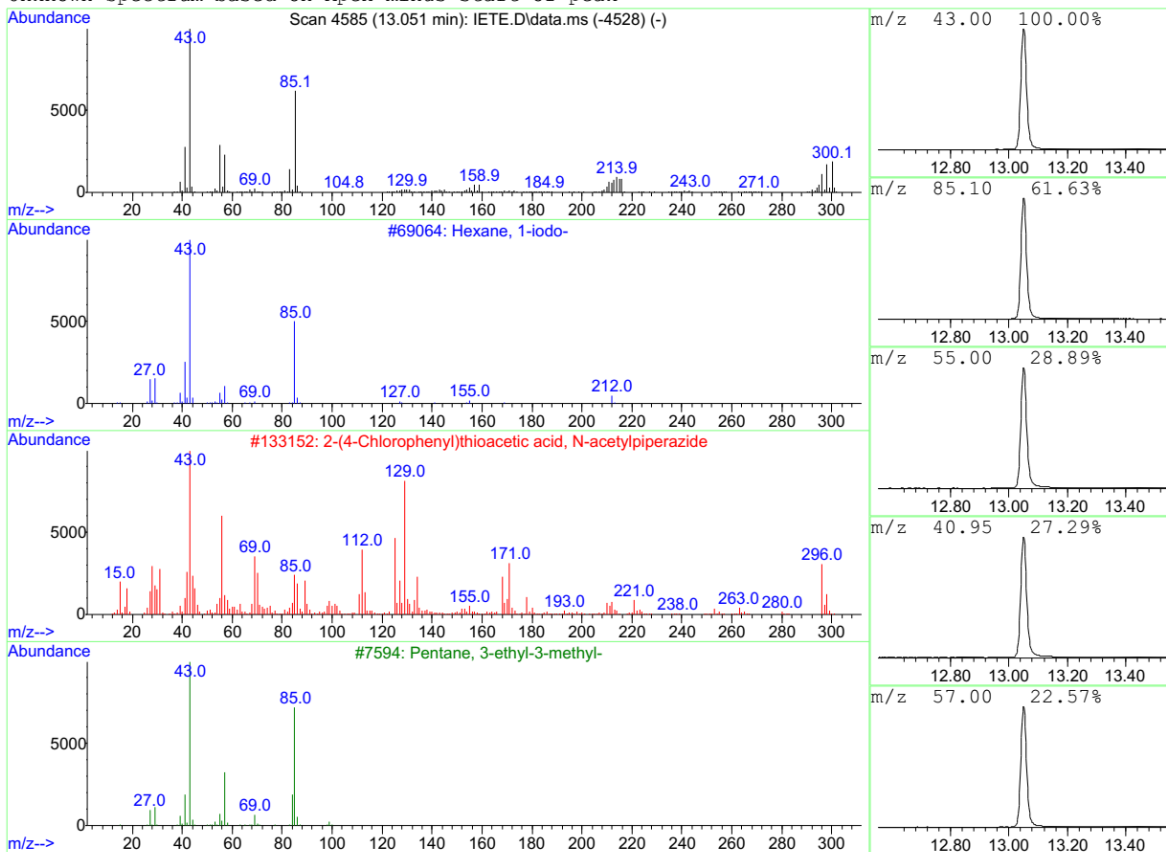
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : IETE.D
Acq On : 10 Jan 2014 14:00
Operator :
Sample : IETE
Misc : 1:80 split / 0.8 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\IETE.D

Sample : IETE

Peak Number: 11 at 13.051 min Area: 134316050 Area % 81.58

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Hexane, 1-iodo-	69064	000638-45-9	41
2 2-(4-Chlorophenyl)thioacetic aci...	133152	1000286-86-3	30
3 Pentane, 3-ethyl-3-methyl-	7594	001067-08-9	27

C:\Database\ADAMS.L

1 19.64 Hexenyl valerate<2E->	1933	056922-74-8	12
2 19.40 Hexenyl valerate<2Z->	1934	056922-78-2	9
3 13.23 Ipsdienol	848	035628-00-3	4

C:\Database\WILEY7N.L

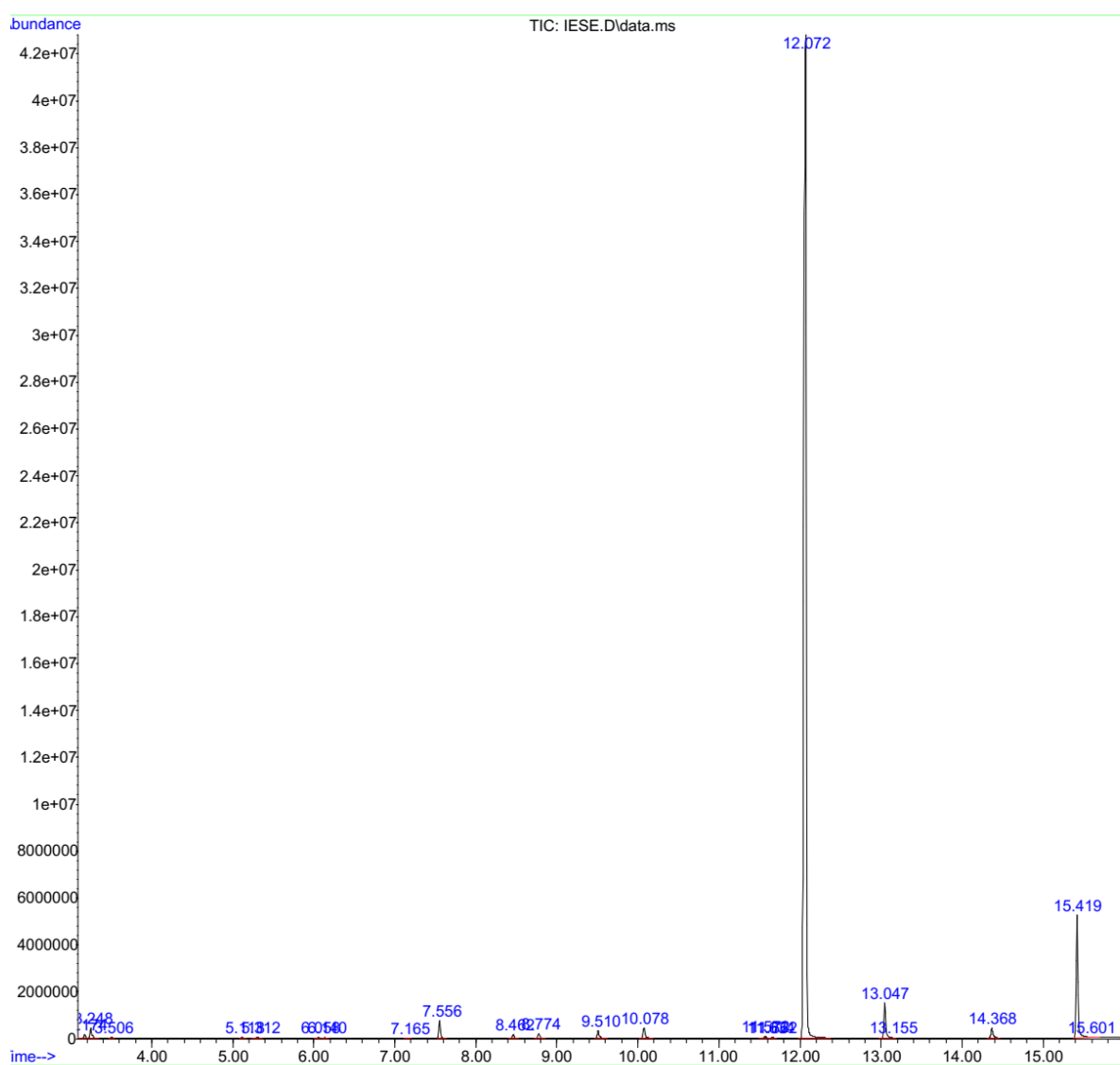
1 Heptane, 3,4,5-trimethyl-	38886	020278-89-1	27
2 Hexane, 1,1'-oxybis- (CAS) \$\$ n...	95981	000112-58-3	27
3 2-Pentanone, 3-ethyl-3-methyl- \$...	25080	019780-65-5	27

Espectro de Massas do composto 2e

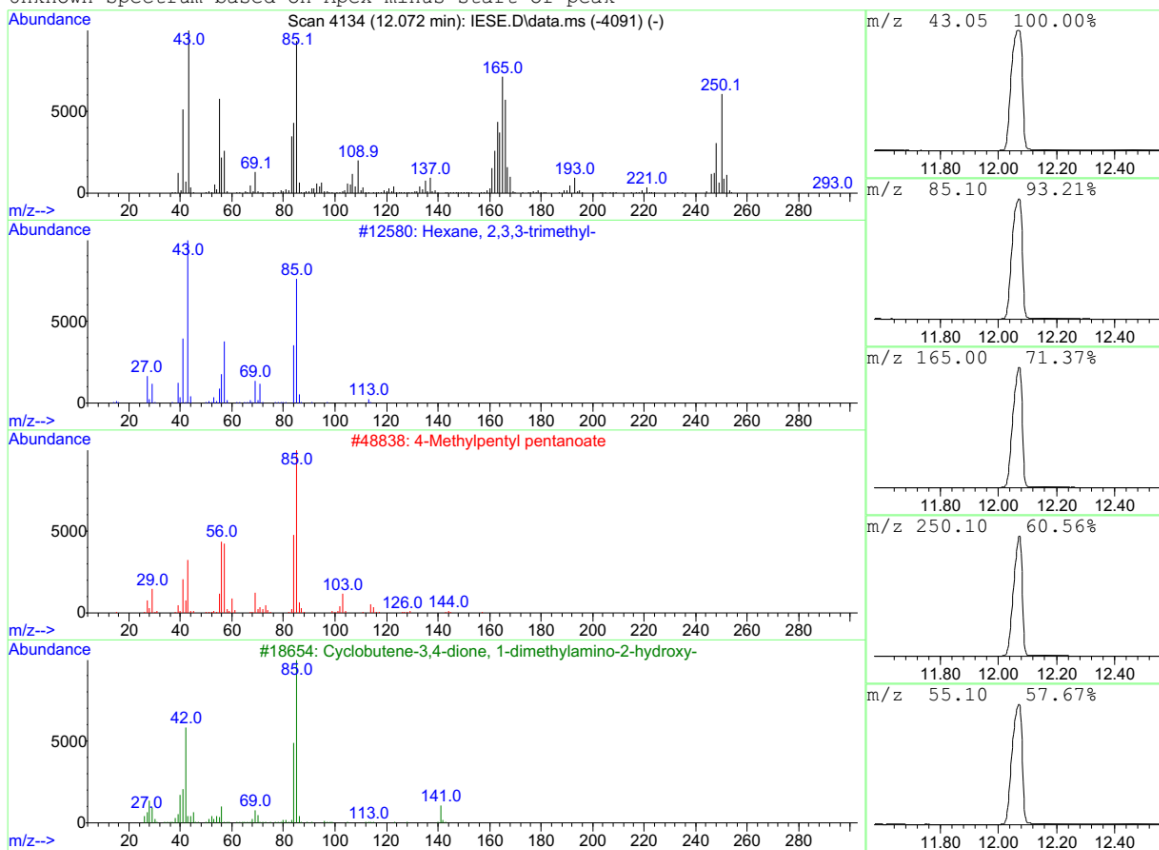
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : IESE.D
Acq On : 10 Jan 2014 10:44
Operator :
Sample : IESE
Misc : 1:80 split / 0.8 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\IESE.D

Sample : IESE

Peak Number: 17 at 12.072 min Area: 981362099 Area % 86.40

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual

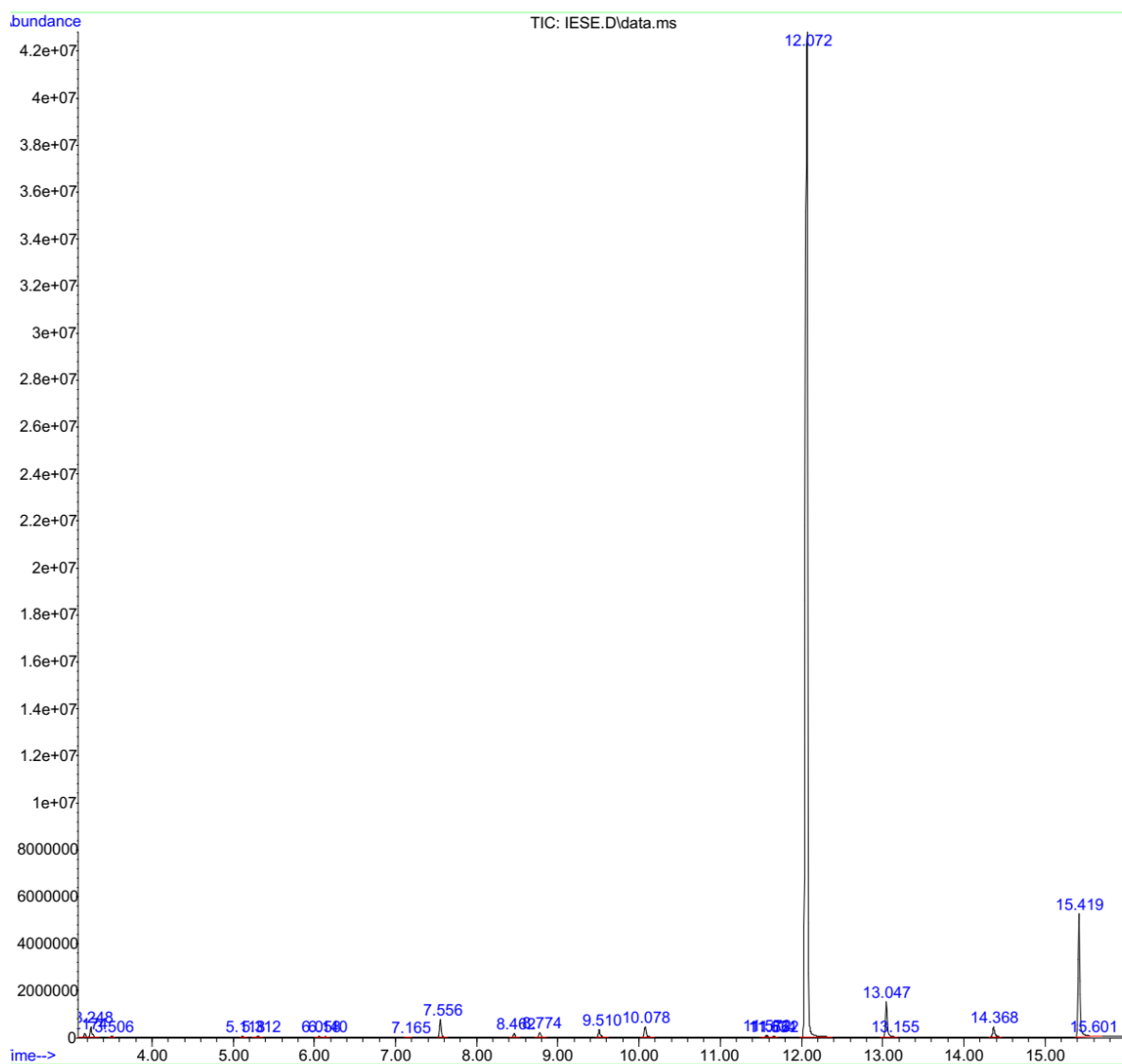
C:\Database\NIST08.L			
1 Hexane, 2,3,3-trimethyl-	12580	016747-28-7	22
2 4-Methylpentyl pentanoate	48838	035852-47-2	22
3 Cyclobutene-3,4-dione, 1-dimethy...	18654	182881-06-7	22
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 Dihydrotagetone	592	000000-00-0	9
2 _g-Octalactone	480	000000-00-0	9
3 Artemisylacetate	1426	000000-00-0	6
C:\Database\ADAMS.L			
1 14.48 Artemisyl acetate	225	003465-88-1	10
2 18.02 Octalactone<gamma->	1944	000104-50-7	9
3 13.23 Ipsdienol	848	035628-00-3	9

Espectro de Massas do composto 3e

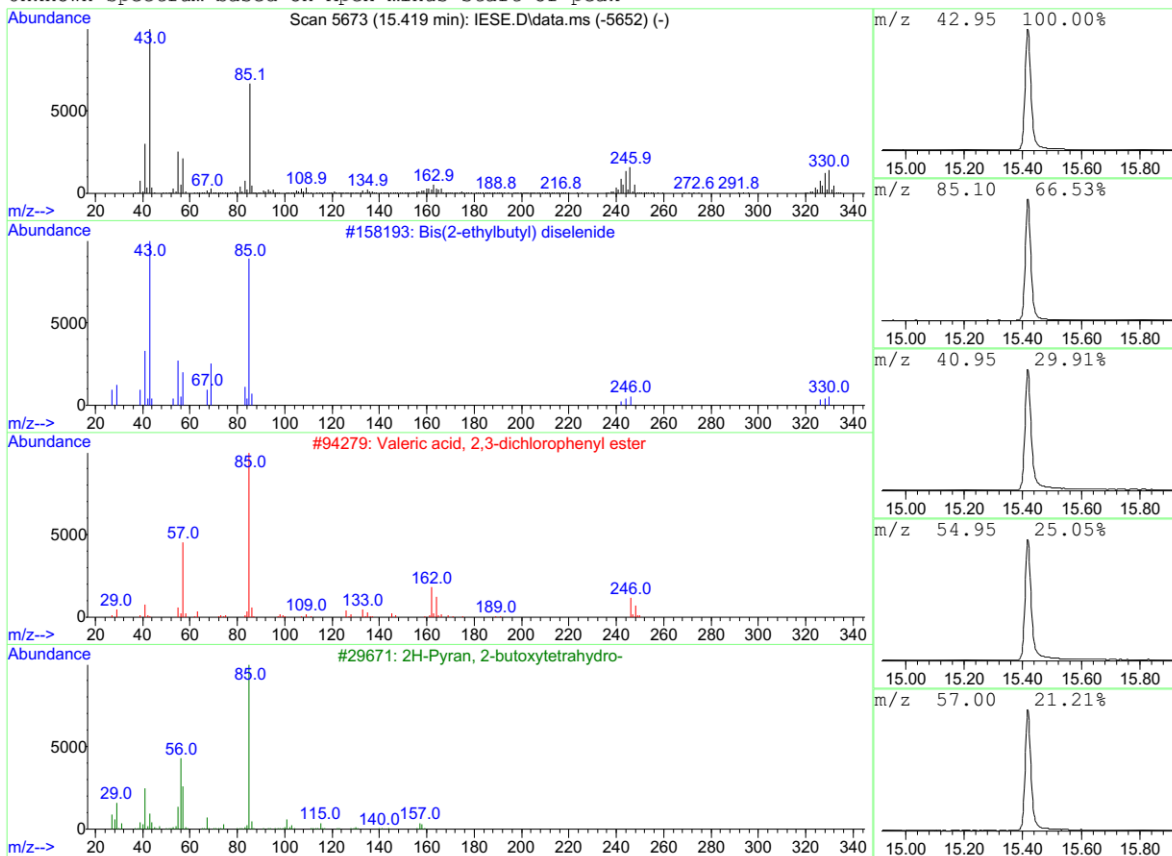
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : IESE.D
Acq On : 10 Jan 2014 10:44
Operator :
Sample : IESE
Misc : 1:80 split / 0.8 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\IESE.D

Sample : IESE

Peak Number: 21 at 15.419 min Area: 79356584 Area % 6.99

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Bis(2-ethylbutyl) diselenide	158193	1000075-21-1	58
2 Valeric acid, 2,3-dichlorophenyl...	94279	1000330-98-2	32
3 2H-Pyran, 2-butoxytetrahydro-	29671	001927-68-0	27

C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

1 Artemisiaalcohol	311	000000-00-0	12
2 _g_-Nonalactone	481	000000-00-0	9
3 Ipsdienol	339	000000-00-0	9

C:\Database\ADAMS.L

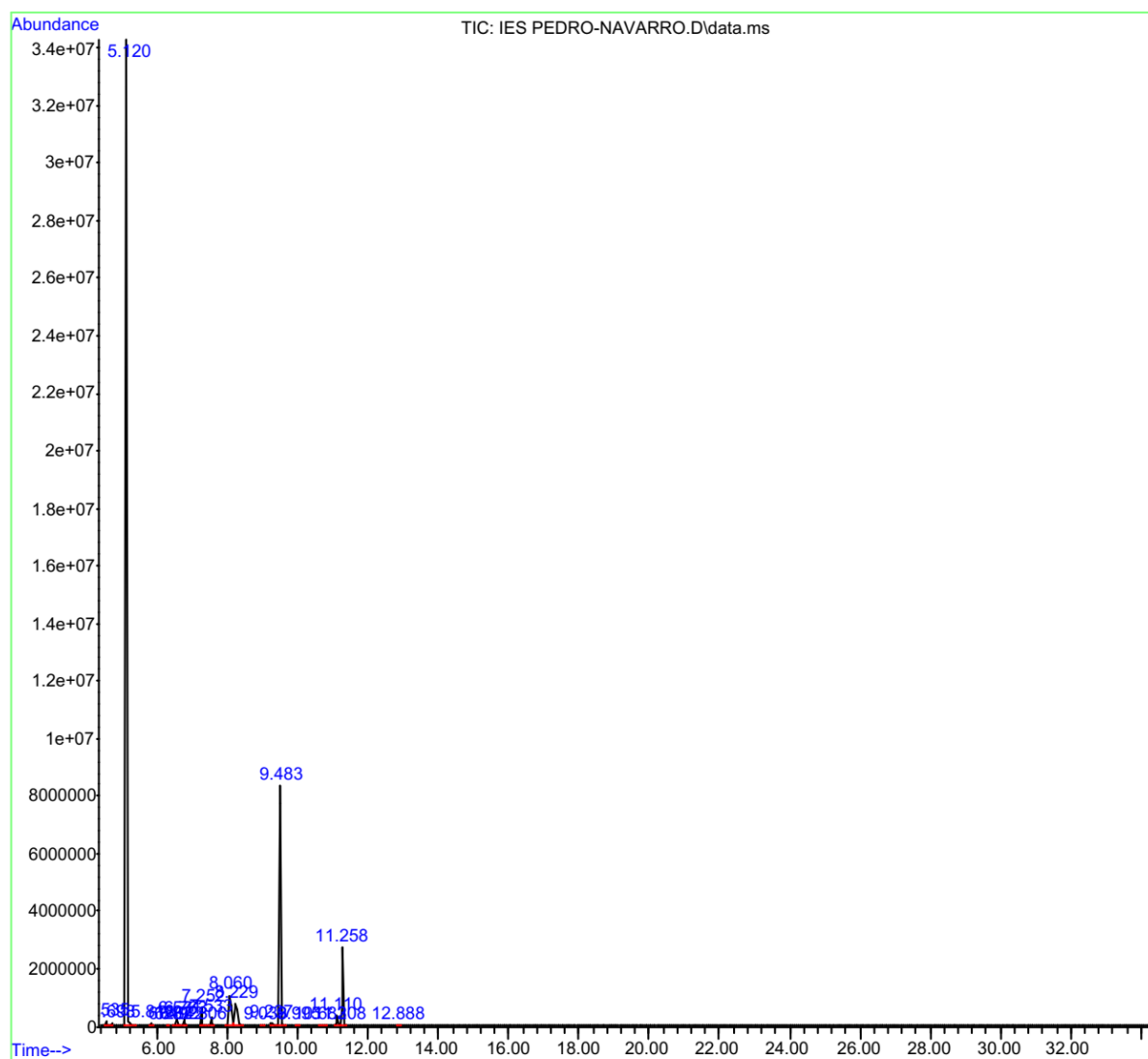
1 14.48 Artemisyl acetate	225	003465-88-1	16
2 13.23 Ipsdienol	848	035628-00-3	12
3 10.76 Artemisia alcohol	224	057590-19-9	12

Espectro de Massas do composto 2f

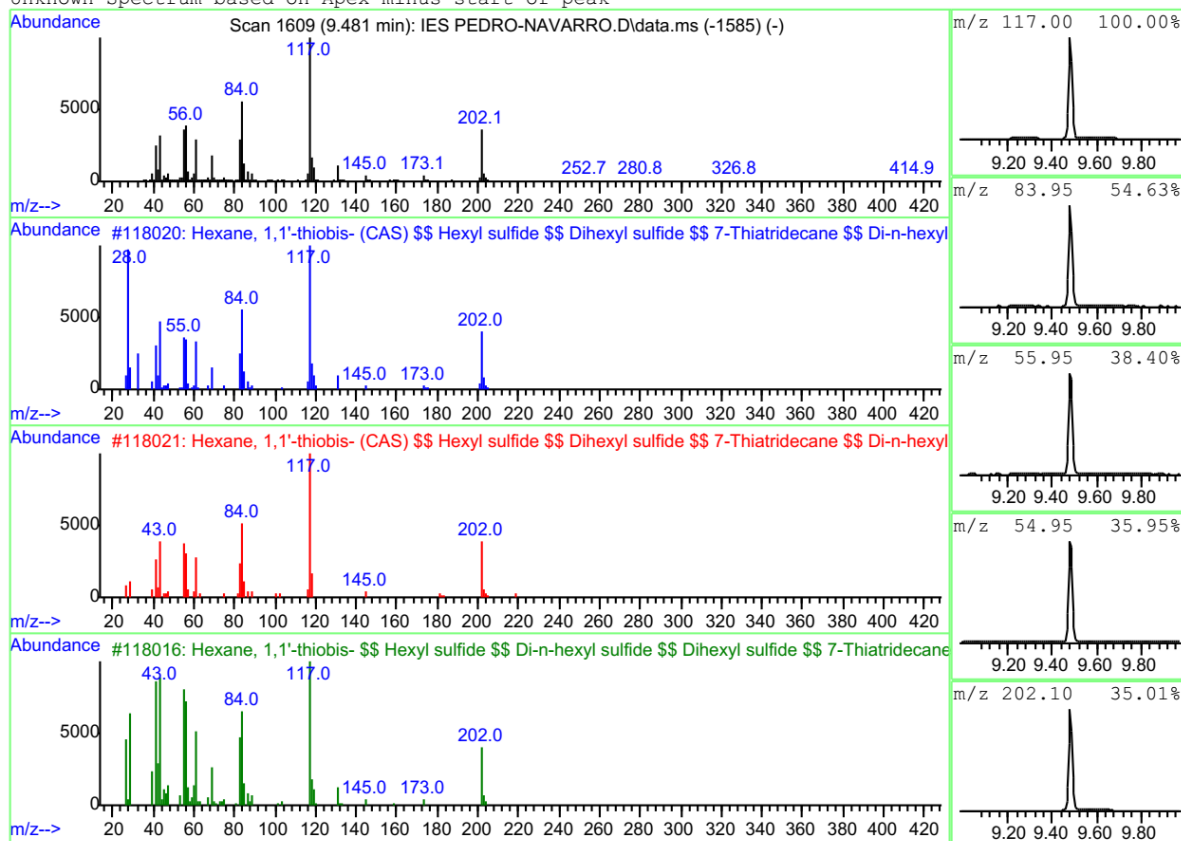
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
Data File : IES PEDRO-NAVARRO.D
Acq On : 16 Oct 2014 16:00
Operator :
Sample : IES pedro-navarro
Misc : 1:20 split acetato
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_10_08\IES PEDRO-NAVARRO.D

Sample : IES pedro-navarro

Peak Number: 17 at 9.481 min Area: 104310139 Area % 10.44

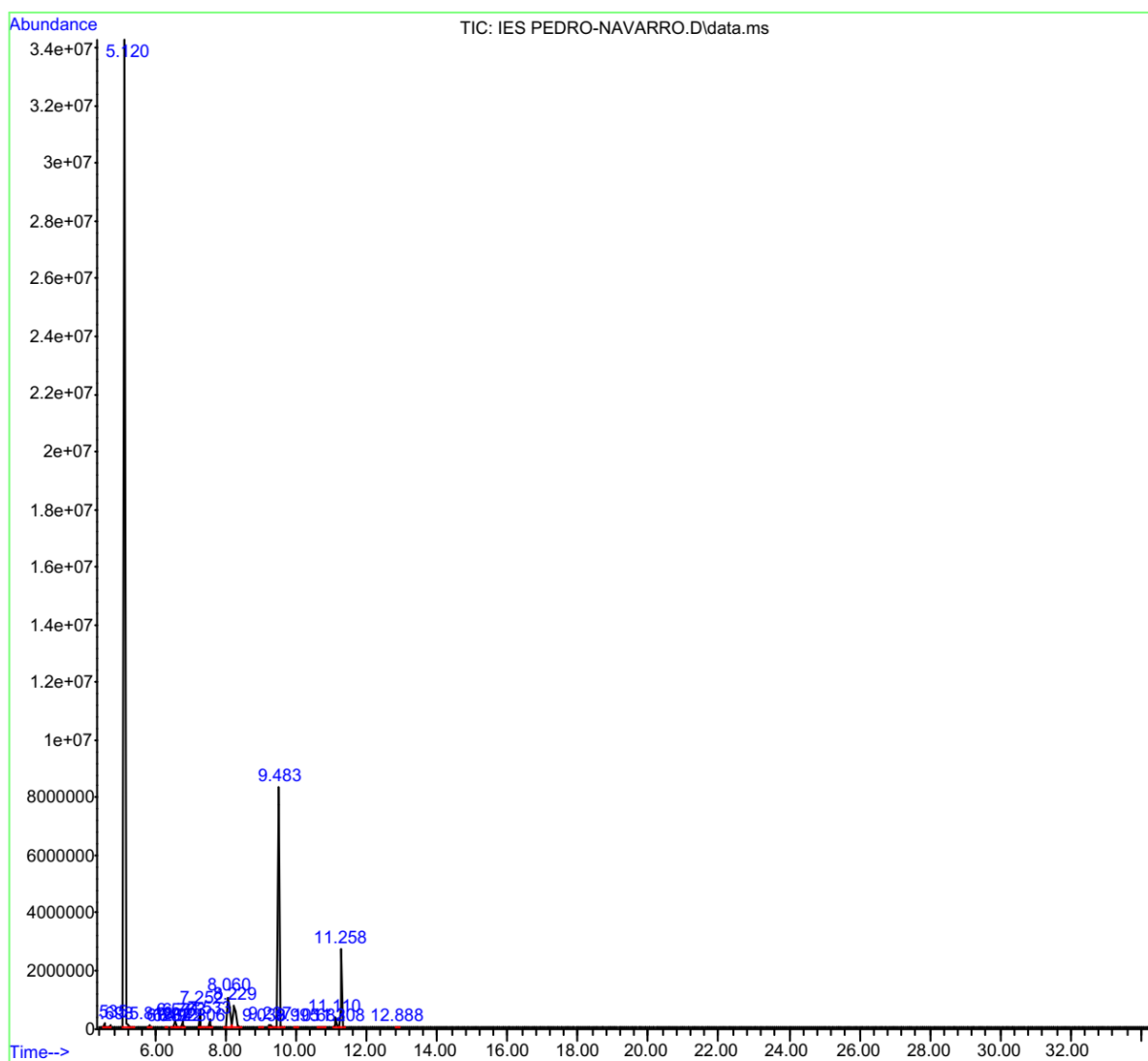
The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 Hexane, 1,1'-thiobis-	60719	006294-31-1	94
2 Hexane, 1,1'-thiobis-	60717	006294-31-1	93
3 2-Ethylbutyric acid, octadecyl e...	181868	1000340-25-2	17
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Hexane, 1,1'-thiobis- (CAS) \$\$ H...	118020	006294-31-1	96
2 Hexane, 1,1'-thiobis- (CAS) \$\$ H...	118021	006294-31-1	94
3 Hexane, 1,1'-thiobis- \$\$ Hexyl s...	118016	006294-31-1	93
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 Phenylacetoneitrile	1698	000000-00-0	4
2 Hydrocinnamylacetate	1354	000000-00-0	4
3 6_a_-Hydroxy-germacra-1(10),4-diene	716	000000-00-0	1

Espectro de Massas do composto 3f

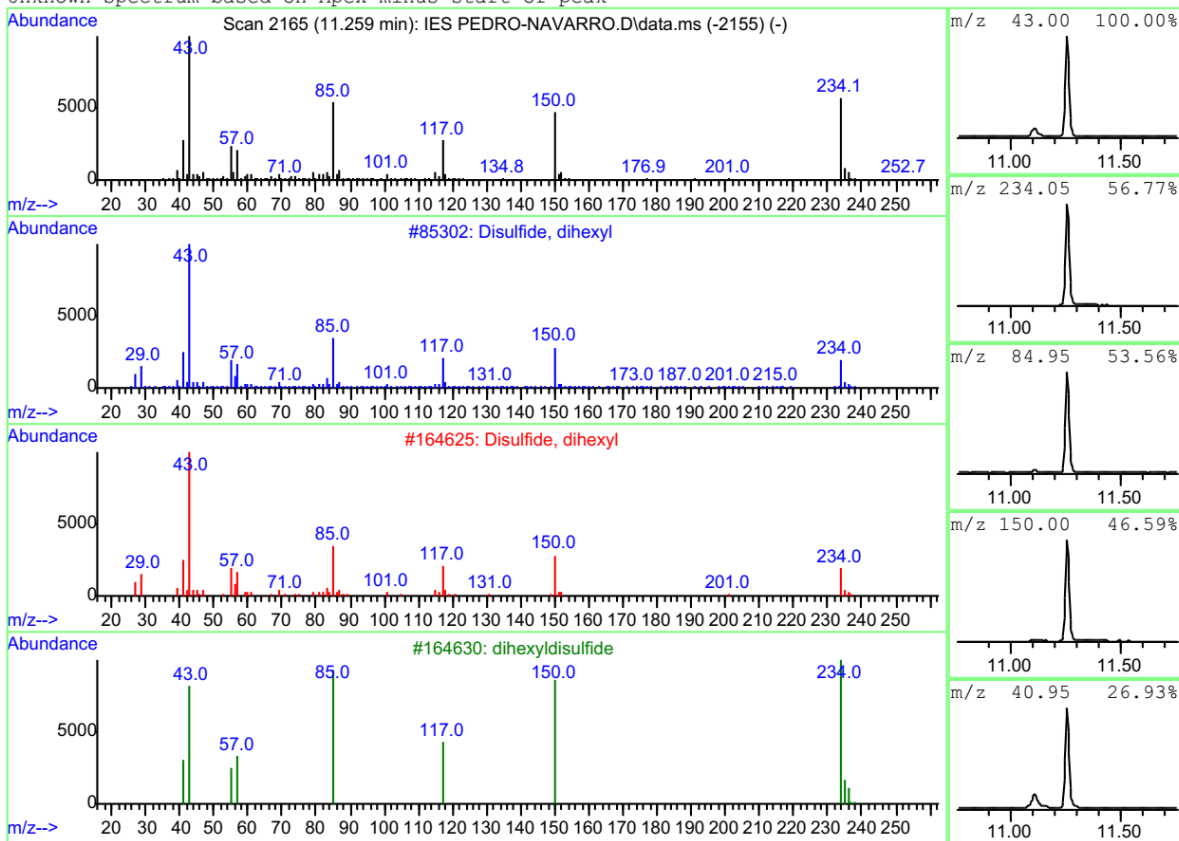
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
Data File : IES PEDRO-NAVARRO.D
Acq On : 16 Oct 2014 16:00
Operator :
Sample : IES pedro-navarro
Misc : 1:20 split acetato
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_10_08\IES PEDRO-NAVARRO.D

Sample : IES pedro-navarro

Peak Number: 22 at 11.259 min Area: 35164534 Area % 3.52

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual

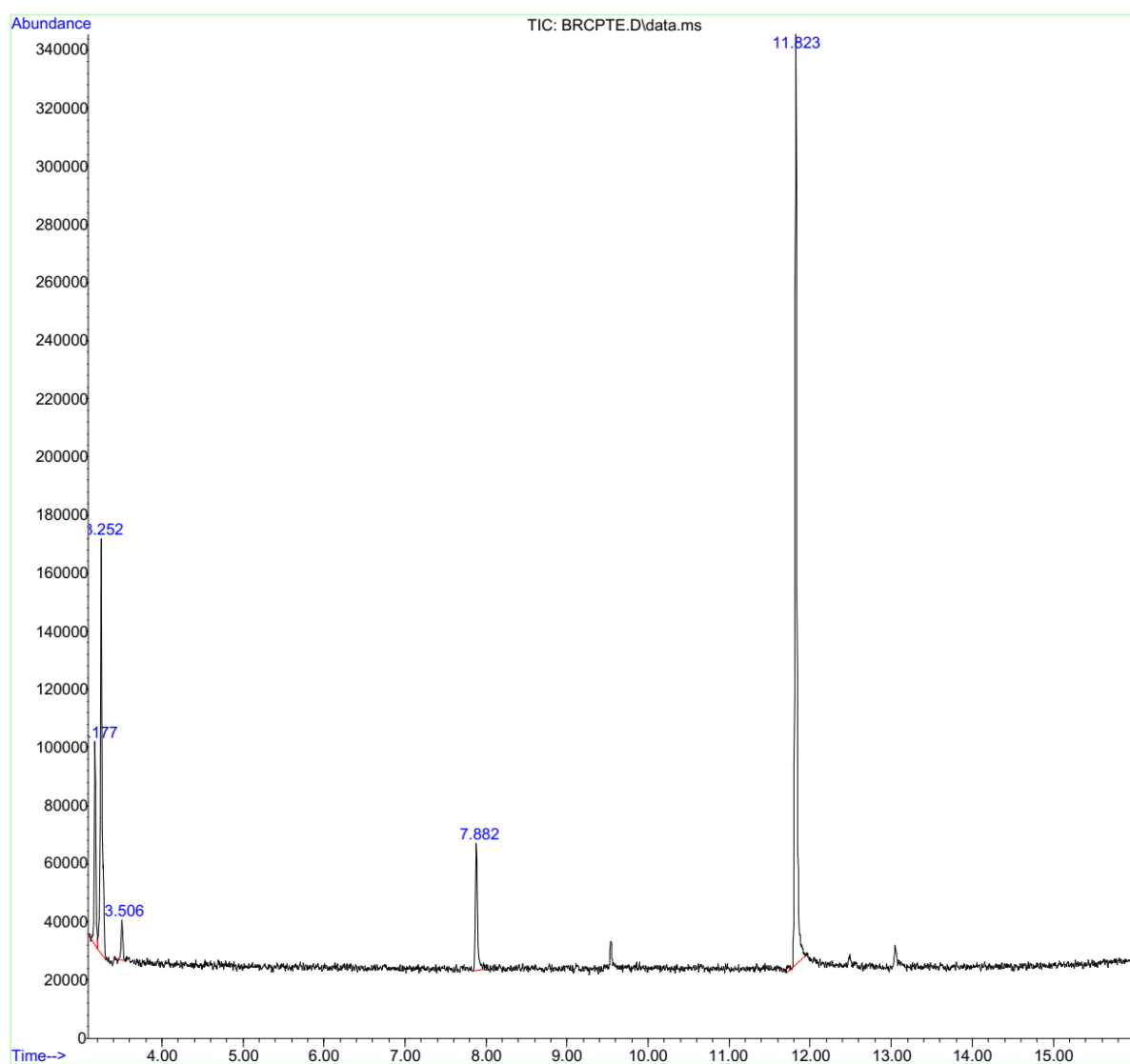
C:\Database\NIST08.L			
1 Disulfide, dihexyl	85302	010496-15-8	91
2 Disulfide, dipropyl	23789	000629-19-6	14
3 Valeric acid, thio-, S-sec-butyl...	40748	002450-11-5	12
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Disulfide, dihexyl	164625	010496-15-8	91
2 dihexyldisulfide	164630	000000-00-0	87
3 Disulfide, dihexyl	164627	010496-15-8	81
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 (E)-Cinnamylisovalerate	1317	000000-00-0	9
2 Ipsdienol	339	000000-00-0	9
3 Artemisiaalcohol	311	000000-00-0	9

Espectro de Massas do composto 2j

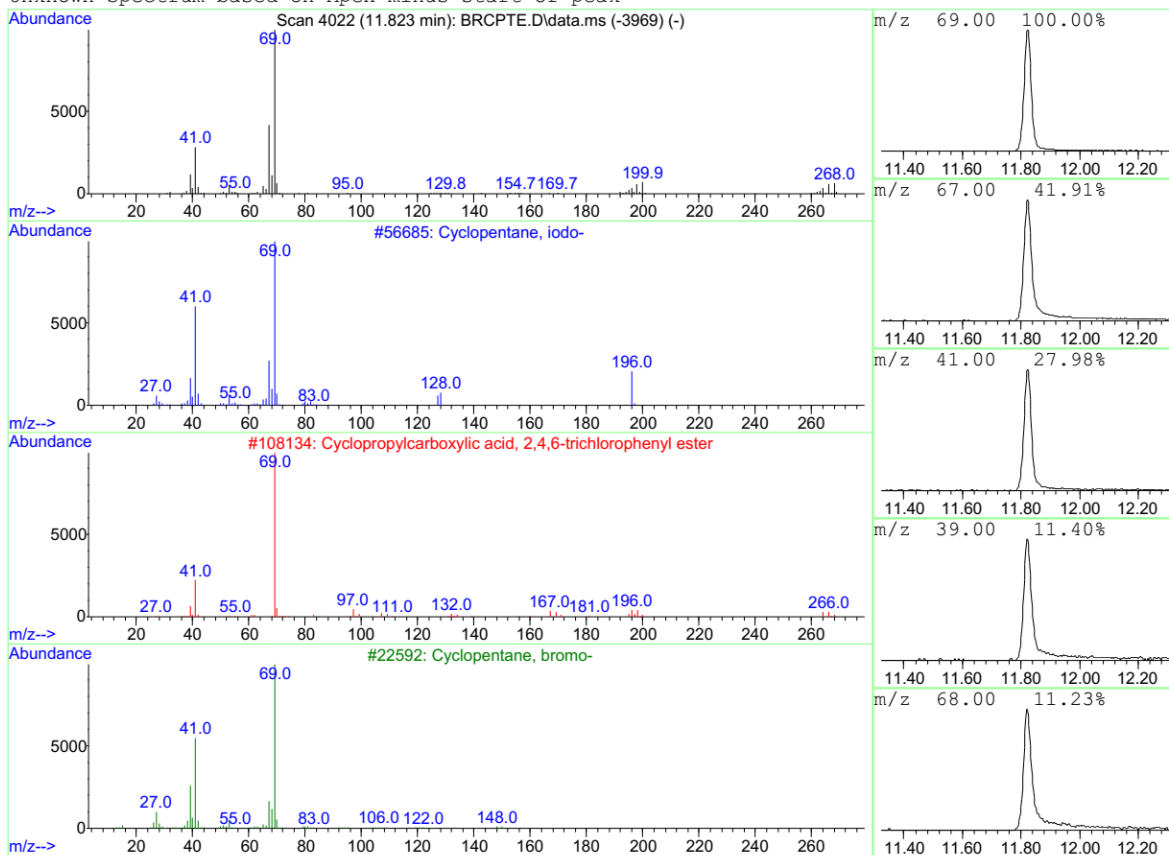
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRCPTE.D
Acq On : 9 Jan 2014 11:51
Operator :
Sample :
Misc : 1:60 split / 0.5 uL
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRCPTE.D

Sample :

Peak Number: 5 at 11.823 min Area: 5797045 Area % 58.62

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Cyclopentane, iodo-	56685	001556-18-9	47
2 Cyclopropylcarboxylic acid, 2,4,...	108134	1000325-67-6	47
3 Cyclopentane, bromo-	22592	000137-43-9	37

C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

1 (Z)-2,6,10-Trimethylundeca-2,6...	966	000000-00-0	9
2 (Z)-_a_-Damascone	1740	000000-00-0	1
3 4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene (I...	334	000000-00-0	1

C:\Database\ADAMS.L

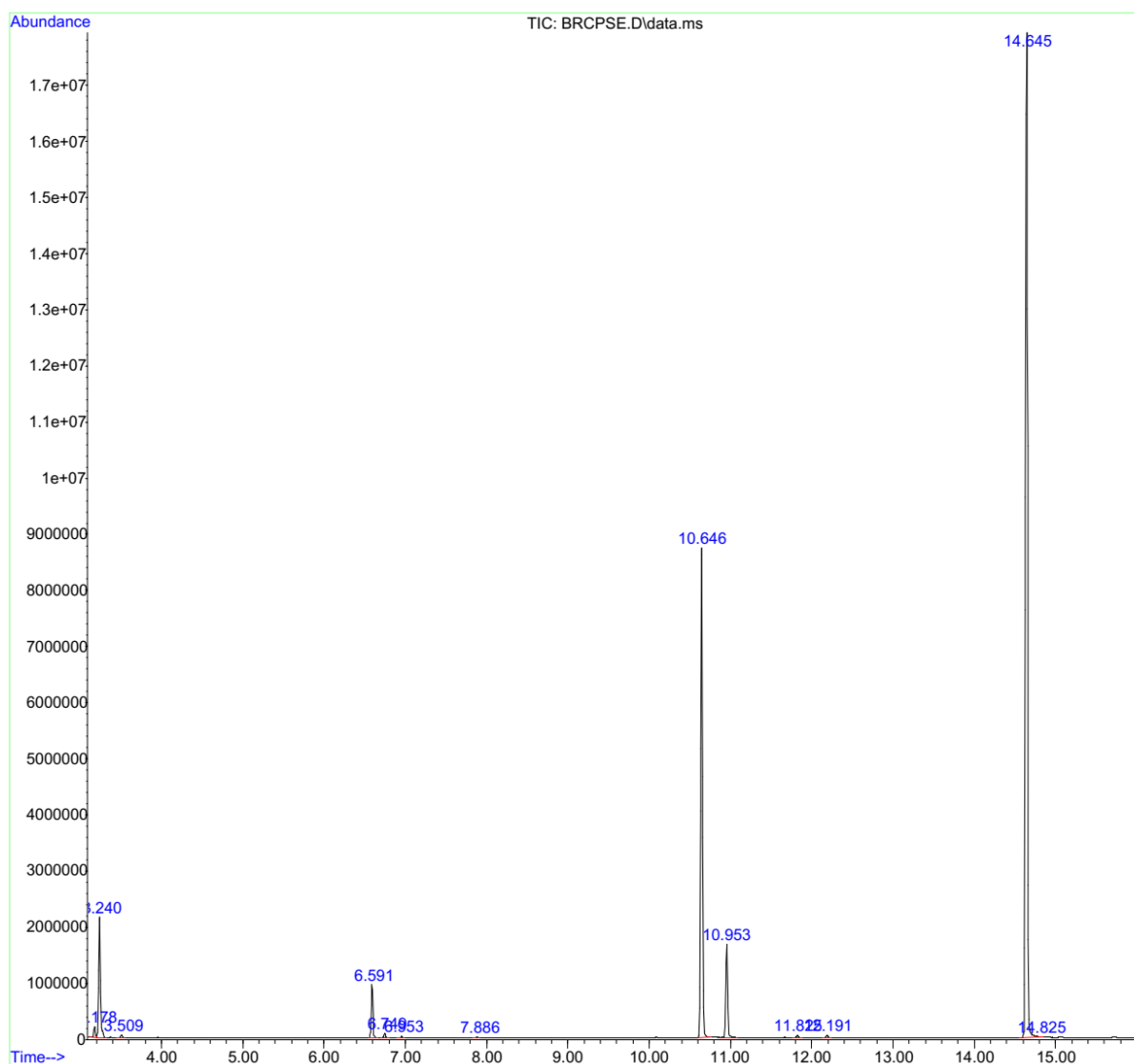
1 10.70 Camphenilone	820	013211-15-9	4
2 11.69 Fenchocamphorone<alpha->	711	040550-41-2	2
3 34.10 Sesquilandulol<E->	1412	120707-27-9	2

Espectro de Massas do composto 2k

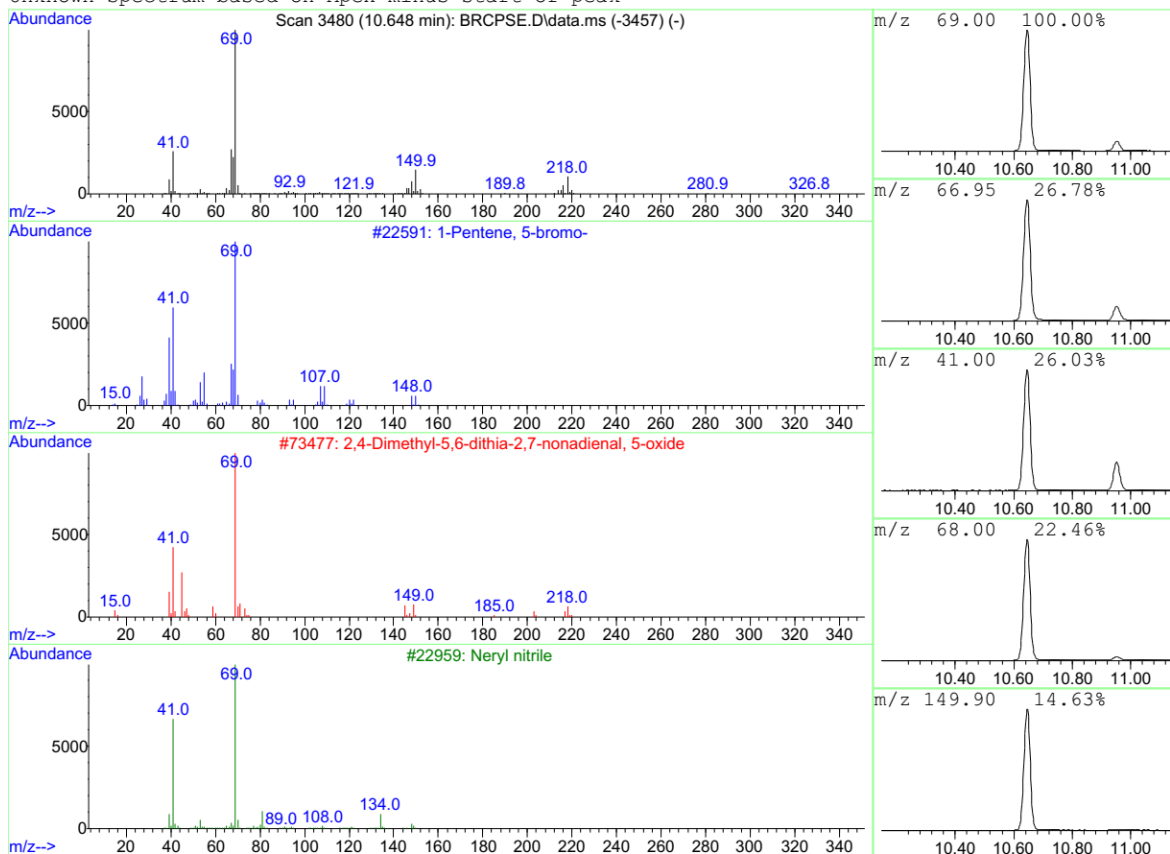
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRCPSE.D
Acq On : 9 Jan 2014 11:19
Operator :
Sample :
Misc : 1:60 split
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRCPSE.D

Sample :

Peak Number: 8 at 10.648 min Area: 134945979 Area % 26.34

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1	1-Pentene, 5-bromo-	22591	001119-51-3	50
2	2,4-Dimethyl-5,6-dithia-2,7-nona...	73477	1000322-31-3	28
3	Neryl nitrile	22959	1000108-90-5	23

C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

1	4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene	323	000000-00-0	4
2	Geranylformate	113	000000-00-0	2
3	Geraniol	82	000000-00-0	1

C:\Database\ADAMS.L

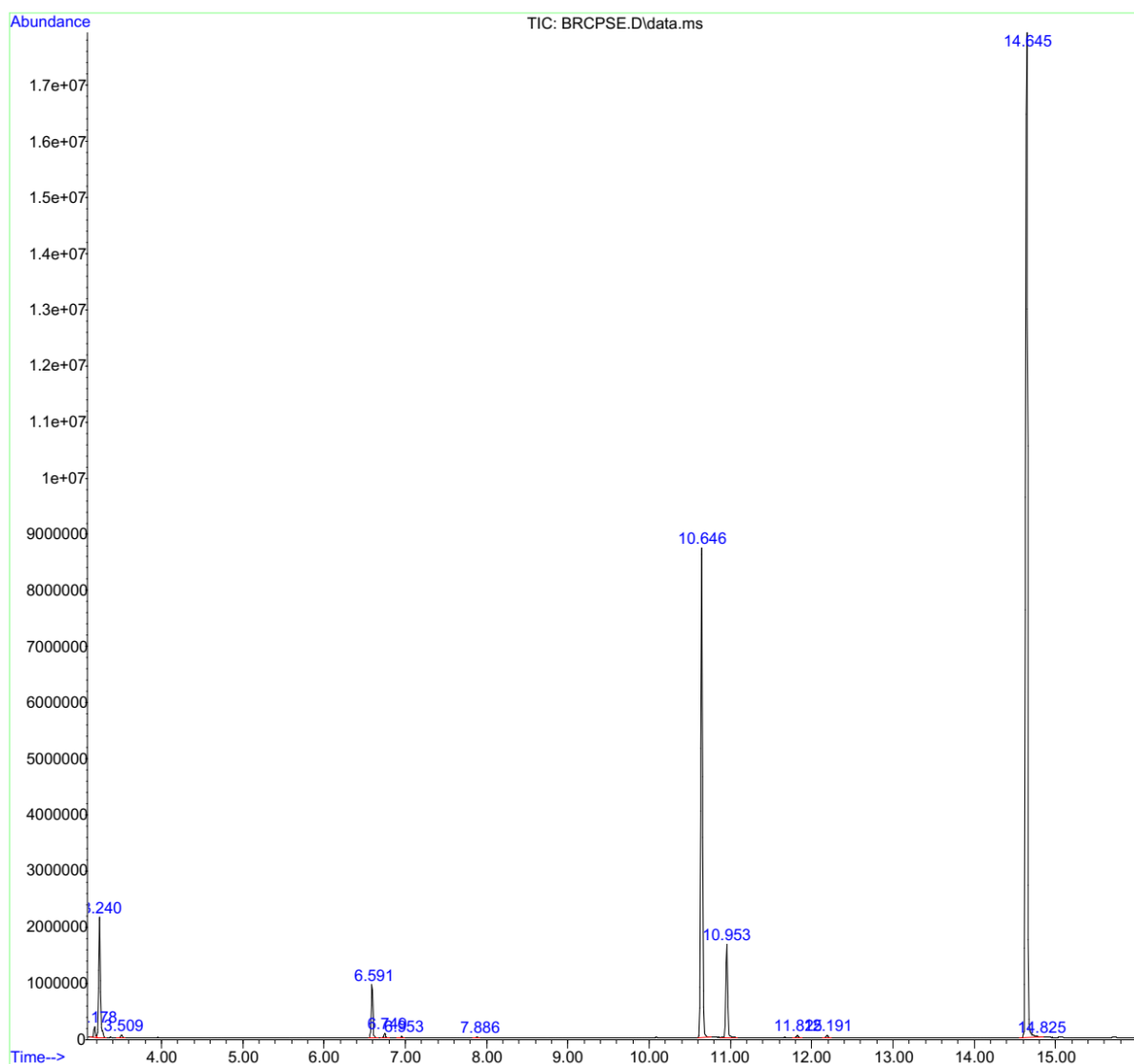
1	19.32 Neryl formate	1146	002142-94-1	2
2	22.64 Damascone<(Z)-alpha->	555	057549-93-6	2
3	33.15 Geranyl isovalerate	738	000109-20-6	2

Espectro de Massas do composto 3k

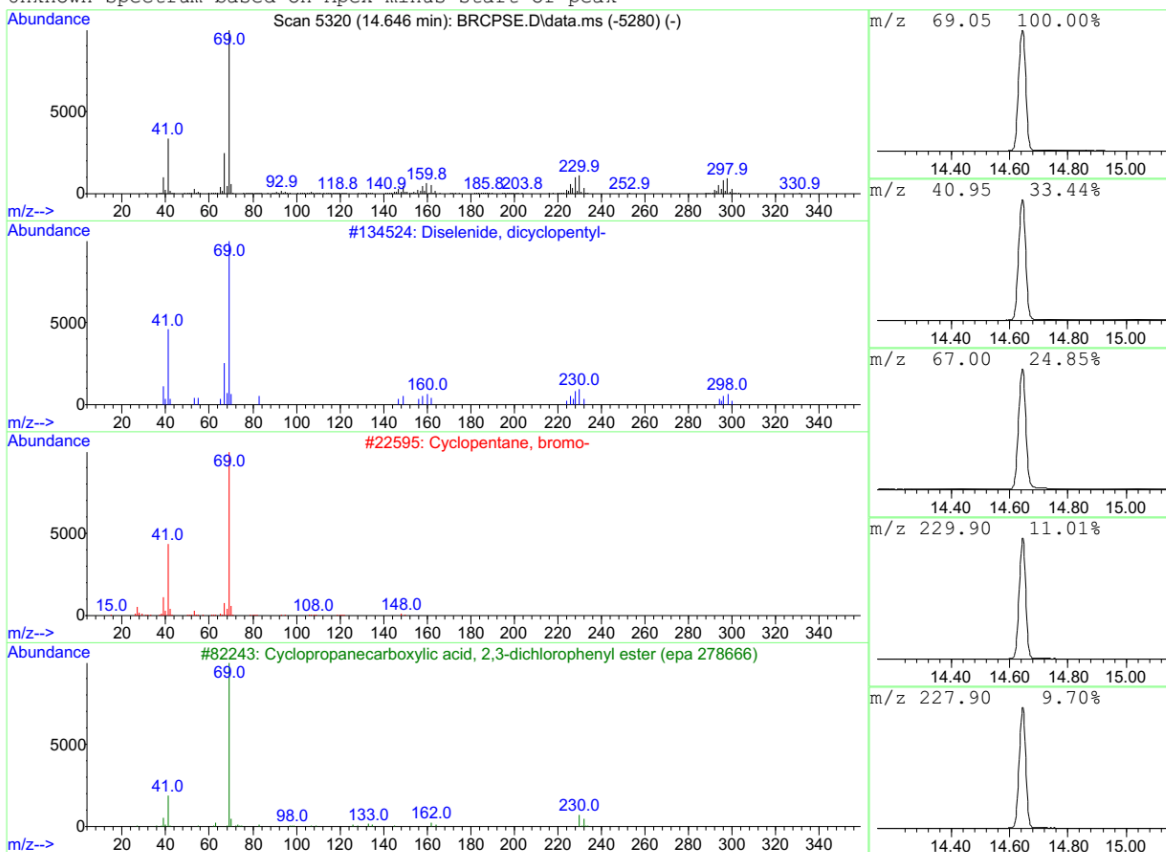
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_01_09\
Data File : BRCPSE.D
Acq On : 9 Jan 2014 11:19
Operator :
Sample :
Misc : 1:60 split
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_01_09\BRCPSE.D

Sample :

Peak Number: 12 at 14.646 min Area: 298384639 Area % 58.24

The 3 best hits from each library.

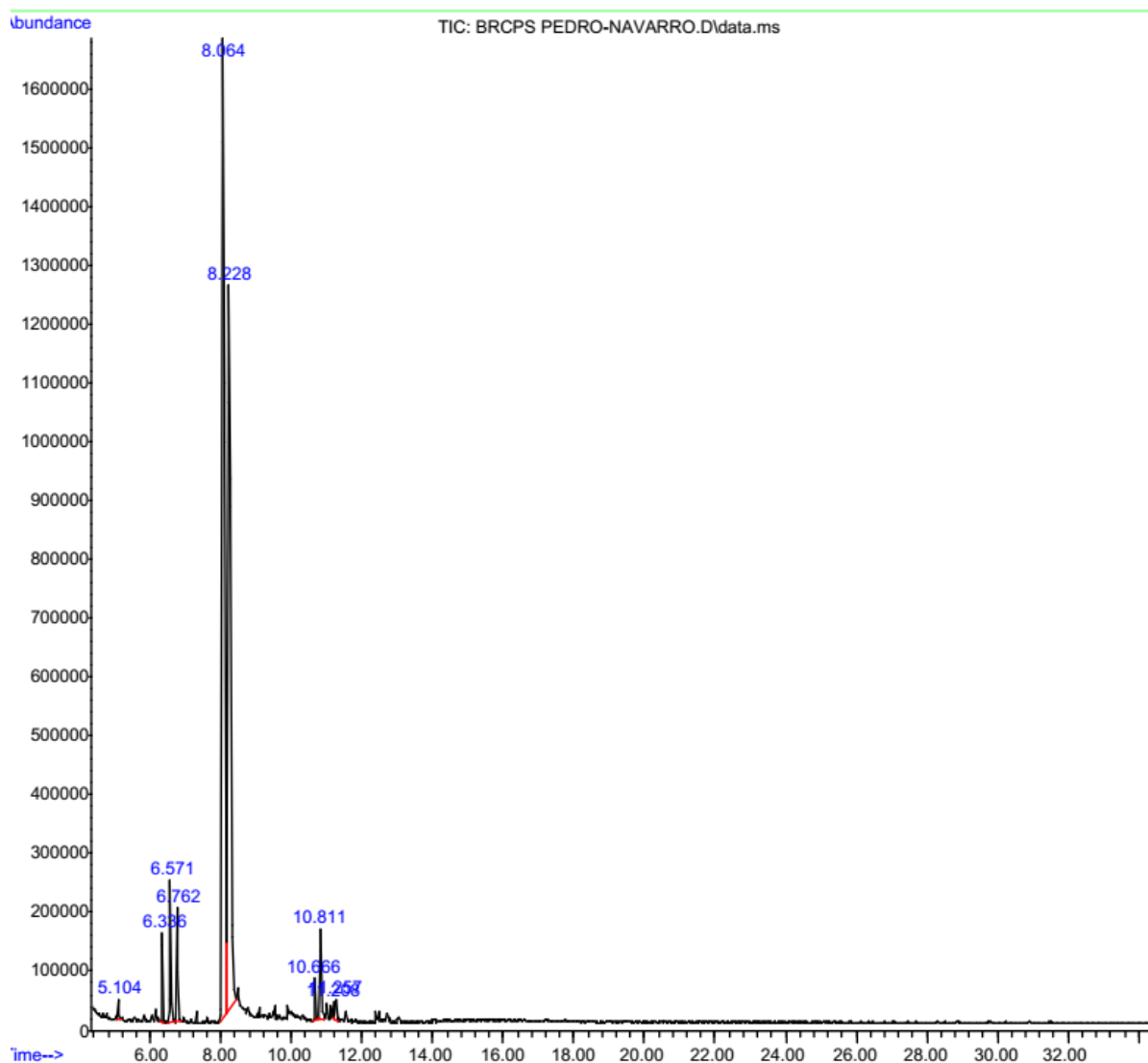
	Ref\#	CAS\#	Qual
C:\Database\NIST08.L			
1 Diselenide, dicyclopentyl-	134524	062212-26-4	98
2 Cyclopentane, bromo-	22595	000137-43-9	43
3 Cyclopropanecarboxylic acid, 2,3...	82243	1000331-02-0	38
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 Geraniol	82	000000-00-0	3
2 Geranyl linalool	22	000000-00-0	1
3 (E)-Dendrolasin	1425	000000-00-0	1
C:\Database\ADAMS.L			
1 34.10 Sesquilandulol<E->	1412	120707-27-9	3
2 22.64 Damascone<(Z)-alpha->	555	057549-93-6	2
3 48.16 Geranyl linalool<E,E->	1965	001113-21-9	1

Espectro de Massas do composto 2l

Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
Data File : BRCPS PEDRO-NAVARRO.D
Acq On : 16 Oct 2014 14:44
Operator :
Sample : BRCPS pedro-navarro
Misc : 1:20 split acetato
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

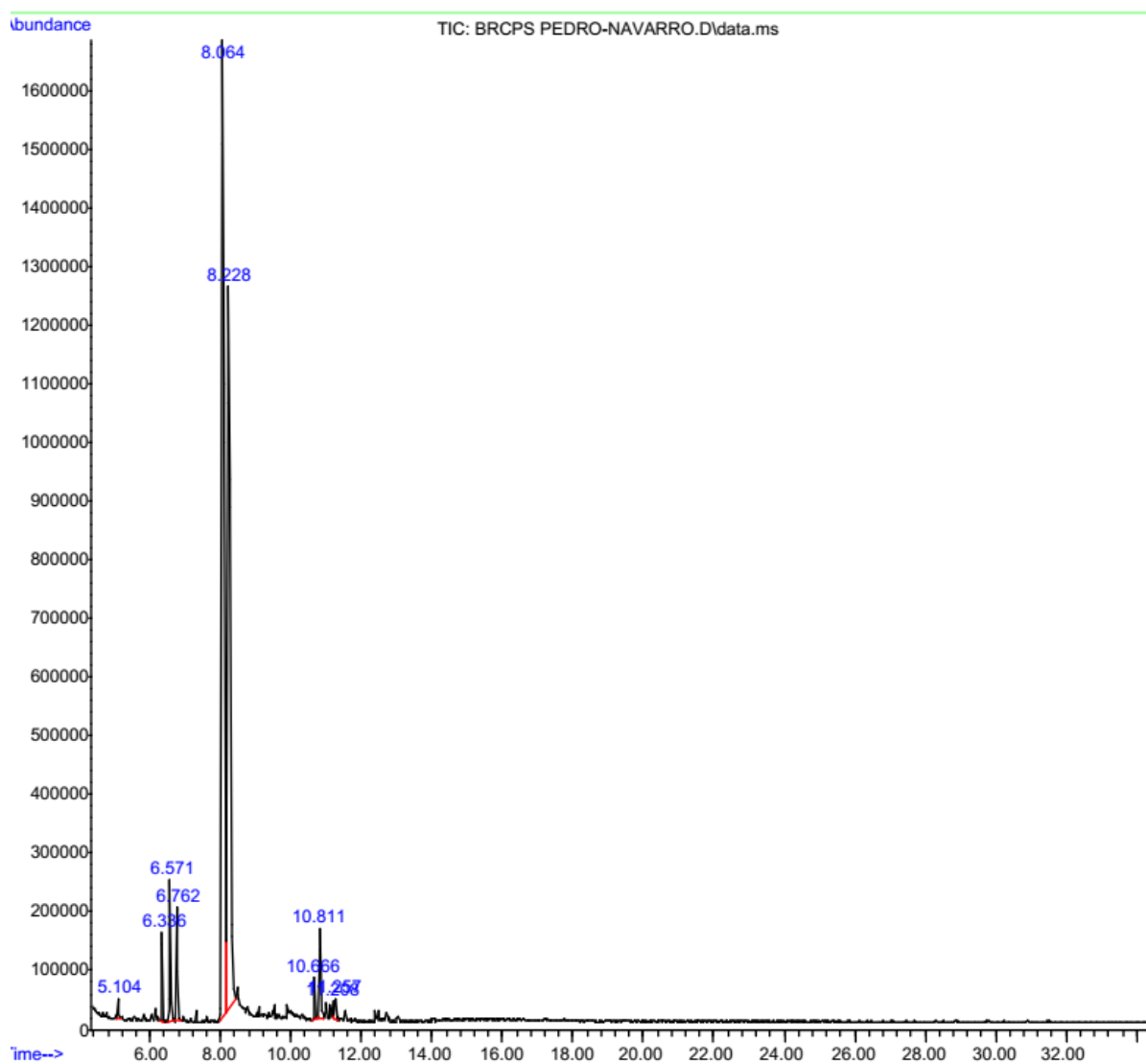


Espectro de Massas do composto 3I

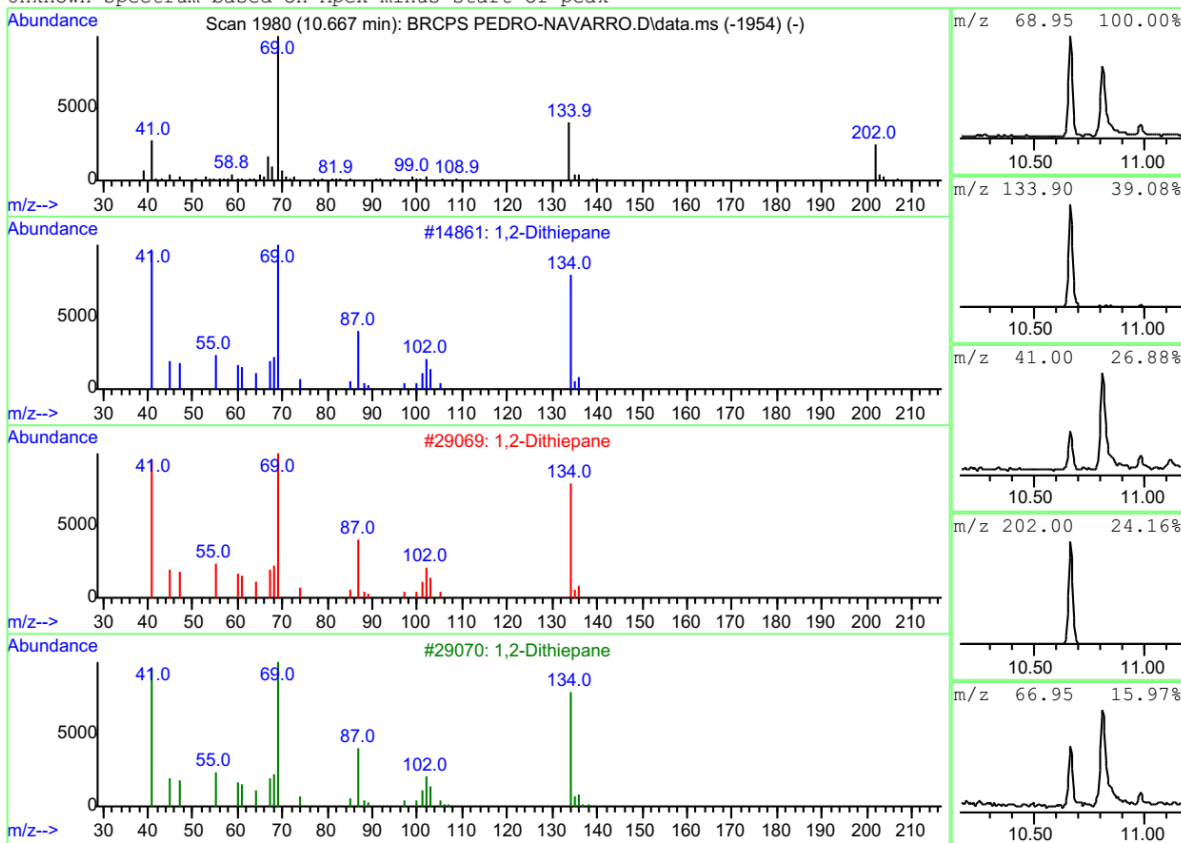
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_10_08\
Data File : BRCPS PEDRO-NAVARRO.D
Acq On : 16 Oct 2014 14:44
Operator :
Sample : BRCPS pedro-navarro
Misc : 1:20 split acetato
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_10_08\BRCPS PEDRO-NAVARRO.D

Sample : BRCPS pedro-navarro

Peak Number: 7 at 10.667 min Area: 954637 Area % 0.55

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual

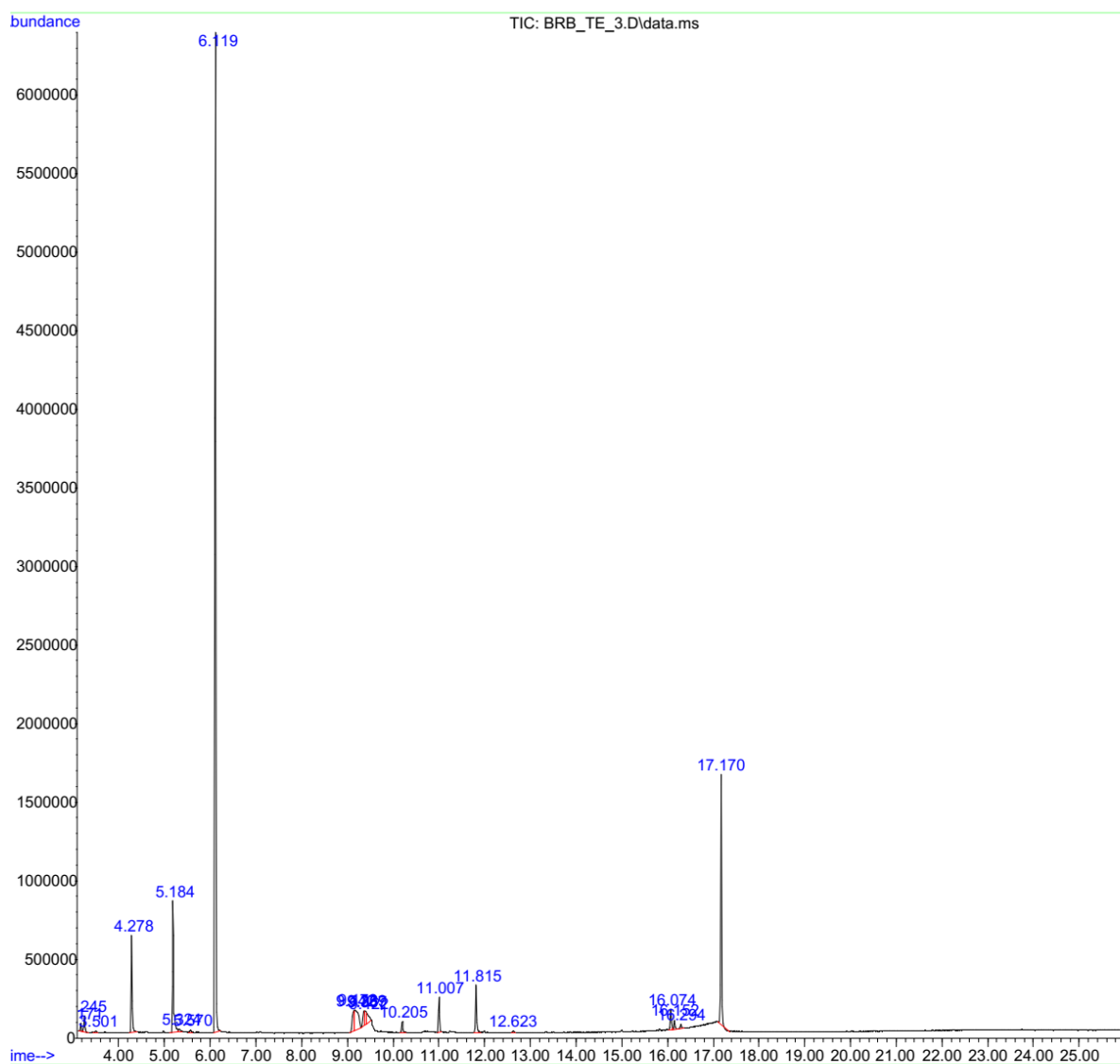
C:\Database\NIST08.L			
1 1,2-Dithiepane	14861	006008-51-1	45
2 Cyclopentane, bromo-	22592	000137-43-9	43
3 Cyclopentane, bromo-	22593	000137-43-9	37
C:\Database\WILEY7N.L			
1 1,2-Dithiepane	29069	006008-51-1	45
2 1,2-Dithiepane	29070	006008-51-1	45
3 3,3-dimethyl-4-thiapentane-1-ol	29179	000000-00-0	38
C:\Database\ESSENTIALOILS-23P.L			
1 (E)-Dendrolasin	1425	000000-00-0	2
2 Geranyllinalool	22	000000-00-0	2
3 (2E,6E)-Farnesylacetate	794	000000-00-0	2

Espectro de Massas do composto 2m

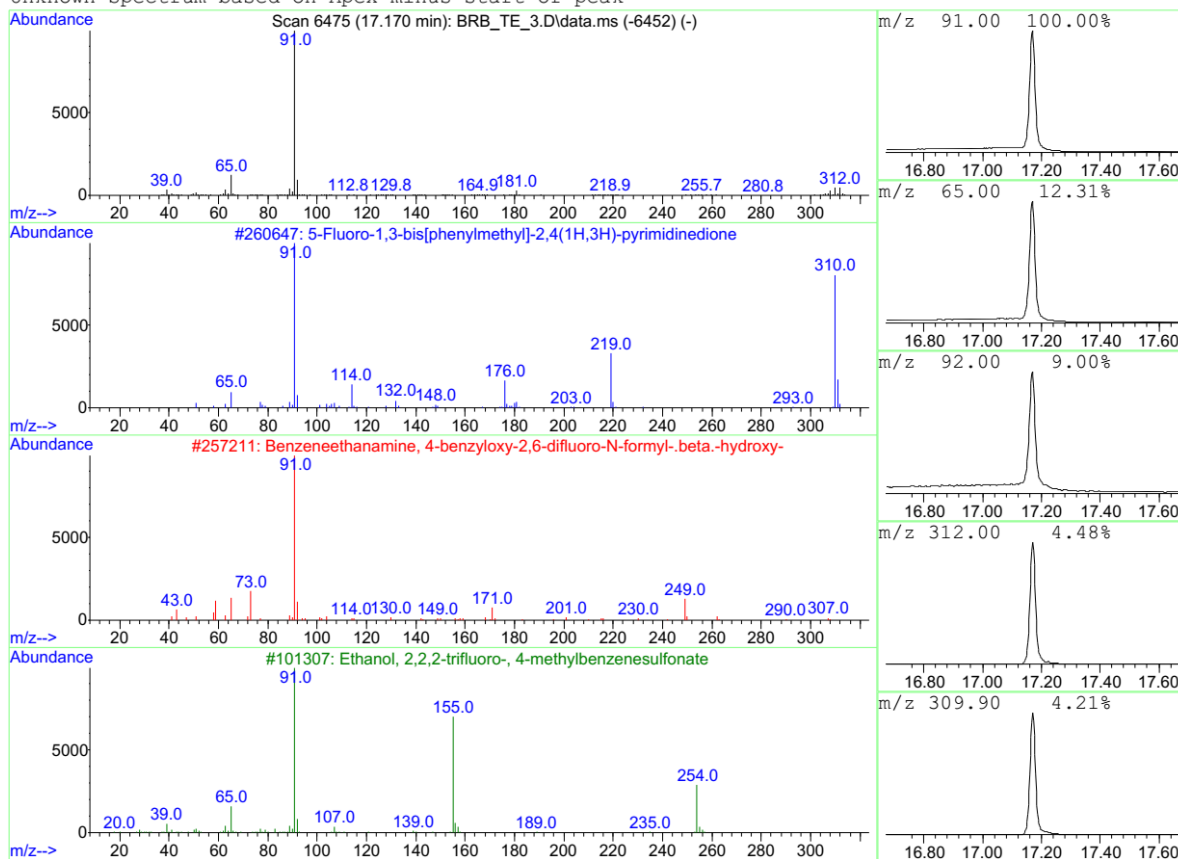
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_02_03\
Data File : BRB_TE_3.D
Acq On : 5 Feb 2014 15:37
Operator :
Sample :
Misc : 1:80 split
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_02_03\BRB_TE_3.D

Sample :

Peak Number: 21 at 17.170 min Area: 20738954 Area % 11.82

The 3 best hits from each library. Ref\# CAS\# Qual

C:\Database\NIST08.L

1 Benzeneethanamine, 4-benzyloxy-2...	141812	1000116-49-2	53
2 [2-Bromo-1-(bromomethyl)ethoxyme...	140667	035995-55-2	50
3 Ethanol, 2,2,2-trifluoro-, 4-met...	101307	000433-06-7	50

C:\Database\ADAMS.L

1 34.24 Hexenyl phenyl acetate<2E->	2049	068133-78-8	9
2 20.64 Isoamyl benzyl ether	851	000122-73-6	2
3 10.43 Benzyl formate	290	000104-57-4	2

C:\Database\WILEY7N.L

1 5-Fluoro-1,3-bis[phenylmethyl]-2...	260647	000000-00-0	64
2 Benzeneethanamine, 4-benzyloxy-2...	257211	000000-00-0	53
3 Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-benzyl...	157131	000000-00-0	50

Espectro de Massas do composto 2n

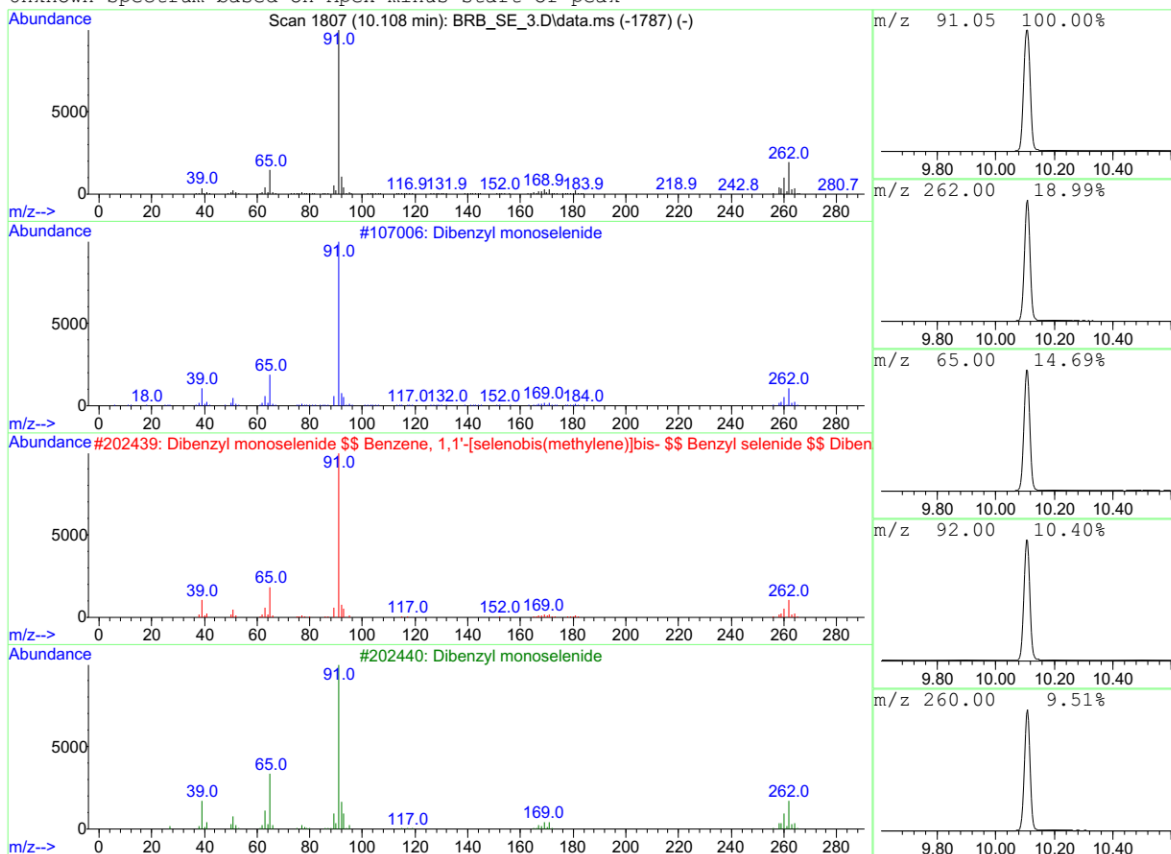
Data Path : C:\msdchem\1\data\2014_02_03\
Data File : BRB_SE_3.D
Acq On : 6 Feb 2014 16:00
Operator :
Sample :
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum Quality: 0
C:\Database\ADAMS.L Minimum Quality: 0
C:\Database\WILEY7N.L

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e



Unknown Spectrum based on Apex minus start of peak



Data File: C:\msdchem\1\data\2014_02_03\BRB_SE_3.D

Sample :

Peak Number: 7 at 10.108 min Area: 234158557 Area % 97.61

The 3 best hits from each library.	Ref\#	CAS\#	Qual

C:\Database\NIST08.L			
1 Dibenzyyl monoselenide	107006	001842-38-2	97
2 Benzaldehyde, 3,4-benzyloxy-2,5-...	173894	152434-82-7	38
3 Benzaldehyde, 4-benzyloxy-2-fluo...	105649	079418-72-7	38
C:\Database\ADAMS.L			
1 20.64 Isoamyl benzyl ether	851	000122-73-6	9
2 11.75 Phenyl ethyl alcohol	1362	000060-12-8	2
3 6.44 Thuja-2,4(10)-diene	361	036262-09-6	1
C:\Database\WILEY7N.L			
1 Dibenzyyl monoselenide \$\$ Benzene...	202439	001842-38-2	97
2 Dibenzyyl monoselenide	202440	001842-38-2	64
3 o-Cresyl p-toluenesulphonate	202400	000000-00-0	43

Espectro de Massas do composto 2o

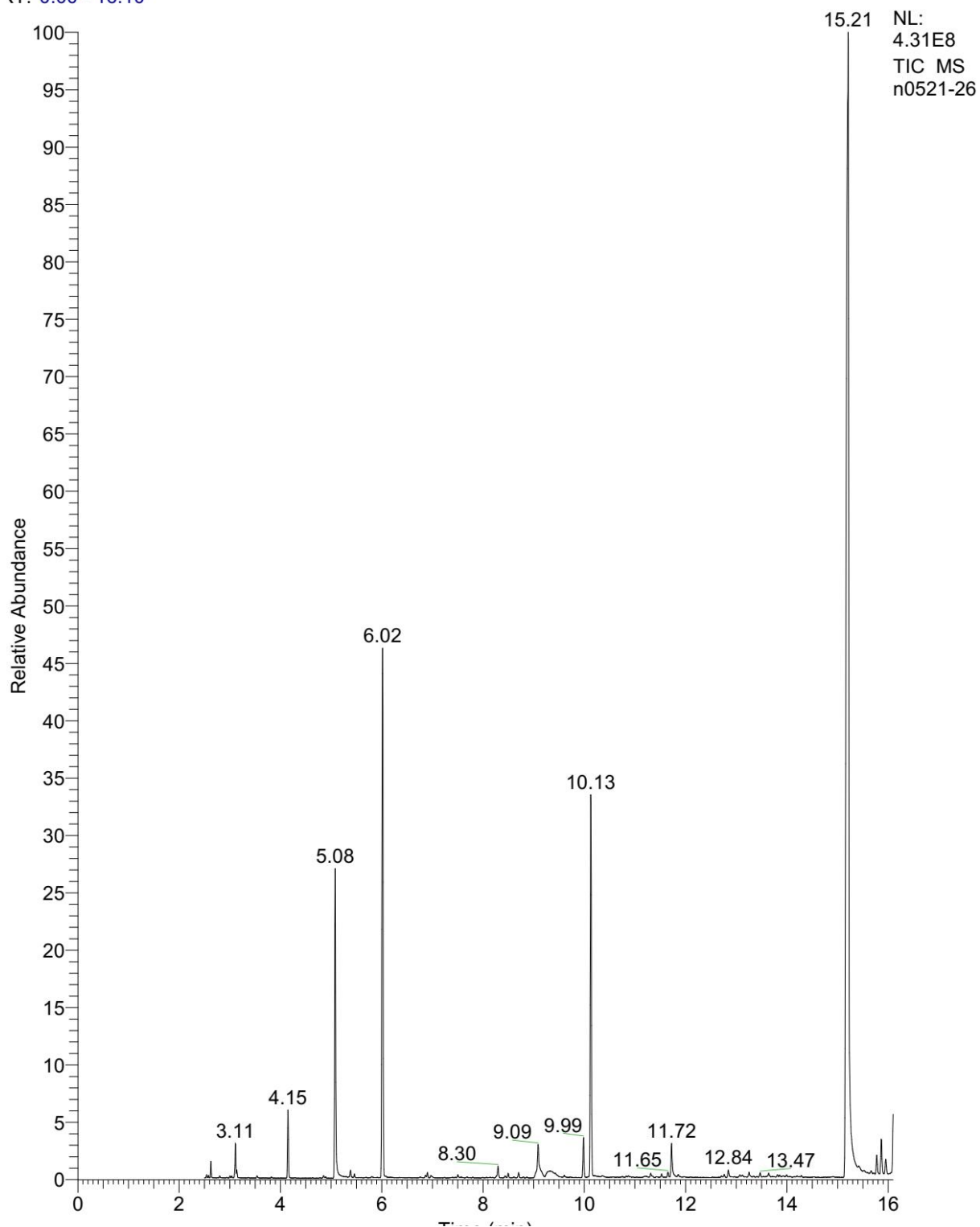
D:\Xcalibur\data\n0521-26

5/29/2015 3:41:06 PM

BRBS

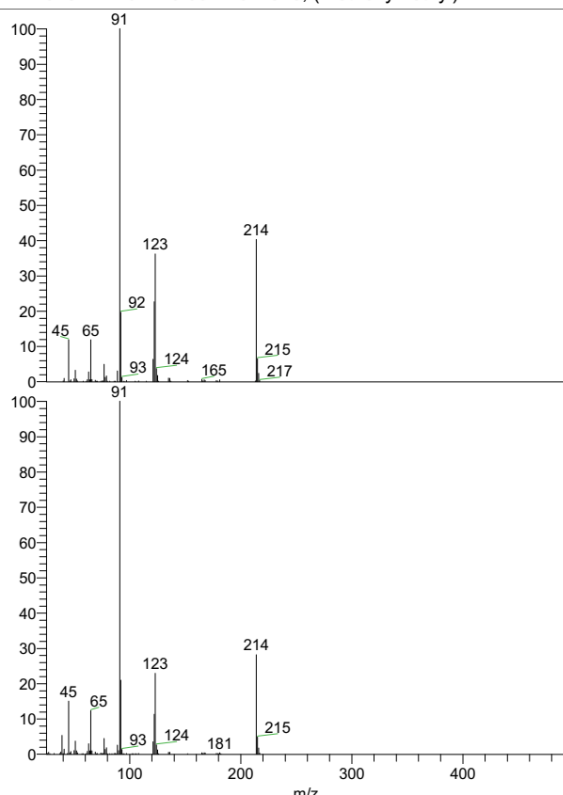
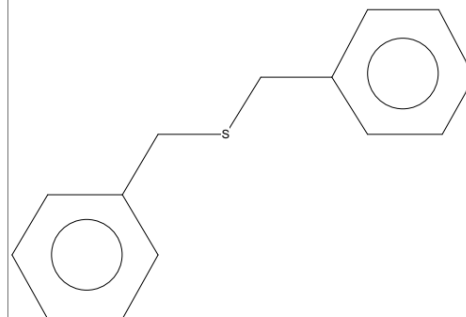
Pedro - Prof Marcelo Navarro (DQF)

RT: 0.00 - 16.10

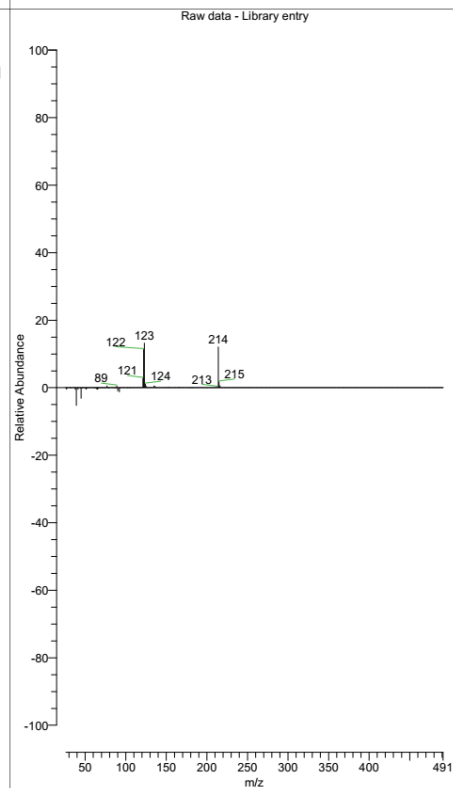


Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library Name
1	927	928	97.06	Benzyl sulfide	replib
2	925	926	97.06	Benzyl sulfide	mainlib
3	875	899	97.06	Benzyl sulfide	replib
4	744	748	1.63	2-Phenylethanamine, 4'-benzyloxy-3'-hydroxy	mainlib
5	706	712	0.39	Benzyl alcohol, o-(benzyloxy)-	mainlib
6	701	735	0.31	3-Benzyloxybenzyl alcohol	replib
7	699	735	0.29	p-Benzyloxybenzyl alcohol	replib
8	662	696	0.29	p-Benzyloxybenzyl alcohol	mainlib
9	661	686	0.31	3-Benzyloxybenzyl alcohol	mainlib
10	651	667	0.29	p-Benzyloxybenzyl alcohol	replib
11	648	701	0.05	Carbomethoxy benzyl disulfide	mainlib
12	635	785	0.03	1-(Benzylthio)acetone	mainlib
13	628	628	0.02	Benzene, 1,1'-thiobis[2-methyl-	mainlib
14	623	816	0.02	S-Benzyl benzenesulfonylthioate #	mainlib
15	621	698	0.02	(4-Benzyloxy-phenyl)-hydrazine	mainlib
16	604	914	0.01	S-Benzyl phenylmethanethiosulfonate	mainlib
17	604	747	0.01	Benzene, [(2-propenylthio)methyl]-	mainlib
18	599	751	0.00	Benzene, (methoxymethyl)-	replib
19	597	736	0.01	Benzene, [(2-propenylthio)methyl]-	replib
20	597	598	0.00	Benzenethanamine, 3-benzyloxy- α -hydroxy	mainlib
21	596	756	0.00	Hydrazine, (phenylmethyl)-	NISTDEMO
22	596	756	0.00	Hydrazine, (phenylmethyl)-	mainlib
23	591	593	0.00	O,O-Dimethyl [1-benzylamino-1-(4-fluorophenyl)-	mainlib
24	589	593	0.00	S,S'-Dibenzyl 1,2-ethanebis(thiosulfonate)	mainlib
25	582	734	0.00	2,3-Dihydro-6-methoxy-1,4-benzoxathin-4-	mainlib
26	581	582	0.00	3,3-Bis-benzylsulfanyl-2-trifluoromethyl-acrylate	mainlib
27	579	731	0.00	Benzene, (methoxymethyl)-	replib
28	577	726	0.00	Benzyl methallyl sulphide	mainlib
29	577	724	0.00	Phenylethyl Alcohol	replib
30	576	786	0.00	Hydroxylamine, O-(phenylmethyl)-	mainlib
31	576	579	0.00	Trisulfide, bis(phenylmethyl)-	mainlib
32	575	755	0.00	Hydrazine, (phenylmethyl)-	replib
33	574	594	0.00	Disulfide, bis(phenylmethyl)-	mainlib
34	573	720	0.00	Benzene, (methoxymethyl)-	mainlib

Benzyl sulfide
Formula C14H14S, MW 214, CAS# 538-74-9, Entry# 12871
Benzyl monosulfide



NL: 9.98E2
n0521-26#2509
RT: 15.21 AV: 1
T: (0,0) + c EI Full
ms [40.00-600.00]



NL: 9.99E2
SI 927, RSI 928,
replib, Entry#
12871, CAS#
538-74-9, Benzyl
sulfide

Espectro de Massas do composto 3o

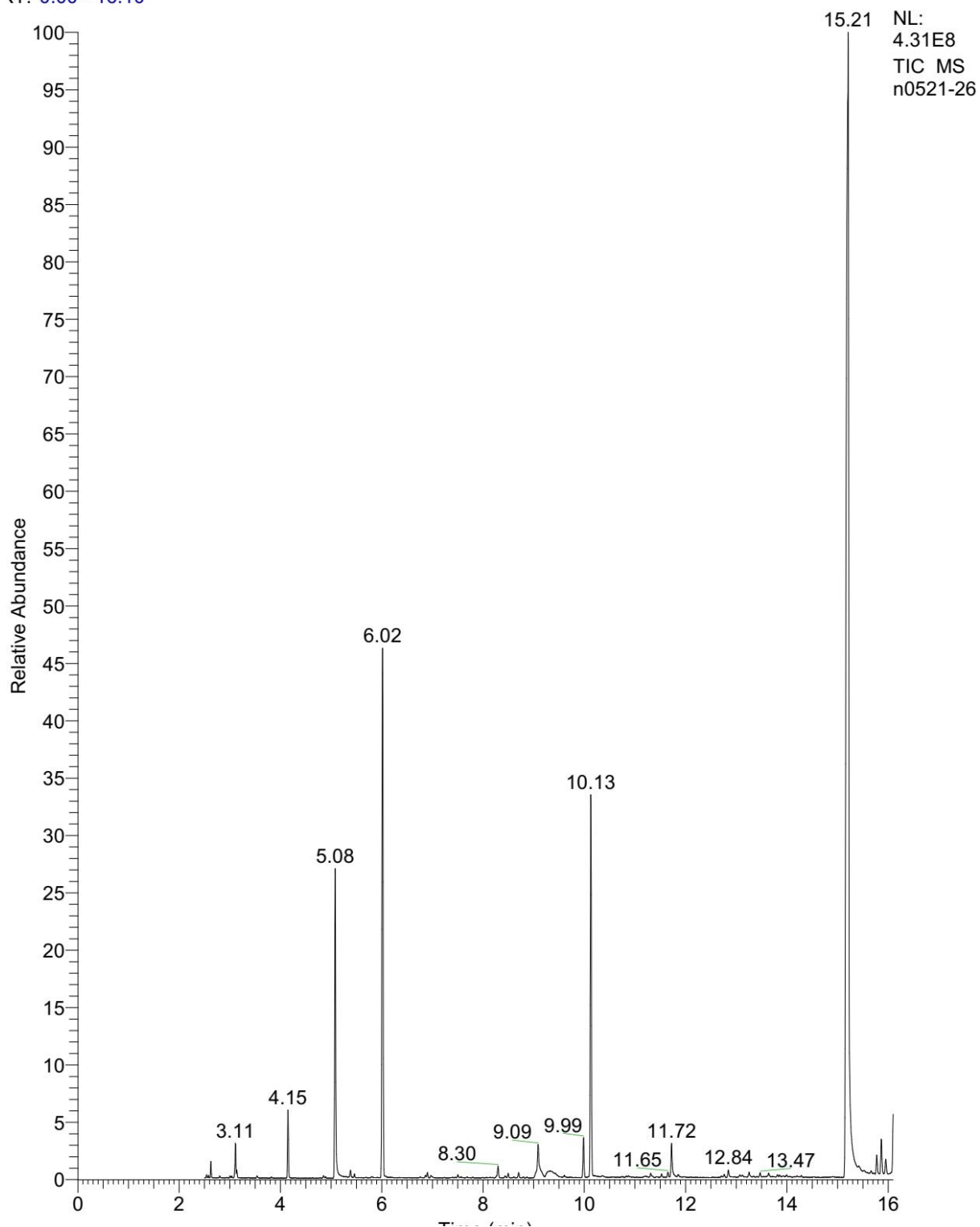
D:\Xcalibur\data\n0521-26

5/29/2015 3:41:06 PM

BRBS

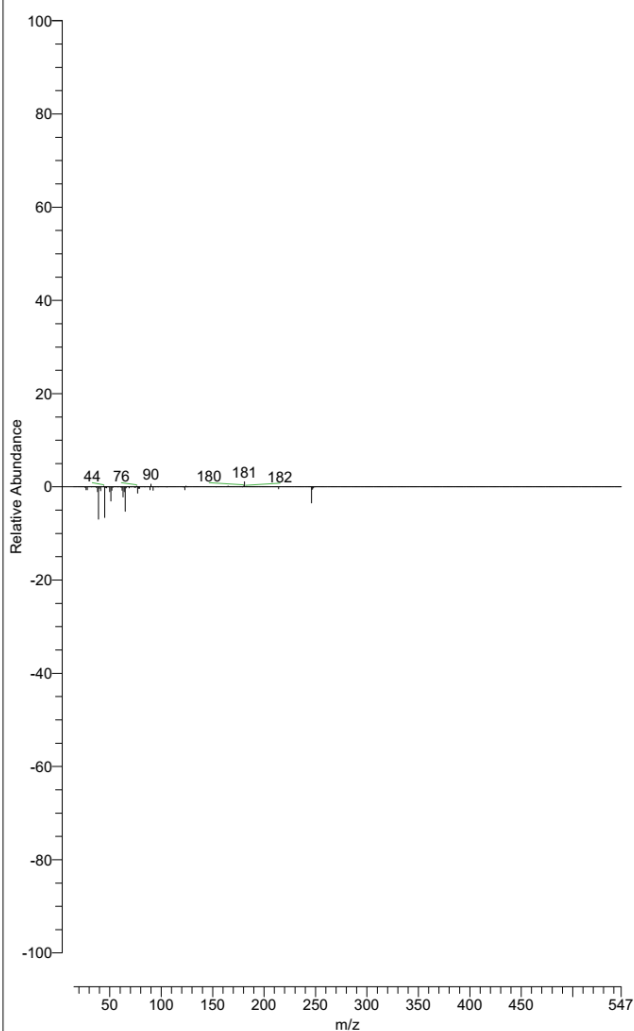
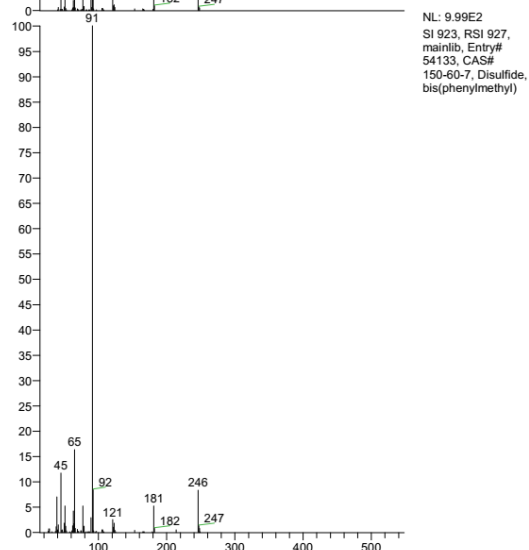
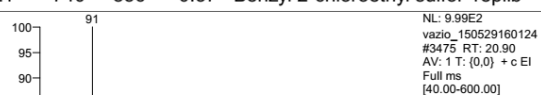
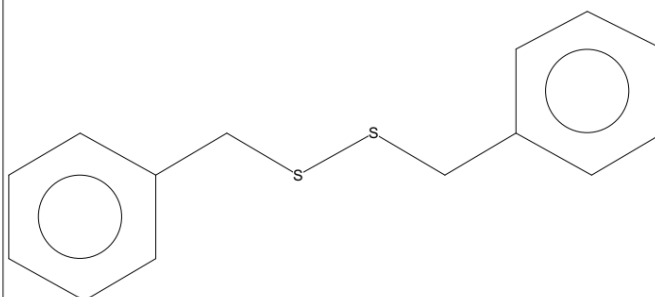
Pedro - Prof Marcelo Navarro (DQF)

RT: 0.00 - 16.10



Hit	SI	RSI	Prob	Name	Library
1	923	927	73.56	Disulfide, bis(phenylmethy	mainlib
2	903	904	73.56	Disulfide, bis(phenylmethy	replib
3	839	864	73.56	Disulfide, bis(phenylmethy	replib
4	804	823	3.97	Benzene, 1-methyl-4-(phe	mainlib
5	787	790	2.16	Trisulfide, bis(phenylmethy	mainlib
6	786	848	2.08	à-Nitrodibenzyl sulfone	mainlib
7	780	789	3.97	Benzene, 1-methyl-4-(phe	replib
8	771	896	1.26	Hydroxylamine, O-(phenyl	mainlib
9	767	861	1.06	Benzene, 4-(chloromethyl)	mainlib
10	766	816	1.02	Benzene, 1,1'-[sulfinylbis(r	replib
11	761	810	0.82	N-Carboxybenzyl-S-benzy	mainlib
12	760	855	0.79	Benzyl methyl disulfide	mainlib
13	760	846	0.79	Benzene, 1,4-difluoro-2,3-	mainlib
14	759	879	0.76	Benzene, (phenoxy)methyl	replib
15	758	856	0.73	Thiocyanic acid, phenylme	NISTDI
16	758	856	0.73	Thiocyanic acid, phenylme	mainlib
17	755	755	0.64	S,S'-Dibenzyl 1,2-ethaneb	mainlib
18	754	879	0.62	N-(Benzyloxy)-2,2,2-trifluo	mainlib
19	751	790	0.55	Benzoic acid, 2-fluoro-3-hy	mainlib
20	750	793	1.02	Benzene, 1,1'-[sulfinylbis(r	mainlib
21	740	856	0.37	Benzyl 2-chloroethyl sulfur	replib

Disulfide, bis(phenylmethyl)
Formula C₁₄H₁₄S₂, MW 246, CAS# 150-60-7, Entry# 54133
Benzyl disulfide



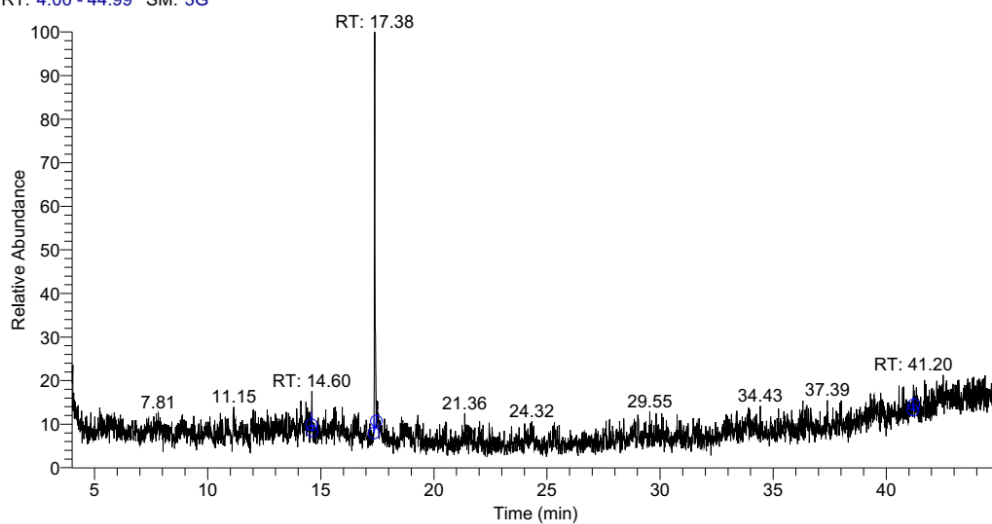
Espectro de Massas do composto 5a



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p1117-14
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em acetato de etila
Sample Name: PHTE1411
Sample ID: 1
Dilution Factor: 10.00
Operator: lhasmyn
Acquisition Date: 11/21/17 10:45:42 AM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO.meth

RT: 4.00 - 44.99 SM: 3G

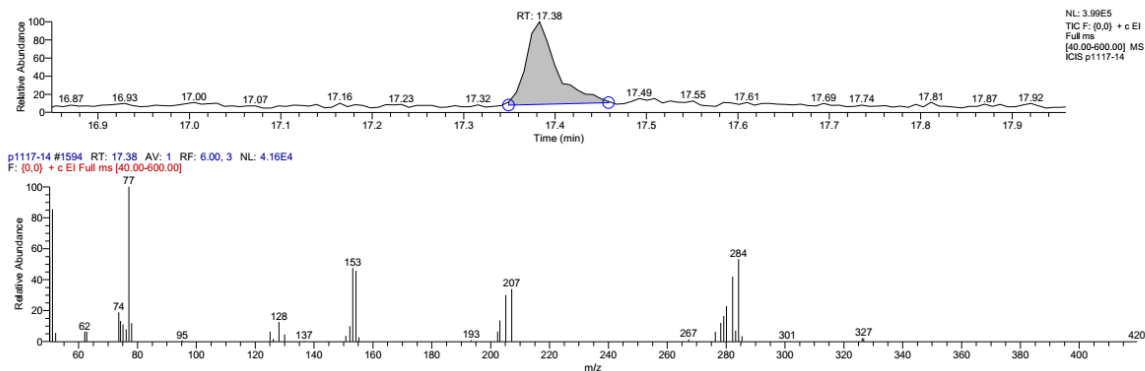


NL:
3.99E5
TIC F: {0,0} + c
EI Full ms
[40.00-600.00]
MS ICIS
p1117-14

RT	Peak Area	Area %
14.60	44699.07	4.92
17.38	839486.92	92.46
41.20	23780.02	2.62



Central Analytica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
79.92	601	Diphenyltellurium dichloride
3.48	474	Imidazol-4(4H-one, 5-(2-chlorobenzylideno)-2-phenyl-, 1,5-dihydro-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 p1117-141594 17.38 1 6.00, 3 4.16E4 {0.0} + c EI Full ms [40.00-600.00] NL: 9.99E2 SI 601, RSI 607, mainlib, Entry# 127205, CAS# 1206-36-6, Diphenyltellurium dichloride	
NL: 9.99E2 p1117-141594 17.38 1 6.00, 3 4.16E4 {0.0} + c EI Full ms [40.00-600.00] NL: 9.99E2 SI 474, RSI 507, mainlib, Entry# 193671, CAS# 58486-89-8, Imidazol-4(4H-one, 5-(2-chlorobenzylideno)-2-phenyl-, 1,5-dihydro-	

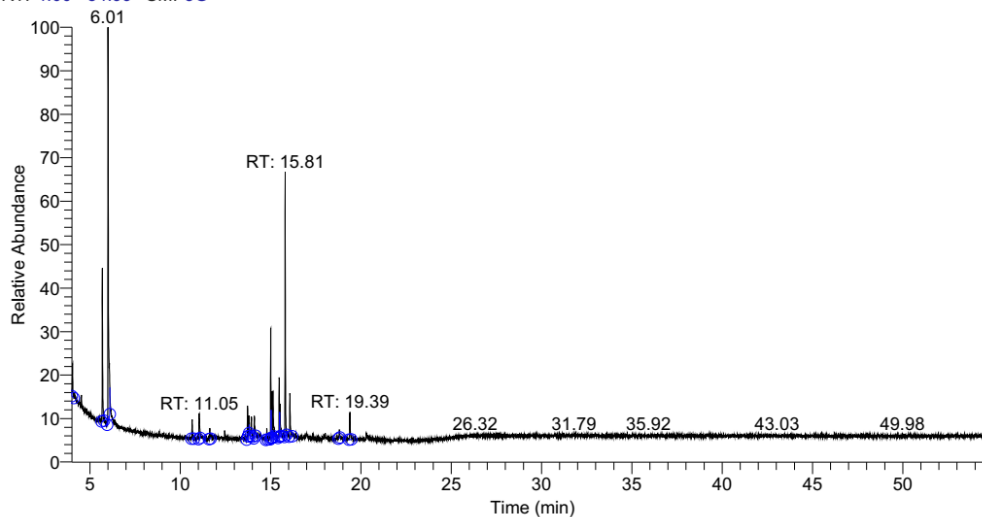
Espectro de Massas do composto 5b



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p0505-16
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em Acet. (Temperatura final da rampa foi alterada para 280°C)
Sample Name: ANSE
Sample ID: 2
Dilution Factor: 7.50
Operator: Pablo
Acquisition Date: 05/11/17 03:20:21 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\Pedro - Prof. Marcelo - 5-5-17 (1-5).meth

RT: 4.00 - 54.99 SM: 3G

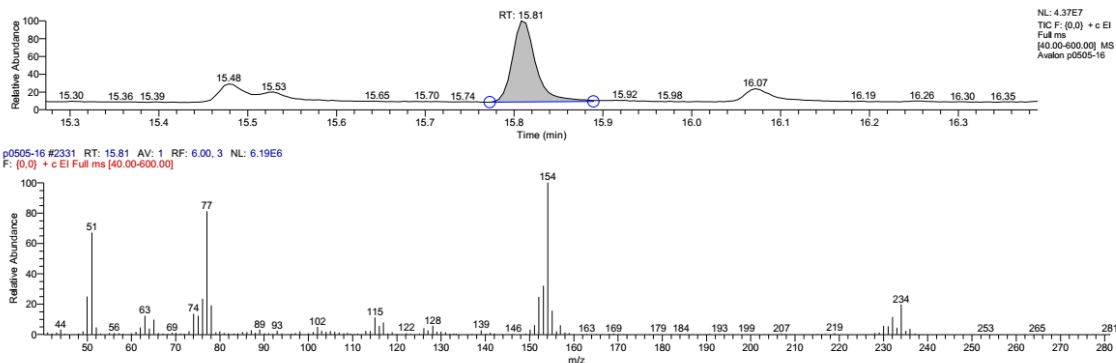


NL:
6.54E7
TIC F: {0,0} + c
EI Full ms
[40.00-600.00]
MS Avalon
p0505-16

RT	Peak Area	Area %
4.04	11098101.03	2.48
5.69	44802894.10	10.00
6.01	137776831.90	30.74
10.66	7841629.97	1.75
11.05	11318601.12	2.53
11.64	3583190.13	0.80
13.73	7846061.49	1.75
13.81	4024353.21	0.90
13.94	7007575.30	1.56
14.10	10029010.56	2.24
14.79	4390384.34	0.98
15.01	29233124.55	6.52
15.05	15629164.69	3.49
15.13	19441608.64	4.34
15.48	18081031.11	4.03
15.53	12459391.80	2.78
15.81	72751509.77	16.23
16.07	16746911.68	3.74
18.80	3153703.61	0.70
19.39	10949429.68	2.44



Central Analytica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
53.46	722	Benzene, 1,1'-selenobis-
22.74	701	Biphenyl

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 p0505-162331 15.81 1 6.00, 3 6.19E6 [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]	Benzene, 1,1'-selenobis- Phenyl selenide
NL: 9.99E2 SI 722, RSI 746, mainlib, Entry# 129742, CAS# 1132-39-4, Benzene, 1,1'-selenobis-	
NL: 9.99E2 p0505-162331 15.81 1 6.00, 3 6.19E6 [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]	Biphenyl 1,1'-Biphenyl
NL: 9.99E2 SI 701, RSI 835, mainlib, Entry# 127483, CAS# 92-52-4, Biphenyl	

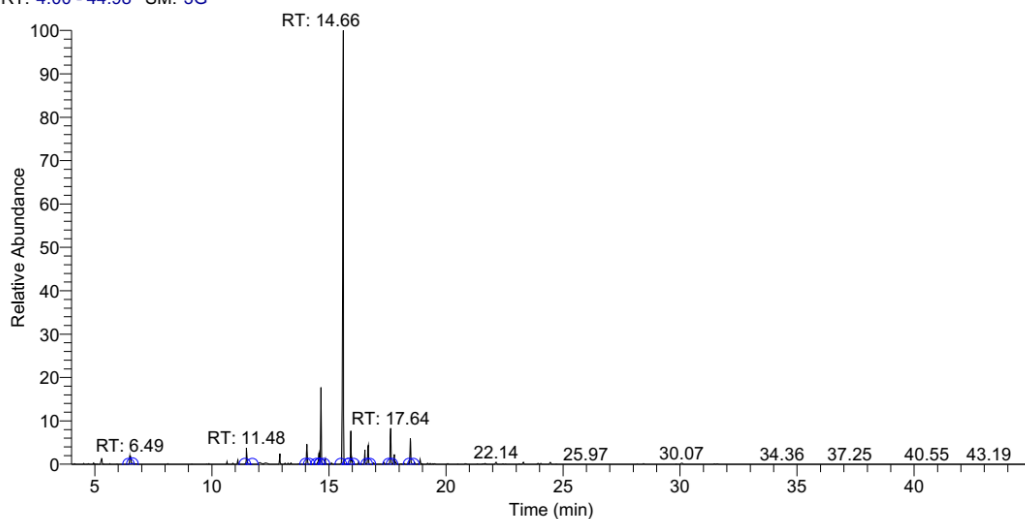
Espectro de Massas do composto 5c



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: q0108-2
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Inj. diretamente
Sample Name: PH SE 29
Sample ID: 2
Dilution Factor: 1.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 01/08/18 05:46:53 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-5.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

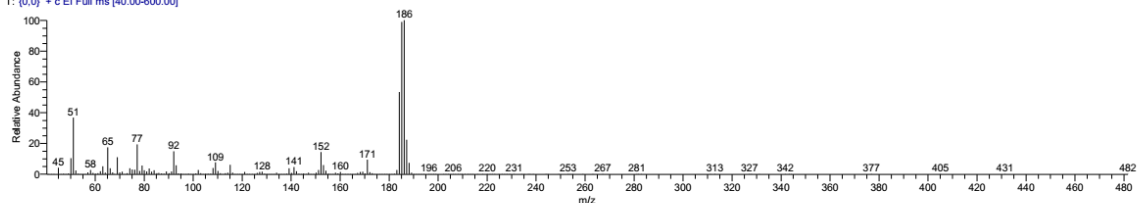
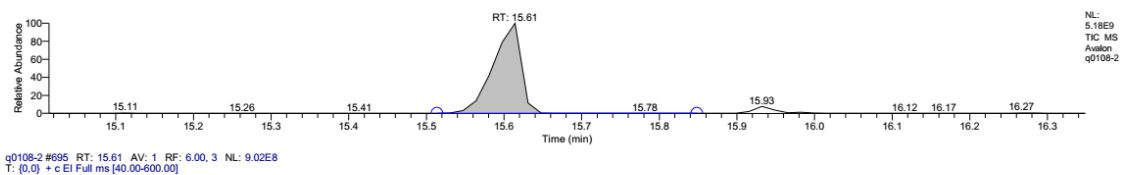


NL:
5.18E9
TIC MS
Avalon
q0108-2

RT	Peak Area	Area %
6.49	359707941.70	1.82
11.48	441385870.30	2.23
14.06	591002188.21	2.99
14.58	441791259.16	2.23
14.66	1759147044.86	8.89
15.61	13022125658.29	65.78
15.93	803224865.14	4.06
16.69	555677357.50	2.81
17.64	1048690437.94	5.30
18.48	773981992.85	3.91



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
93.75	920	Diphenyl sulfide
4.78	799	Naphtho[2,3-c]thiophene, 1,3-dihydro-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 q0108-2695 15.61 1 6.00, 3 9.02E8 (0.0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	Diphenyl sulfide Benzene, 1,1'-thiobis-
NL: 9.99E2 SI 920, RSI 925, mainlib, Entry# 153783, CAS# 139-66-2, Diphenyl sulfide	
NL: 9.99E2 q0108-2695 15.61 1 6.00, 3 9.02E8 (0.0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	Naphtho[2,3-c]thiophene, 1,3-dihydro- 1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophene #
NL: 9.99E2 SI 799, RSI 804, mainlib, Entry# 152379, CAS# 58948-53-1, Naphtho[2,3-c]thiophene, 1,3-dihydro-	

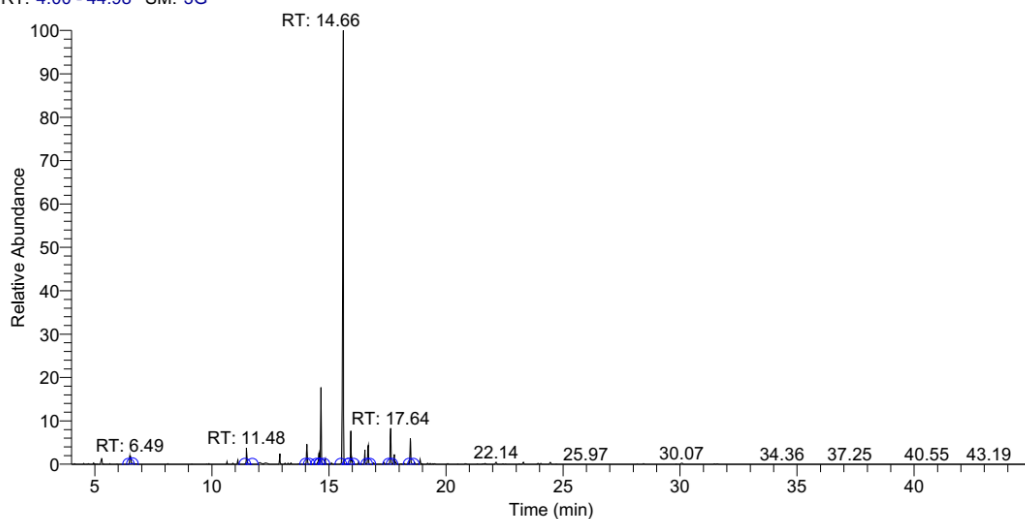
Espectro de Massas do composto 6c



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: q0108-2
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Inj. diretamente
Sample Name: PH SE 29
Sample ID: 2
Dilution Factor: 1.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 01/08/18 05:46:53 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-5.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

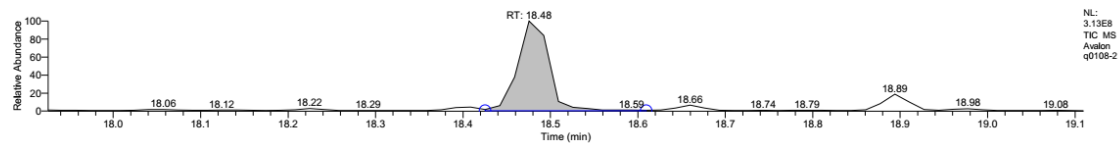


NL:
5.18E9
TIC MS
Avalon
q0108-2

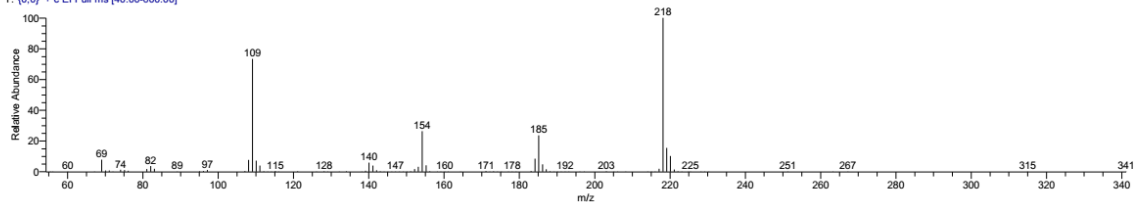
RT	Peak Area	Area %
6.49	359707941.70	1.82
11.48	441385870.30	2.23
14.06	591002188.21	2.99
14.58	441791259.16	2.23
14.66	1759147044.86	8.89
15.61	13022125658.29	65.78
15.93	803224865.14	4.06
16.69	555677357.50	2.81
17.64	1048690437.94	5.30
18.48	773981992.85	3.91



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



q0108-2#866 RT: 18.48 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 3.33E7
T: [0,0] + c EI Full ms [40.00-600.00]

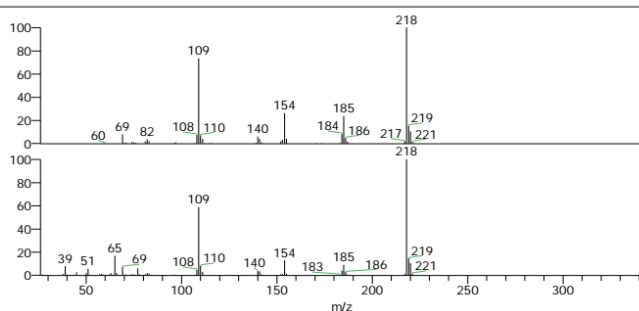


Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
98.00	880	Disulfide, diphenyl
1.39	686	Carbonodithioic acid, S,S-diphenyl ester

Hit Spectrum

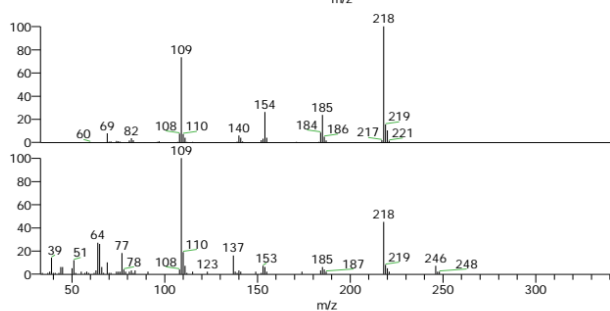
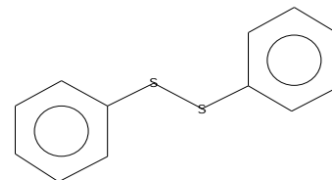
Compound Structure



NL: 9.99E2
q0108-2866 18.48 1
6.00, 3 3.33E7
{0,0} + c EI Full ms
[40.00-600.00]

Disulfide, diphenyl

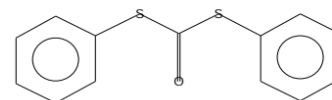
Phenyl disulfide



NL: 9.99E2
q0108-2866 18.48 1
6.00, 3 3.33E7 {0,0} + c
EI Full ms [40.00-600.00]

Carbonodithioic acid, S,S-diphenyl ester

Carbonic acid, dithio-, S,S-diphenyl ester



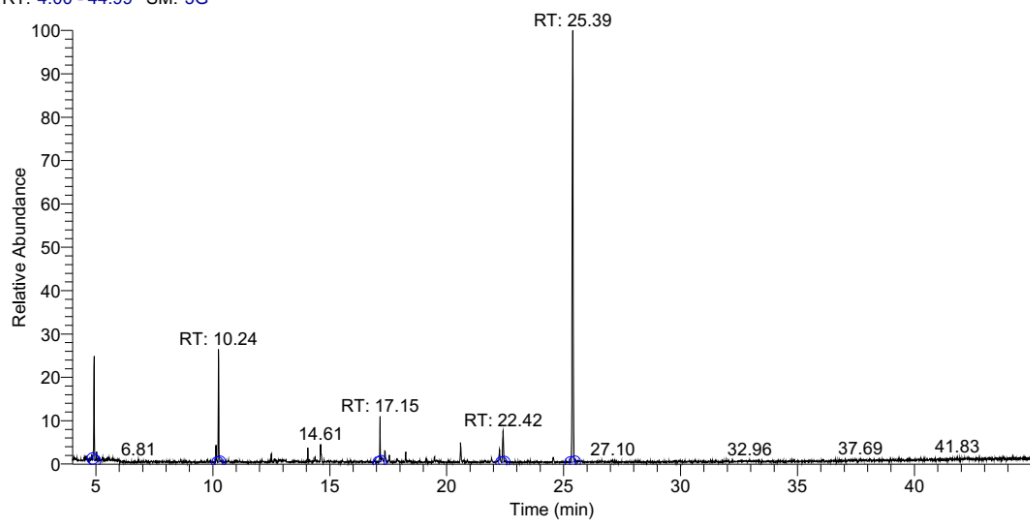
Espectro de Massas do composto 5d



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p1117-15
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em acetato de etila
Sample Name: DMTPHTE1511
Sample ID: 2
Dilution Factor: 10.00
Operator: Ihasmyn
Acquisition Date: 11/21/17 01:44:55 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-10.meth

RT: 4.00 - 44.99 SM: 3G

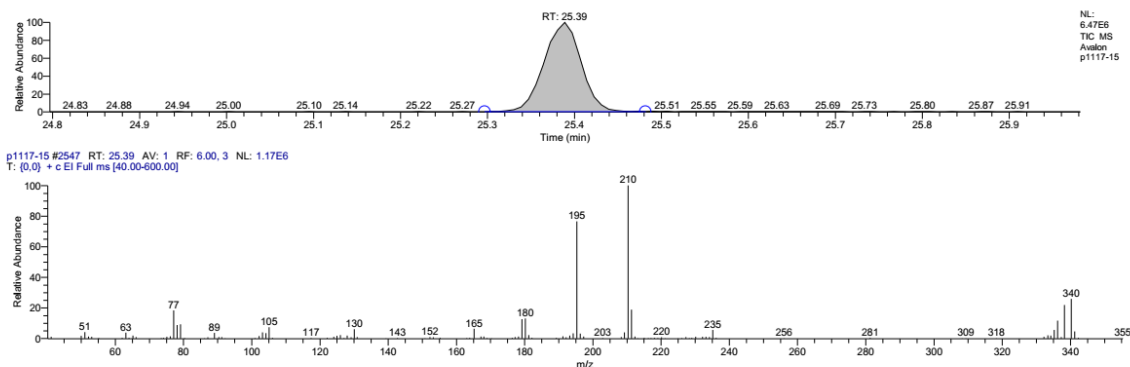


NL:
6.47E6
TIC MS
Avalon
p1117-15

RT	Peak Area	Area %
4.92	2695823.07	10.00
10.24	2759238.25	10.23
17.15	986675.65	3.66
22.42	1383355.20	5.13
25.39	19136853.20	70.98



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
33.73	619	1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-
16.38	600	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 p1117-152547 25.39 1 6.00, 3 1.17E6 [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]	1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl- Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-
NL: 9.99E2 SI 619, RSI 786, mainlib, Entry# 167949, CAS# 4920-95-0, 1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-	
NL: 9.99E2 p1117-152547 25.39 1 6.00, 3 1.17E6 [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl- 9,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene #
NL: 9.99E2 SI 600, RSI 763, mainlib, Entry# 167950, CAS# 94573-50-9, Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10- dimethyl-	

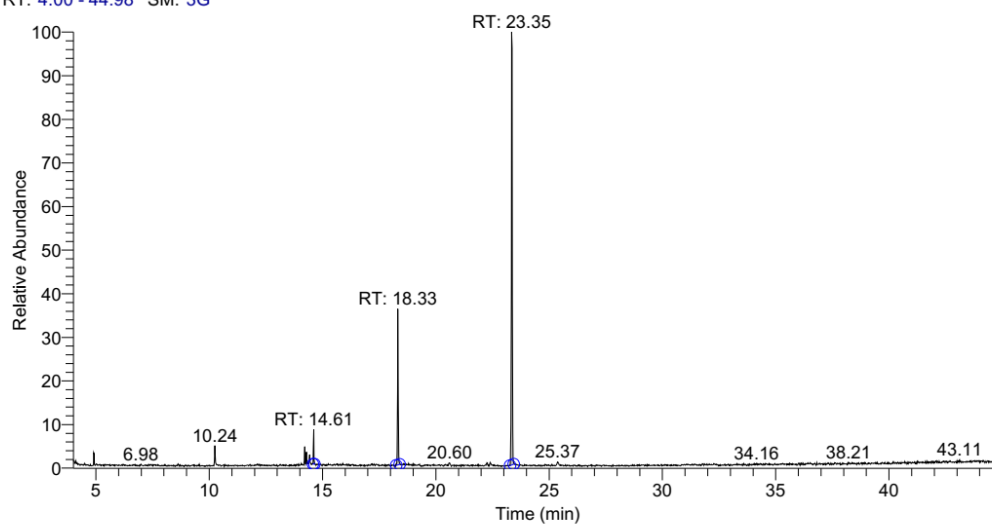
Espectro de Massas do composto 5e



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p1117-16
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em acetato de etila
Sample Name: DMTPHSE1611
Sample ID: 3
Dilution Factor: 10.00
Operator: lhasmy
Acquisition Date: 11/21/17 02:42:23 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-20.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

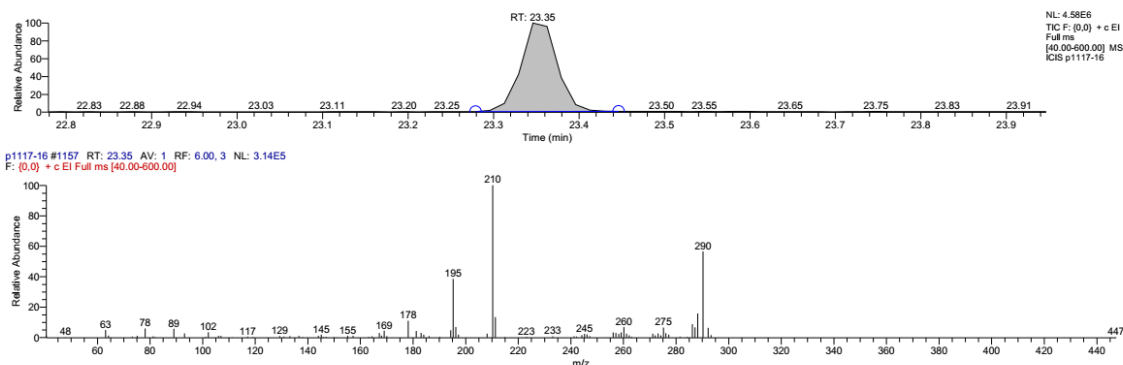


NL:
4.58E6
TIC F: {0,0} + c
EI Full ms
[40.00-600.00]
MS ICIS
p1117-16

RT	Peak Area	Area %
14.61	597523.29	3.41
18.33	3367051.44	19.20
23.35	13569836.81	77.39



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
26.74	490	9,9-Dimethyl-9-silafluorene
6.20	450	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 p1117-161157 23.35 1 6.00, 3 3.14E5 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	9,9-Dimethyl-9-silafluorene 5H-Dibenzosilole, 5,5-dimethyl-
NL: 9.99E2 SI 490, RSI 770, mainlib, Entry# 160040, CAS# 13688-68-1, 9,9-Dimethyl-9-silafluorene	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl- 9,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene #
NL: 9.99E2 SI 450, RSI 714, mainlib, Entry# 167950, CAS# 94573-50-9, Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-	

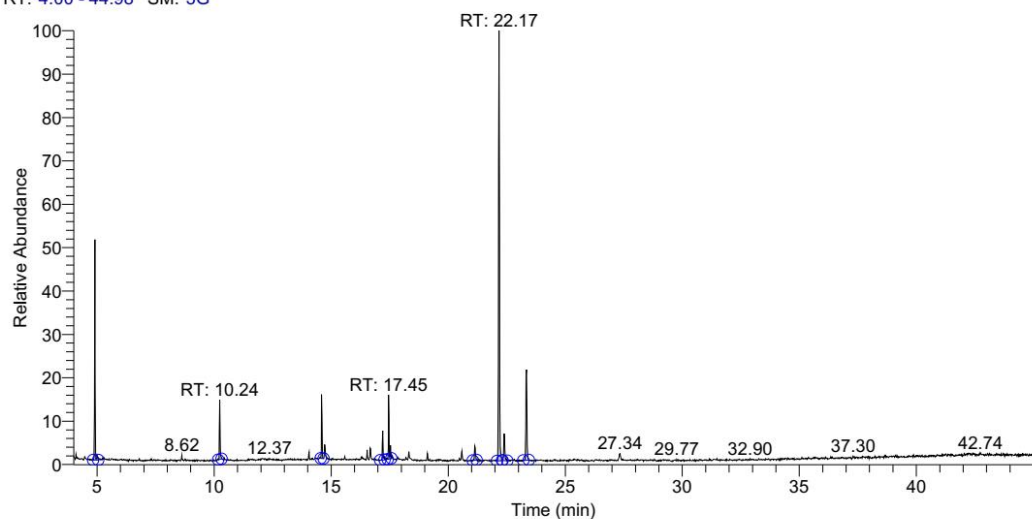
Espectro de Massas do composto 5f



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p1124-3
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em acetato de etila
Sample Name: DMTPHS1811
Sample ID: 1
Dilution Factor: 20.00
Operator: lhasmy
Acquisition Date: 11/24/17 12:26:35 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-20.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

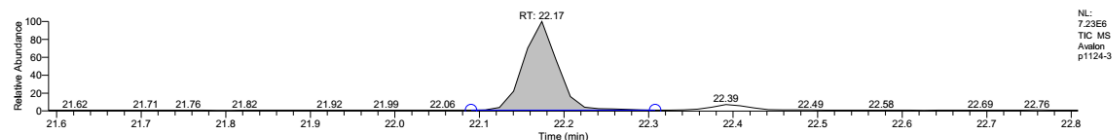


NL:
7.23E6
TIC MS
Avalon
p1124-3

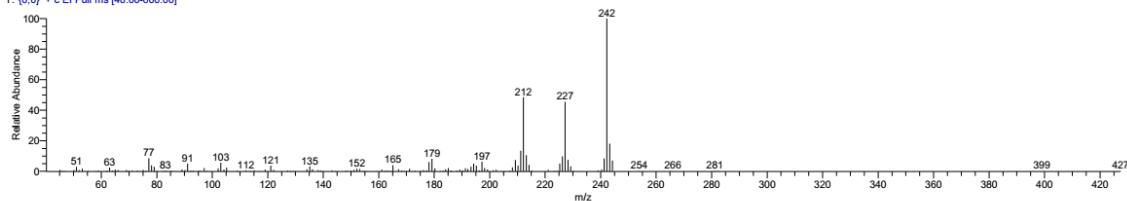
RT	Peak Area	Area %
4.90	6082186.89	15.09
10.24	1932605.49	4.80
14.59	1975461.40	4.90
17.20	1001625.51	2.49
17.45	2475472.71	6.14
21.14	762763.46	1.89
22.17	19775271.24	49.06
22.39	1465934.84	3.64
23.35	4833033.12	11.99



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



p1124-3 #1087 RT: 22.17 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 9.94E5
T: [0,0] + c EI Full ms [40.00-600.00]



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
47.57	676	4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethylbiphenyl
11.94	641	4-Biphenyltrimethylsiloxane

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.98E2 p1124-31087 22.17 1 6.00, 3 9.94E5 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethylbiphenyl 4,4'-Dimethoxy-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl #
NL: 9.99E2 SI 676, RSI 704, mainlib, Entry# 181570, CAS# 46873-19-2, 4,4'-Dimethoxy-2,2'- dimethylbiphenyl	4-Biphenyltrimethylsiloxane [1,1'-Biphenyl]-4-yl trimethylsilyl ether #
NL: 9.98E2 p1124-31087 22.17 1 6.00, 3 9.94E5 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	4-Biphenyltrimethylsiloxane [1,1'-Biphenyl]-4-yl trimethylsilyl ether #
NL: 9.99E2 SI 641, RSI 669, mainlib, Entry# 181567, CAS# 1023-13-8, 4- Biphenyltrimethylsiloxan e	4-Biphenyltrimethylsiloxane [1,1'-Biphenyl]-4-yl trimethylsilyl ether #

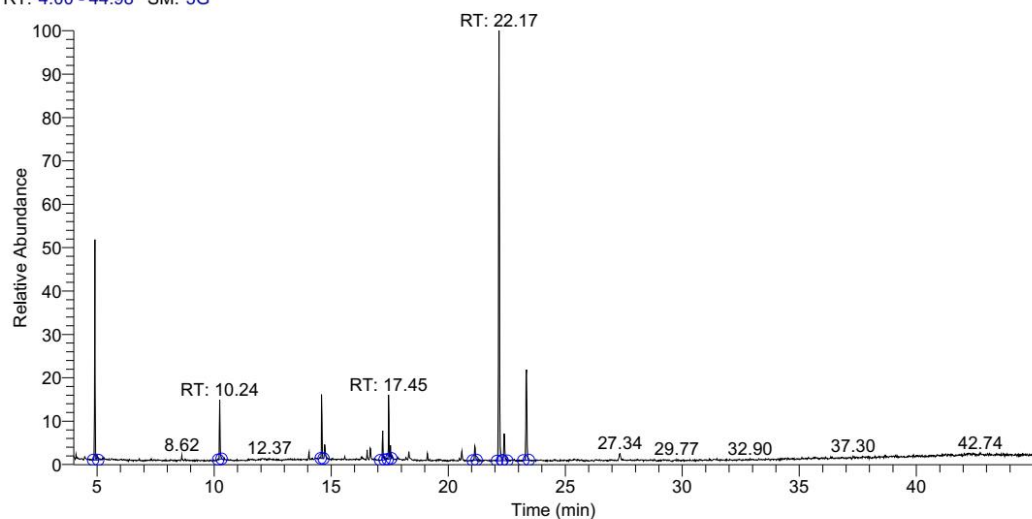
Espectro de Massas do composto 6f



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p1124-3
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em acetato de etila
Sample Name: DMTPHS1811
Sample ID: 1
Dilution Factor: 20.00
Operator: lhasmy
Acquisition Date: 11/24/17 12:26:35 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-20.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

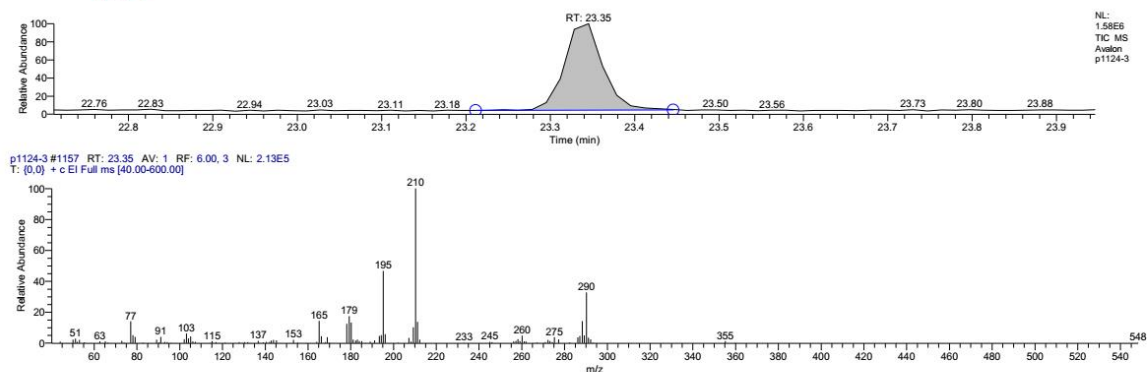


NL:
7.23E6
TIC MS
Avalon
p1124-3

RT	Peak Area	Area %
4.90	6082186.89	15.09
10.24	1932605.49	4.80
14.59	1975461.40	4.90
17.20	1001625.51	2.49
17.45	2475472.71	6.14
21.14	762763.46	1.89
22.17	19775271.24	49.06
22.39	1465934.84	3.64
23.35	4833033.12	11.99



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

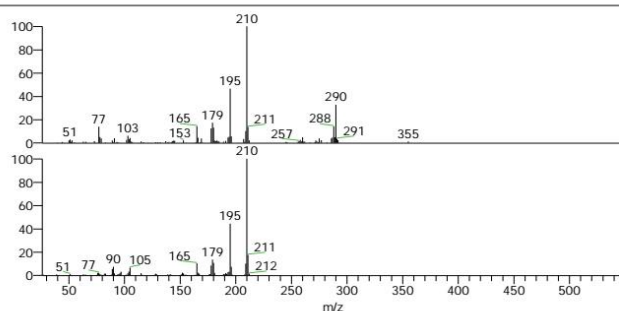


Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
46.17	636	1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-
15.47	612	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-

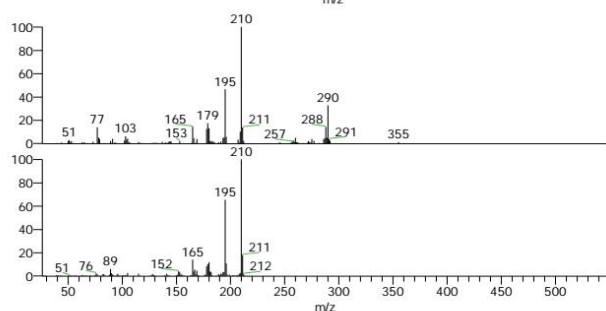
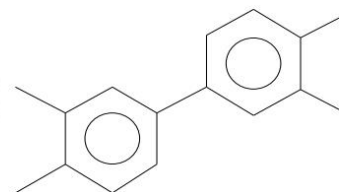
Hit Spectrum

Compound Structure



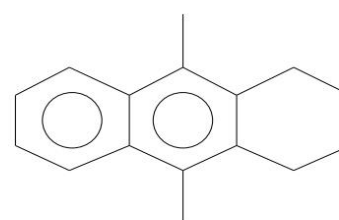
NL: 9.99E2
p1124-31157 23.35 1
6.00, 3 2.13E5 [0,0] + c
EI Full ms [40.00-600.00]

1,1'-Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-
Biphenyl, 3,3',4,4'-tetramethyl-



NL: 9.99E2
p1124-31157 23.35 1
6.00, 3 2.13E5 [0,0] + c EI
Full ms [40.00-600.00]

Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-9,10-dimethyl-
9,10-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene #



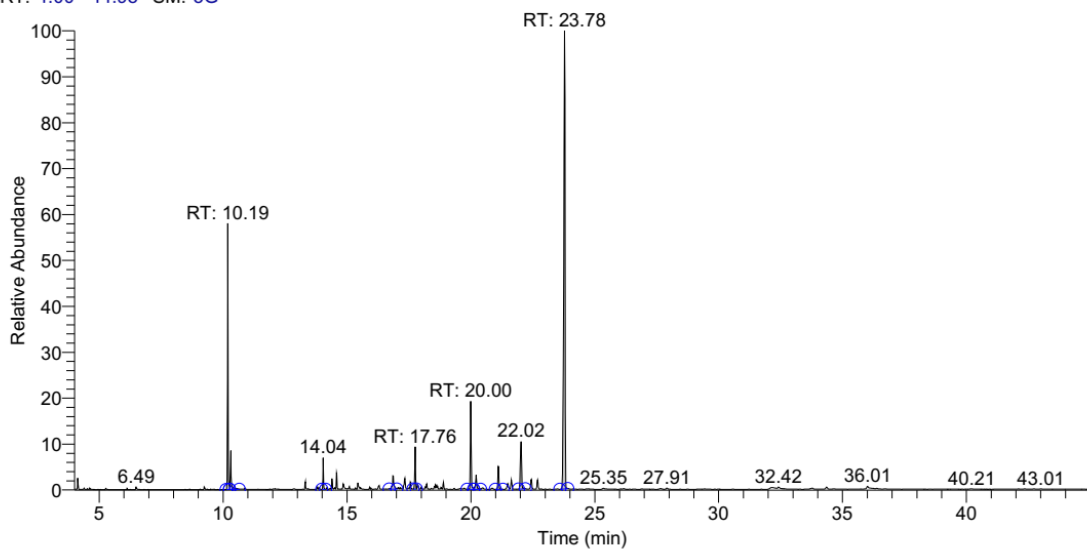
Espectro de Massas do composto 5g



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: q0108-4
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Inj. diretamente
Sample Name: PH S06
Sample ID: 4
Dilution Factor: 1.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 01/08/18 07:44:57 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-5.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

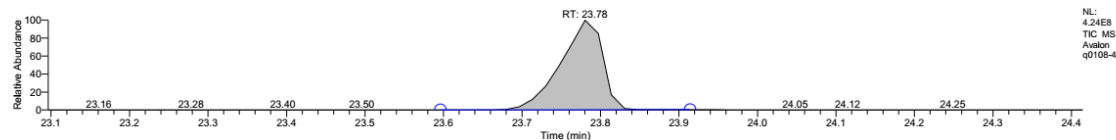


NL:
4.24E8
TIC MS
Avalon
q0108-4

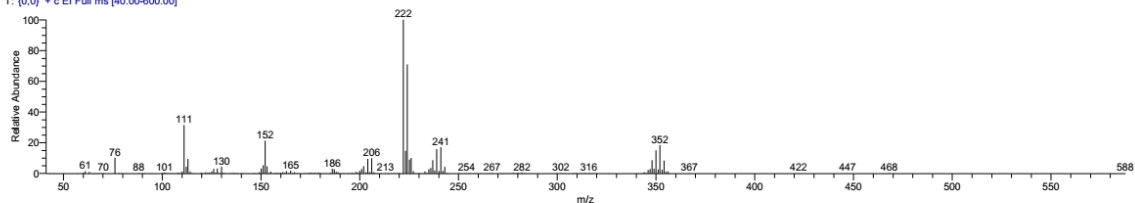
RT	Peak Area	Area %
10.19	413849272.18	15.13
10.31	92815211.29	3.39
14.04	49010613.96	1.79
16.85	55627284.02	2.03
17.76	83381180.42	3.05
20.00	198051430.82	7.24
20.22	50948862.72	1.86
21.10	63993420.30	2.34
22.02	163781790.21	5.99
23.78	1564253197.81	57.18



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



q0108-4 #1183 RT: 23.78 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 2.17E7
T: (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
17.85	594	1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro-
17.16	593	1,1'-Biphenyl, 4,4'-dichloro-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 q0108-41183 23.78 1 6.00, 3 2.17E7 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro- 2,3'-Dichloro-1,1'-biphenyl
NL: 9.99E2 SI 594, RSI 789, mainlib, Entry# 173336, CAS# 25569-80-6, 1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro-	1,1'-Biphenyl, 4,4'-dichloro- Biphenyl, 4,4'-dichloro-
NL: 9.99E2 SI 593, RSI 804, mainlib, Entry# 173337, CAS# 2050-68-2, 1,1'-Biphenyl, 4,4'-dichloro-	

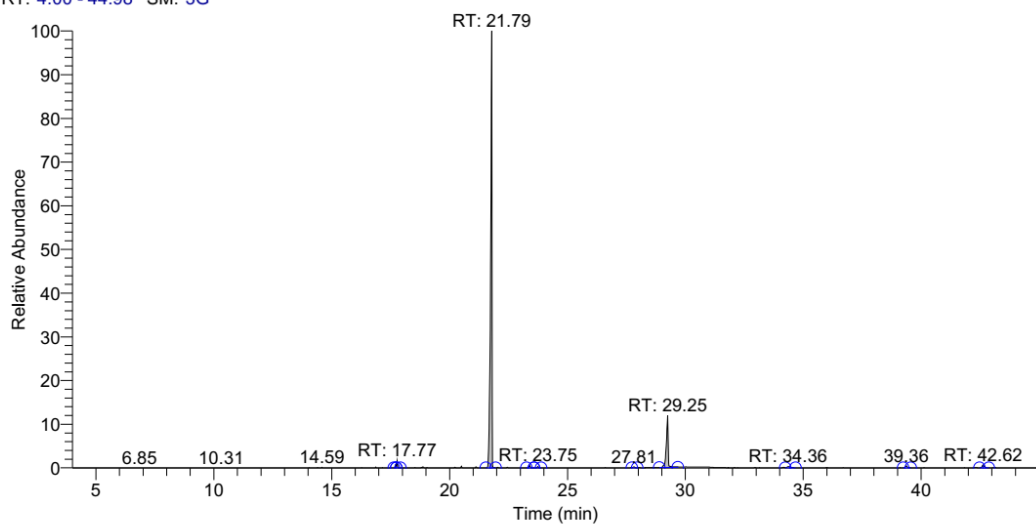
Espectro de Massas do composto 5h



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: q0108-1
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Inj. diretamente
Sample Name: CL PH SE
Sample ID: 1
Dilution Factor: 1.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 01/08/18 04:48:04 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-5.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

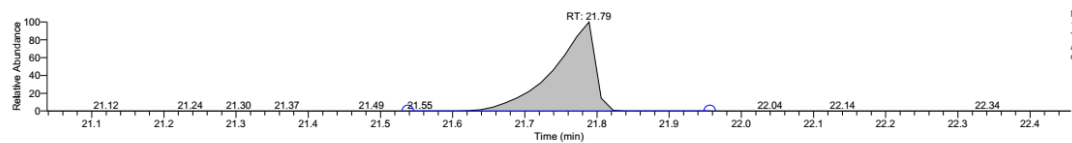


NL:
1.87E9
TIC MS
Avalon
q0108-1

RT	Peak Area	Area %
17.72	25672284.04	0.29
17.77	64205125.66	0.73
21.79	7331764960.86	82.93
23.40	35179806.23	0.40
23.75	18270083.47	0.21
27.81	18093671.51	0.20
29.25	1196314721.28	13.53
34.36	38524545.51	0.44
39.36	41892713.83	0.47
42.62	71263822.56	0.81

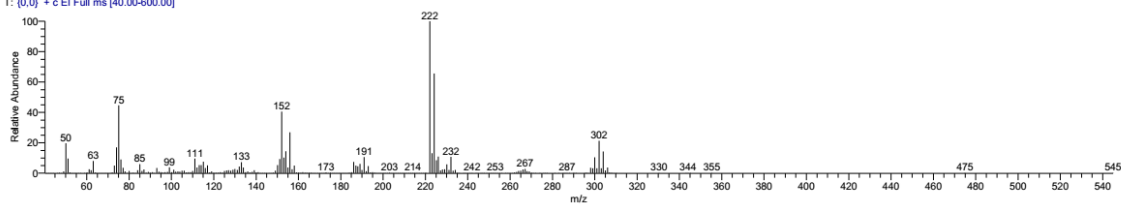


Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



NL:
1.87E9
TIC MS
Aviation
q0108-1

q0108-1 #1064 RT: 21.79 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 2.27E8
T: [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
16.37	663	1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro-
15.10	661	1,1'-Biphenyl, 3,4'-dichloro-

Hit Spectrum	Compound Structure
NL: 9.99E2 q0108-11064 21.79 1 6.00, 3 2.27E8 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro- 2,3'-Dichloro-1,1'-biphenyl
NL: 9.99E2 SI 663, RSI 846, mainlib, Entry# 173336, CAS# 25569-80-6, 1,1'-Biphenyl 2,3'-dichloro-	
NL: 9.99E2 q0108-11064 21.79 1 6.00, 3 2.27E8 (0,0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	1,1'-Biphenyl, 3,4'-dichloro- 3,4'-Dichloro-1,1'-biphenyl
NL: 9.99E2 SI 661, RSI 844, mainlib, Entry# 173338, CAS# 2974-90-5, 1,1'-Biphenyl, 3,4'-dichloro-	

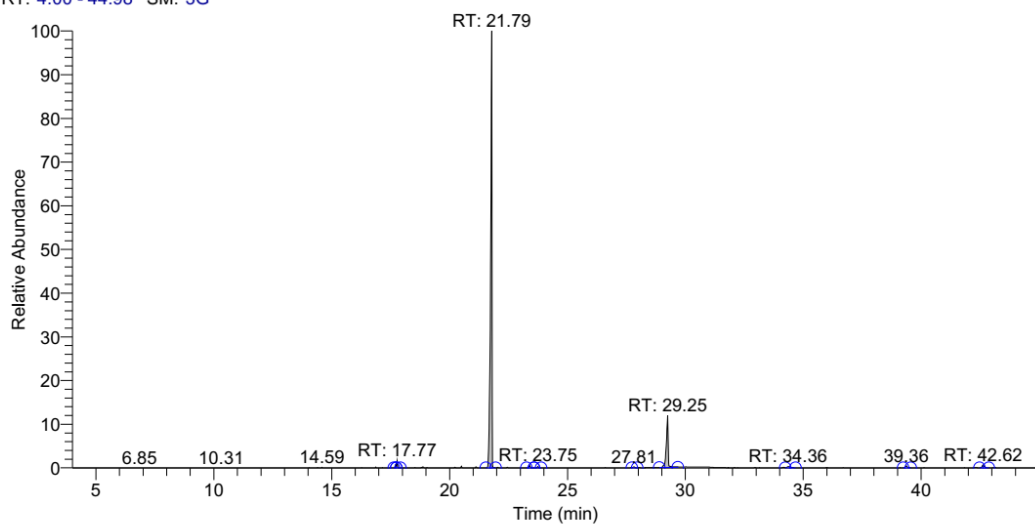
Espectro de Massas do composto 6h



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: q0108-1
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Inj. diretamente
Sample Name: CL PH SE
Sample ID: 1
Dilution Factor: 1.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 01/08/18 04:48:04 PM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-5.meth

RT: 4.00 - 44.98 SM: 3G

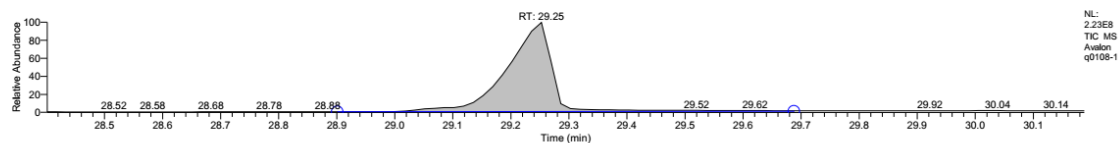


NL:
1.87E9
TIC MS
Avalon
q0108-1

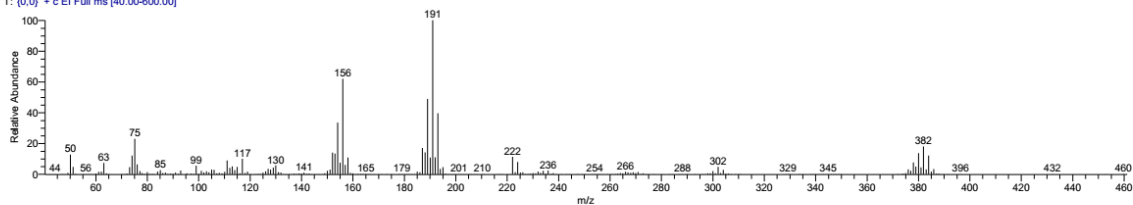
RT	Peak Area	Area %
17.72	25672284.04	0.29
17.77	64205125.66	0.73
21.79	7331764960.86	82.93
23.40	35179806.23	0.40
23.75	18270083.47	0.21
27.81	18093671.51	0.20
29.25	1196314721.28	13.53
34.36	38524545.51	0.44
39.36	41892713.83	0.47
42.62	71263822.56	0.81



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



q0108-1 #1510 RT: 29.25 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 1.42E7
T: [0.0] + c EI Full ms [40.00-600.00]

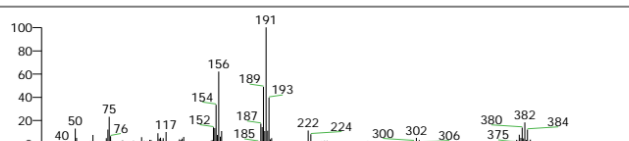


Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
82.63	941	Bis(4-chlorophenyl)diselenide
16.18	887	4-Chlorobenzeneseleninic anhydride

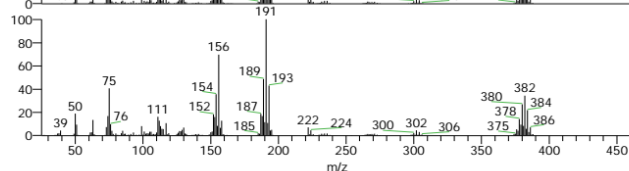
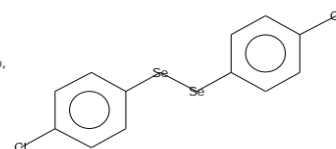
Hit Spectrum

Compound Structure

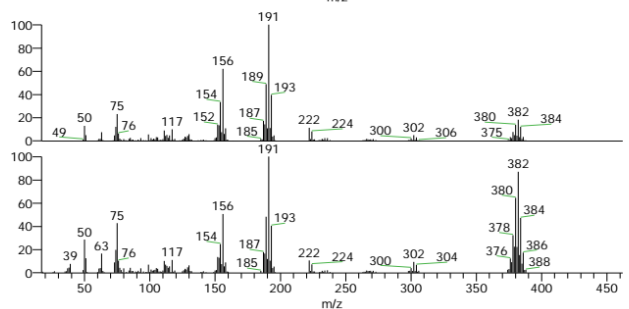


NL: 9.99E2
q0108-11510 29.25 1
6.00, 3 1.42E7 (0.0) + c
EI Full ms
[40.00-600.00]

Bis(4-chlorophenyl)diselenide
Diselenide, bis(4-chlorophenyl)

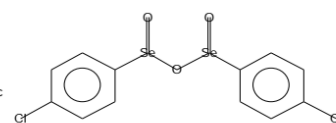


NL: 9.99E2
SI 941, RSI 941, mainlib,
Entry# 156700, CAS#
20541-49-5,
Bis(4-chlorophenyl)diselenide



NL: 9.99E2
q0108-11510 29.25 1
6.00, 3 1.42E7 (0.0) + c
EI Full ms [40.00-600.00]

4-Chlorobenzeneseleninic anhydride
1,3-Bis(4-chlorophenyl)diselenoxane 1,3-dioxide #



NL: 9.99E2
SI 887, RSI 891, mainlib,
Entry# 157624, CAS#
206986-80-3,
4-Chlorobenzeneseleninic
anhydride

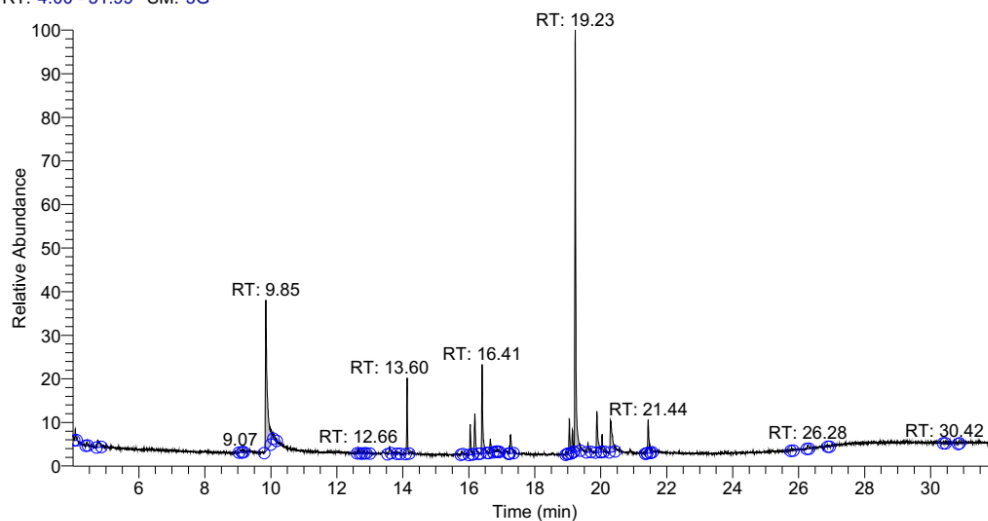
Espectro de Massas do composto 5i



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE

Data File: p0605-40
Comments: Pedro - Prof. Marcelo (DQF) / Dissolv. em Acetato de Etila
Sample Name: CLPHTS
Sample ID: 1
Dilution Factor: 10.00
Operator: Pablo
Acquisition Date: 06/06/17 01:19:12 AM
Instrument Method: C:\Xcalibur\methods\METODO PADRAO - 1-20.meth

RT: 4.00 - 31.99 SM: 3G

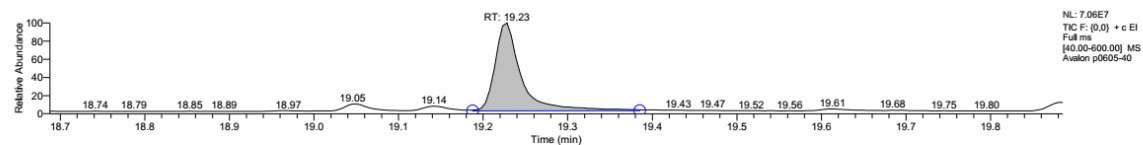


NL:
7.06E7
TIC F: {0,0} + c
EI Full ms
[40.00-600.00]
MS Avalon
p0605-40

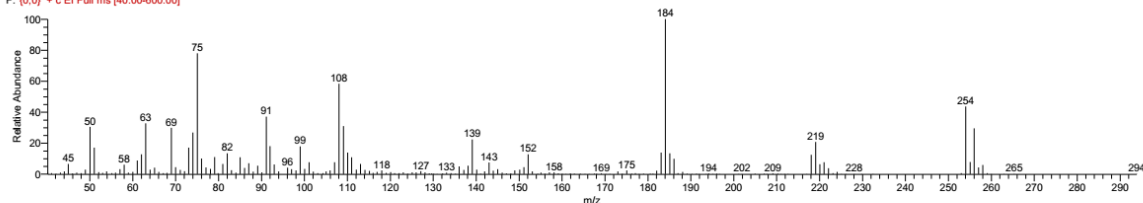
RT	Peak Area	Area %
4.07	3320850.16	0.72
4.42	1140879.63	0.25
4.75	5800076.62	1.26
9.07	1650352.42	0.36
9.15	762813.15	0.17
9.85	92598935.18	20.09
10.09	2278696.80	0.49
12.66	1422951.71	0.31
12.80	1184665.53	0.26
12.93	1352131.00	0.29
13.60	3104660.56	0.67
13.87	796315.71	0.17
14.13	19752619.67	4.29
15.78	1170495.67	0.25
16.05	9853488.35	2.14
16.18	17666168.31	3.83
16.41	33923434.80	7.36
16.65	6614334.74	1.43
16.86	858695.44	0.19
16.92	750212.52	0.16
17.24	1613983.96	0.35
17.27	9275216.61	2.01
18.96	849634.82	0.18
19.05	11472500.74	2.49
19.14	8188535.88	1.78
19.23	145994317.03	31.67
19.61	4600677.29	1.00
19.88	21073842.86	4.57



Central Analítica
Departamento de Química Fundamental / UFPE



p0605-40 #3006 RT: 19.23 AV: 1 RF: 6.00, 3 NL: 6.34E6
F: {0,0} + c EI Full ms [40.00-600.00]

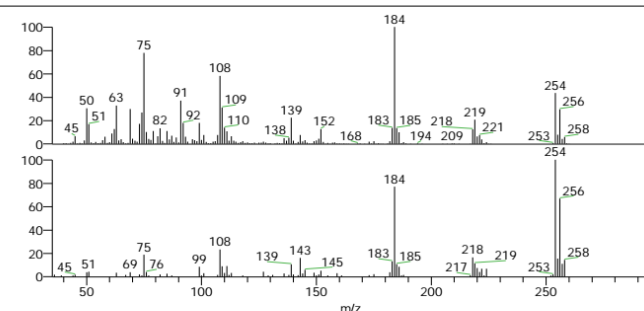


Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
88.40	732	4,4'-Dichlorodiphenylsulphide
7.71	644	2,4'-Dichloro-5-hydroxydiphenyl ether

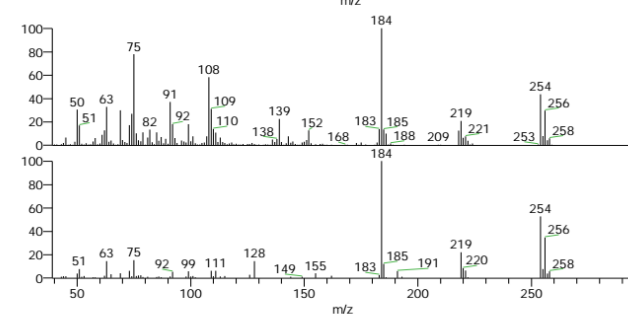
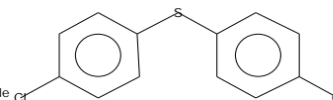
Hit Spectrum

Compound Structure



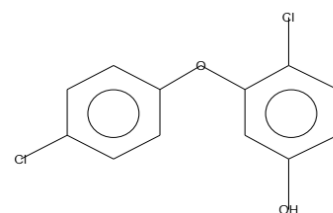
NL: 9.98E2
p0605-403006 19.23
1 6.00, 3 6.34E6
{0,0} + c EI Full ms
[40.00-600.00]

4,4'-Dichlorodiphenylsulphide
Sulfide, bis(p-chlorophenyl)

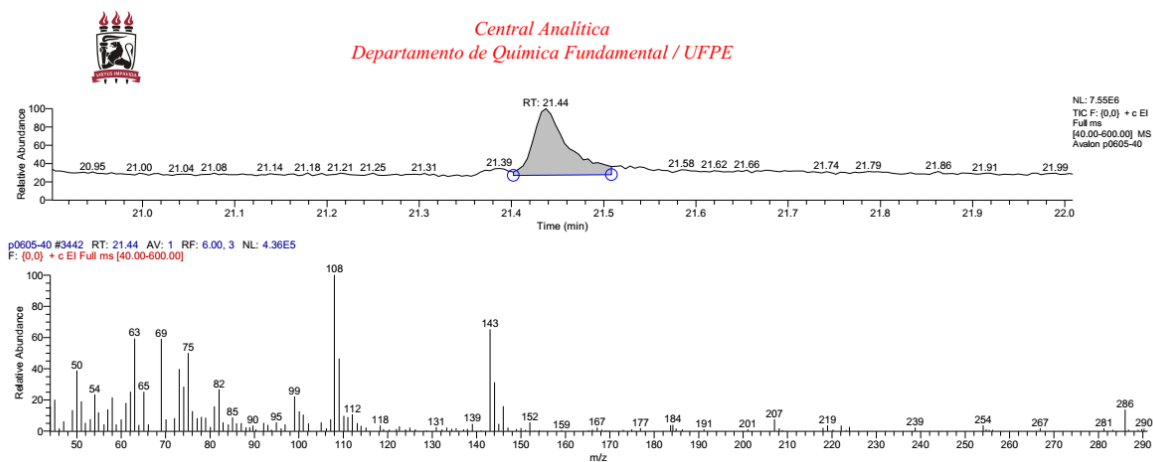


NL: 9.98E2
p0605-403006 19.23 1
6.00, 3 6.34E6 {0,0} + c
EI Full ms [40.00-600.00]

2,4'-Dichloro-5-hydroxydiphenyl ether
4-Chloro-3-(4-chlorophenoxy)phenol #

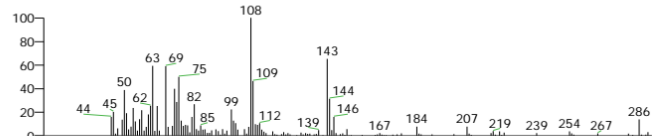
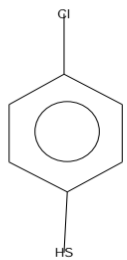
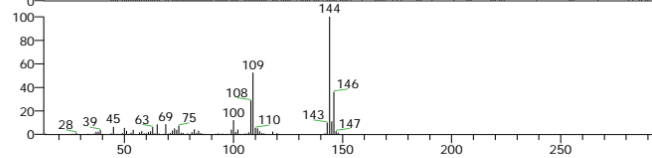
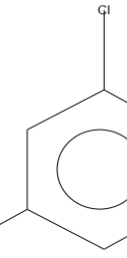
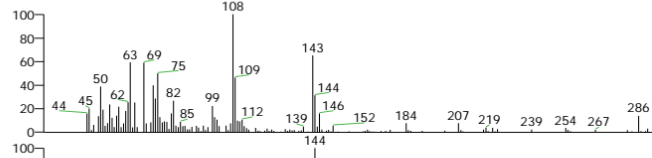
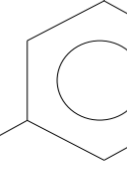
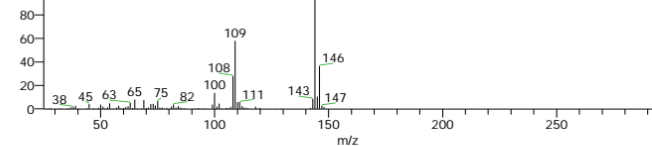


Espectro de Massas do composto 6i



Library Search Results Table

Probability	SI	Compound Name
35.85	606	Benzenethiol, 4-chloro-
26.74	598	Benzenethiol, 3-chloro-

Hit Spectrum	Compound Structure
 NL: 9.99E2 p0605-403442 21.44 1 6.00, 3 4.36E5 (0.0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	Benzenethiol, 4-chloro- 
 NL: 9.99E2 SI 606, RSI 676, mainlib, Entry# 117164, CAS# 106-54-7, Benzenethiol, 4-chloro-	Benzenethiol, 3-chloro- 
 NL: 9.99E2 p0605-403442 21.44 1 6.00, 3 4.36E5 (0.0) + c EI Full ms [40.00-600.00]	Benzenethiol, m-chloro- 
 NL: 9.99E2 SI 598, RSI 665, mainlib, Entry# 117165, CAS# 2037-31-2, Benzenethiol, 3-chloro-	Benzenethiol, 3-chloro- 