



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

JADIELSON COSTA DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO DE ELETROSSÍNTESE
ORGÂNICA UTILIZANDO MACROELETRODO BIPOLAR DE GRAFITE EM PÓ**

Recife

2019

JADIELSON COSTA DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO DE ELETROSSÍNTESE
ORGÂNICA UTILIZANDO MACROELETRODO BIPOLAR DE GRAFITE EM PÓ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química-DQF-UFPE, como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2106

L732d Lima, Jadielson Costa de.
Desenvolvimento de um novo método de eletrossíntese orgânica utilizando macroeletrodo bipolar de grafite em pó/ Jadielson Costa de Lima. – 2019.
99 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndices.

1. Química Orgânica. 2. Eletrossíntese Orgânica. 3. Eletroquímica Bipolar. 4. Eletrodo Bipolar. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-78

JADIELSON COSTA DE LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO DE ELETROSSÍNTESE
ORGÂNICA UTILIZANDO MACROELETRODO BIPOLAR DE GRAFITE EM PÓ**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química-DQF-UFPE,
como requisito parcial para obtenção de
título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Jefferson Luiz Princival (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Márcio Vilar França (Examinador externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus pais,
que sempre me incentivaram a seguir os
meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força que tem me dado nessa jornada;

Aos meus pais, em especial meu pai que nunca mediu esforços para me ver crescer;

Ao meu orientador, professor Marcelo Navarro, pela confiança, paciência e ensinamentos ao longo desta etapa;

Ao professor Paulo Menezes pelas dicas e ensinamentos, e a todos os demais professores que de alguma forma contribuíram para essa pesquisa;

Um agradecimento especial à Claudia e Danilo, por toda ajuda durante a realização da minha pesquisa, onde não teria conseguido sem eles;

A todos os amigos que fizeram parte da minha jornada;

Aos amigos do LES, que é o melhor laboratório de todos: Brenand, Brenda, Denilson, Richardson, Sterferson, Iago, Felipe, Sergio, Ewerton e a todos aqueles que passaram por lá, obrigado pelas melhores tardes;

Aos amigos do LOA, por todos os momentos de descontração após as reações e por todos os churrascos realizados no dQF;

À central analítica por todas análises realizadas;

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

Não são nossas diferenças que revelam quem realmente somos, são as nossas escolhas. (ROWLING, 2002)

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método de eletrossíntese orgânica baseado na eletroquímica bipolar, o qual foi aplicado em reações de dimerização redutiva de haletos benzílicos e heteroacoplamento radicalar entre o *p*-tolueno sulfinato de sódio com haletos orgânicos. As reações ocorreram em um macroeletrodo de grafite em pó prensado em um tubo *eppendorf*, atuando como eletrodo bipolar. Os reagentes foram misturados ao grafite nas extremidades do eletrodo, onde ocorre a geração de polos elétricos (positivo e negativo), os quais atuam como ânodo e cátodo. Assim, reações de oxidação e redução podem ocorrer simultaneamente nas extremidades do eletrodo bipolar, capaz de gerar intermediários radicalares que podem reagir entre si. Inicialmente foram estudados os seguintes parâmetros: corrente elétrica (*i*), distância (*d*) dos eletrodos de acionamento em relação as extremidades do eletrodo bipolar e o tempo (*t*) total de reação. A partir desses parâmetros foi realizado um planejamento fatorial 2³, em duplicata, para determinar as melhores condições experimentais da eletrossíntese. A reação de dimerização do brometo de benzila foi utilizada como padrão nesse estudo. A partir dos resultados foi observado que o tipo de haleto substituinte (Cl, Br ou I) influencia no rendimento da conversão do reagente ao produto bibenzil. Reações de heteroacoplamento foram realizadas entre o *p*-tolueno sulfinato de sódio e os haletos benzílicos ou ésteres halogenados para formar as respectivas sulfonas. Foi observado que os produtos de acoplamento são obtidos com melhores rendimentos, quando ambos reagentes são misturados na extremidade catódica do eletrodo bipolar. Estabelecidos os melhores parâmetros reacionais (*i* = 0.8 A, *d* = 0.5 cm e *t* = 8 h), a metodologia foi aplicada na síntese do produto bibenzil e de sulfonas, com rendimento de produto isolado que variaram de 67 a 88%.

Palavras-chave: Eletrossíntese Orgânica. Eletroquímica Bipolar. Eletrodo Bipolar. Dimerização. Heteroacoplamento.

ABSTRACT

In this work a new method of organic electrosynthesis was developed, based on bipolar electrochemistry, which was applied in reductive dimerization reactions of benzylic halides and radical heterocoupling between sodium *p*-toluene sulfinate and organic halides. The reactions occurred in a graphite powder macro-electrode, which acts as a bipolar electrode. The reactive species were mixed to the graphite powder of the electrode ends, where the generation of electric poles occurs, thus acting as anode and cathode. Therefore, the oxidation and reduction reactions can occur simultaneously in the same compartment (graphite powder bipolar electrode), generating radical intermediates that may react each other. Initially, the study of the following parameters was carried out: electric current (*i*), distance of the driving electrodes (*d*) from the bipolar electrode ends, and the total reaction time (*t*). From these parameters a factorial design was carried out, 2³, in duplicate, in order to determine the best reaction conditions for the synthesis of organic compounds. The benzyl bromide dimerization reaction was used as standard in this study. It was also observed that the halide substituent (Cl, Br or I) influences the conversion of the reagent to the bibenzyl product. Heterocoupling reactions among sodium *p*-toluene sulfinate and benzyl halides or halogenated esters were carried out to give the respective sulfones. The better yields of the coupling products were obtained when both reagents are located in the cathodic pole of the bipolar electrode. Having established the best reaction parameters (*i* = 0.8 A , *d* = 0.5 cm and *t* = 8 h), the methodology was applied for the synthesis of the bibenzyl and sulfones, with isolated product yields ranging from 67 to 88%.

Keywords: Organic Electrosynthesis. Bipolar Electrochemistry. Bipolar Electrode. Dimerization. Heterocoupling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Célula eletroquímica para eletroanálise constituída por um eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência (PACHECO <i>et al.</i> , 2013).....	19
Figura 2 –	Célula eletroquímica de cavidade.....	23
Figura 3 –	Esquema geral de um sistema eletroquímico contendo um eletrodo bipolar (CROOKS <i>et al.</i> , 2013).....	26
Figura 4 –	(A) Representação da eletroquímica bipolar aberta. (B) Representação da eletroquímica bipolar fechada (NDUNGU, 2004).....	27
Figura 5 –	(a) Arranjo ordenado com 1000 microeletrodos. (b) Quimiluminescência gerada no polo anódico de cada microeletrodo bipolar (CROOKS <i>et al.</i> , 2013).....	29
Figura 6 –	Fabricação de hidrogéis em determinadas áreas dos eletrodos bipolares controlando a posição dos eletrodos de acionamento. (A) Esquema de fabricação dos hidrogéis. (B) Imagem ótica após a eletrodeposição (INO <i>et al.</i> , 2018).....	30
Figura 7 –	Deposição de hidrogél em áreas específicas no eletrodo bipolar (INO <i>et al.</i> , 2018).....	30
Figura 8 –	Esquema geral do sistema eletroquímico utilizando um cristal orgânico como eletrodo bipolar (MALYTSKA <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figura 9 –	Deposição dos compostos MoWS _x seguida da dessorção do gás hidrogênio (TAN <i>et al.</i> , 2017).....	32
Figura 10 -	Relação do potencial total dos eletrodos de acionamentos e da corrente gerada na solução com o eletrodo bipolar. (a) relação com um circuito elétrico composto de resistores paralelos. (b) representação de como a corrente atua sobre o eletrodo bipolar.....	34
Figura 11 –	Variação do potencial ao longo do eletrodo bipolar.....	35
Figura 12 –	Estrutura química dos aminoácidos contendo enxofre.....	39

Figura 13 –	Estruturas do omeprazol (5) e do piroxicam (6).....	39
Figura 14 –	Principais características das sulfonas em síntese orgânica: (a) vinilsulfona como receptor de Michael; (b) hidrogênio α -sulfônico ácido e grupo sulfonila como bom grupo de saída.....	40
Figura 15 –	Estrutura geral do sal sulfinato de sódio.....	40
Figura 16 –	Etapas da preparação do recipiente EBP para conter o grafite em pó.....	46
Figura 17 –	Visão da extremidade do tubo <i>ependorf</i> após a etapa dos furos.....	46
Figura 18 –	Prensagem do grafite em pó no recipiente EBP (tubo <i>ependorf</i>).....	47
Figura 19 –	Mistura reagente sólido + grafite em pó (A) antes de misturar e (B) após homogeneização da mistura com um bastão de vidro.....	48
Figura 20 –	Visão frontal do sistema eletroquímico bipolar utilizado nas reações de eletrossíntese, contendo o EBP (grafite em pó) e os eletrodos de acionamento (Pt).....	59
Figura 21 –	Extremidades do EBP contendo os reagentes, cortada com o auxílio de estilete para dar início ao procedimento de extração dos produtos, após a reação	50
Figura 22 –	Sistema de reação com os eletrodos de acionamento próximo às extremidades.....	54
Figura 23 –	Representação da polarização simultânea no EBP.....	55
Figura 24 –	Coloração da extremidade anódica do EBP através da formação do bromo elementar, indicando a separação dos polos do EBP	56
Figura 25 –	Representação do EBP com interação direta das extremidades com os eletrodos de acionamento.....	57
Figura 26 –	Migração dos íons para a solução eletrolítica.....	57
Figura 27 –	Relação entre a taxa de formação do dímero bibenzil em relação ao tempo de eletrólise do brometo de benzila em EBP de grafite em pó.....	62

Figura 28 – Representação esquemática de como ocorre a polarização do EBP de grafite.....	62
Figura 29 – Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança.....	65
Figura 30 – Gráfico quadrado dos efeitos significativos para TC.....	66
Figura 31 – Gráfico quadrado dos efeitos significativos para DC.....	66
Figura 32 – Gráfico quadrado dos efeitos significativos para TD.....	67
Figura 33 – Voltamogramas obtidos em célula de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0.1 mol. L ⁻¹). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila (Adaptado de: SOUZA <i>et al</i> , 2010).....	69
Figura 34 – Representação da difusão da nuvem eletrônica dos halogênios numa ligação carbono-halogênio.....	71
Figura 35 – Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do produto bibenzil.....	73
Figura 36 – Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) do produto bibenzil.....	73
Figura 37 – Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do produto de heteroacoplamento 1-(benzilsulfonil)-4-metilbenzeno.....	79
Figura 38 – Espectro de RMN ¹³ C (75 MHz, CDCl ₃) do produto de acoplamento 1-(benzilsulfonil)-4-metilbenzeno.....	80
Figura 39 – Estrutura dos ésteres halogenados: (A) bromoacetato de etila, (B) 2-bromopropionato de etila e (C) α-bromoisobutirato de etila.....	81
Figura 40 – 2-Etil-isobutirato originado como subproduto no heteroacoplamento eletroquímico do α-bromoisobutirato de etila com o <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio no EBP de grafite em pó.....	82
Figura 41 – Espectro de massas do produto do heteroacoplamento do 2-tosilacetato de etila.....	84
Figura 42 – Taxa de massa/carga do 2-tosilacetato de etila.....	85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Possíveis mecanismos de reações em eletrossíntese orgânica (adaptado de: Cardoso, D. S. P. <i>et al</i> , 2017).....	20
Esquema 2 – Etapas de redução e oxidação eletroquímica.....	21
Esquema 3 – Dimerização de Kolbe para o ácido acético.....	21
Esquema 4 – Redução eletroquímica do brometo de benzila.....	22
Esquema 5 – Reação de Reformatsky em célula de cavidade.....	23
Esquema 6 – Dimerização redutiva de haletos benzílicos.....	24
Esquema 7 - Heteroacoplamento entre haletos benzílicos e benzaldeído e prováveis produtos de reação.....	24
Esquema 8 – Redução de um simples haleto de alquila. (SH) solvente. (B) base de Lewis. X = haleto. (Adaptado de: LUND; HAMMERICH, 2001).....	36
Esquema 9 – Reação de formação de sulfonas.....	41
Esquema 10 – Síntese do iodeto de benzila.....	44
Esquema 11 – Formação do dímero a partir do ataque nucleofílico do carbânion a uma molécula de brometo de benzila.....	61
Esquema 12 – Dimerização redutiva de haletos benzílicos no EBP.....	69
Esquema 13 – Possibilidades de mecanismo para redução eletroquímica no EBP.....	72
Esquema 14 – Reação de acoplamento entre o brometo de benzila e o <i>p</i> -tolueno sulfinato de sódio.....	74
Esquema 15 – Representação do acoplamento entre os radicais gerados no EBP.....	75
Esquema 16 – Reação de dimerização onde os reagentes foram adicionados nas extremidades invertidas do EBP, com relação ao Esquema 15.....	76
Esquema 17 – Esquema de reação de acoplamento com adição dos reagentes na extremidade anódica do EBP.....	76

Esquema 18 – Proposta de mecanismo radicalar para geração do produto de heteroacoplamento, na reação entre o brometo de benzila e <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio alocados na mesma extremidade do EBP.....	78
Esquema 19 – Formação do produto de acoplamento entre o <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio com os ésteres halogenados.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Influência da distância entre os eletrodos de acionamento e o EBP de grafite em pó na reação de redução do brometo de benzila (0,5 mmol). Corrente de eletrólise de 0,8 A e tempo de reação de 4 horas.....	58
Tabela 2 – Relação da corrente com a conversão do brometo de benzila (0,5 mmol) em tolueno/bibenzil em reações de redução em EBP de grafite em pó. Distância entre os eletrodos de 0,5 cm e tempo de reação de 4 horas.....	59
Tabela 3 – Influência do tempo no consumo do brometo de benzila (0,5 mmol) nas reações de homoacoplamento em EBP de grafite em pó.....	61
Tabela 4 – Dados experimentais referentes ao planejamento fatorial em duplicata para as reações de homoacoplamento do brometo de benzila em EBP de grafite em pó.....	63
Tabela 5 – Estimativa dos efeitos para o planejamento 2 ³	64
Tabela 6 – Resultados obtidos na redução de haletos de benzila (X = Cl, Br e I; 0,5 mmol), rendimento do produto de homoacoplamento (bibenzil).....	70
Tabela 7 – Heteroacoplamento eletroquímico do brometo de benzila (0,5 mmol) com o <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio (0,5 mmol) em diferentes condições no EBP.....	77
Tabela 8 – Rendimento dos produtos de heteroacoplamento das reações dos α -bromoésteres com o <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio alocados nas extremidades opostas do EBP de grafite em pó.....	82
Tabela 9 - Rendimento dos produtos de heteroacoplamento das reações dos α -bromoésteres com o <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio alocados na extremidade catódica do EBP de grafite em pó.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampère
CCD	Cromatografia em camada delgada
CDCl_3	Clorofórmio-deuterado
CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas
E	Potencial elétrico
EBP	Eletrodo bipolar
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>Highest unocuped molecular orbital</i>)
i	Corrente elétrica
J	Constante de acoplamento
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia (<i>Lowest unocuped molecular orbital</i>)
RMN	Ressonância magnética nuclear
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Eletrossíntese orgânica	19
1.1.1	CÉLULA ELETROQUÍMICA DE CAVIDADE	22
1.2	Eletroquímica bipolar	25
1.2.1	FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA BIPOLAR	28
1.2.2	ASPECTOS DO ELETRODO BIPOLAR	33
1.3	Haletos alquílicos	36
1.3.1	REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE HALETOS BENZÍLICOS	37
1.4	Organossulfurados	38
1.4.1	SULFONAS	39
2	OBJETIVOS	42
2.1	Objetivos geral	42
2.2	Objetivos específicos	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1	Materiais e métodos	43
3.1.1	SOLVENTES E REAGENTES	43
3.1.2	GRAFITE	43
3.1.3	SÍNTESE DO IODETO DE BENZILA	43
3.1.4	IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	44
3.1.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	45
3.2	Procedimento geral de preparação do sistema eletroquímico bipolar	45
3.2.1	PREPARAÇÃO DO ELETRODO BIPOLAR	45
3.2.2	MONTAGEM DO SISTEMA DE REAÇÃO	48
3.2.3	EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS GERADOS NO ELETRODO BIPOLAR	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Otimização do sistema reacional	52
4.2	Estudo da influência dos eletrodos de acionamento	53
4.2.1	DISTÂNCIA DE 0,0 CM EM RELAÇÃO AO EBP	53
4.2.2	DISTÂNCIA DE 0,5 CM EM RELAÇÃO AO EBP	55
4.2.3	DISTÂNCIA DE 1 CM EM RELAÇÃO AO EBP	56
4.3	Influência da corrente no EBP	59

4.4	Influência do tempo de eletrólise na redução do Brometo de benzila ..	60
4.5	Planejamento fatorial do método eletroquímico bipolar	63
4.6	Dimerização redutiva de haletos benzílicos no EBP	67
4.7	Reações de heteroacoplamento entre sulfinatos e haletos orgânicos ..	73
4.8	Heteroacoplamento eletroquímico dos α -bromoésteres com o <i>p</i> -toluenossulfinato de sódio no EBP de grafite em pó	80
4.8.1	HETEROACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DOS -BROMOÉSTERES COM O <i>P</i> -TOLUENOSSULFINATO DE SÓDIO ALOCADOS NA EXTREMIDADE CATÓDICA DO EBP	83
5	CONCLUSÃO	85
6	PERSPECTIVAS	86
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A - ESPECTROS DE MASSA E RMN	96

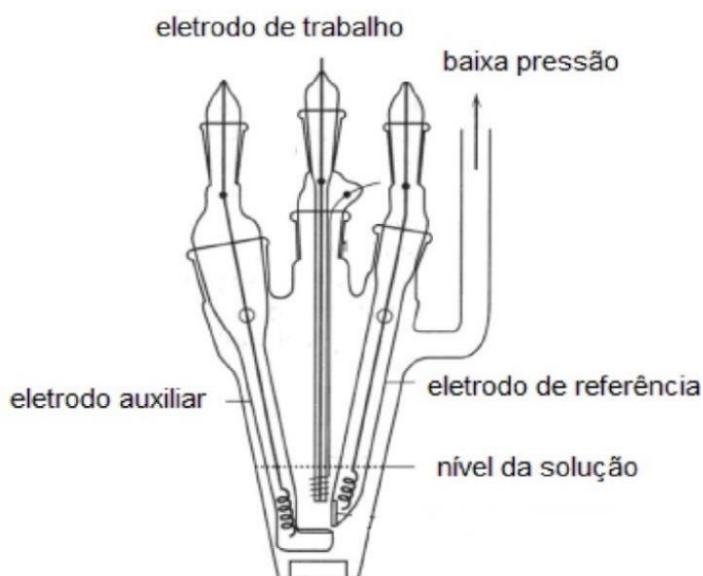
1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrossíntese orgânica

Da mesma forma que a eletricidade proveniente de fontes renováveis tem se tornado cada vez mais importante em nosso cotidiano, a síntese eletroquímica de compostos orgânicos está avançando cada vez mais para uma futura tecnologia chave na indústria química, representando então um método dentro dos parâmetros da química verde, rentável e sustentável (HAMMERICH; SPEISER, 2015; ANASTAS; EGHBALI, 2010; GRIMSHAW, 2000). Além disso, a eletrossíntese orgânica pode fornecer excelente seletividade e reatividade e, em alguns casos, levar a formação de produtos que não são acessíveis através de métodos químicos convencionais (WALDVOGEL, 2018).

Na eletrossíntese orgânica, a formação dos produtos ocorre numa célula eletroquímica (Figura 1) via processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo e a molécula orgânica através de um processo heterogêneo (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010). No cátodo ocorre o processo de redução das espécies eletroativas e no ânodo ocorre a oxidação das espécies também eletroativas (PLETCHER *et al.*, 2018).

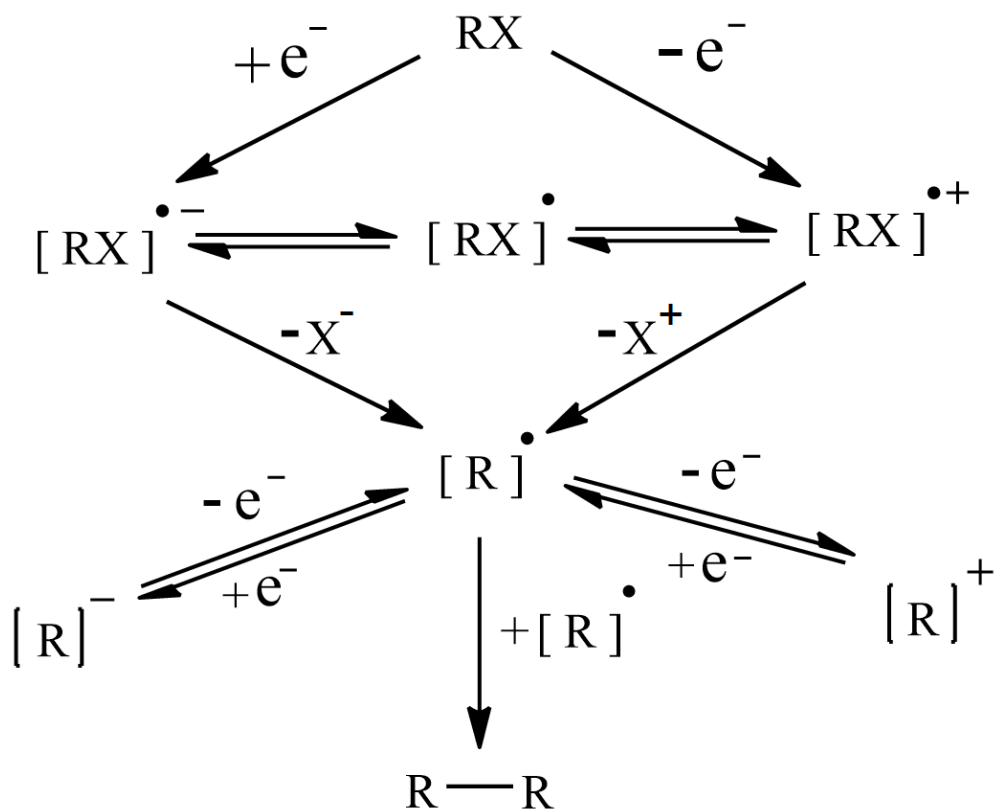
Figura 1 - Célula eletroquímica para eletroanálise constituída por um eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência (PACHECO *et al.*, 2013).



Geralmente, a célula eletroquímica é constituída por um eletrodo de trabalho (onde ocorre a reação selecionada, redução ou oxidação), um eletrodo auxiliar (ocorre a respectiva reação complementar, oxidação ou redução) e pela solução eletrolítica (meio reacional condutor), podendo ainda ser utilizado um terceiro eletrodo de referência no caso de eletrólises a potencial controlado (BOTTE; DARAMOLA; MUTHUVEL, 2014; ELGRISH *et al.*, 2018; AUST; KIRSTE, 2014).

Reações eletroquímicas podem prosseguir por caminhos diferentes (Esquema 1), dependendo das condições experimentais, mas em todas elas a transferência de elétrons converte a molécula original (RX) em um intermediário reativo e, posteriormente, no produto desejado (CARDOSO *et al.*, 2017). Os íons radicais são as espécies usualmente formadas após a transferência do primeiro elétron ao LUMO ou abstração de elétrons do HOMO do substrato, sua fragmentação forma radicais que podem ser reduzidos ou oxidados dependendo do tipo de processo envolvido.

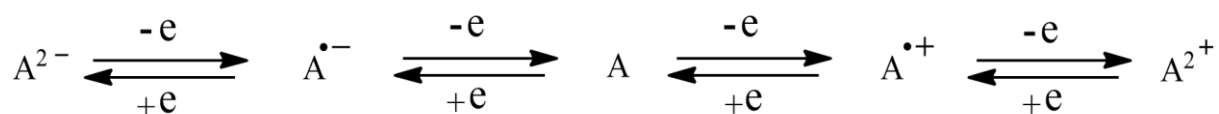
Esquema 1 - Possíveis mecanismos de reações em eletrossíntese orgânica (adaptado de: Cardoso *et al.*, 2017).



O processo envolve uma sequência de quebra e formação de ligações e frequentemente envolve mais de uma transferência de elétrons (HAMMERICH; SPEISER, 2015; WALDVOGEL; KLOCKNER; GUTZ, 2015). Como o elétron é transferido num potencial específico para o grupo eletroativo, a transferência pode ocorrer de forma seletiva, e isto, na prática, pode ser alcançado numa eletrólise.

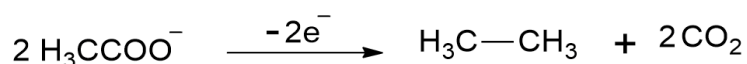
Paralelamente em química orgânica, a redução está associada à transferência de hidrogênio, e a oxidação à transferência de oxigênio (HAMMERICH; SPEISER, 2015). Os mesmos termos são utilizados em eletrossíntese, porém, no sentido mais restrito, a transferência de elétrons na interface eletrodo-substrato. Uma redução eletroquímica é a transferência de elétrons do eletrodo ao substrato, enquanto uma oxidação é a transferência de elétrons do substrato ao eletrodo como representado no esquema a seguir.

Esquema 2 - Etapas de redução e oxidação eletroquímica.



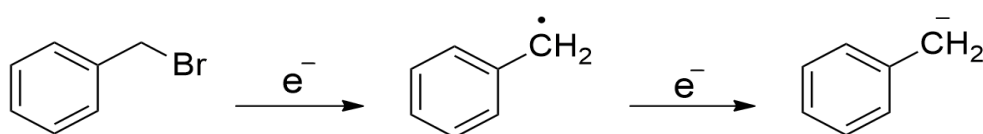
A transferência de elétrons para moléculas orgânicas promove transformações como formação de ligações carbono-carbono, modificações em grupos funcionais entre outros. Um importante exemplo em eletrossíntese é a reação de Kolbe (ZHANG *et al.*, 2018; LUND; HAMMERICH, 2001) que consiste numa dimerização descarboxilativa e ocorre por um mecanismo de reação radicalar. Como outro exemplo, podemos citar a eletrodescarboxilação do ácido acético que gera o gás etano e gás carbônico (Esquema 3).

Esquema 3 - Dimerização de Kolbe para o ácido acético.



Também podemos citar a redução eletroquímica de haletos orgânicos, na qual o carbono ligado diretamente ao átomo de halogênio apresenta carga parcial positiva, devido ao efeito indutivo provocado pelo elemento mais eletronegativo. Podendo então, ocorrer a transferência de um elétron que reduz o haleto orgânico a sua forma radicalar, ou pode ocorrer a passagem do segundo elétron, onde ocorre a formação do carbânion, que apresenta uma característica nucleofílica (SOUZA *et al.*, 2010; CLEARY *et al.*, 1986).

Esquema 4 - Redução eletroquímica do brometo de benzila.



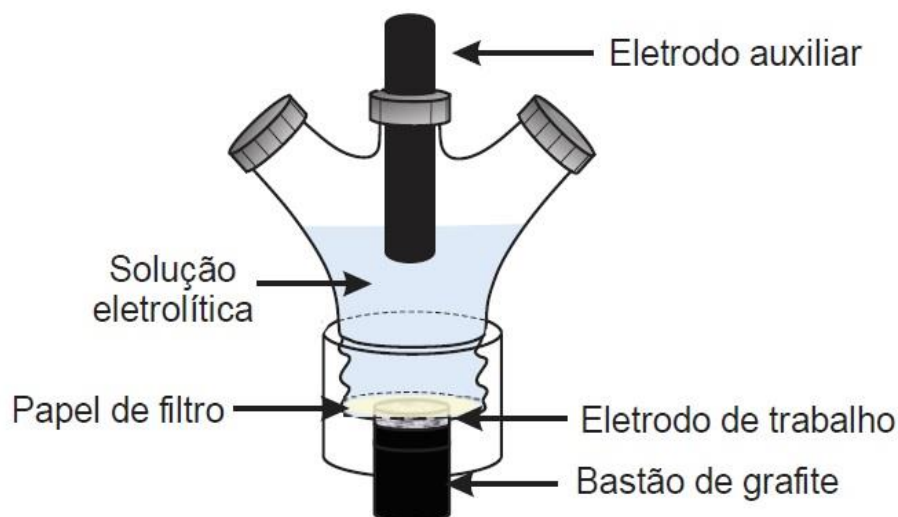
A eletrossíntese orgânica se apresenta como uma técnica inserida na química verde, apresentando diversas vantagens em relação aos métodos convencionais de síntese (HAMMERICH; SPEISER, 2015), uma vez que o uso da energia elétrica evita a utilização de reagentes perigosos; a escolha adequada de eletrodos e condições de eletrólito é usada para controlar a seletividade; ajuste do potencial ou densidade de corrente aplicada ajuda a regular a taxa de reação; e as reações operam principalmente sob condições experimentais brandas, como temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ao longo dos anos, novos modelos de células eletroquímicas surgiram, apresentando melhor eficiência em sínteses orgânicas. A célula eletroquímica de cavidade consiste em um novo conceito de célula eletroquímica (AREIAS *et al.*, 2008).

1.1.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA DE CAVIDADE

A célula eletroquímica de cavidade é fundamentada na separação entre o compartimento anódico e catódico, onde as reações de oxidação ou redução ocorrem no compartimento que é composto apenas por grafite em pó, na qual as espécies eletrolisadas podem ser geradas na ausência ou em quantidades mínimas de solvente. Um bastão de grafite é acoplado à cavidade da célula, servindo como suporte para o grafite em pó e atuando como contato elétrico. Para impedir que ocorra a difusão do grafite na solução eletrolítica durante as eletrólises, é utilizado

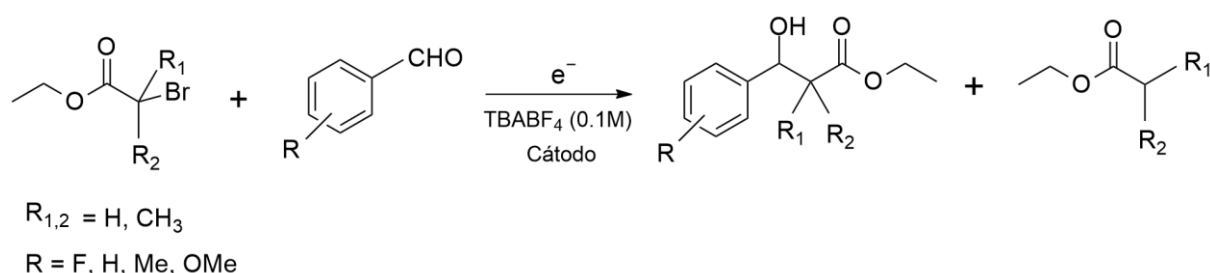
um papel filtro com furos em sua superfície, permitindo apenas a difusão de gases e espécies com carga gerados durante as reações (Figura 2).

Figura 2 - Célula eletroquímica de cavidade.



Em seu trabalho, AREIAS e colaboradores (2008) empregou a célula eletroquímica de cavidade em reações de Reformatsky como modelo para destacar as vantagens da nova célula de eletrossíntese, realizando reações de acoplamento redutivo entre ésteres halogenados e benzaldeídos (Esquema 5).

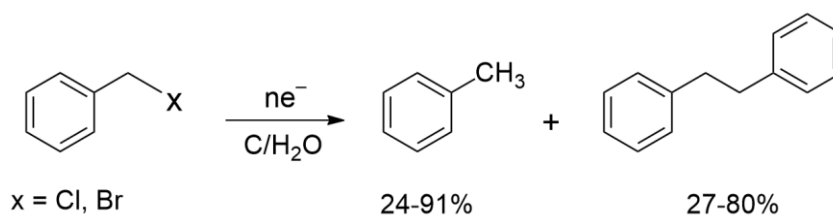
Esquema 5 - Reação de Reformatsky em célula de cavidade.



No esquema ilustrado, os pares de reagentes foram adsorvidos na superfície do pó de grafite, usado como cátodo na célula de cavidade. Embora a reação de Reformatsky seja conhecida, Areias *et al.*, (2008) conseguiu bons rendimentos com essa metodologia para o bromoéster terciário, sendo que para o bromoéster primário a reação ocorreu somente na presença de um catalisador.

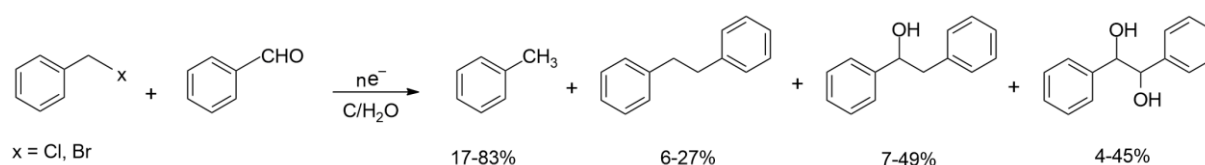
Em trabalhos posteriores, Souza e colaboradores (2010) relataram a dimerização de haletos benzílicos em meio aquoso, onde os reagentes foram misturados ao pó de grafite, usado como cátodo. Foi também estudado o uso da prata (a partir da adição de AgNO_3 ao grafite) como catalisador da redução da ligação C-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), nas reações de dimerização do cloreto e brometo de benzila (SOUZA *et al.*, 2010) (Esquema 6).

Esquema 6 - Dimerização redutiva de haletos benzílicos.



No mesmo trabalho, Souza (2010) relata ensaios com adição de benzaldeído aos haletos benzílicos, com o objetivo de promover reações de heteroacoplamento redutivo entre as espécies reativas geradas na superfície do grafite (Esquema 7).

Esquema 7 - Heteroacoplamento entre haletos benzílicos e benzaldeído e prováveis produtos de reação.



Os melhores resultados obtidos nas reações de dimerização de haletos benzílicos ocorrem na presença da prata (80%) misturada ao grafite em pó, atuando como catalisador e promovendo melhor eficiência na redução dos haletos benzílicos, em especial para o cloreto de benzila (Souza *et al.* 2010). Quando comparados aos rendimentos das mesmas reações realizadas em sistema eletroquímico convencional (TOKUDA; SATOH; SUGINOME, 1984; SHIMAKOSHI; NINOMIYA; HISAEDA, 2001), a célula eletroquímica de cavidade é mais eficiente nas reações de dimerização, bem como em reações de heteroacoplamento redutivo.

A célula eletroquímica de cavidade apresenta diversas vantagens frente às células convencionais, como: bons rendimentos em diversas sínteses, ausência ou

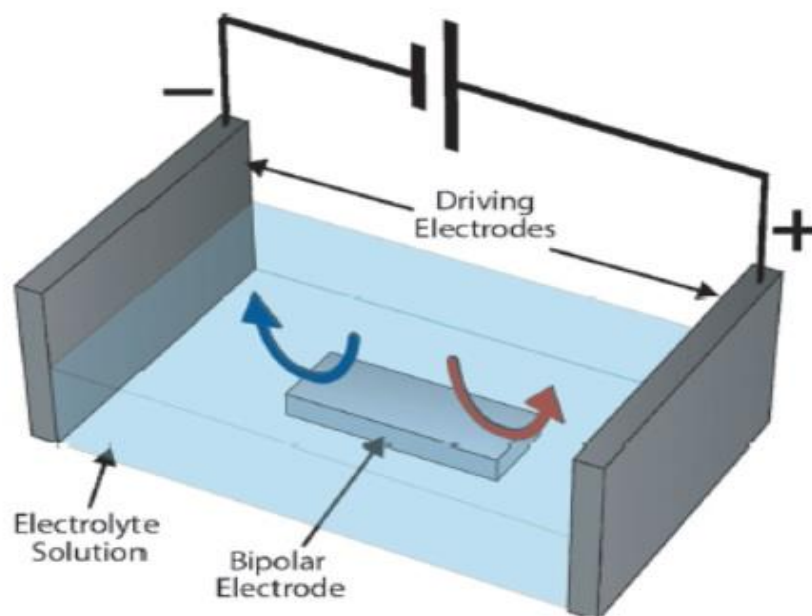
uso de uma quantidade mínima de solvente e a possibilidade de compor o eletrodo de trabalho com diversos tipos de materiais em pó (SOUZA, *et al.*, 2013, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Outro ponto positivo da célula é o uso de uma menor quantidade de eletrólito de suporte, além de que alguns dos seus componentes podem ser recuperados e reutilizados, como no caso do grafite em pó, sendo classificado como um método de síntese limpo e de alta reprodutibilidade (FREITAS *et al.*, 2014). No entanto, o uso de um único eletrodo (cátodo ou ânodo) para executar as reações pode ser considerado um fator limitante das reações realizadas na célula de cavidade. Portanto, o desenvolvimento de um método mais limpo de síntese e que possa ser aplicado às reações que ocorram nos dois eletrodos (cátodo e ânodo) simultaneamente (eletrólise pareada) pode torna-se mais atraente.

1.2 Eletroquímica bipolar

Uma técnica promissora e que vem ganhando destaque recentemente é a eletroquímica bipolar. A eletroquímica bipolar pode ser definida como um sistema eletrolítico, contendo dois eletrodos de acionamento (cátodo e ânodo) conectados a uma fonte de energia externa, no qual um terceiro eletrodo (eletrodo bipolar, EBP) está imerso na solução eletrolítica e posicionado entre os eletrodos de acionamento (Figura 3) (CROOKS *et al.*, 2013; KARIMIAN *et al.*, 2019; ALTAL; GAO, 2018).

Um eletrodo bipolar (EBP) é um material eletricamente condutor que promove reações eletroquímicas em suas extremidades (polos), na ausência de contato ôhmico direto (KARIMIAN *et al.*, 2019). Mais especificamente, quando uma tensão suficientemente alta (acima de 30 V) é aplicada entre os eletrodos de acionamento, em contato com a solução eletrolítica, ocorre a polarização nas extremidades do EBP, gerando um polo inverso ao polo do eletrodo de acionamento ao qual está direcionado, permitindo que ocorram reações de oxidação e redução nas extremidades de um único eletrodo (EBP).

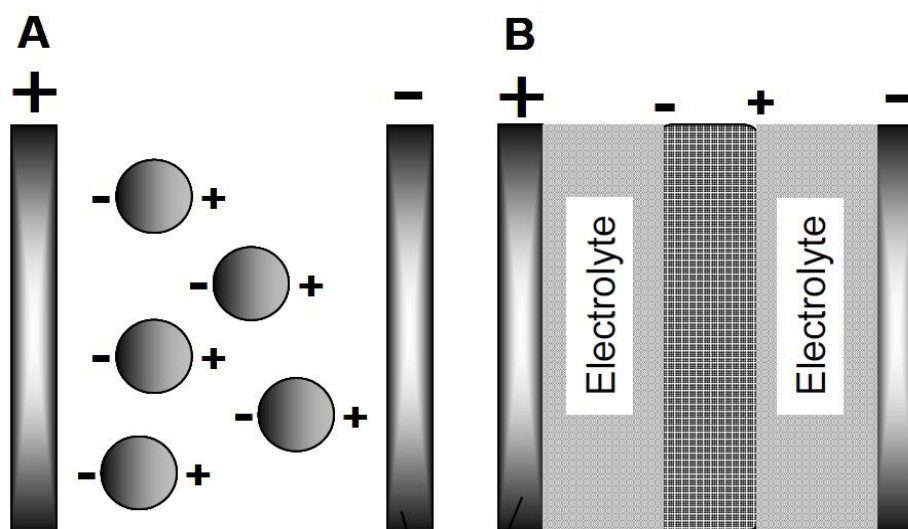
Figura 3 - Esquema geral de um sistema eletroquímico contendo um eletrodo bipolar (CROOKS *et al.*, 2013).



Na Figura 3, o ânodo e o cátodo são dois eletrodos conectados diretamente numa fonte de energia externa, e são chamados de eletrodos de acionamento, devido a “acionarem” a polarização das extremidades do EBP durante uma eletrólise. Quando a extremidade do EBP está próxima ao campo elétrico gerado por um dos eletrodos de acionamento como o cátodo (-), por exemplo, a extremidade do EBP gera um campo elétrico com uma carga oposta (+) ao qual está direcionado. Em outras palavras, a extremidade voltada ao cátodo, passa a atuar como ânodo, e vice-versa (CROOKS *et al.*, 2013; KOEFOED *et al.*, 2017). A eletroquímica bipolar é muito semelhante a eletroquímica convencional, excetuando-se que o cátodo e o ânodo não estão fisicamente separados, e a diferença de potencial na interface da solução do eletrodo é diretamente controlada pelo potencial aplicado na fonte de alimentação.

Na literatura estão descritas várias configurações que dão origem à eletroquímica bipolar, podendo ser categorizadas em dois tipos: a eletroquímica bipolar aberta e a eletroquímica bipolar fechada. A Figura 4 ilustra bem as duas designações.

Figura 4 - (A) Representação da eletroquímica bipolar aberta. (B) Representação da eletroquímica bipolar fechada (NDUNGU, 2004).



Na eletroquímica bipolar aberta (Figura 4A), o EBP está disperso e isolado na solução, sem conexão física direta nos eletrodos, podendo o elétrodo ser um conjunto de nanopartículas ou um fio metálico, como a platina (NASER-SADRABADI, A; ZARE, H, 2019). Além disso, o campo elétrico aplicado deve atingir um valor mínimo para ativar o EBP, onde muitas vezes esse valor é relativamente grande. Já na eletroquímica bipolar fechada (Figura 4B), o EBP forma uma barreira entre os eletrodos e separa o eletrólito em áreas distintas, formando uma configuração de quatro eletrodos que realizam reações em compartimentos separados, onde o potencial em todo o EBP é igual ao potencial dos eletrodos de acionamento (GAMERO-QUIJANO *et al.*, 2019). Além disso, nessa configuração o potencial total para ativação do eletrodo é menor do que o gerado na eletroquímica bipolar aberta.

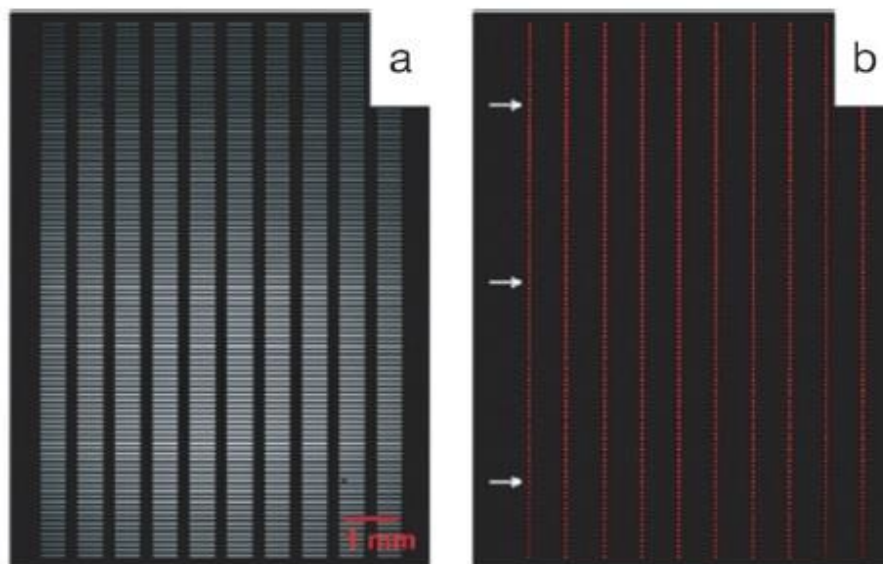
1.2.1 FUNDAMENTOS DA ELETROQUÍMICA BIPOLAR

Embora os estudos sobre eletroquímica bipolar datem de 1960, somente a partir dos anos 2000 é que a mesma ganhou destaque no meio acadêmico, e o número de trabalhos envolvendo eletroquímica bipolar vem crescendo consideravelmente. Os primeiros trabalhos na área iniciaram com Fleischmann e colaboradores (1969) quando projetaram um leito fluidizado de partículas esféricas eletricamente condutoras por um fluxo de eletrólito, onde a tensão aplicada entre dois eletrodos de acionamento permite reações eletroquímicas separadas nessas partículas condutoras (BACKHURST *et al.*, 1969; FLEISCHMANN; OLDFIELD, 1971; GOODRIDGE; KING; WRIGH, 1977a; 1977b). Portanto, esse fenômeno que cria reatividade assimétrica em um material condutor isolado sem qualquer conexão direta e sob uma fonte de alimentação externa é chamado de eletroquímica bipolar.

A partir desses trabalhos prévios, a eletroquímica bipolar ganhou aplicação em diferentes áreas de pesquisa, dentre elas destacam-se a eletrossíntese (ELLIS; JANSSON, 1981; MANJI; OLOMAN, 1987), fotoeletroquímica (LEE; SHEMILT; CHUN, 1989; SMOTKIN *et al.*, 1986; CERVERA-MARCH *et al.*, 1988) e reatores eletroquímicos e baterias (LOGET; KUHN, 2012). Na área da eletrossíntese orgânica, em especial, não há relatos da aplicação da eletroquímica bipolar na síntese de compostos orgânicos mais complexos, abrindo a possibilidade de novos estudos na aplicação desse método em síntese orgânica.

Dentre as várias aplicações da eletroquímica bipolar, podemos destacar o trabalho de Crooks e colaboradores (2008), que desenvolveram uma matriz com um arranjo ordenado de 1000 microeletrodos de ouro (Figura 5a), os quais atuam simultaneamente como eletrodos bipolares (CHOW; MAVRÉ; CROOKS, 2008). Quando uma tensão suficientemente grande gerada pelos eletrodos de acionamento é aplicada a esse arranjo, a quimiluminescência eletrogerada é produzida no polo anódico de cada EBP (Figura 5b), resultado da oxidação do Ru(bpy)_3^{2+} e tri-*n*-propilamina presentes no arranjo.

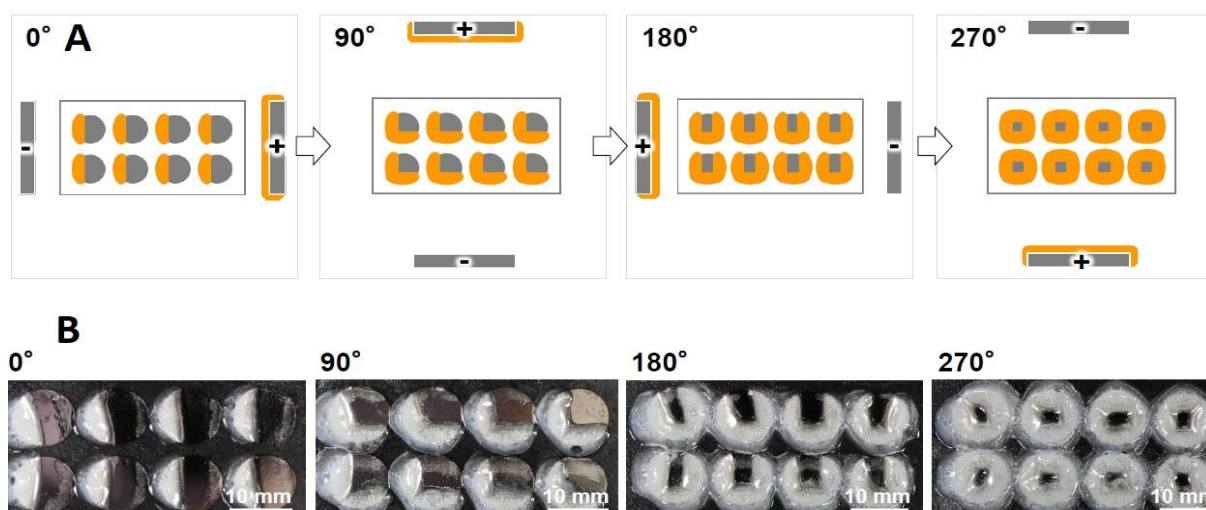
Figura 5 - (a) Arranjo ordenado com 1000 microeletrodos. (b) Quimiluminescência gerada no polo anódico de cada microeletrodo bipolar (CROOKS *et al.*, 2013).



O resultado deste experimento nos mostra que reações eletroquímicas podem ser induzidas em múltiplos eletrodos bipolares com apenas uma única fonte de alimentação. Do mesmo modo que a diferença de potencial gerado pelos eletrodos de acionamento na solução eletrolítica ativa as extremidades do EBP. Portanto, podemos esperar que o polo catódico de cada microeletrodo do experimento atue como uma espécie de “microeletrodo de acionamento”, ativando a extremidade do eletrodo vizinho, gerando o polo apostado ao qual estão direcionados.

Uma importante aplicação desse método está na deposição de compostos na superfície de metais. Na literatura estão descritos trabalhos sobre deposição de compostos na superfície de metais mediadas por eletroquímica bipolar (BRADLEY; MA, 1999; RAMASWAMY; SHANNON, 2011). Recentemente, Ino e colaboradores (2018) aplicaram a eletroquímica bipolar na eletrodeposição de hidrogéis em um arranjo de eletrodos bipolares. No experimento, fica evidente que a deposição do material na superfície do EBP pode ser controlada reposicionando o eletrodo de acionamento em relação aos eletrodos bipolares utilizados no estudo (Figura 6) (INO *et al.*, 2018).

Figura 6 - Fabricação de hidrogéis em determinadas áreas dos eletrodos bipolares controlando a posição dos eletrodos de acionamento. (A) Esquema de fabricação dos hidrogéis. (B) Imagem ótica após a eletrodeposição (INO *et al.*, 2018).



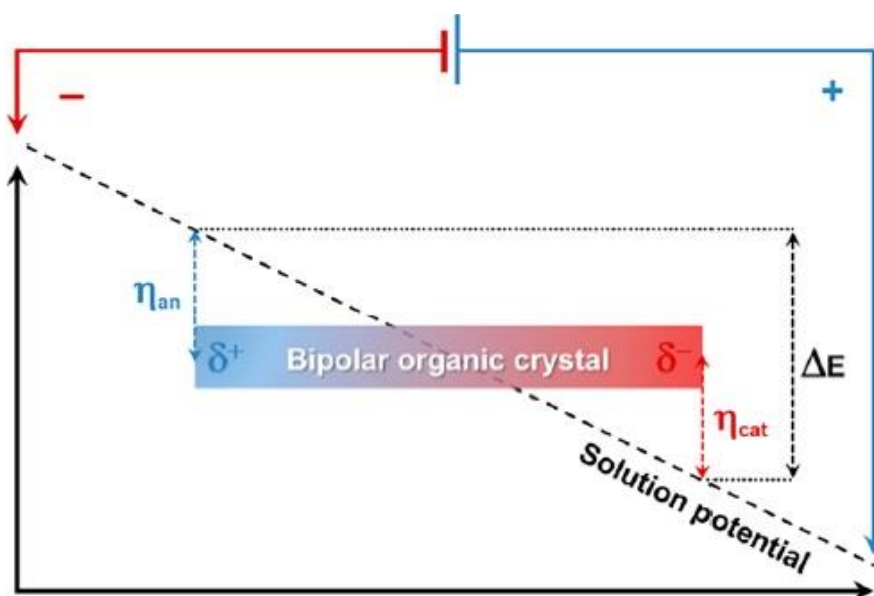
O autor também relata a possibilidade de revestir determinadas áreas isoladas na superfície do EBP, usando um fio e uma placa de platina como eletrodos de acionamento (Figura 7). Os hidrogéis em forma de círculo foram fabricados na superfície do EBP. Além disso, foi realizado um estudo sobre a deposição dos hidrogéis, concluindo que o tamanho dos hidrogéis formados está relacionado com a distância dos eletrodos de acionamento em relação à superfície do EBP (INO *et al.*, 2017).

Figura 7 – Deposição de hidrogél em áreas específicas no eletrodo bipolar (INO *et al.*, 2018).



A eletroquímica bipolar também pode ser aplicada na síntese de nanopartículas (LOGET; KUHN, 2012; LOGET *et al.*, 2013 FATTAH *et al.*, 2011). Entretanto, apenas metais condutores podem ser usados nos experimentos, os quais devem atuar como EBP. Malytska e colaboradores (2017) relataram pela primeira vez o uso de cristais orgânicos que atuam como EBP na síntese de partículas Janus (nanopartículas que apresentam duas ou mais propriedades físicas). O esquema desse sistema pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 - Esquema geral do sistema eletroquímico utilizando um cristal orgânico como eletrodo bipolar (MALYTSKA *et al.*, 2017).

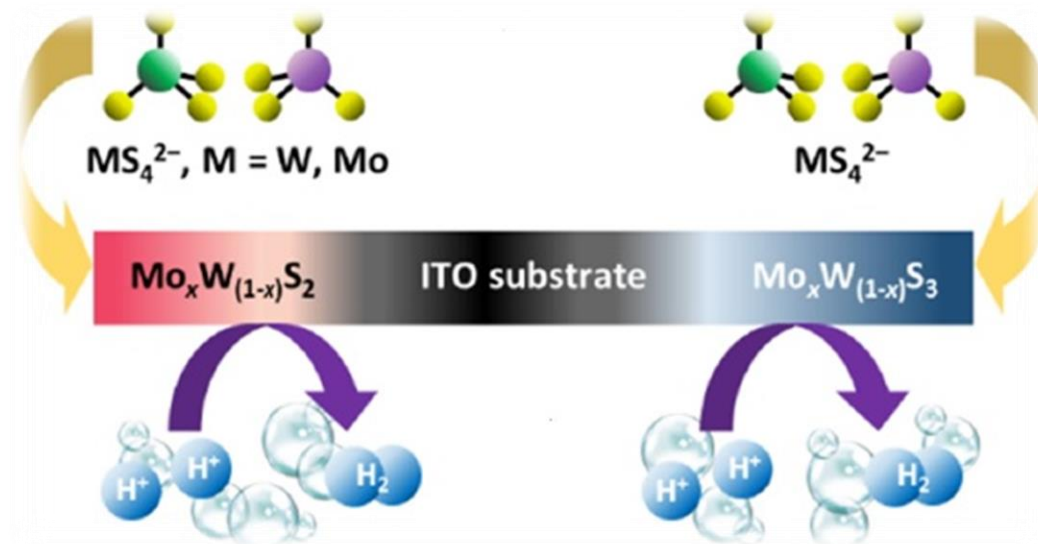


A atuação do cristal orgânico como EBP apresenta a mesma configuração em termos de potencial gerado, quando o cristal está posicionado entre os eletrodos de acionamento, como representado na imagem. O resultado disso é que a síntese de partículas pode ser realizada na superfície de materiais/compostos alternativos, gerando um baixo custo com a substituição de metais nobres, como ouro, platina etc. Além disso, tal abordagem permite preservar a integridade desses substratos frágeis porque não necessitam de fiação eletrônica ligada ao cristal (MALYTSKA *et al.*, 2017).

Em trabalhos envolvendo o desenvolvimento de eletrocatalisadores, TAN e colaboradores (2017) apresentam um método de produção de gás hidrogênio

mediada pela deposição de compostos do tipo MoWS_x nas extremidades do EBP (Figura 9).

Figura 9 - Deposição dos compostos MoWS_x seguida da dessorção do gás hidrogênio (TAN *et al.*, 2017).



À medida que o MoWS_x é depositado na superfície do eletrodo bipolar, aumenta a interação dos mesmos com os prótons em solução, promovendo uma maior adsorção dos prótons na superfície do EBP, seguido de redução e dessorção do gás hidrogênio gerado. O método pode ser aplicado na geração de combustíveis limpos e está descrita em vários trabalhos na literatura (ZHANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; FOSDICK *et al.*, 2014; LOTFI; NAVAEE; SALIMI, 2018), mostrando a versatilidade do método.

Os trabalhos apresentados até o momento demonstram a aplicabilidade dos eletrodos bipolares em diferentes áreas de concentração da química. Entretanto, a aplicação do eletrodo em síntese de compostos orgânicos ainda não foi relatada na literatura, abrindo assim a possibilidade de aplicação do método nesse ramo.

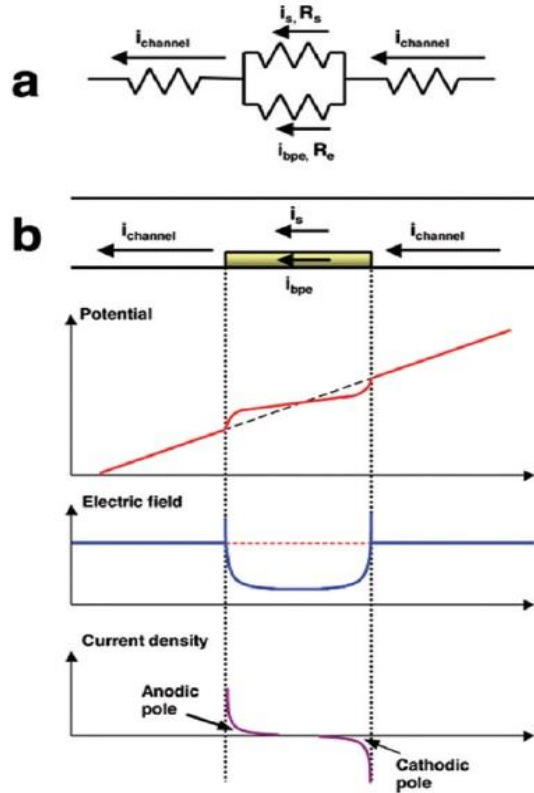
1.2.2 ASPECTOS DO ELETRODO BIPOLAR

No sistema bipolar, o eletrodo é o componente mais importante. Usualmente, o eletrodo bipolar é um material condutor, que pode ser um metal ou grafite. (CROOKS, 2016; KARIMIAN *et al.*, 2019). O princípio da eletroquímica bipolar é baseado no potencial aplicado entre os eletrodos de acionamento através de uma solução eletrolítica. Este potencial induz a polarização das extremidades do EBP com cargas opostas às cargas dos eletrodos de acionamento aos quais estão direcionados. O resultado final é que o eletrólito atua como um “fio eletrolítico” entre os eletrodos de acionamento e o material condutor (GOODRIDGE; KING; WRIGHT, 1977a; 1977b; DAI; MAU, 2001). As extremidades do EBP devem estar simetricamente posicionadas entre os eletrodos de acionamento, gerando campos elétricos de mesma intensidade e cargas opostas (THOSTENSON; RENB; CHOUA, 2001).

A configuração experimental do sistema eletroquímico bipolar consiste numa solução eletrolítica, eletrodos de acionamento e um campo elétrico uniforme através da solução eletrolítica. Essa configuração também inclui um material condutor que atue como EBP (CROOKS *et al.*, 2013; CROOKS, 2016) (Figura 3). O potencial mínimo para ativar as extremidades do EBP é de 30 V, podendo ir até no máximo 100 V. Potenciais menores que 30 V não ativam o eletrodo bipolar. Quando ativado, bolhas são formadas nas extremidades do EBP, que são provenientes da oxidação-redução da água (NDUNGU, 2004; CROOKS, 2016).

A comparação com um circuito elétrico composto de resistores paralelos (Figura 10) pode ajudar a ilustrar como um EBP responde ao potencial total dos eletrodos de acionamento, E_{tot} , e como ele interage com a solução eletrolítica.

Figura 10 - Relação do potencial total dos eletrodos de acionamentos e da corrente gerada na solução com o eletrodo bipolar. (a) relação com um circuito elétrico composto de resistores paralelos. (b) representação de como a corrente atua sobre o eletrodo bipolar.



A corrente total no canal (i_{channel}) pode ser transportada através da solução por migração de íons (i_s) ou através do eletrodo pelos elétrons gerados por processos faradáicos (i_{bpe}) no EBP. Nesse modelo, a capacitância foi negligenciada. A fração relativa da corrente passando através da solução e do eletrodo depende dos valores relativos de R_s , que representa a resistência da solução eletrolítica, e R_e , que representa a resistência global do EBP (ANAND *et al.*, 2010; LOGET *et al.*, 2013). A relação entre a corrente e a resistência descritas aqui pode ser representado na equação 1.

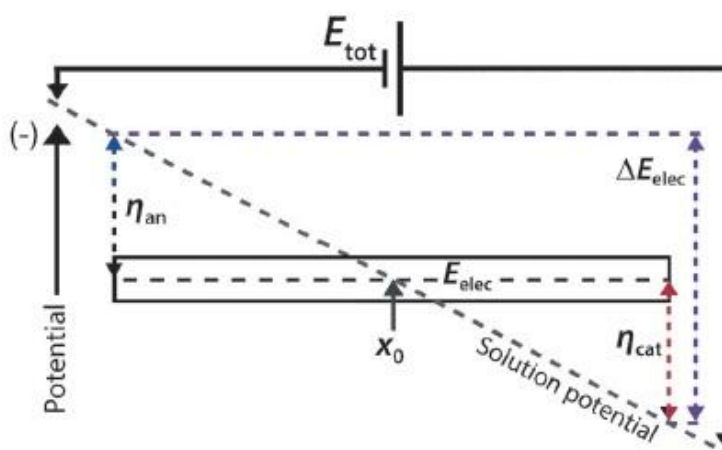
$$\frac{i_{\text{bpe}}}{i_{\text{channel}}} = 1 - \frac{i_s}{i_{\text{channel}}} = \frac{R_s}{R_e + R_s} \quad (1)$$

A diferença de potencial entre a solução e as duas extremidades do EBP (Figura 11) é aproximadamente uma função de E_{tot} e do comprimento do eletrodo,

I_{ele} , que influencia fortemente nos valores de R_e . Quando a corrente é mantida constante durante a eletrólise, um maior valor de ΔE_{elec} resulta em um menor valor de R_e . Do mesmo modo, a equação 1 prevê que valores de R_s mais altos resultem numa passagem de corrente maior através do EBP. No extremo, em soluções muito diluídas, quando R_s se torna muito alto, a maior parte da corrente passa pelo EBP.

O funcionamento do EBP pode ser entendido mais completamente se considerarmos a variação da diferença de potencial na interface eletrodo/solução ao longo de todo o comprimento do eletrodo (Figura 11).

Figura 11 - Variação do potencial ao longo do eletrodo bipolar.

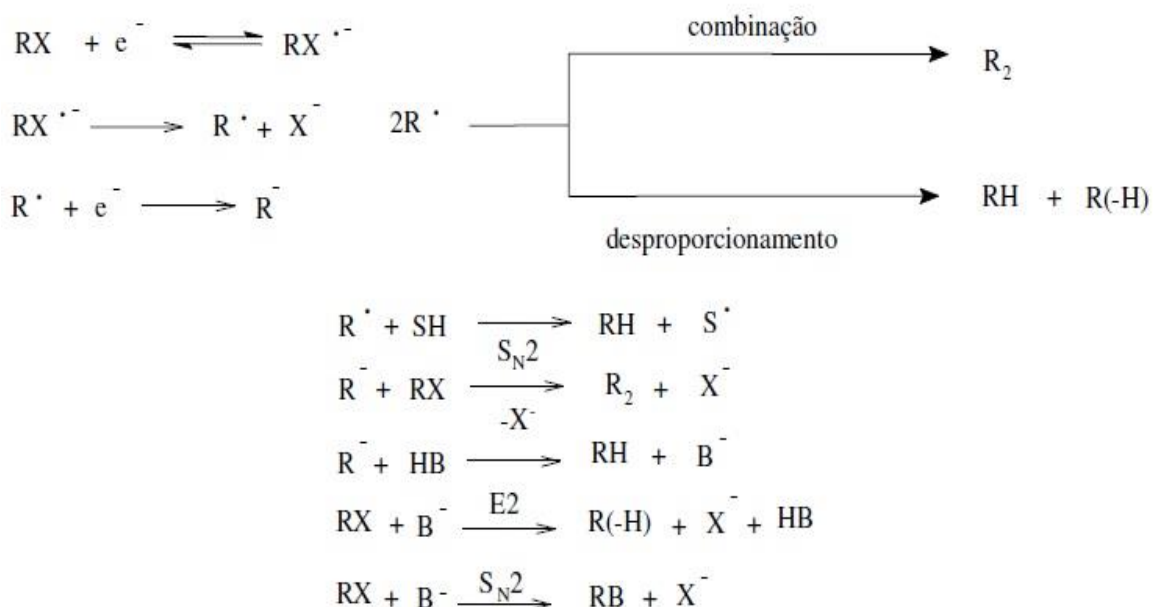


A Figura 11 nos mostra que a queda do potencial lateral – representado pela linha transversal que corta o eletrodo – na solução eletrolítica, resulta no potencial do eletrodo indo a um valor de equilíbrio, E_{elec} , que separa o eletrodo em dois polos: o polo catódico, η_{cat} , onde o potencial da solução é menor que o da E_{elec} , e o polo anódico, η_{an} , onde o potencial da solução é maior do que E_{elec} (ANAND *et al.*, 2010; CROOKS *et al.*, 2013). Assim, há uma diferença de potencial em cada posição lateral da interface eletrodo/solução que pode, ou não, ser suficiente para conduzir uma reação eletroquímica. Esses processos eletroquímicos catódicos e anódicos são acoplados eletricamente através do eletrodo, e devem ocorrer simultaneamente e na mesma velocidade para garantir que a eletroneutralidade seja mantida dentro do eletrodo bipolar (CROOKS *et al.*, 2013; CROOKS, 2016). Ainda, o potencial decresce à medida que se aproxima do centro do eletrodo, sendo o ponto no EBP cujo o potencial é zero, representado por x_0 .

1.3 Haletos alquílicos

Segundo Peters, o comportamento de um simples mono-haleto de alquila (RX), num cátodo inerte, pode ser racionalizado de acordo com o esquema 8. De acordo com o esquema, podemos observar que os dímeros (R_2), alcanos (RH) e olefinas [R(-H)] podem ser obtidos via radicais ou carbânion eletrogerados ou também por outras rotas (LUND; HAMMERICH, 2001).

Esquema 8 – Redução de um simples haleto de alquila. (SH) solvente. (B) base de Lewis. X = haleto. (Adaptado de: LUND; HAMMERICH, 2001).



A redução eletroquímica de compostos halogenados em princípio ocorre quando, na superfície do eletrodo ou via um mediador, ao haleto orgânico são transferidos um ou dois elétrons ao seu orbital LUMO (LUND; HAMMERICH, 2001; HAMMERICH; SPEISER, 2015). Os produtos desta redução podem ser o ânion-radical, radical ou carbânion.

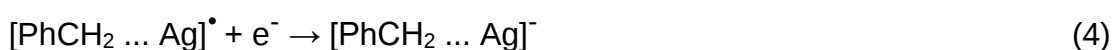
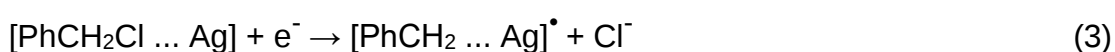
A facilidade com que se reduz um haleto orgânico depende, dentre outros fatores, principalmente da natureza do halogênio, observando-se a seguinte ordem de facilidade de redução: $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$. O fluoreto de alquila dificilmente é reduzido devido a forte ligação do flúor ao carbono. Em geral, um alquílico terciário é mais facilmente reduzido que um secundário e este mais facilmente reduzido que um haleto primário.

1.3.1 REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE HALETOS DE BENZILA

Os primeiros estudos eletroquímicos com haletos de benzila foram realizados em cátodo de mercúrio, no qual ocorre a formação do organometálico de mercúrio correspondente. A formação de radicais usando polarografia não pode ser totalmente evidenciada devido à possibilidade de adsorção destas espécies no cátodo (LUND; HAMMERICH, 2001). A redução de haletos benzílicos na superfície do eletrodo de mercúrio, ocorre inicialmente pela transferência de um elétron formando um radical ou ânion radical. Esta espécie é facilmente adsorvida podendo reagir rapidamente de diferentes formas.

Com o tempo, a busca por métodos eletroquímicos menos tóxicos despertou o interesse de pesquisadores na busca por melhorias nas condições reacionais. Em seu trabalho, Isse *et al.* (2006) realizaram a redução de haletos benzílicos, em meio orgânico, utilizando eletrodo de prata (ISSE *et al.*, 2006). Os produtos de redução isolados foram o tolueno e o dímero bibenzil para todos os haletos benzílicos usados nos experimentos. O eletrodo de prata, no entanto, exibe extraordinária propriedade catalítica, o que facilita no processo de redução das espécies halogenadas (LUGARES *et al.*, 2013).

Em reações de dimerização redutiva de haletos benzílicos, as reações partem do uso de aditivos no processo de redução de haletos benzílicos, em particular a redução do cloreto de benzila, que se deve à interação entre o átomo de cloro com a prata. Como já citato, (SOUZA *et al.*, 2010) emprega o nitrato de prata como catalisador nas reações de dimerização do cloreto de benzila, facilitando a quebra da ligação carbono-haleto. Em um trabalho mais recente, SOUZA *et al.*, (2015) realiza o estudo de redução do cloreto de benzila, partindo do uso do pó de prata como macroeletrodo, assim como sistemas contendo a mistura da prata com grafite. As etapas do mecanismo eletrocatalítico da redução do cloreto de benzila são:



Na primeira etapa, o efeito eletrocatalítico é principalmente devido a uma forte adsorção do cloreto de benzila na prata, na superfície do eletrodo (1). Após a adsorção, ocorre a redução do cloreto de benzila com adição de um elétron (2) seguido da formação do radical. Então, ocorre a entrada do segundo elétron (3), seguido da dessorção do carbânion (4) gerado com a adição do segundo elétron. O mecanismo condiz com os resultados observados, visto que o produto majoritário da reação foi o tolueno, resultado da abstração do próton da água pelo carbânion.

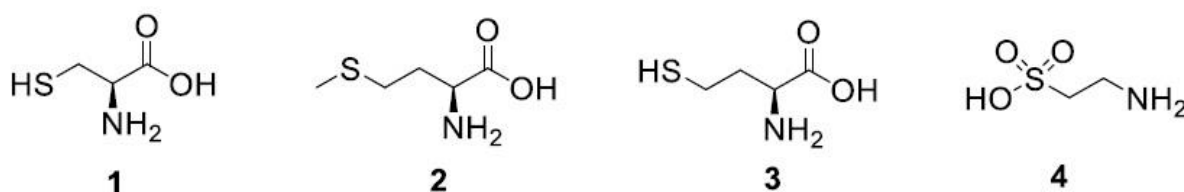
Deunf *et al.* efetuaram a redução do brometo de benzila em um sistema aquoso, sem o uso de qualquer solvente orgânico ou aditivos, utilizando alumínio como eletrodo de sacrifício (DEUNF *et al.*, 2012). A formação do produto do dímero foi obtida em baixas densidades de carga. No entanto, o papel do alumínio no processo de redução foi imprescindível, favorecendo a formação do produto.

1.4 Organossulfurados

O enxofre é um elemento da família dos calcogênios, onde se encontram o oxigênio, selênio, telúrio e polônio. Com isso, os compostos de carbono contendo enxofre possuem similaridades com os compostos orgânicos contendo oxigênio. O enxofre, assim como o oxigênio, apresenta compostos orgânicos com número de oxidação -2 ou -1, como em tióis (R-SH), sulfetos (R-S-R') e dissulfetos (R-S-S-R'), que são análogos dos álcoois, éteres e peróxidos, respectivamente. Porém, ao contrário do oxigênio, o enxofre também pode exibir uma ampla diversidade de estados de oxidação que variam de -2 a +6. Isso está associado ao fato da inclusão do orbital 3d de baixa energia na hibridização de moléculas que apresentam o enxofre em hipervalência, tais como sulfóxidos (R-S(O)-R') e sulfonas (R-S(O₂)-R') (METZNER; THUILLIER, 2013).

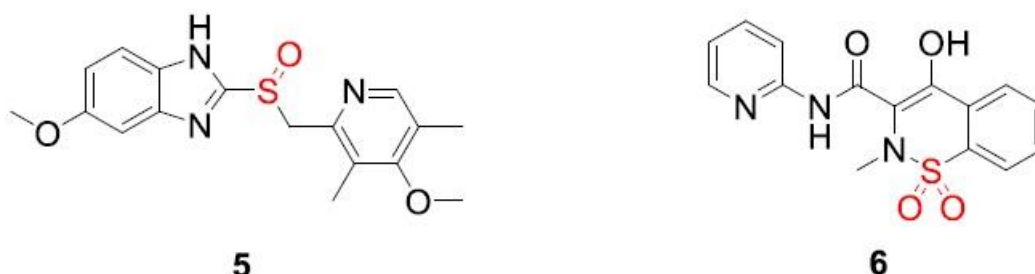
Organossulfurados são compostos orgânicos que possuem, pelo menos, uma ligação do tipo covalente carbono-enxofre. Esses compostos possuem odor e/ou sabor característico de diversos alimentos, tais como: milho (BREEDEN; JUVIK, 1992), café (SEMMELOCH; GROSCHE, 1996), vinho (MESTRES; BUSTO; GUASCH, 2000) e cervejas (GUIDO, 2016). Grupos funcionais contendo enxofre na estrutura também estão presentes em aminoácidos (Figura 12), tais como: Cisteína (1), metionina (2), homocisteína (3) e taurina (4), que são compostos importantes na fisiologia corporal.

Figura 12 - Estrutura química dos aminoácidos contendo enxofre.



Os compostos contendo enxofre na estrutura também são bastante encontrados na indústria farmacêutica por apresentarem atividade medicinal, e na sua maioria, em seu estado de oxidação elevado (CARON *et al.*, 2006). Como exemplo (Figura 13) pode-se citar o omeprazol (**5**), que atua como inibidor de secreção gástrica alterando a atividade da proteína H^+/K^+ - ATPase, usado no tratamento de úlcera duodenal e gástrica (JIN; KIM; SAFE, 2015; SINGH *et al.*, 2011). Outro exemplo é o piroxicam (**6**) que é uma droga não esteroide, usada como agente anti-inflamatório e analgésico (RAI; SARKAR; RAHA, 2015).

Figura 13 - Estruturas do omeprazol (**5**) e do piroxicam (**6**).



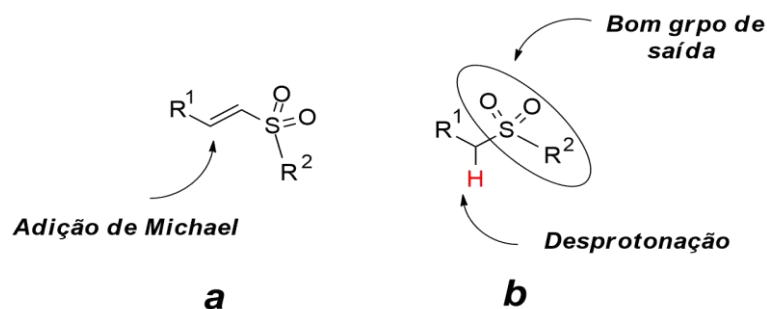
1.4.1 SULFONAS

As sulfonas são compostos orgânicos que contêm um átomo de enxofre ligado a dois átomos de carbono e dois átomos de oxigênio numa geometria tetraédrica, com uma baixa barreira de inversão. As ligações enxofre-oxigênio são polarizadas, havendo um momento de dipolo consideravelmente alto (KANO *et al.*, 2008).

Os compostos orgânicos sulfonados são reagentes versáteis em síntese orgânica. Por exemplo, podem atuar como um grupo retirador de elétrons e atuar como receptor em reações de Michael, Figura 14 (BHATTACHARYA *et al.*, 2010;

CHENG; ISOBE, 2011; LIU; LIANG; MANOLIKAKES, 2016). Além disso, as sulfonas estabilizam α -carbânions devido à elevada eletronegatividade do grupo sulfonila, e são um excelente grupo de saída na reação de Julia (ALONSO; NÁJERA, 2009; EISCH; BEHROOZ; DUA, 1985; JULIA; PARIS, 1973).

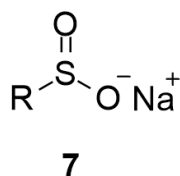
Figura 14 - Principais características das sulfonas em síntese orgânica: (a) vinilsulfona como receptor de Michael; (b) hidrogênio α -sulfônico ácido e grupo sulfonila como bom grupo de saída.



A síntese de sulfonas pode ser realizada via métodos sintéticos convencionais (BAHRAMI; KHODAMORADY, 2018; SHYAM; JANG, 2017), porém, os rendimentos são baixos, e entrelaçado a isso, o custo da síntese é alto. Métodos eletroquímicos de síntese de sulfonas apresentam grande efetividade frente aos métodos convencionais, tornando viável o seu uso na produção.

Pan e colaboradores (2009) reportaram um método eletroquímico eficiente na síntese de β -cetossulfonas, partindo de análogos do sulfinato de sódio (Figura 15) com diferentes compostos do tipo 1,3-dicarbonila, usando iodeto de amônio como eletrólito de suporte (PAN; GAO; YUAN, 2009).

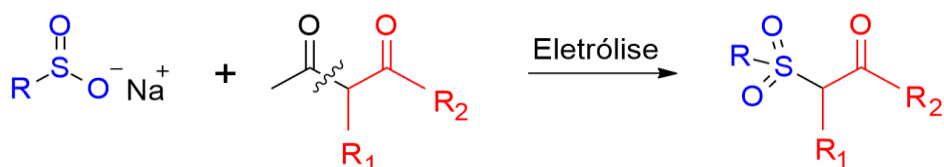
Figura 15 - Estrutura geral do sal sulfinato de sódio.



A formação do produto ocorre através de mecanismo radicalar. A reação ocorre com a quebra homolítica da ligação C-C do composto carbonila, gerando o

radical correspondente. Esse radical acopla com o radical sulfonila, que é resultado da oxidação do sulfinato de sódio (Esquema 9).

Esquema 9 - Reação de formação de sulfonas.



O controle do potencial aplicado na reação proporciona maior seletividade dos produtos de acoplamento na formação das sulfonas, evidenciando a vantagem de reações eletroquímicas. Além disso, frente a métodos tradicionais, os métodos eletroquímicos de síntese de sulfonas possuem como vantagem a ausência de metais de transição ou uso de aditivos, os quais apresentam elevada toxicidade e dificuldade no manuseio (ZHANG *et al.*, 2019; YUAN *et al.*, 2018). Contudo, ainda não se encontra na literatura um método de síntese de sulfonas utilizando o eletrodo bipolar, em meio aquoso e na ausência de qualquer aditivo.

Portanto, neste trabalho será estudado um novo método eletroquímico de síntese baseado na eletroquímica bipolar, com aplicação em reações de dimerização redutiva de haletos de benzila e no heteroacoplamento entre o *p*-tolueno sulfinato de sódio com haletos e ésteres orgânicos. Para isso, foi desenvolvido no laboratório de eletrossíntese da UFPE um EBP de pó de grafite compactado em tubo *eppendorf*. O potencial gerado por eletrodos de acionamento na solução eletrolítica deve promover reações faradáicas nas suas extremidades, realizando então reações de oxidação e redução das espécies adsorvidas no interior do EBP de pó de grafite, gerando intermediários que podem reagir entre si via mecanismo radicalar.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos geral

Desenvolver um novo método de síntese eletroquímica com aplicação em reações de dimerização redutiva e heteroacoplamento via mecanismo radicalar de espécies eletrogeradas no interior de um EBP de grafite em pó, sem o uso de aditivos ou solventes orgânicos.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar e definir as melhores condições experimentais de síntese para o sistema eletroquímico bipolar;
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros nas reações de dimerização de haletos benzílicos, tais como: corrente elétrica, distância dos eletrodos de acionamento em relação ao EBP e tempo de reação;
- Fazer um planejamento fatorial do tipo 2^3 , em duplicata, para comprovar a reprodutibilidade nas reações propostas no trabalho;
- Realizar reações de heteroacoplamento na formação de sulfonas e reações de dimerização com haletos benzílicos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 SOLVENTES E REAGENTES

Foram utilizados os reagentes: α -bromoisobutirato de etila ($C_6H_{11}O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; 2-bromopropionato de etila ($C_5H_9O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; Brometo de benzila (C_7H_7Br), Sigma Aldrich 99%; Bromoacetato de etila ($C_4H_7O_2Br$), Sigma Aldrich 99%; Cloreto de benzila (C_7H_7Cl), Sigma Aldrich 99%; *p*-toluenossulfonato de sódio ($C_7H_7SO_2Na$), Sigma Aldrich P.A.; Sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro P.A., Moderna. Os solventes utilizados foram: Acetato de etila ($CH_3COOCH_2CH_3$) P.A., NEON; Diclorometano (CH_2Cl_2) P.A., Dinâmica 99,5%; Clorofórmio-d ($CDCl_3$), ACROS ORGANICS 99,6%; Hexano (C_6H_{14}) P.A., NEON. Os reagentes obtidos comercialmente foram utilizados sem passar por nenhuma etapa de purificação. Os solventes foram purificados de acordo com os métodos descritos na literatura (ARMAREGO; CHAI, 2013). O acetato de etila foi previamente destilado na presença de K_2CO_3 . O hexano foi destilado na presença de CaH_2 . Na etapa de extração dos produtos os solventes foram evaporados em um rotaevaporador BÜCHI Rotavapor® R-210 acoplado a uma bomba de vácuo Vacuubrand PC 3001 Vario.

3.1.2 GRAFITE

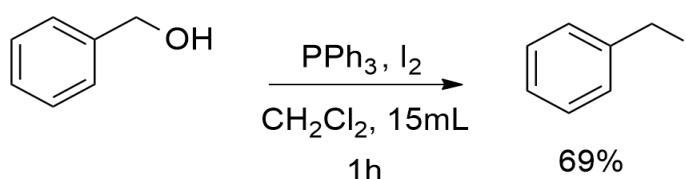
Em todos os experimentos foram utilizados o Graphite Synthetic fornecido pela Sigma-Aldrich com tamanho de partícula < 20 micron, onde o mesmo foi submetido previamente a um tratamento térmico de $280^\circ C$ em um forno de vidro para micro destilação BÜCHI modelo B-585, sob alto vácuo (5 mmHg) por 4 horas.

3.1.3 SÍNTESE DO IODETO DE BENZILA

O iodeto de benzila pode ser obtido através de diferentes métodos descritos na literatura (DIPARJUN; TRIDIB; LALTHAZUALA, 2015; KHAZDOOZ *et al*, 2015). O

método escolhido (ALVAREZ-MANZANEDA *et al*, 2005) consiste na adição de trifenilfosfina (PPh_3 , 3.3 mmol) em 10mL de diclorometano (CH_2Cl_2), seguido da adição de iodo ressublimado (3.3 mmol) sob temperatura ambiente e agitação constante por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o equivalente de 3.2 mmol de álcool benzílico em 5 mL de diclorometano na reação, que seguiu agitando por mais 1h.

Esquema 10 - Síntese do iodeto de benzila.



Após o término da reação, um produto com aspecto oleoso de coloração amarela foi obtido após lavagem com solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 5% e seco com sulfato de sódio (Na_2SO_4). O produto foi purificado por cromatografia em coluna, usando hexano como fase móvel, seguindo de sua caracterização por RMN.

Iodeto de benzila: líquido viscoso amarelo. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 7,36 (d, 2H, $J = 6,8\text{Hz}$), δ 7,29-7,21 (m, 3H), δ 4,43 (s, 2H); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 5,72, 127,81, 128,67, 128,75, 139,21.

3.1.4 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SINTETIZADOS

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo a gás Varian CP 3380 Gas Chromatograph com coluna capilar DB-5 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Os parâmetros experimentais utilizados para injeção das amostras no cromatógrafo à gás foram: temperatura do detector de 290 $^\circ\text{C}$, temperatura do injetor de 240 $^\circ\text{C}$ e temperaturas do forno de 60 $^\circ\text{C}$ (inicial) e 220 $^\circ\text{C}$ (final) com taxa de 10 $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com tempo de cada injeção de 20 minutos. O Nitrogênio com grau de pureza 99,999% foi empregado como gás de arraste. As relações entre os picos observados

do cromatograma e as substâncias foi feita a partir da análise do cromatograma padrão dos reagentes.

Os espectros de massas foram obtidos a partir de um espectrômetro de massas com ionização eletrônica da Thermo Scientific modelo ISQ 7000 single quadrupole acoplado ao cromatógrafo a gás (EMCG) da Thermo Scientific modelo Trace 1310 com coluna capilar TG-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m. Os parâmetros experimentais utilizados para injeção das amostras no EMCG foram: temperatura do detector de 330 °C, temperatura do injetor de 250 °C, temperaturas do forno de 60 °C (inicial) e 240 °C (final) com taxa de 10 °C.min⁻¹, tempo de cada injeção de 30 minutos. O gás Hélio 5.0 analítico foi utilizado como gás de arraste.

3.1.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS SINTETIZADOS

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram adquiridos pelo espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian modelo Unity Plus 300 MHz ou espectrômetro RMN Varian modelo URMNS 400 MHz. O solvente utilizado foi CDCl₃. Os deslocamentos químicos (δ) para os sinais ¹H foram expressos em ppm, relativos ao padrão interno de tetrametilsilano (TMS) ou pico residual do solvente. As constantes de acoplamento (*J*) entre os prótons foram expressas em Hz. Os deslocamentos químicos para os sinais de ¹³C foram relativos aos picos residuais do solvente.

3.2 Procedimento geral de preparação do sistema eletroquímico bipolar

3.2.1 PREPARAÇÃO DO ELETRODO BIPOLAR

Os seguintes passos foram seguidos para a confecção do recipiente utilizado para o armazenamento do grafite em pó na preparação do EBP.

O compartimento utilizado para armazenar o grafite em pó foi confeccionado a partir de tubos *eppendorf* de 2 mL. O *eppendorf* foi cortado a partir de seu fundo mantendo o comprimento de 2 cm. Em seguida, foi retirada a tampa de um segundo tubo e colocada no fundo cortado do primeiro *eppendorf* (Figura 16).

Figura 16. Etapas da preparação do recipiente EBP para conter o grafite em pó.



Em seguida, com o auxílio de uma agulha (0.70 x 0.25 mm) foram realizados furos em cada uma das tampas do tubo *ependorf* para haver contato entre o grafite e a solução eletrolítica (Figura 17).

Figura 17 - Visão da extremidade do tubo *ependorf* após a etapa dos furos.



Após a preparação do recipiente EBP, o grafite em pó é adicionado ao tubo *ependorf* recém-preparado de acordo com as Figuras 16 e 17. Com a ajuda de um bastão de vidro, o grafite em pó foi prensado no tubo *ependorf* em camadas, até o seu total preenchimento. Após essa etapa, com o auxílio de um bastão de grafite do mesmo diâmetro do recipiente (0,8 cm de diâmetro e 6 cm de comprimento), o

grafite foi então submetido a uma prensagem sob 2,5 Kg (foi utilizada uma bateria de nobreak), durante 10 minutos (Figura 18).

Figura 18 - Prensagem do grafite em pó no recipiente EBP (tubo *ependorf*).

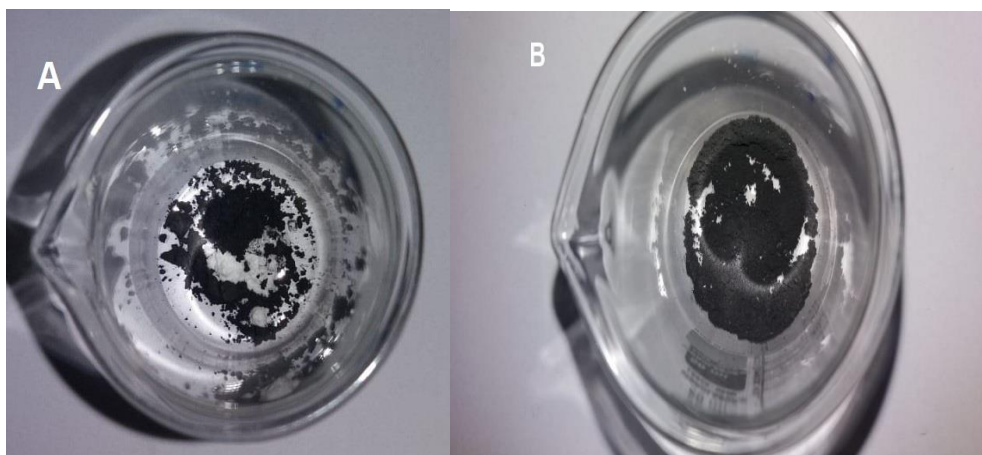


Nos experimentos que envolvem reagentes líquidos, foi realizada a transferência do reagente gota-a-gota nas extremidades (catódica (-) ou anódica (+)) do recipiente EBP contendo o grafite em pó já prensado, aguardando que ocorra a sua adsorção no interior do grafite por ação da gravidade. Em seguida, foi feita adição de uma fina camada de grafite em pó, seguido de uma leve prensagem com o bastão de vidro e colocada a tampa com as perfurações. O mesmo procedimento foi realizado na outra extremidade do recipiente EBP. Os haletos e ésteres orgânicos utilizados nesse estudo são líquidos. A concentração utilizada para todas as reações foi de 0,5 mmol para 100 mL. Foram utilizados nos experimentos o cloreto de benzila (57 μL), brometo de benzila (59 μL), iodeto de benzila (62 μL), etil-bromoacetato (55 μL), etil-2-bromopropionato (63 μL), bromo- α -isobutirato (72 μL).

No caso do reagente sólido, o mesmo deve ser previamente misturado com 150 mg de grafite em pó (Figura 19) e homogeneizado com o auxílio de um bastão de vidro. Em seguida foi realizada a adição da mistura reagente/grafite ao recipiente EBP, já contendo o grafite em pó prensado conforme descrito na Figura 18, em um espaço previamente reservado. Foi realizada a adição de uma fina camada de grafite em pó adicional, e feita uma leve compactação com bastão de vidro. O *p*-

tolueno sulfinato de sódio, em forma de cristais, foi previamente aquecido e triturado com o auxílio de uma espátula até adquirir a forma de pó. O mesmo foi utilizado em excesso nas reações, numa proporção de 2:1 do sal com o composto orgânico em questão. A concentração do reagente foi de 0,5 mmol para 100 mL, com massa final utilizada nas reações de 0,178 mg.

Figura 19 – Mistura reagente sólido + grafite em pó (A) antes de misturar e (B) após homogeneização da mistura com um bastão de vidro.



3.2.2 MONTAGEM DO SISTEMA DE REAÇÃO

Após a confecção do eletrodo, foi realizada a etapa de montagem do sistema eletroquímico bipolar de reação. Com o auxílio de uma régua, foram realizadas as marcações no fundo de um béquer de 250 mL, referentes ao posicionamento do EBP no centro do béquer, e dos eletrodos de acionamento em relação as extremidades do EBP (0,0 cm, 0,5 cm, ou 1,0 cm). O EBP, contendo o grafite em pó e os reagentes, foi posicionado no centro do béquer e fixado com o auxílio de um bastão de vidro, que impede a sua movimentação após a adição da solução eletrolítica, uma vez que o tubo é menos denso que a solução (Figura 20). As eletrólises foram realizadas utilizando uma fonte de energia, modelo DC Power Supply FA-3005, mantendo o potencial constante de 30 V para todas as reações.

Como eletrodos de acionamento, foram utilizadas placas de platina (1,5 cm de largura e 4,0 cm de comprimento), por serem metais inertes e não reagirem durante a eletrólise. Para todas as reações, as placas foram lavadas com solução HCl 4,0 mol.L⁻¹. Após lavagem, os eletrodos de acionamento são simetricamente

posicionados às extremidades do EBP de acordo com as marcações previamente realizadas. Por fim, foi feita a adição de 50 mL de solução aquosa de sulfato de sódio colocar todas as concentrações usadas ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $i = 0,80 \text{ A}$; $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $i = 1,4 \text{ A}$), quantidade suficiente para manter o eletrodo bipolar imerso na solução eletrolítica. Durante algumas das eletrólises, foi necessário adicionar pequenas quantidades de Na_2SO_4 para manter a corrente da eletrólise constante, sendo que as reações de oxidação e redução da água promovem um decréscimo no volume total do eletrólito, variando a corrente como consequência.

Previamente foi realizado um estudo do eletrólito. Foram feitas eletrólises partindo do ácido sulfúrico ($0,5\text{M}$), acetonitrila mais perclorato de lítio ($0,5\text{M}$) e cloreto de potássio ($0,5$ e $1,0\text{M}$) como eletrólitos de suporte nas reações. Análises mostraram que o eletrólito pode influenciar no resultado final da reação, onde subprodutos são obtidos a partir de espécies reativas proveniente do tipo de eletrólito utilizado.

O sulfato de sódio não reage durante as eletrólises, permanecendo inerte na reação, ocorrendo apenas as reações de oxidação e redução da água presente no meio reacional. Além disso, em eletrolises com potencial elevado ($1,4 \text{ A}$), as reações foram realizadas com um banho de gelo, visto que o sistema apresentou elevada temperatura (70°C), que poderia influenciar nos resultados finais.

Figura 20 - Visão frontal do sistema eletroquímico bipolar utilizado nas reações de eletrossíntese, contendo o EBP (grafite em pó) e os eletrodos de acionamento (Pt).



3.2.3 EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS GERADOS NO ELETRODO BIPOLAR

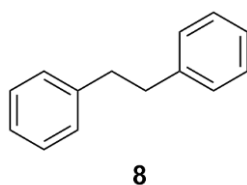
Após o término da eletrólise, o EBP foi retirado do béquer e cortado ao meio com o auxílio de um estilete (Figura 21). A parte que continha os reagentes antes da reação (no caso de reação em apenas uma das extremidades do EBP) foi colocada dentro de um balão de fundo redondo acrescentado de 10 mL de acetato de etila. O balão foi colocado no banho de ultrassom onde permaneceu por 15 minutos sonicando o grafite acrescido do acetato de etila. Em seguida, o material foi filtrado e o solvente removido sob pressão reduzida.

Figura 21 – Extremidades do EBP contendo os reagentes, cortada com o auxílio de estilete para dar início ao procedimento de extração dos produtos, após a reação.

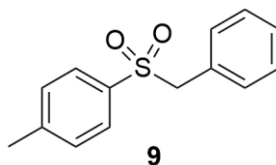


As purificações dos compostos **8** e **9** foram realizadas em coluna cromatográfica (proporção produto bruto/sílica gel 60, 70-230 mesh ASTM, 1:30) utilizando um sistema de solventes constituído de hexano e acetato de etila, onde as proporções variaram de acordo com o produto de reação. Para purificação do composto **8**, foi utilizado apenas hexano como fase móvel. Para o composto **9**, foi utilizado um sistema hexano/acetato 7:3. O brometo de benzila foi separado na primeira fração extraída da coluna cromatográfica. O **9** foi obtido na segunda fração. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o produto da reação seco sob alto vácuo por 8h.

Caracterização dos produtos **8** e **9** por RMN ^1H e ^{13}C .



Bibenzil: sólido cristalino. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,30-7,22 (m, 10H), δ 2,94 (s, 4H). RMN ^{13}C (75 MHz) δ 141.78, 128.45, 128.33, 125.90, 37.93.



1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno: sólido branco. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7,51 (d, $J = 6$ Hz, 2H), δ 7,33-7,22 (m, 5H), δ 7,10 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), δ 4,42 (s, 2H), δ 2,41 (s, 3H). RMN ^{13}C (75 MHz) δ 144.61, 134.99, 130.78, 129.45, 128.64, 128.60, 128.50, 128.28, 62.91, 21.60.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho serão descritos e discutidos em duas partes. Na primeira parte, a dimerização redutiva do brometo de benzila foi usada como reação padrão para a determinação dos parâmetros reacionais ideais para aplicação em reações de eletrossíntese utilizando o EBP. Nessa etapa, foi elaborado um planejamento fatorial do tipo 2^3 , usando como parâmetros a distância (d) entre os eletrodos de acionamento e o EBP, a influência da corrente (i) aplicada entre os eletrodos de acionamento nas reações do EBP e o tempo de eletrólise (t). Na segunda parte, o sistema eletroquímico bipolar foi aplicado em reações de dimerização redutiva de haletos benzílicos bem como em reações de heteroacoplamento entre o *p*-tolueno sulfinato de sódio com ésteres halogenados e haletos benzílicos.

4.1 Otimização do sistema reacional EBP

Durante os experimentos realizados no sistema reacional EBP, foi observado que as reações que ocorriam no interior do EBP dependiam de alguns parâmetros de eletrólise como: a distância (d) entre os eletrodos de acionamento e o EBP, a corrente (i) gerada durante a reação, e o tempo (t) de reação. O estudo de cada um desses parâmetros foi realizado individualmente partindo da reação de dimerização redutiva do brometo de benzila. O brometo de benzila foi escolhido devido ao seu baixo potencial de redução e estudos realizados em trabalhos anteriores (SOUZA *et al.*, 2010), em célula eletroquímica de cavidade com macroeletrodo de grafite em pó. Sendo possível relacionar o rendimento dos produtos de reação (bibenzil + tolueno) com cada um dos parâmetros de eletrólise analisados.

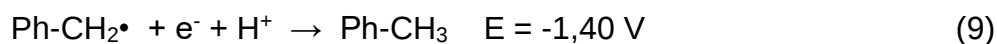
A redução eletroquímica do brometo de benzila ocorre após a transferência de 1 elétron, seguida de quebra da ligação C-Br, para geração do íon Br^- e o radical benzila, Eq. 6.



Devido à composição do EBP de grafite em pó em um único compartimento e com polaridades opostas, os íons Br^- gerados no polo negativo são atraídos para o polo positivo, onde ocorre a reação de oxidação e geração do Br_2 , Eq. 7.



No polo negativo do EBP, o radical benzila ($\text{Ph-CH}_2^\bullet$) pode reagir com outro radical para formar o dímero bibenzil, Eq. 8. Dependendo do potencial gerado na extremidade catódica do EBP, pode ocorrer também a transferência de um segundo elétron ao radical benzila ($E = -1,40 \text{ V vs Ag/AgCl}$) para a formação do respectivo carbânion (Ph-CH_2^-) seguido de protonação e formação do tolueno, Eq. 9.



4.2 Estudo da influência dos parâmetros de reação referente aos eletrodos de acionamento

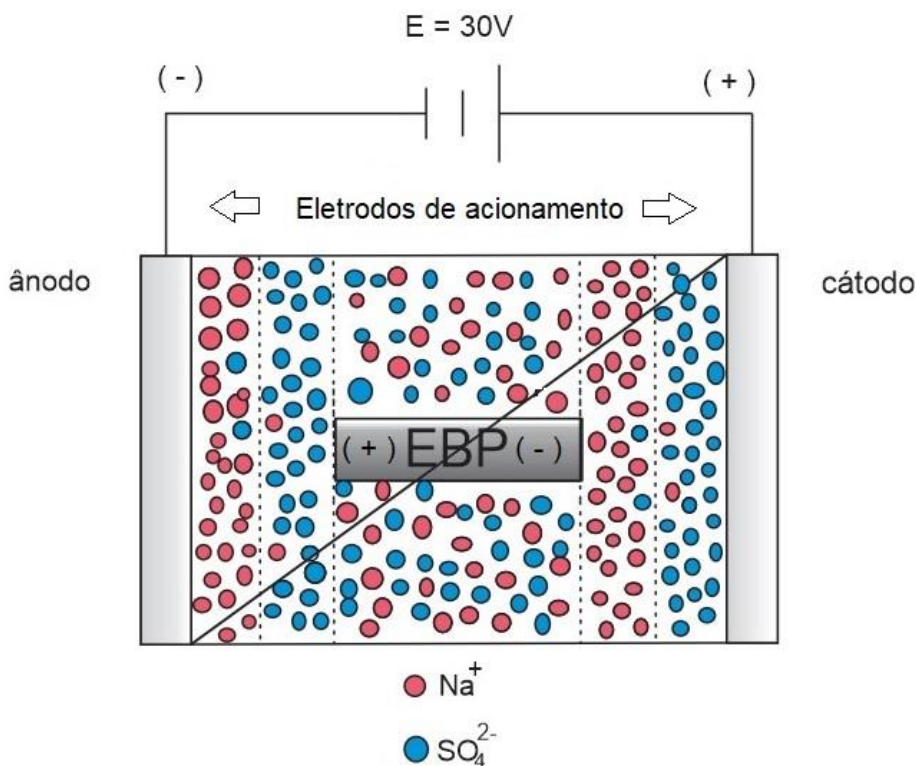
4.2.1 DISTÂNCIA DE 0,0 CM EM RELAÇÃO AO EBP

Nos primeiros ensaios, os experimentos foram realizados com os eletrodos de acionamento encostados nas extremidades do EBP ($d = 0,0 \text{ cm}$), utilizando uma corrente de $0,80 \text{ A}$ e potencial de 30 V , com tempo de reação de 4 horas. Embora as análises realizadas no cromatógrafo a gás mostrem a formação do produto bibenzil e tolueno, a conversão do reagente ao produto não foi satisfatória, obtendo rendimento de 38% do produto.

Para que a polarização das extremidades do EBP ocorra, é necessário que haja uma distância ideal que está relacionada ao potencial e corrente, aplicados aos eletrodos de acionamento. Durante o processo de eletrólise em potenciais acima de 30 V ocorre uma forte polarização dos eletrodos de acionamento que, em contato

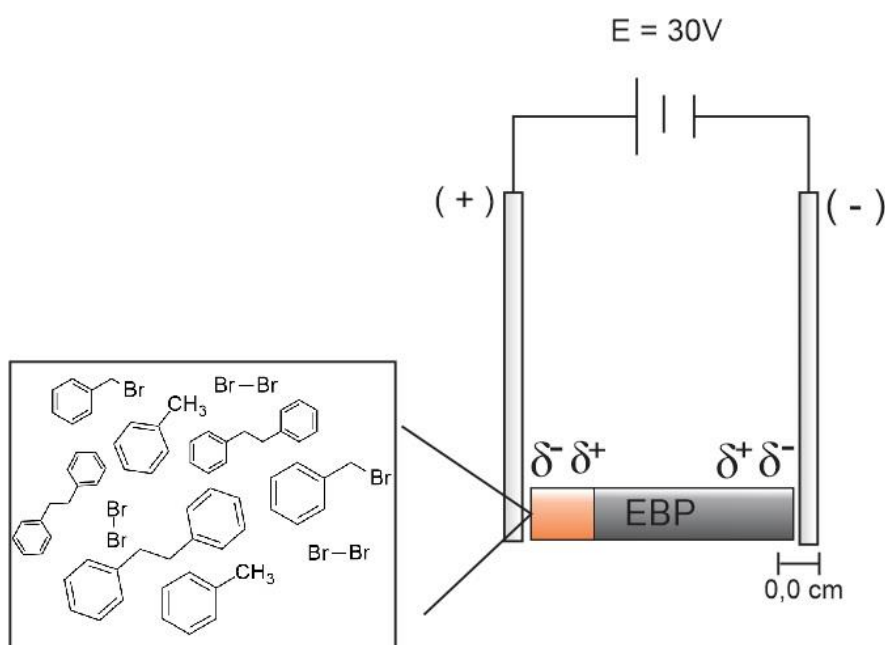
com a solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, promove as reações de oxidação (ânodo) e redução (cátodo) da água. No entanto, as reações que ocorrem nos eletrodos não são importantes para a polarização das extremidades do EBP, mas sim o fenômeno físico que ocorre com o eletrólito de suporte. O cátodo (-) atrai os íons Na^+ promovendo uma densidade de carga positiva próxima à superfície deste eletrodo de acionamento, ao mesmo tempo em que é criada uma densidade de carga negativa, correspondente aos íons SO_4^{2-} repelidos pelo mesmo eletrodo. Essa densidade de carga negativa, posicionada há alguns milímetros do cátodo, é responsável pela polarização positiva de uma das extremidades do EBP. O mesmo fenômeno físico ocorre no outro eletrodo de acionamento, correspondente ao ânodo (-). Sendo gerada uma densidade de carga negativa, correspondente à atração dos íons SO_4^{2-} , e uma densidade de carga positiva paralela, correspondente aos íons Na^+ repelidos pelo ânodo. Por sua vez, essa densidade de carga positiva gerada há alguns milímetros do ânodo é responsável pela polarização da outra extremidade do EBP, com carga negativa.

Figura 22 - Sistema de reação com os eletrodos de acionamento próximo às extremidades.



Portanto, a polarização das extremidades do EBP está diretamente relacionada com a sua distância em relação aos eletrodos de acionamento. Durante a eletrólise realizada na distância de 0,0 cm, foi observado que todas as espécies geradas na extremidade catódica do EBP (bibenzil, tolueno e Br_2) permaneceram na mesma extremidade, o que sugere uma bipolarização simultânea na mesma extremidade, que atua como cátodo e ânodo, uma vez que o Br_2 gerado, de coloração vermelha, permaneceu junto ao bibenzil e tolueno formados (Figura 23).

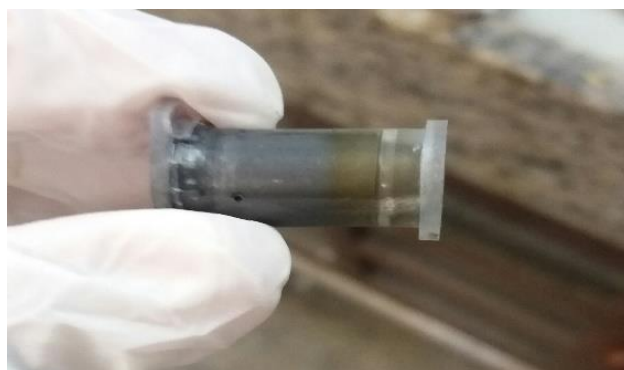
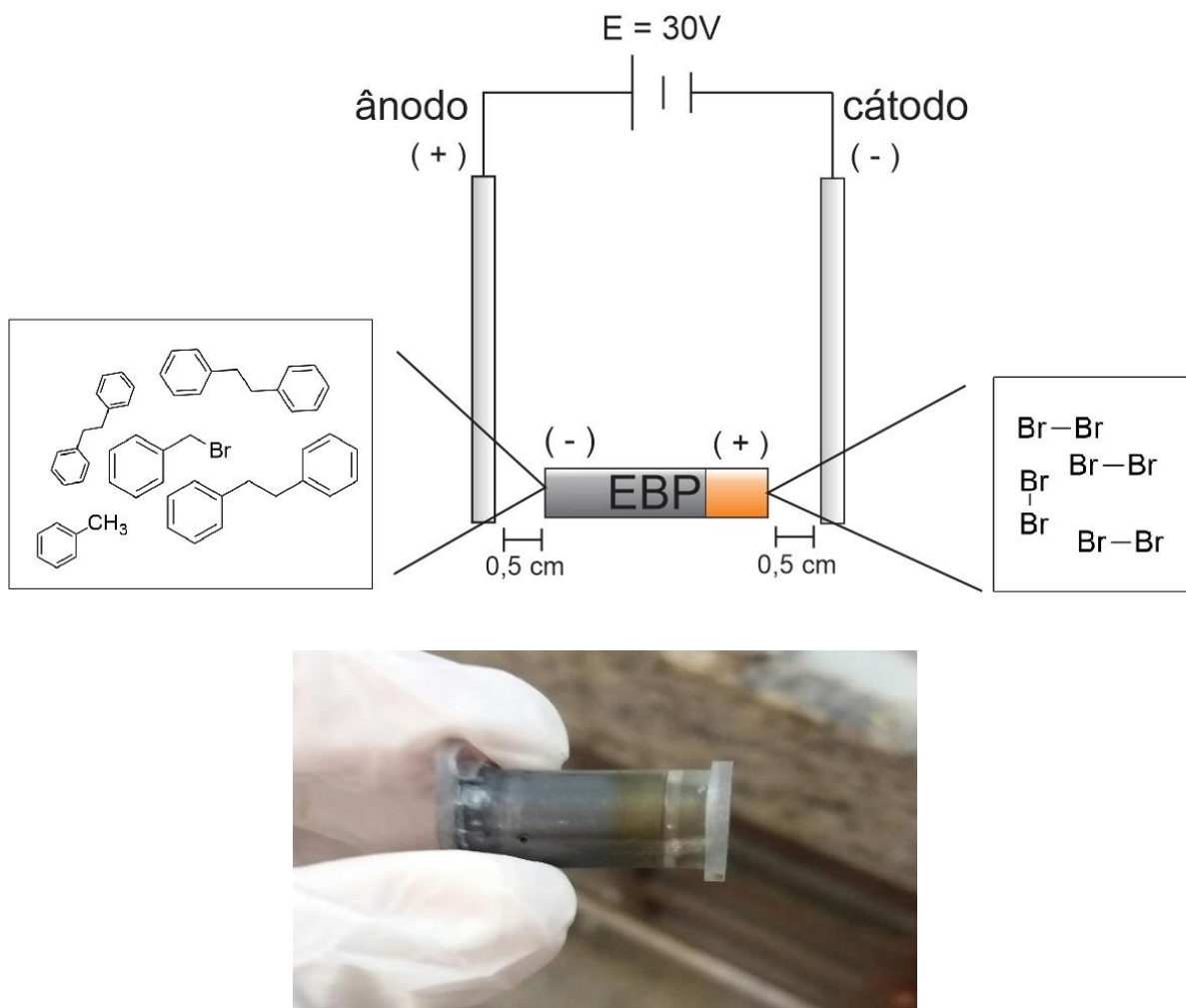
Figura 23 - Representação da polarização simultânea no EBP.



4.2.2 DISTÂNCIA DE 0,5 CM EM RELAÇÃO AO EBP

Foram mantidas as mesmas condições experimentais da reação anterior ($i = 0,80 \text{ A}$ e $E = 30 \text{ V}$, com tempo de 4 horas), variando apenas a distância entre os eletrodos EBP e acionadores para 0,5 cm. O brometo de benzila foi adicionado na extremidade esquerda do EBP. Durante a reação, a corrente permaneceu constante e após a reação foi possível observar a separação dos polos anódico e catódico do EBP, devido à coloração causada pela formação do bromo elementar, como mostra a Figura 24. Isso ocorre através da migração dos íons brometo da extremidade catódica para a extremidade anódica do EBP.

Figura 24 – Coloração da extremidade anódica do EBP através da formação do bromo elementar, indicando a separação dos polos do EBP.



Como citado anteriormente, Ino e colaboradores (2017) demonstraram que a adsorção do hidrogél na superfície do eletrodo está relacionada com a distância do eletrodo de acionamento em relação ao EBP. É possível ter uma dimensão do quanto o eletrodo é polarizado aumentando a distância dos eletrodos de acionamento. A polarização é mais forte na extremidade, e decresce à medida que se aproxima do centro do EBP de grafite. Os resultados foram satisfatórios na distância de 0,5 cm, visto que foi possível observar uma ideal polarização do EBP.

4.2.3 DISTÂNCIA DE 1 CM EM RELAÇÃO AO EBP

Novamente foram mantidas as mesmas condições experimentais das reações anteriores ($i = 0,80$ A e $E = 30$ V, e tempo de 4 horas), variando apenas a distância

entre os eletrodos EBP e acionadores para 1,0 cm. O brometo de benzila foi adicionado na extremidade esquerda do EBP. Com o aumento da distância dos eletrodos para 1,0 cm também ocorreu a polarização das extremidades do EBP, no entanto, os íons brometo gerados foram atraídos para fora do EBP. Ou seja, à distância de 1,0 cm o potencial do eletrodo de acionamento anódico foi superior ao potencial gerado na extremidade anódica do EBP. Assim, os íons brometo migraram para a solução eletrolítica onde foram oxidados pelo eletrodo acionador anódico, causando a coloração da solução eletrolítica, como mostram as figuras 25 e 26.

Figura 25 - Representação do EBP com interação direta das extremidades com os eletrodos de acionamento.

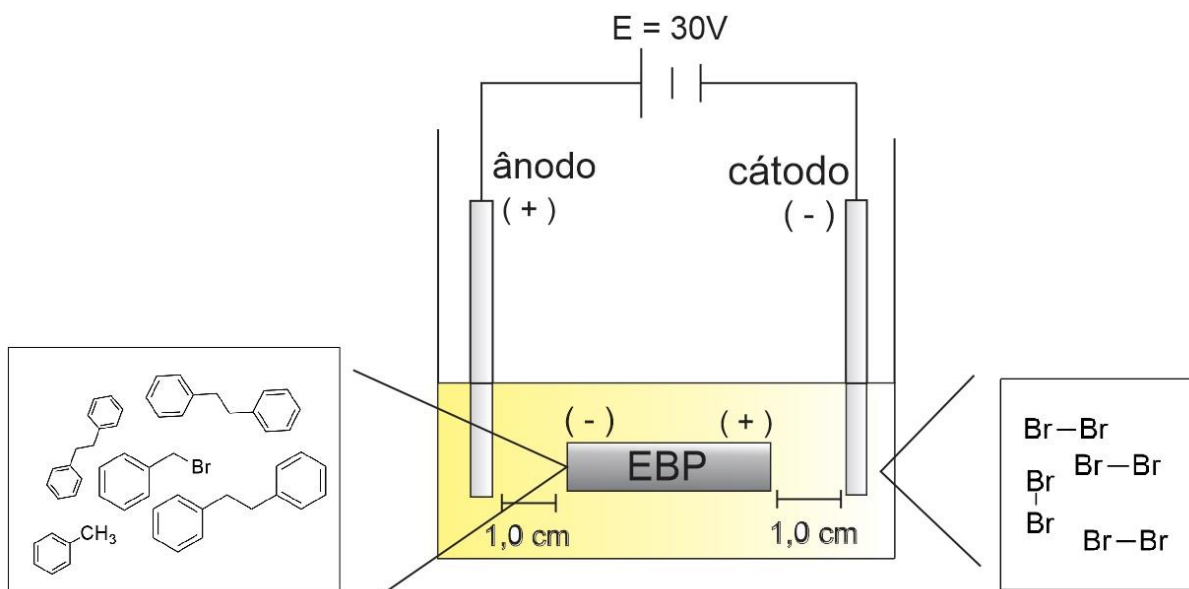


Figura 26 - Migração dos íons para a solução eletrolítica.



Também foi realizada uma reação com 1,5 cm de distância dos eletrodos. No entanto, os resultados apontaram uma diminuição significativa na conversão do reagente aos produtos de reação (Tabela 1). Podemos concluir que a distância dos eletrodos de acionamento em relação ao EBP é inversamente proporcional ao potencial gerado nas extremidades do eletrodo.

A Tabela 1 mostra os valores de conversão do brometo de benzila nos produtos bibenzil e tolueno, obtidos a partir das eletrólises à corrente constante de 0,80 A e $E = 30$ V, variando a distância dos eletrodos de acionamento.

Tabela 1 – Influência da distância entre os eletrodos de acionamento e o EBP de grafite em pó na reação de redução do brometo de benzila (0,5 mmol). Corrente de eletrólise de 0,8 A e tempo de reação de 4 horas. As reações foram realizadas em duplicata, e os valores representam a média dos rendimentos.

Entrada	Distância (cm)	PhCH ₂ CH ₂ Ph ^a	PhCH ₃ ^a
1	0	38%	35%
2	0.5	48%	27%
3	1	30%	14%
4	1.5	22%	10%

^a Taxa de conversão determinada por CG em relação ao brometo de benzila.

De acordo com os resultados descritos na tabela 1, a distância de 0.5 cm entre os eletrodos acarretou no maior consumo do reagente. A entrada 1 apresentou uma proporção equivalente na formação do tolueno e do dímero.

O rendimento de tolueno é inversamente proporcional à distância entre os eletrodos. De acordo com a Eq. 9, o radical benzila pode ser reduzido em potenciais mais elevados que -1,4 V vs Ag/AgCl, levando à formação do tolueno. Portanto, o maior rendimento de tolueno mostra que o potencial gerado na extremidade catódica do EBP é mais negativo quanto mais próximo do eletrodo de acionamento anódico. Na entrada 1, podemos observar que os rendimentos de tolueno e bibenzil são equivalentes, demonstrando uma competição entre os processos de transferência de 1 e 2 elétrons para a redução do brometo de benzila e geração do radical (Eq. 8) e carbânion (Eq. 9), respectivamente.

4.3 Influência da corrente no EBP

Foram realizadas eletrólises variando a corrente aplicada aos eletrodos de acionamento e mantendo a distância entre os eletrodos de 0,5 cm, uma vez que foi observada a polarização das extremidades nessa condição. Para que ocorram reações faradáicas nas extremidades do EBP, é necessário um potencial mínimo de 30 V para ativar o eletrodo (CROOKS *et al*, 2013; LOGET *et al*, 2013). Entretanto, em nosso sistema a corrente apresentou papel determinante durante a formação do produto desejado. A Tabela 2 mostra a relação entre a corrente gerada na solução com a conversão do reagente ao produto. A corrente foi variada adicionando pequenas alíquotas do eletrólito de suporte ao sistema.

Tabela 2 – Relação da corrente com a conversão do brometo de benzila (0,5 mmol) em tolueno/bibenzil em reações de redução em EBP de grafite em pó. Distância entre os eletrodos de 0,5 cm e tempo de reação de 4 horas.

Entrada	i (A)	PhCH ₃ ^a	Ph(CH ₂) ₂ Ph ^a
1	0.10	0%	23%
2	0.20	4%	22%
3	0.70	25%	44%
4	0.80	27%	48%
5	0.90	28%	45%
6	1	28%	44%
7	1.4	22%	43%

^a Taxa de conversão determinada por CG em relação ao PhCH₂Br.

De acordo com os valores tabelados, em correntes baixas (0.10 A, entrada 1) observa-se a formação do produto bibenzil, porém com uma baixa taxa de conversão. Além disto, nota-se que o subproduto tolueno não é formado, sendo um indicativo de que a corrente aplicada proporciona a passagem de apenas um elétron durante a reação, reduzindo o brometo de benzila a sua forma radicalar. Na entrada 2, com o aumento da corrente para 0.20 A o resultado assemelha-se ao anterior, entretanto foi observada a formação do tolueno. Com isto, fica evidente que o aumento da corrente de eletrólise entre os eletrodos de acionamento também proporciona um aumento do potencial das extremidades do EBP e em consequência

a passagem do segundo elétron para redução do radical benzila e geração o respectivo carbânion.

Sabendo que o aumento da corrente favorece a passagem do segundo elétron nas reações de redução executadas no EBP, foram efetuadas reações com corrente elevada (entradas 3 a 5). Nas entradas 3 e 4 observa-se que o aumento da corrente de 0.70 A para 0.80 A propicia no consumo do brometo de benzila com o aumento significativo na formação do tolueno e do bibenzil. Esperava-se, portanto, que o aumento da corrente para 0.90 A (entrada 5) pudesse acarretar um aumento significativo no consumo do brometo de benzila. Entretanto, os valores de rendimento dos produtos mostraram que há um limite da intensidade da corrente no consumo do brometo de benzila. Em condições mais extremas de corrente aplicada, 1,0 A e 1,4 A, (entradas 6 e 7, respectivamente) houve um decréscimo no consumo do brometo de benzila, sugerindo que correntes elevadas não são favoráveis em reações de dimerização.

De acordo com os resultados descritos na entrada 4 da Tabela 2 apresentou os melhores resultados de conversão no produto bibenzil, sendo então a corrente padrão utilizada nas reações de dimerização e heteroacoplamento que serão estudadas nesse trabalho.

4.4 Influência do tempo de eletrólise na redução do Brometo de benzila

O tempo de eletrólise também foi estudado na reação de redução do brometo de benzila no EBP de grafite em pó. Para validar essa hipótese foram realizadas quatro eletrólises, mantendo as melhores condições de distância entre os eletrodos (0,5 cm) e corrente de eletrólise ($i = 0,8$ A), descritas nas seções anteriores. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

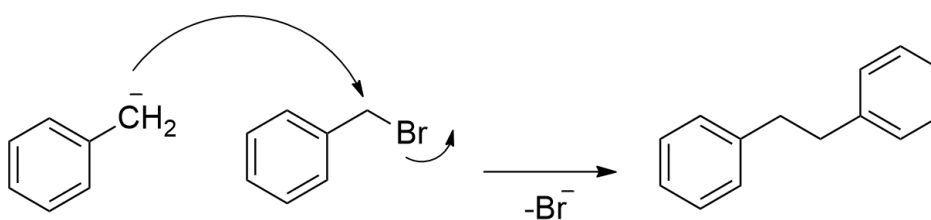
Tabela 3 – Influência do tempo no consumo do brometo de benzila (0,5 mmol) nas reações de homoacoplamento em EBP de grafite em pó.

Entrada	tempo	PhCH ₃ ^a	Ph(CH ₂) ₂ Ph ^a
1	2h	7%	36%
2	4h	27%	48%
3	6h	24%	57%
4	8h	13%	80%

^a Taxa de conversão determinada por CG em relação ao PhCH₂Br.

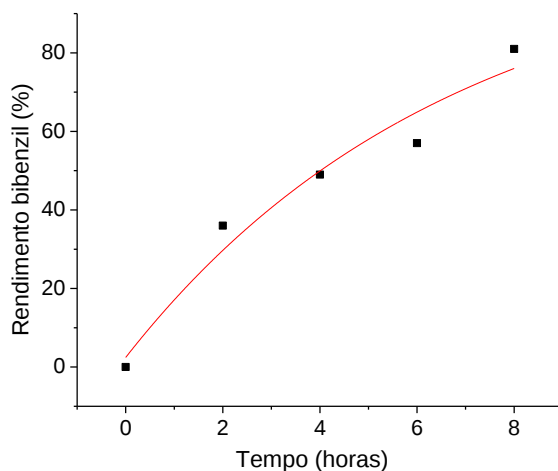
De acordo com os dados na tabela 3, entrada 1, com um tempo de eletrólise de 2 horas, o consumo do brometo de benzila foi parcial (43%), gerando 7% de tolueno e 36% de bibenzil. Os resultados observados nas entradas 2 a 4 mostram um aumento do consumo de brometo de benzila proporcional ao tempo de reação chegando a 97% no tempo de eletrólise de 8 horas. A formação do tolueno chegou a 27% no tempo de eletrólise de 4 horas e diminuiu para 12% após 8 horas de eletrólise. Portanto, a diminuição da quantidade de tolueno com o tempo sugere que a formação do bibenzil não ocorre somente via mecanismo radicalar, podendo ocorrer também por substituição nucleofílica.

Esquema 11 - Formação do dímero a partir do ataque nucleofílico do carbânion a uma molécula de brometo de benzila.



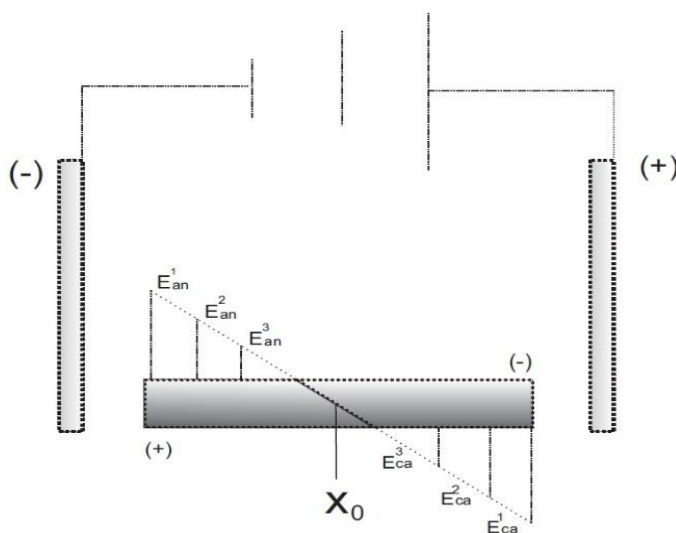
Em relação ao produto principal, bibenzil, os dados da tabela 3 mostram que o tempo de reação é diretamente proporcional a formação do bibenzil. A relação entre a taxa de formação do produto bibenzil com o tempo de eletrólise se mostrou exponencial como pode ser observado no gráfico da Figura 27.

Figura 27 – Relação entre a taxa de formação do dímero bibenzil em relação ao tempo de eletrólise do brometo de benzila em EBP de grafite em pó.



É importante ressaltar que a adsorção do reagente não se limita apenas a superfície do grafite que fica na extremidade do tubo, mas pode penetrar ao interior ao tubo. Logo, pode-se esperar que ao início da reação o brometo de benzila presente na ponta do tubo reaja mais rapidamente no início, devido ao potencial mais negativo. Enquanto o consumo do reagente na parte mais interior ocorre de maneira gradual, fazendo com que o brometo de benzila no interior também reduza (Figura 28). Assim, o tempo total de 8 horas é o tempo necessário para que o reagente seja consumido próximo de 100%.

Figura 28 - Representação esquemática de como ocorre a polarização do EBP de grafite.



onde, E_{an} e E_{ca} correspondem aos potenciais do ânodo e do cátodo gerados nas extremidades do EBP. A imagem também nos mostra que o potencial é maior na ponta do eletrodo e decresce à medida que se aproxima do centro (x_0) onde não há geração de potencial.

4.5 Planejamento fatorial do método eletroquímico bipolar

Com o objetivo de mapear quais fatores podem ser mais significativos no sistema eletroquímico utilizando EBP de grafite, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , em duplicata, onde as variáveis estudadas foram o tempo de reação (1), distância entre o EBP e os eletrodos de acionamento (2) e a corrente gerada na solução eletrolítica (3).

A tabela 4 mostra os valores obtidos experimentalmente para cada tipo de planejamento aplicado nas reações de dimerização do brometo de benzila. Os resultados correspondem a média da soma dos valores experimentais obtidos em duplicata.

Tabela 4 – Dados experimentais referentes ao planejamento fatorial em duplicata para reações de homocoplamento do brometo de benzila em EBP de grafite em pó.

	Tempo	Distância	Corrente	
Entrada	(1)	(2)	(3)	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$
1	-	-	-	25%
2	-	+	-	47%
3	-	-	+	62%
4	+	-	-	41%
5	+	+	+	49%
6	+	-	+	35%
7	-	+	+	46%
8	+	+	-	80%

Taxa de conversão determinada por CG em relação ao PhCH_2Br .

Os valores correspondem a média da duplicata realizada para a reação na mesma condição.

(-) 800 mA, 4 horas e 0,0 cm

(+) 1,4 A, 8 horas e 0,5 cm

A metodologia empregada prevê um total de 16 ensaios para entender como a conversão do reagente ao produto é influenciada por cada um dos fatores estudados, sendo que os sinais negativos (-) correspondem aos parâmetros $i = 800$ mA, $t = 4$ horas e $d = 0.0$ cm; e os sinais positivos correspondem aos parâmetros $i = 1,4$ A, $t = 8$ horas e $d = 0,5$ cm.

A influência dos fatores nas reações foi analisada através da estimativa dos efeitos, os quais foram calculados a partir dos dados de conversão ao produto na tabela 4 e relacionados com o erro-padrão dos efeitos. Os resultados estão expostos na tabela 5.

Tabela 5 – Estimativa dos efeitos para o planejamento 2^3

	Estimativa	Erro puro
Média Global	48	1,69
Efeitos principais		
T	6,25	3,38
D	14,75	3,38
C	0	3,38
Efeitos de interação		
TD	11,5	3,38
TC	-18,25	3,38
DC	-15,75	3,38
Efeitos de segunda interação		
TDC	3,5	3,38

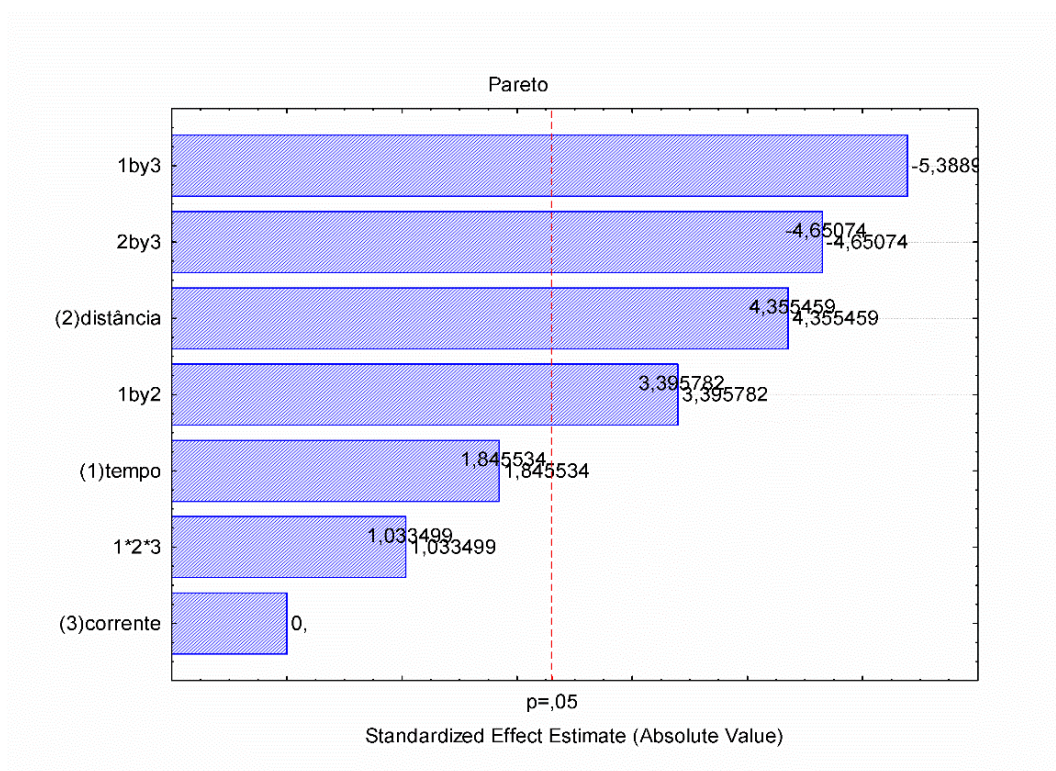
Dados grifados representam os resultados relevantes.

Os resultados para os efeitos principais mostram que para a variável tempo (T) há um aumento, em média, de 6,25% no rendimento da reação utilizando um tempo de 8 horas. Para a distância dos eletrodos (D) os rendimentos aumentam em média 14,75%. Entretanto, quando analisada isoladamente, a corrente (C) não possui efeito algum no rendimento.

É necessário então saber quais efeitos são significativos e, portanto, merecedores de interpretação. Os efeitos considerados estatisticamente

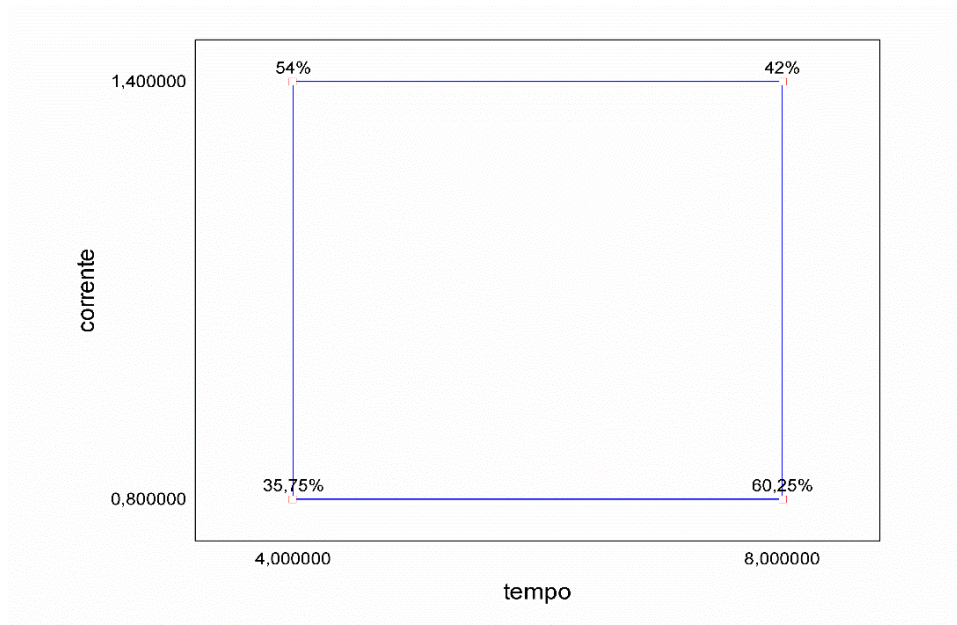
significativos, a 95% de confiança, foram o efeito principal D (distância dos eletrodos), os efeitos de interação TD (tempo-distância), TC (tempo-corrente) e DC (distância-corrente). Tal resultado é evidenciado pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Gráfico de Pareto com significância dos efeitos a 95% de confiança.



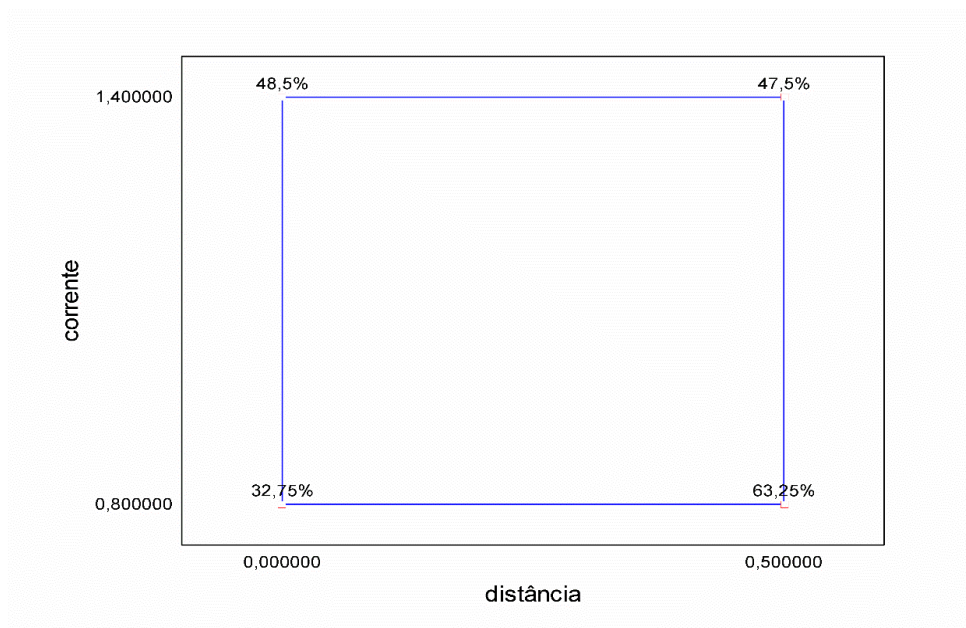
Como os efeitos de interação foram significativos, fez-se a interpretação conjunta dos efeitos. Verifica-se que para os efeitos de interação TC, um aumento na corrente diminui a conversão em qualquer nível de tempo. Em outra análise, um aumento no tempo aumenta a conversão sendo este efeito mais pronunciado no menor nível de corrente. Conclui-se a partir do gráfico quadrado (Figura 30), que a diminuição da corrente seguido do aumento do tempo, contribuem para maiores conversões na reação.

Figura 30 - Gráfico quadrado dos efeitos significativos para TC.



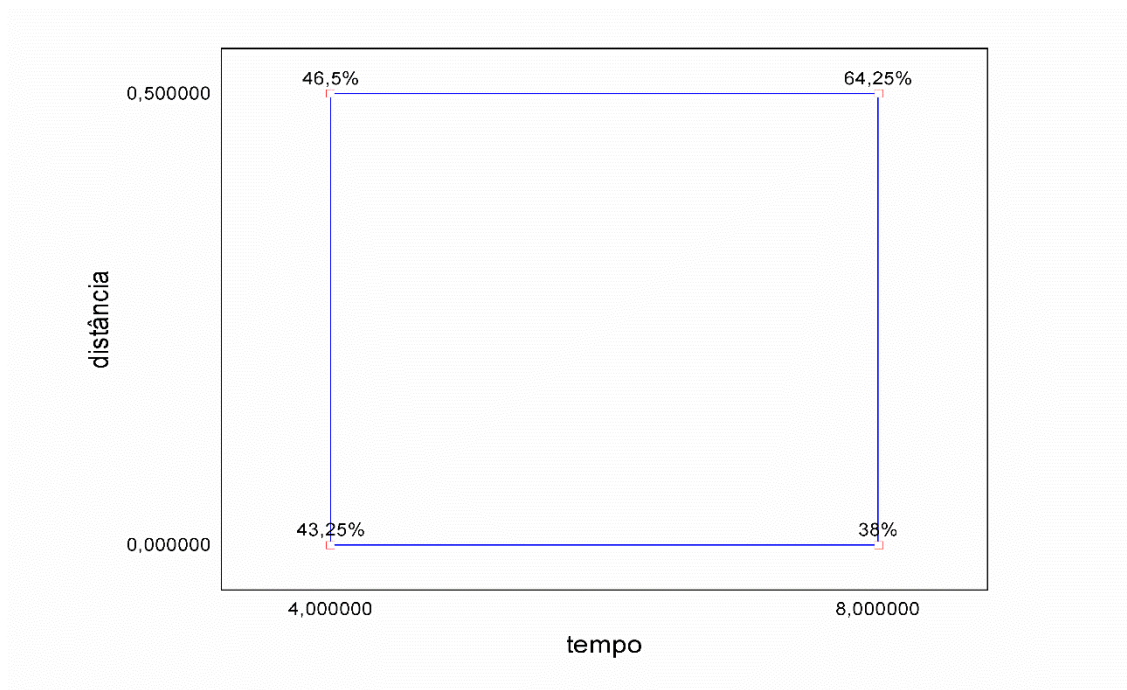
Observando o efeito de interação DC, um aumento na distância eleva a conversão, sendo mais acentuado em menor corrente. Isso fica claro se observarmos a relação inferior no gráfico, onde a conversão eleva quase o dobro quando partimos da menor corrente fazendo variar somente a distância. Logo, conclui-se que numa distância dos eletrodos maior seguido de uma corrente menor, corroboram no aumento da conversão.

Figura 31 - Gráfico quadrado dos efeitos significativos para DC.



No efeito de interação TD, observa-se que um aumento na distância eleva a conversão sendo mais pronunciado ao se usar maior tempo. Assim, com a distância e o tempo elevados, espera-se então um aumento na conversão.

Figura 32 - Gráfico quadrado dos efeitos significativos para TD.



Neste sentido, podemos afirmar que as melhores condições reacionais para o sistema eletroquímico com EBP, são aquelas em que usamos a menor corrente (0,8 A), maior tempo (8 horas) e a maior distância nos eletrodos de acionamento (0.5 cm).

4.6 Dimerização redutiva de haletos benzílicos no EBP

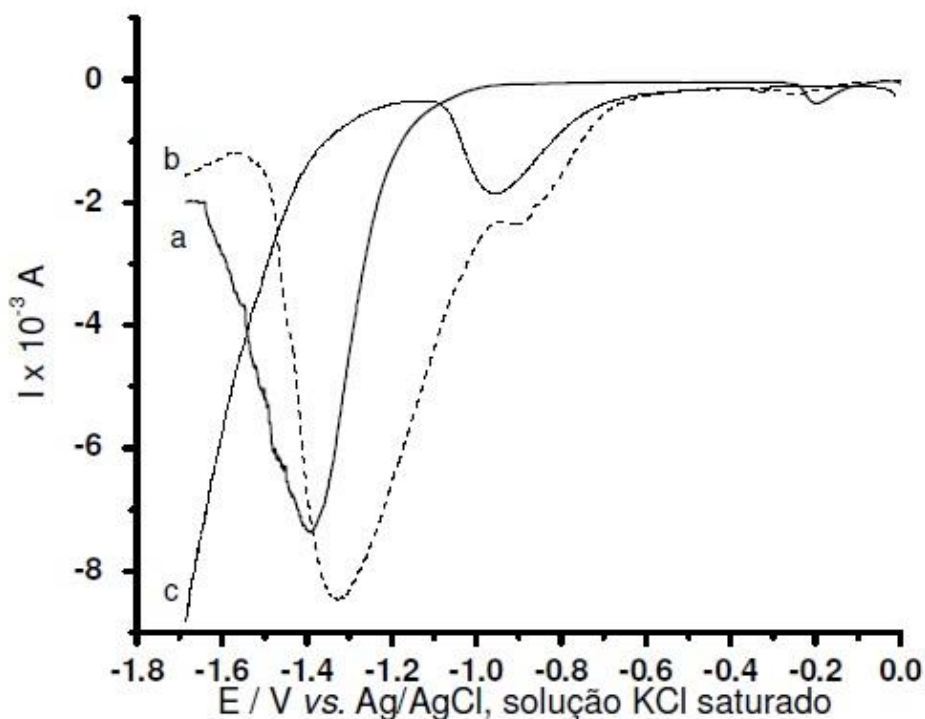
Um dos maiores obstáculos na redução de compostos halogenados diz respeito a alta barreira de potencial envolvida na quebra da ligação carbono-halogênio. Visando facilitar o processo de transferência de elétrons, muitos trabalhos partem do uso de superfícies metálicas ou uso de aditivos na reação.

O homoacoplamento ou dimerização redutiva de haletos benzílicos tem sido investigado desde os primeiros estudos eletroquímicos (LUND; HAMMERICH, 2001). No entanto, poucos trabalhos abordam essa reação num sistema aquoso e sem uso

de aditivos. Por outro lado, a mesma reação não é descrita através de um sistema eletroquímico contendo um EBP, sendo oportuno dar ênfase a esta reação nesse trabalho.

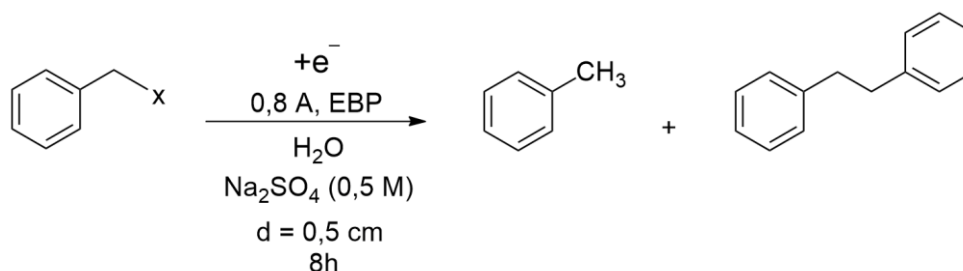
Em um trabalho previamente realizado em nosso laboratório sobre a dimerização de haletos benzílicos em célula de cavidade, Souza (2010), realizou uma voltametria dos haletos e observou que, com exceção do brometo de benzila, que apresentou potencial de pico de redução em $-1,32\text{ V vs Ag/AgCl}$ e um ombro em $-0,90\text{ V}$, os outros haletos benzílicos apresentaram uma única onda catódica em $E = -1,45\text{ V}$, para o cloreto de benzila, e $E = -0,95\text{ V}$ para o iodeto de benzila. A partir desse resultado, é possível ter um conhecimento prévio sobre qual haleto apresenta maior facilidade em reduzir, podendo gerar o dímero proveniente do acoplamento dos radicais.

Figura 33 - Voltamogramas obtidos em célula de cavidade na velocidade de $0,1\text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0.1 mol. L^{-1}). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila (Adaptado de: SOUZA *et al*, 2010).



Com a otimização do sistema eletroquímico e atribuindo as condições ideais para reações de dimerização de haletos orgânicos descritas nesse trabalho, foram realizados experimentos referentes a dimerização de haletos benzílicos, variando o halogênio ligado ao carbono, como mostra o esquema 13.

Esquema 12 - Dimerização redutiva de haletos benzílicos no EBP.



onde, X = Cl, Br e I, respectivamente. Os resultados obtidos para reações de dimerização redutiva entre haletos benzílicos, para formar o tolueno como subproduto e o dímero bibenzil, adsorvidos no EBP, resumem-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos na redução de haletos de benzila (X = Cl, Br e I; 0,5 mmol), rendimento do produto de homoacoplamento (bibenzil).

Entrada	PhCH ₂ -X	PhCH ₃	PhCH ₂ CH ₂ Ph
1		23%	25%
2		13%	80%
3		5%	92%

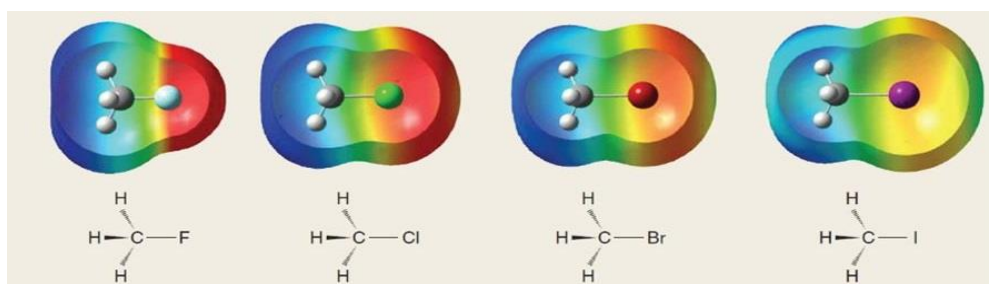
Taxa de conversão determinada por CG com relação ao PhCH₂-X.

Os resultados da tabela 6, entrada 1, mostram uma proporção de rendimento do produto bibenzil (25%) e de tolueno (23%) quando partimos do reagente cloreto de benzila. Isso está de acordo com o elevado potencial de redução da ligação C-Cl (E = -1,45 V), que está acima do potencial de redução do radical benzila (E = -1,40 V). Isso favorece a reação de redução com a transferência de 2 elétrons e formação do tolueno em maior quantidade. A redução do iodeto de benzila apresentou um

rendimento do dímero bibenzil (92%) superior à redução do brometo de benzila (80%). Portanto esses dois últimos reagentes permitem obter o bibenzil de forma seletiva devido aos potenciais de redução das ligações C-I e C-Br inferiores ao potencial de redução do radical benzila. O bibenzil obtido a partir da dimerização do iodeto de benzila apresentou massa do produto isolado igual a 83%.

Nos haletos de benzila utilizados neste estudo, o átomo de halogênio está ligado a um carbono sp^3 , em um arranjo tetraédrico, através da interação deste orbital com o orbital p do halogênio. De acordo com a eletronegatividade dos halogênios, o aumento da difusão da nuvem eletrônica do orbital p aumenta do flúor para o iodo, como descrito na Figura 34.

Figura 34 - Representação da difusão da nuvem eletrônica dos halogênios numa ligação carbono-halogênio. Fonte: (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).



O aumento da eletronegatividade dos halogênios é responsável pelo aumento da energia de ligação, uma vez que o entrosamento do orbital p do halogênio com o orbital sp^3 do carbono aumenta. Em consequência, o cloreto de benzila apresenta um comprimento de ligação menor quando comparado ao iodeto de benzila. Dessa forma, quebrar a ligação C-Cl com a adição de um elétron é mais difícil do que quebrar a ligação C-I.

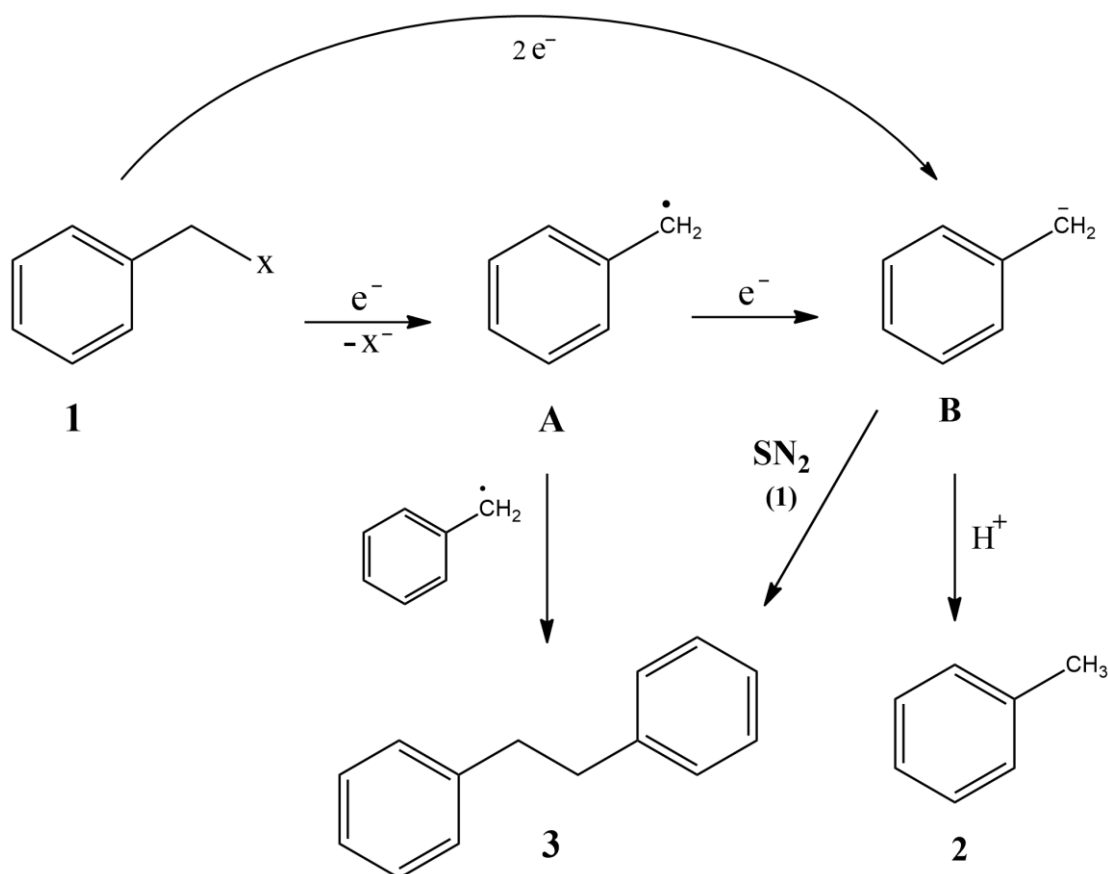
Na tabela 6 é notável essa tendência. Ela mostra que quanto maior o substituinte halogenado, maior será o favorecimento da formação do produto bibenzil, e, quanto menor o substituinte halogenado ocorre a maior formação do subproduto tolueno.

SOUZA e colaboradores (2010) propuseram dois mecanismos paralelos para a reação de dimerização redutiva (Esquema 13). No primeiro, um elétron é transferido para os haletos de benzila, que formam radicais e posteriormente

acoplam formando o produto bibenzil. No segundo, dois elétrons são transferidos simultaneamente, ou em etapas, promovendo a formação do carbânion que abstrai um próton da água formando o tolueno, ou desloca o haleto, via ataque nucleofílico, formando também o dímero bibenzil.

Além disso, sabe-se que o íon iodeto é um melhor grupo de saída do que o cloreto e brometo em reações nucleofílicas, portanto, favorece a reação com iodeto de benzila é seletiva para a formação do radical benzila, mas também favorece a formação do dímero através do mecanismo S_N1 . Por isso os melhores grupos abandonadores, como iodeto e brometo, possibilitam a formação preferencial do produto bibenzil.

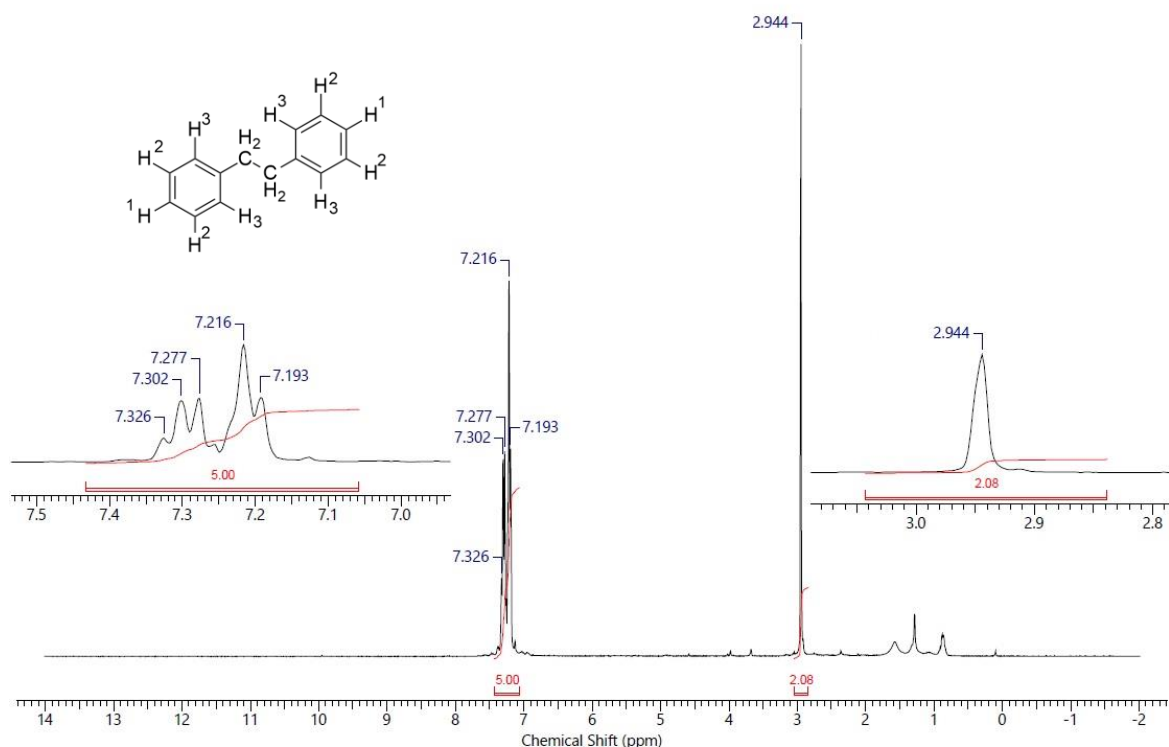
Esquema 13 - Possibilidades de mecanismo para redução eletroquímica no EBP.



Ao final da reação, o produto foi isolado e caracterizado por RMN 1H , e os dados estão de acordo com os descritos na literatura. O espectro apresenta um multiplete em δ 7,32-7,19 integrado com cinco hidrogênios referentes aos hidrogênios aromáticos H^1 , H^2 e H^3 . Um pico singlete referente ao grupo CH_2

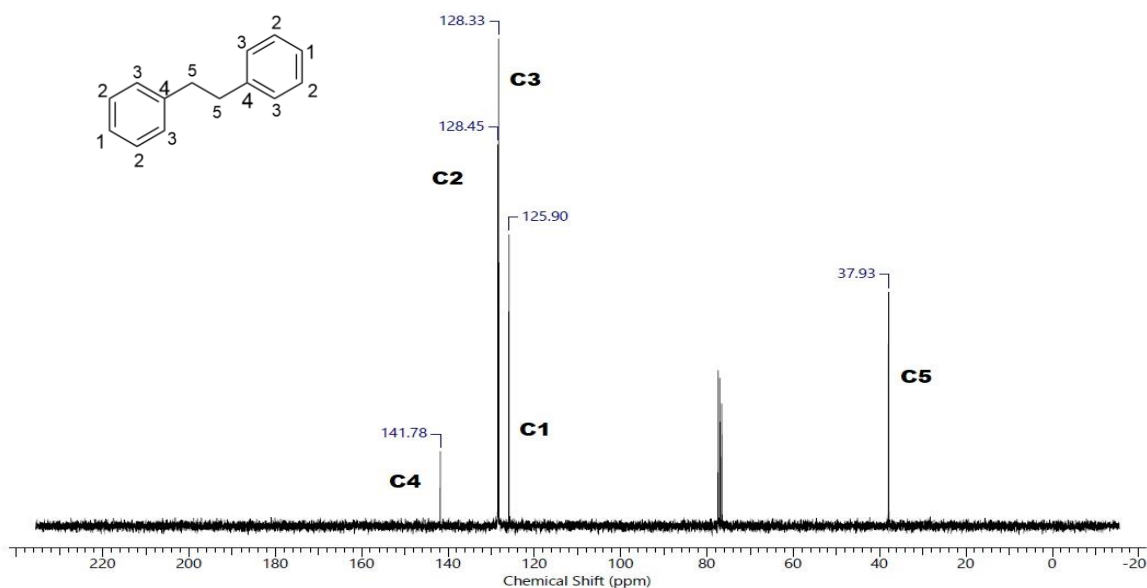
aparece em δ 2,94. O bibenzil é simétrico, por isso são observados somente os picos referentes aos prótons relatados.

Figura 35 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto bibenzil.



No espectro de RMN ^{13}C (Figura 36) observam-se 5 sinais, condizentes com a estrutura proposta para o bibenzil. Com exceção do C^1 (δ 125,90) e C^4 (δ 141,78), os carbonos C^2 e C^3 são quase igualmente afetados pelo campo magnético do RMN ^{13}C , apresentando deslocamentos químicos muito próximos em δ 128,45 e 128,33, respectivamente. O sinal δ 37,93 corresponde ao carbono C^5 .

Figura 36 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto bibenzil.

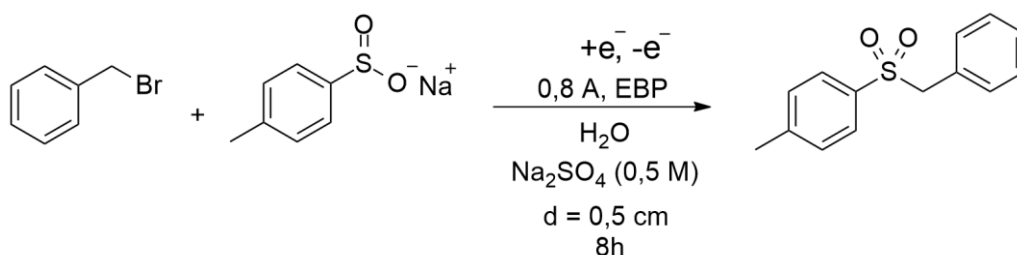


4.7 Reações de heteroacoplamento entre sulfinatos e haletos orgânicos

Tomando como base os parâmetros reacionais determinados para o sistema eletroquímico bipolar ($i = 0,8 \text{ A}$, $d = 0,5 \text{ cm}$, $t = 8 \text{ h}$) foram realizados alguns ensaios com o objetivo de realizar reações de heteroacoplamento entre intermediários reativos gerados nas extremidades opostas do EBP, ou seja, os reagentes são oxidados (ânodo) ou reduzidos (cátodo) separadamente para formar o produto de acoplamento no interior do EBP de grafite em pó. Portanto, foram realizadas reações alocando o brometo de benzila (0,5 mmol) na extremidade catódica e o *p*-tolueno sulfinato de sódio (0,5 mmol, utilizado em excesso) na extremidade anódica, visando a obtenção do produto 1-(benzilsulfonil)-4-metilbenzeno.

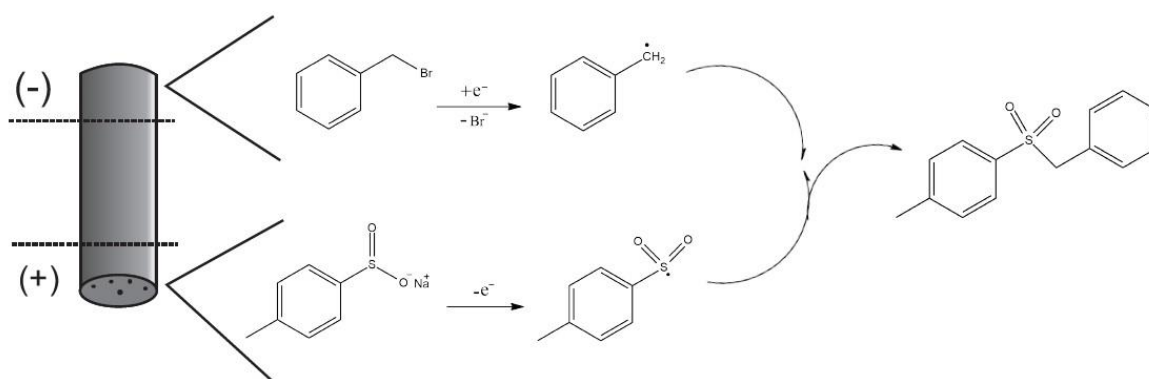
Embora nas reações de dimerização realizadas nesse trabalho o iodeto de benzila reduz mais facilmente quando comparado ao brometo e cloreto de benzila, o mesmo não foi utilizado na reação devido à sua toxicidade e efeito lacrimogêneo. Como o brometo de benzila apresentou um rendimento de bibenzil próximo ao obtido para o iodeto de benzila (Tabela 6, entrada 2 e 3), decidiu-se optar pelo uso do brometo de benzila nas reações de heteroacoplamento, de acordo com o esquema 14.

Esquema 14 - Reação de acoplamento entre o brometo de benzila e o *p*-tolueno sulfinato de sódio.



O brometo de benzila adsorvido na extremidade catódica, tem a ligação C-Br quebrada com a adição de um elétron, seguido da formação do radical benzila com a saída do íon brometo, como já discutido nas reações de dimerização. O *p*-toluenossulfinato de sódio, misturado ao grafite da extremidade anódica, oxida perdendo um elétron seguido do rearranjo da molécula e formação do radical correspondente (Esquema 15). Os radicais gerados em seus respectivos polos migram para o centro do EBP e reagem. Após a reação, o grafite foi sonificado em acetato de etila (15 min) e analisado por cromatografia gasosa. Durante análise, não foi observado a formação do dímero gerado a partir do brometo de benzila, mostrando o favorecimento na reação de acoplamento entre os radicais. Foi observado, no entanto, a formação de tolueno, proveniente da protonação do carbânion gerado a partir da transferência do segundo elétron, como relatado anteriormente.

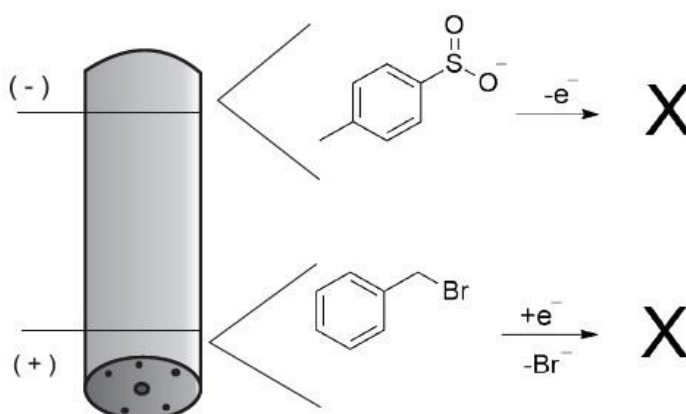
Esquema 15 - Representação do acoplamento entre os radicais gerados no EBP.



Para ter certeza de que o EBP de grafite em pó foi polarizado de forma correta, ou seja, somente nas suas extremidades, foi realizada uma nova reação com a adição do brometo de benzila na extremidade anódica do EBP, seguido da adição do *p*-toluenossulfonato de sódio na extremidade catódica, com tempo total de reação de 4h. Após análise por cromatografia a gás, não foi observada a formação do produto bibenzil proveniente a redução do brometo de benzila. Na outra extremidade do EBP, também não foi detectada produto da redução do *p*-toluenossulfonato de sódio (Esquema 16).

Os resultados também mostram que a reação não ocorre sem a aplicação correta de potencial através dos eletrodos de acionamento. Em um sistema eletroquímico, para que a reação redox seja espontânea é necessário que a diferença de potencial das espécies ($\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$) seja maior que zero. De acordo com os potenciais de redução brometo de benzila ($E_{\text{red}} -1,32 \text{ V vs Ag/AgCl}$) e oxidação do *p*-toluenossulfonato de sódio ($E_{\text{ox}} = +1,44 \text{ V vs Ag/AgCl}$) o valor de $\Delta E = -2,76 \text{ V}$. Esse valor também contribui para um valor da energia de Gibbs positiva, indicando a não espontaneidade da reação (SOUZA *et al.*, 2010; QIAN *et al.*, 2016).

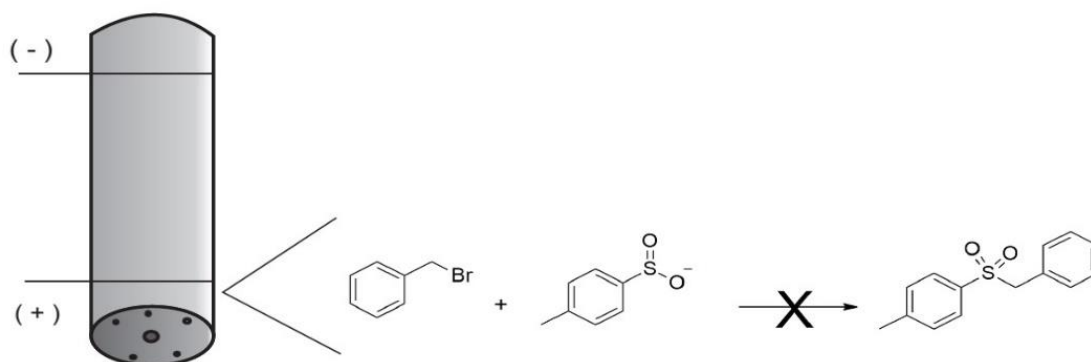
Esquema 16 - Reação de dimerização onde os reagentes foram adicionados nas extremidades invertidas do EBP, com relação ao Esquema 15.



Também foram realizadas reações com ambos os reagentes adsorvidos numa única extremidade do EBP, mantendo o tempo de 4h. O primeiro experimento

foi realizado com ambas espécies adsorvidas na extremidade anódica do EBP (Esquema 17).

Esquema 17 - Esquema de reação de acoplamento com adição dos reagentes na extremidade anódica do EBP.



Esperava-se que o radical sulfonila gerado a partir do sal do sulfinato fosse reativo o suficiente para reagir com o brometo de benzila na extremidade anódica. Após análise por cromatografia a gás, não foi observado pico de intensidade referente ao acoplamento das espécies, demonstrando que a reação não ocorreu.

Para a segunda reação os reagentes foram adicionados à extremidade catódica do EBP, e a reação seguiu com tempo total de 4h. Para este sistema, esperava-se a formação majoritária do dímero bibenzil em comparação ao produto do acoplamento entre as espécies. Entretanto, os resultados mostraram uma taxa de conversão do produto de heteroacoplamento de 96.5%, após análise por cromatografia a gás. Os resultados das reações de heteroacoplamento do brometo de benzila com o *p*-toluenossulfonato de sódio estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Heteroacoplamento eletroquímico do brometo de benzila (0,5 mmol) com o *p*-toluenossulfonato de sódio (0,5 mmol) em diferentes condições no EBP.

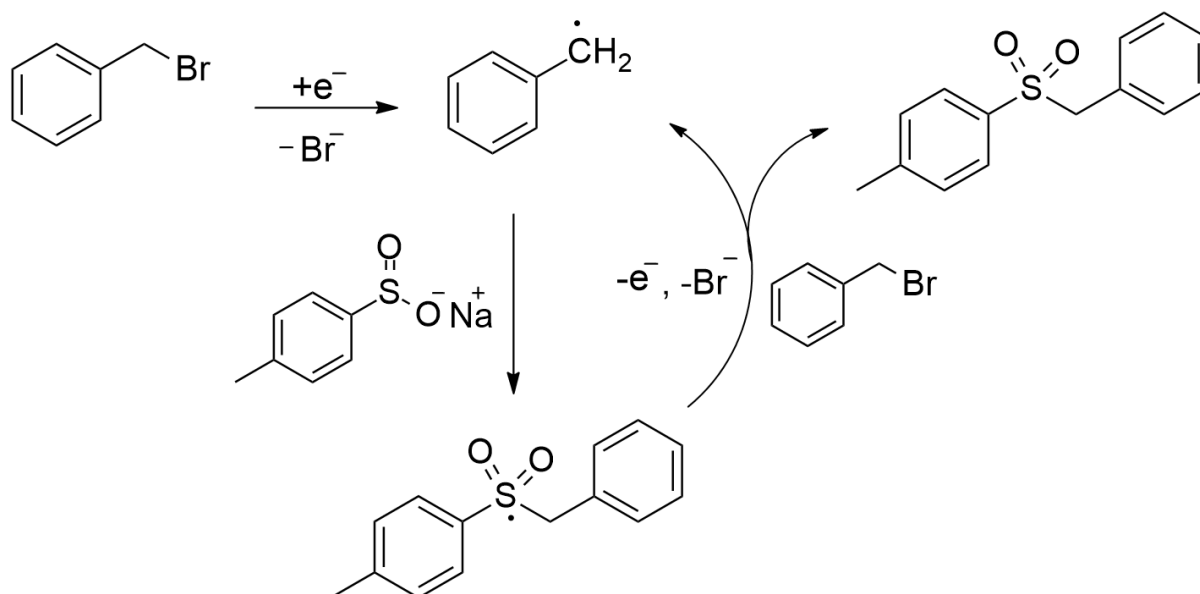
Entrada	Condições	Tempo	Rendimento (%)
1	Reagentes em extremidades opostas	8h	77 ^a
2	Reagentes em extremidades invertidas	4h	0 ^a
3	Reagentes na extremidade anódica	4h	0 ^a
4	Reagentes na extremidade catódica	4h	97 ^a

^a Taxa de conversão determinada por CG.

De acordo com o resultado, e levando em consideração a reatividade das espécies geradas a partir do brometo de benzila, pode-se propor um mecanismo de reação a partir da geração eletroquímica do radical benzila (Esquema 19).

O brometo de benzila reduz com a adição de um elétron, promovendo a quebra da ligação C-Br e formação do radical benzila e íon brometo. Devido à elevada reatividade do radical benzila, o *p*-toluenossulfonato de sódio sofre o ataque no átomo de enxofre para a formação da ligação C-S e formação de um intermediário radicalar derivado das espécies sulfinato/radical benzila. Em uma etapa final, o intermediário sulfinato/radical benzila ataca o brometo de benzila presente no meio reacional (EBP de grafite em pó) transferindo o elétron em excesso formando o produto de heteroacoplamento + radical benzila que volta a reagir com uma nova molécula de *p*-toluenossulfonato de sódio, dando início a um novo ciclo da reação.

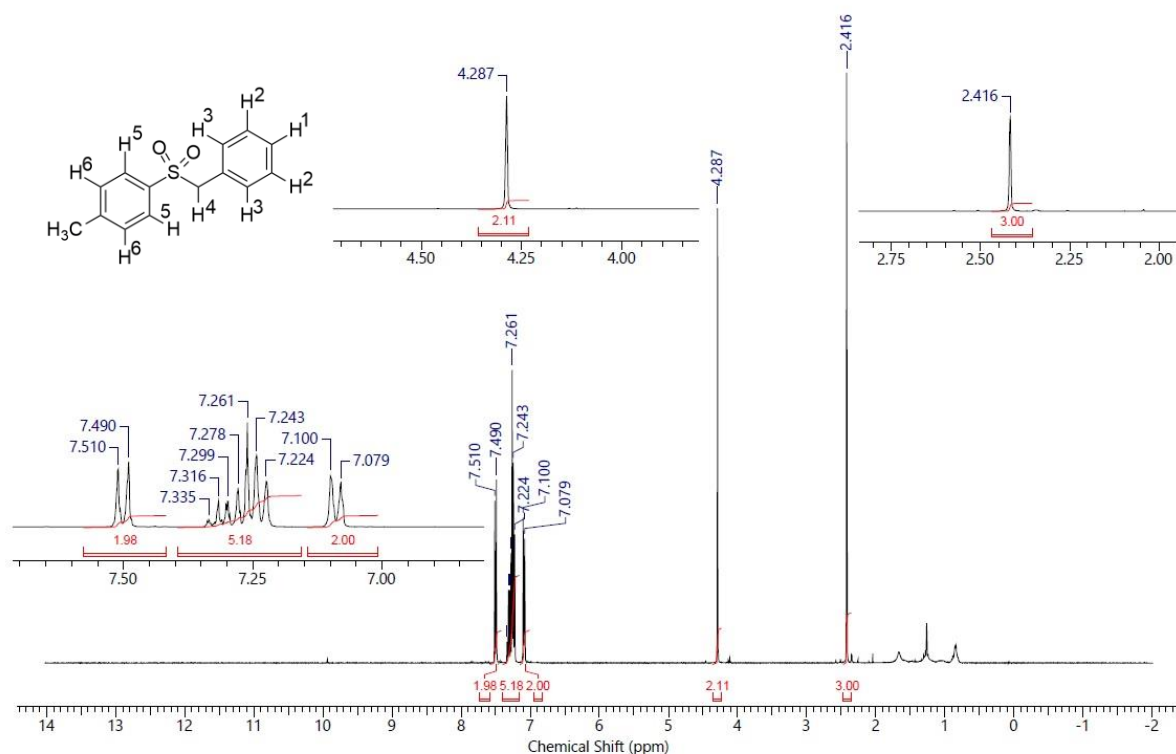
Esquema 18 - Proposta de mecanismo radicalar para geração do produto de heteroacoplamento, na reação entre o brometo de benzila e *p*-toluenossulfonato de sódio alocados na mesma extremidade do EBP.



Este processo de autocatálise pode explicar o maior rendimento obtido (97%) na reação realizada na mesma extremidade do EBP com tempo de eletrólise de 4 horas. Enquanto a reação realizada em extremidades opostas do EBP o rendimento do produto de heteroacoplamento foi menor (77%) e o tempo de eletrólise de 8 horas.

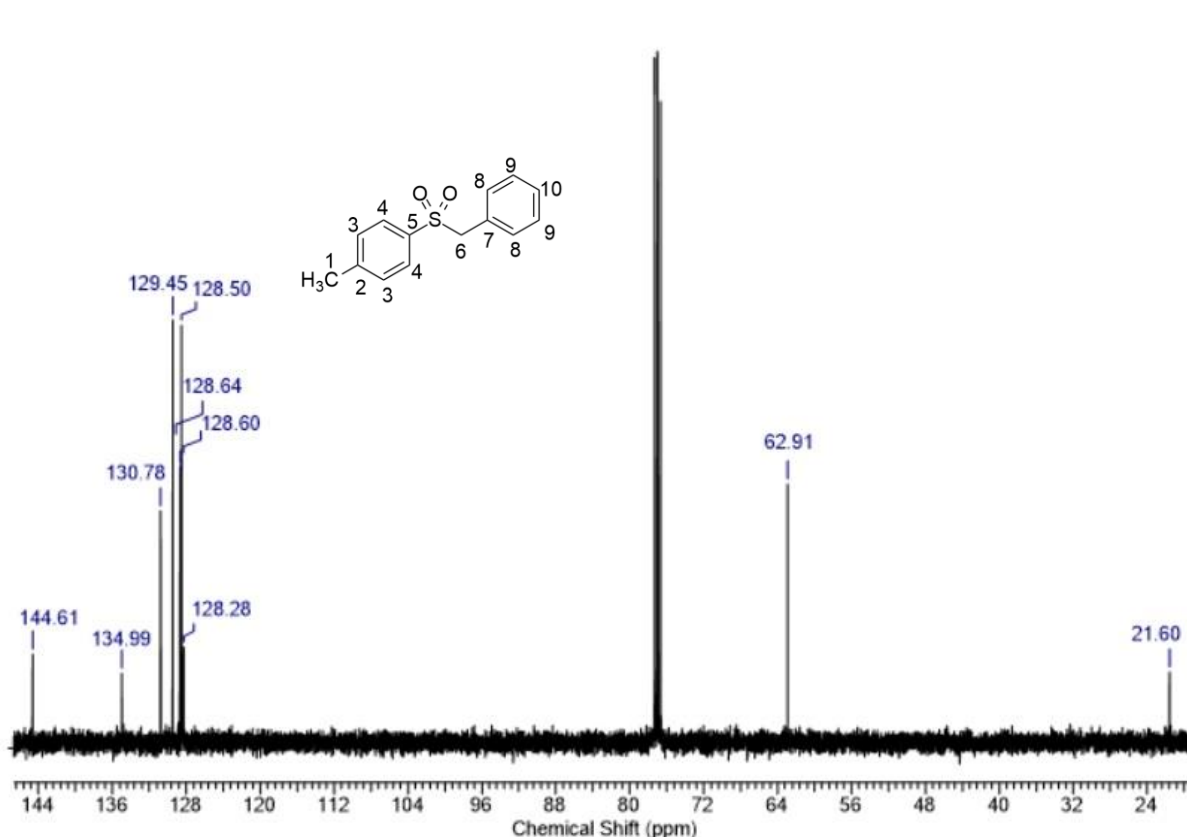
O produto foi isolado e caracterizado por RMN ^1H . No espectro observam-se dois dupletos correspondentes aos hidrogênios H^5 (δ 7,50) e H^6 (δ 7,09) com $J = 6,3$ Hz. A integração do multipeto em δ 7,33-7,22 está de acordo com os 5 hidrogênios aromáticos em H^1 , H^2 e H^3 . O sinal que aparece em δ 4,29 corresponde ao grupo CH_2 ligado ao átomo de enxofre e ao anel aromático, com integração correspondente aos dois hidrogênios em H^4 . Um sinal em δ 2,42 pode ser atribuído ao grupo CH_3 ligado ao anel aromático.

Figura 37 - Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto de heteroacoplamento 1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno.



No espectro de RMN ^{13}C observam-se 10 sinais condizentes aos carbonos da estrutura proposta. O sinal em δ 21,60 corresponde ao carbono C^1 . Em δ 62,71, é atribuído ao carbono C^6 . Os carbonos aromáticos são quase igualmente afetados pelo campo magnético do RMN ^{13}C , apresentando deslocamentos químicos muito próximos em δ 129,45-128,28 sendo bastante difícil a atribuição desses sinais nessa região, com exceção dos sinais dos carbonos C^2 (δ 144,61), C^5 (δ 134,99) e C^7 (δ 130,78) que são fortemente influenciados pelo efeito mesomérico causado pelo grupo sulfonila.

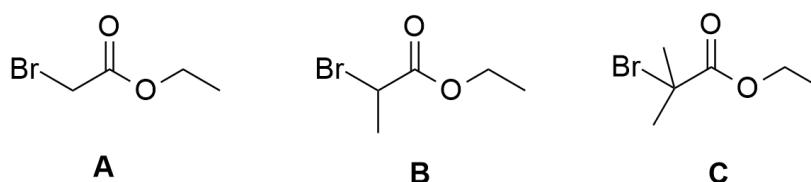
Figura 38 - Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto de acoplamento 1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno.



4.8 Heteroacoplamento eletroquímico dos α -bromoésteres com o *p*-toluenossulfonato de sódio no EBP de grafite em pó

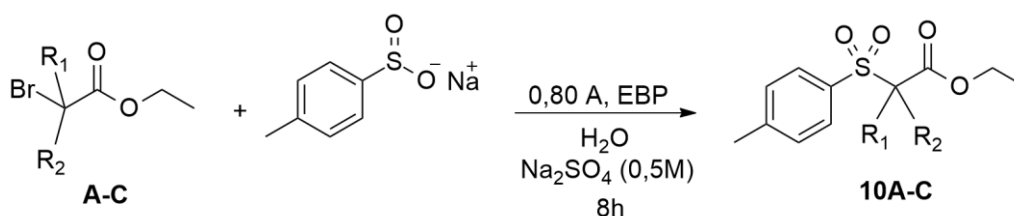
A partir dos resultados obtidos na reação de acoplamento anterior, foram realizadas novas reações do *p*-tolueno sulfonato de sódio com ésteres halogenados. Os ésteres utilizados nos experimentos foram o bromoacetato de etila, 2-bromopropionato de etila e o α -bromoisobutirato de etila (Figura 39). Inicialmente os reagentes foram analisados por CG-EM para avaliar o seu grau de pureza. As reações foram realizadas obedecendo as condições experimentais da reação de heteroacoplamento anterior ($i = 0,8$ A, $d = 0,5$ cm e $t = 8$ horas), visto que os valores dos potenciais de redução dos ésteres orgânicos não são muito negativos, podendo reduzir com facilidade como o brometo de benzila (Esquema 20).

Figura 39 - Estrutura dos ésteres halogenados: (A) bromoacetato de etila, (B) 2-bromopropionato de etila e (C) α -bromoisobutirato de etila.



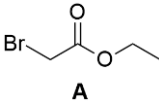
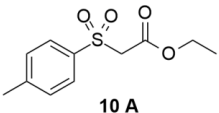
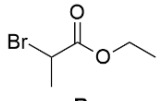
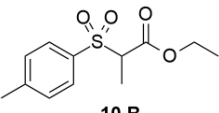
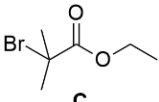
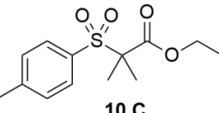
As reações foram realizadas mantendo os reagentes nas extremidades opostas do EBP de grafite em pó. Foram realizadas duas eletrólises para cada tipo de reagente, com exceção do α -bromoisobutirato de etila, quando foram realizadas três reações, visto que não houve consumo total ou parcial do reagente (Esquema 19). Além disso, foram realizadas reações com ambos os reagentes alocados na extremidade catódica do EBP, na intenção de avaliar se a conversão dos reagentes em produtos assemelha-se aos resultados obtidos para o heteroacoplamento do brometo de benzila com o *p*-toluenossulfonato de sódio.

Esquema 19 - Formação do produto de acoplamento entre o *p*-toluenossulfonato de sódio com os ésteres halogenados.



Na Tabela 8 estão os resultados obtidos para o acoplamento entre os α -bromoésteres com o *p*-toluenossulfonato de sódio, com os reagentes alocados nas extremidades catódica e anódica do EBP, respectivamente.

Tabela 8 – Rendimento dos produtos de heteroacoplamento das reações dos α -bromoésteres com o *p*-toluenossulfonato de sódio alocados nas extremidades opostas do EBP de grafite em pó.

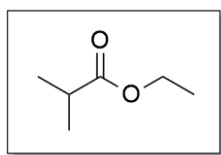
Entrada	Éster	Produto	10A-C (%) ^a
1	 A	 10 A	77
2	 B	 10 B	63
3	 C	 10 C	3

^a Taxa de conversão determinada por CG com relação aos ésteres A, B e C.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8, a formação do produto de heteroacoplamento é favorecida à medida que o éster halogenado é menos substituído.

Para o reagente α -bromoisobutirato de etila, no entanto, foram observadas baixas taxas de conversão ao produto desejado (3%), sendo boa parte do material de partida recuperado (85%). Somado a isso, foi observada a formação do 2-etil-isobutirato (Figura 40) em pequenas quantidades (12%), como subproduto da reação. Sua origem é devido à reação de redução com 2 elétrons do α -bromoisobutirato de etila, gerando o carbânion correspondente, que em seguida é protonado.

Figura 40 - 2-Etil-isobutirato originado como subproduto no heteroacoplamento eletroquímico do α -bromoisobutirato de etila com o *p*-toluenossulfonato de sódio no EBP de grafite em pó.



Tendo como objetivo aumentar o consumo do éster α -bromoisobutirato de etila, foram realizadas novas reações aumentando a corrente da eletrólise com os

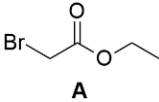
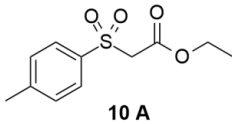
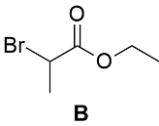
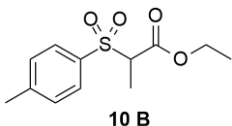
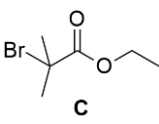
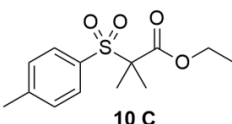
eletrodos de acionamento para $i = 0,90$ A. Desta forma, foi observada a formação do 2-etil-isobutirato como produto secundário numa proporção ainda maior (19%). Desta forma, para as reações realizadas no EBP, o éster halogenado apresentou baixa conversão na reação de redução e tende a formar o carbânion.

Os ésteres bromoacetato de etila e 2-bromopropionato de etila reagem via mecanismo radicalar com o *p*-toluenossulfinato de sódio, formando os respectivos produtos de heteroacoplamento. Analisando o produto **10A**, sua maior proporção de formação pode ser atribuída ao menor impedimento estérico do radical gerado e maior reatividade (FU et al., 2005).

4.8.1 HETEROACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DOS α -BROMOÉSTERES COM O *P*-TOLUENOSSULFINATO DE SÓDIO ALOCADOS NA EXTREMIDADE CATÓDICA DO EBP

Assim como na reação de heteroacoplamento entre o brometo de benzila e *p*-toluenossulfinato de sódio, também foram realizadas reações de heteroacoplamento entre α -bromoésteres com o *p*-toluenossulfinato de sódio alocados na extremidade catódica do EBP. As reações foram realizadas de acordo com as condições experimentais: $i = 0,8$ A, $d = 0,5$ cm e $t = 4$ horas, seguindo o mesmo procedimento para a reação de acoplamento descrita na sessão 4.7. Na Tabela 9 são descritos os resultados.

Tabela 9 - Rendimento dos produtos de heteroacoplamento das reações dos α -bromoésteres com o *p*-toluenossulfinato de sódio alocados na extremidade catódica do EBP de grafite em pó.

Entrada	Éster	Produto	Rendimento (%) ^a
1			81
2			67
3			0

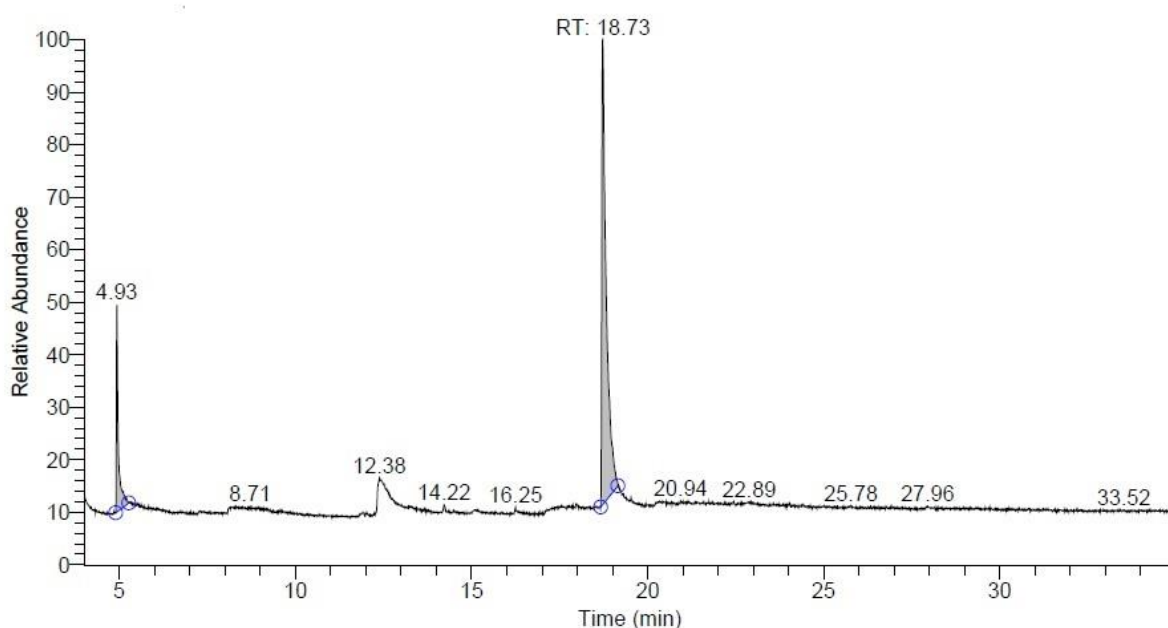
^a Produto isolado.

Tal como na reação dos reagentes alocados nas extremidades do EBP, o α -bromoisobutirato de etila adsorvido junto ao p-toluenossulfonato de sódio na extremidade catódica do EBP não reagiu. Novamente a taxa de conversão deste reagente foi baixa (traços) e foi observado apenas um pequeno rendimento do produto de redução 2-etil-isobutirato (17%).

Na reação dos ésteres bromoacetato de etila e 2-bromopropionato de etila, os rendimentos de conversão ao produto por CG foram superiores (92,5% e 76%, respectivamente) aos rendimentos obtidos nas reações realizadas com adição dos reagentes nas extremidades opostas do EBP de grafite em pó (77% e 63%, respectivamente). O mesmo mecanismo radicalar proposto para a reação de heteroacoplamento do brometo de benzila com o p-toluenossulfonato de sódio para explicar as reações descritas (esquema 19).

Através do espectro de massas da reação para o éster primário, nota-se que o pico de maior intensidade corresponde ao produto de heteroacoplamento (Figura 40).

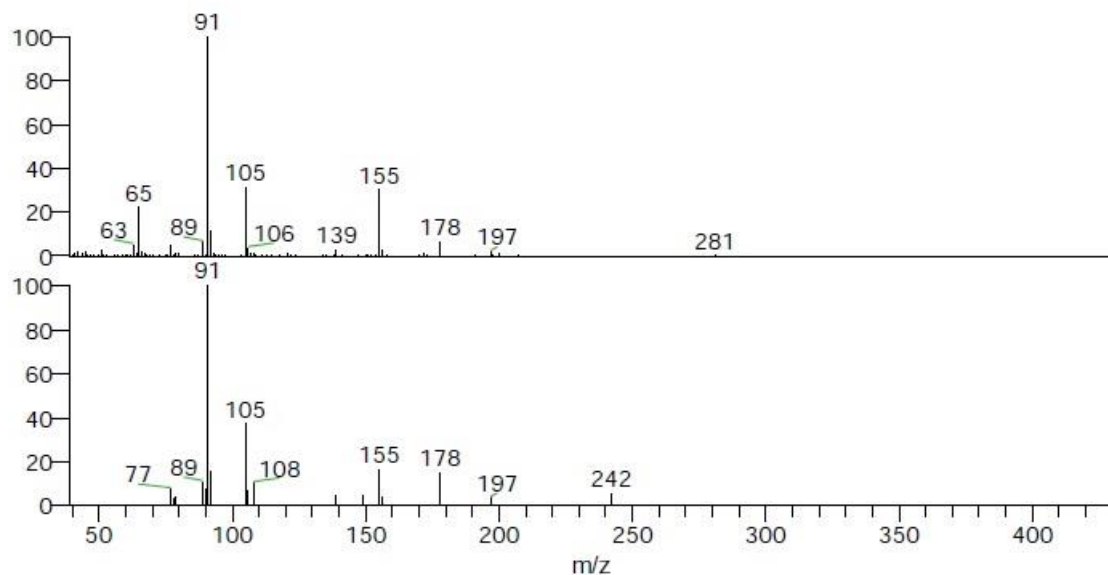
Figura 41 – Espectro de massas do produto do heteroacoplamento do 2-tosilacetato de etila.



O sinal em 4,93 corresponde ao bromoacetato de etila. Analisando sua taxa de massa/carga (m/z), verifica-se a quebra da molécula em íons onde são

identificadas as massas correspondentes de cada quebra. O pico correspondente a massa do produto 2-tosilacetato de etila é igual a 242.

Figura 42 – Taxa de massa/carga do 2-tosilacetato de etila



2-tosilacetato de etila [2850-19-3] ($C_{11}H_{14}O_2S$): m/z (intensidade relativa) 197 ($[M^{+}]$), 155 ($C_7H_7O_2S^{+}$), 139 (C_7H_7OS), 92 ($C_2H_4O_2S^{+}$), 91 ($C_7H_7^{+}$) 73 ($C_3H_5O_2^{+}$), 45 ($C_2H_5O^{+}$). O composto é descrito na literatura (PAN; GAO; YUAN, 2009).

5 CONCLUSÃO

O método para eletrossíntese orgânica baseado na técnica eletroquímica bipolar apresentou bons rendimentos de produto isolado nas reações de dimerização redutiva de haletos benzílicos e nos heteroacoplamentos entre o *p*-toluenossulfinato de sódio e haletos benzílicos/ésteres halogenados. Mostrando que o uso de EBP de grafite em pó apresenta potencial como método da química verde para aplicação em diversas reações de síntese orgânica.

Nas reações de dimerização dos haletos de benzila, constatou-se que o aumento do potencial de redução dos reagentes influencia na entrada do segundo elétron na reação de redução, interferindo na proporção dos intermediários radical/carbânion formados, e consequentemente influencia na proporção dos produtos bibenzil/tolueno gerados.

Nas reações de heteroacoplamento do brometo de benzila e α -haloésteres com o *p*-toluenossulfinato de sódio, foi verificado que as reações podem ocorrer com a alocação dos reagentes nas extremidades opostas do EBP (reação através do acoplamento dos radicais gerados nas extremidades) ou com a alocação dos reagentes apenas na extremidade catódica do EBP (reação ocorre a partir da geração do radical benzila ou α -éster, seguido do ataque ao *p*-toluenossulfinato de sódio), neste caso a cinética da reação é favorecida devido ao menor tempo de reação ($t = 4$ horas) necessário para o consumo dos reagentes.

6 PERSPECTIVAS

Para finalização do trabalho, os compostos 10A-C serão analisados por RMN de ^1H e ^{13}C .

Serão realizadas reações de testes visando o heteroacoplamento entre enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te) com diferentes haletos orgânicos para formação dos respectivos calcogenetos.

Reações de heteroacoplamento entre sais de ácidos carboxílicos com haletos orgânicos também serão realizadas em futuros trabalhos, bem como a dimerização dos sais de ácidos carboxílicos (reação de Kolbe).

Será feito o estudo do efeito do potencial elétrico nas eletrólises com EBP de grafite em pó, visto que o estudo se fundamentou apenas na variação dos parâmetros de corrente (i), distância entre os eletrodos (d) e tempo de reação (t). Sendo assim, novos testes serão efetuados variando o potencial aplicado entre os eletrodos de ativação ($E = 35\text{ V}, 40\text{ V}, 45\text{ V}, 50\text{ V}, 55\text{ V}$ e 60 V).

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D. A.; NÁJERA, C. Desulfonylation Reactions. In: **Organic Reactions**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., v. 72 p. 367–656, 2009.
- ALVAREZ-MANZANEDA, E.j. *et al.* Reaction of allylic and benzylic alcohols and esters with PPh_3/I_2 : one-pot synthesis of β,γ -unsaturated compounds. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 21, p.3755-3759, 2005.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- AREIAS, M. 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**, v. 53, n. 22, p. 6477–6483, 2008.
- ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. Chapter 4 - Purification of Organic Chemicals. In: ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. (Eds.). **Purification of Laboratory Chemicals**. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 103–554, 2013.
- AUST, N.; KIRSTE, A. Paired Electrosynthesis. In: KREYSA, G.; OTA, K.; SAVINELL, R. F. (Eds.). **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York, NY: Springer New York, p. 1505–1510, 2014.
- BACKHURST, J. R. *et al.* A Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, n. 11, p.1600-1612, 1969.
- BAHRAMI, K; KHODAMORADY, M. Reusable BNPs-SiO₂@(CH₂)₃NHSO₃H-catalysed selective oxidation of sulfides to sulfones. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 12, p.4553-4562, 2018.
- BHATTACHARYA, R. *et al.* An experimental and theoretical study on the remarkable influence of protecting groups on the selectivity of addition of amines to vinyl sulfone-modified hex-2-enopyranosides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 2, p. 303–314, 2010.
- BOTTE, G; DARAMOLA, D; MUTHUVEL, M. 9.14 Preparative Electrochemistry for Organic Synthesis. **Comprehensive Organic Synthesis II**, p.351-389, 2014.

BRADLEY, J. C; MA, Z. Contactless electrodeposition of palladium catalysts. **Communications. Angew. Chem. Int.** v. 38, n. 11, 1999.

BREEDEN, D. C.; JUVIK, J. A. An extraction method for the determination of dimethyl sulfide in cooked corn. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 5, n. 2, p. 134–138, 1992.

CARDOSO, D. S. P. et al. Organic Electrosynthesis: From Laboratorial Practice to Industrial Applications. **Organic Process Research & Development**, v. 21, n. 9, p. 1213–1226, 2017.

CARON, S. et al. Large-scale oxidations in the pharmaceutical industry. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 7, p. 2943–2989, 2006.

CERVERA-MARCH, S. et al. Modeling of bipolar semiconductor photoelectrode arrays for electrolytic processes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 135, n. 3, 1988.

CHENG, C. Y.; ISOBE, M. Three types of products by carbon nucleophiles toward methoxyphenylacetylenic sulfones. **Tetrahedron**, v. 67, n. 51, p. 9957–9965, 2011.

CHOW, K; MAVRÉ, F; CROOKS, R. M. Wireless Electrochemical DNA Microarray Sensor. **Journal of The American Chemical Society**, v. 130, n. 24, p.7544-7545, 2008.

CLEARY, J. A. et al. Electrochemical reduction of alkyl halides at vitreous carbon cathodes in dimethylformamide. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 198, n. 1, p. 107–124, 1986.

COEURET, F. The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals. **Journal of applied electrochemistry**. v. 10, p. 687-696, 1980.

CROOKS, R. M. Principles of Bipolar Electrochemistry. **Chemelectrochem**, v. 3, n. 3, p.357-359, 2016.

CROOKS, S. E. et al. Bipolar Electrochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 40, p.10438-10456, 2013.

CUI, J. et al. Janus particle-based microprobes: Determination of object orientation. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p.452-462, 2017.

DEUNF, E. et al. Direct electrochemical reduction of organic halide droplets dispersed in water. **Rsc Advances**, v. 2, n. 12, p.5398-5405, 2012.

DIPARJUN, D; TRIDIB, C; LALTHAZUALA, R. Application of "Click" Chemistry in Solid Phase Synthesis of Alkyl Halides. **Acta Chimica Slovenica**, p.775-783, 2015.

EISCH, J. J.; BEHROOZ, M.; DUA, S. K. Sulfone reagents in organic synthesis. VI. Sulfonyl- and silyl-substituted hydrocarbons as versatile carbânion precursors in organic synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 285, n. 1–3, p. 121–136, 1985.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p.197-206, 2017.

ELLIS, K. G; JANSSON, R. E. W. Further studies on the epoxidation of propylene in a bipolar trickle bed. **Journal of applied electrochemistry**. v. 11, p. 531-535, 1980.

FATTAH, Z. et al. Straightforward single-step generation of microswimmers by bipolar electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 28, p.10562-10566, 2011.

FLEISCHMANN, M; OIDEFIELD, J. W. Fluidised bed electrodes. **Eletroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 29, 211-230, 1971.

FOSDICK, S. E. et al. Evaluating Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction Using Bipolar Electrode Arrays: Bi- and Trimetallic Combinations of Co, Fe, Ni, Mo, and W. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 5, p.1332-1339, 2014.

FREITAS, D. V. et al. Electrochemical synthesis of TGA-capped CdTe and CdSe quantum dots. **Green Chemistry**, v. 16, p. 3247- 3254, 2014.

FRONTANA-URIBE, B. A. et al. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p.2099-3010, 2010.

FU, Yao et al. Quantum-Chemical Predictions of Absolute Standard Redox Potentials of Diverse Organic Molecules and Free Radicals in Acetonitrile. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 19, p.7227-7234, 2005.

GAMERO-QUIJANO, A. et al. Closed bipolar electrochemistry in a four-electrode configuration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 19, p.9627-9640, 2019.

GOODRIDGE, F; KING, C. J. H; WRIGHT, A. R. The behaviour of bipolar packed-bed electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 347-352, 1977a.

GOODRIDGE, F; KING, C. J. H; WRIGHT, A. R. Performance studies on a bipolar fluidised bed electrode. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 1087-1091, 1977b.

GUIDO, L. F. Sulfites in beer: reviewing regulation, analysis and role. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 2, p. 189–197, 2016.

GÜTZ, C; KLÖCKNER, B; WALDVOGEL, S. R. Electrochemical Screening for Electroorganic Synthesis. **Organic Process Research & Development**, v. 20, n. 1, p.26-32, 21, 2015.

HAMMERICH, O; SPEISER, B. **Organic Electrochemistry**: Revised and expanded. 5. ed. New York: Taylor & Francis Group, p. 1716-1721, 2015.

INO, K. et al. Hydrogel electrodeposition based on bipolar electrochemistry. **Lab on a Chip**, v. 18, n. 16, p.2425-2432, 2018.

ISSE, A. A. et al. Electrochemical reduction of benzyl halides at a silver electrode. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 23, p.4956-4964, 2006.

JIN, U. H; KIM, S. B. SAFE, S. Omeprazole Inhibits Pancreatic Cancer Cell Invasion through a Nongenomic Aryl Hydrocarbon Receptor Pathway. **Chemical Research in Toxicology**, v. 28, n. 5, p. 907–918, 2015.

JULIA, M.; PARIS, J.-M. Syntheses a l'aide de sulfones v(+)- methode de synthese generale de doubles liaisons. **Tetrahedron Letters**, v. 14, n. 49, p. 4833–4836, 1973.

KARIMIAN, N. et al. The principles of bipolar electrochemistry and its electroanalysis applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 17, p.30-37, out. 2019.

KHAZDOOZ, L. et al. An efficient and selective method for the iodination and bromination of alcohols under mild conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 2, p.168-171, 2016.

KOEFOED, L; PEDERSEN, S. U; DAASBJERG, K. Bipolar electrochemistry – A wireless approach for electrode reactions. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 2, p. 13-17, 2017.

LEE, J. K.; SHEMILT, L. W.; CHUN, H. S. Studies of bipolarity in fluidized bed electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, n. 6, p.877-881, 1989.

LI, Y. et al. An electrochemically neutralized energy-assisted low-cost acid-alkaline electrolyzer for energy-saving electrolysis hydrogen generation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 12, p. 4948-4954, 2018.

LIU, N. W; LIANG, S; MANOLIKAKES, G. Recent Advances in the Synthesis of Sulfones. **Synthesis**, v. 48, n. 13, p. 1939–1973, 2016.

LOGET, G. et al. Bipolar Electrochemistry: From Materials Science to Motion and Beyond. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 11, p.2513-2523, 2013.

LOGET, G; KUHN, A. Bulk synthesis of Janus objects and asymmetric patchy particles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 31, p.15457-15466, 2012.

LOTFI, S. et al. Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution on Spindle-like MoS_x Nanostructures Grown on Poly-salicylic Acid Synthesized through Bipolar Electrochemistry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 48, n. 25, p.154-169, 2018.

LUGARESI, O. et al. Benzyl Chloride Electoreduction on Ag Cathodes in CH₃CN in the Presence of Small Amounts of Water: Evidences of Quantitative Effects on Reaction Rates and Mechanism. **Electrocatalysis**, v. 4, n. 4, p.353-357, 2013.

LUND, H; HAMMERICH, O. **Organic Electrochemistry**: Revised and expanded. 4. ed. New York: Marcel Dekker, Ink, p. 1406-1410, 2001.

MALYTSKA, L. et al. Bipolar Electrochemistry with Organic Single Crystals for Wireless Synthesis of Metal–Organic Janus Objects and Asymmetric Photovoltage

Generation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 23, p.12921-12927, 2017.

MANJI, A; OLOMAN, C. W. Electrosynthesis of propylene oxide in a bipolar trickle-bed reactor. **Journal of applied electrochemistry**. v. 17, p. 532-544, 1986.

MAVRÉ, F. et al. Bipolar Electrodes: A Useful Tool for Concentration, Separation, and Detection of Analytes in Microelectrochemical Systems. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 21, p.8766-8774, 2010.

METZNER, P.; THUILLIER, A. **Sulfur Reagents in Organic Synthesis**. [s.l.] Elsevier, 2013.

MESTRES, M.; BUSTO, O.; GUASCH, J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1–2, p. 569–581, 2000.

NASER-SADRABADI, A; ZARE, H. A highly-sensitive electrocatalytic measurement of nitrate ions in soil and different fruit vegetables at the surface of palladium nanoparticles modified DVD using the open bipolar system. **Microchemical Journal**, v. 148, p.206-213, 2019.

PAN, X; GAO, J; YUAN, G. An efficient electrochemical synthesis of β -keto sulfones from sulfinates and 1,3-dicarbonyl compounds. **Tetrahedron**, v. 71, n. 34, p.5525-5530, 2015.

PLETCHER, D. Organic electrosynthesis – A road to greater application. A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 88, p.1-4, 2018.

QIAN, P. et al. Electrosynthesis of (E)-Vinyl Sulfones Directly from Cinnamic Acids and Sodium Sulfinates via Decarboxylative Sulfono Functionalization. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 11, p.4876-4882, 2016.

RAI, N.; SARKAR, M.; RAHA, S. Piroxicam, a traditional non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) causes apoptosis by ROS mediated Akt activation. **Pharmacological Reports**, v. 67, n. 6, p. 1215–1233, 2015.

RAMASWAMY, R; SHANNON, C. Screening the Optical Properties of Ag–Au Alloy Gradients Formed by Bipolar Electrodeposition Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy. **Langmuir**, v. 27, n. 3, p.878-881, 2011.

RAZAVI, S. et al. Impact of surface amphiphilicity on the interfacial behavior of Janus particle layers under compression. **Langmuir**, p.254-265, 2019.

RODRIGO, E; WALDVOGEL, S. R. Simple electrochemical reduction of nitrones to amines. **Chemical Science**, v. 10, n. 7, p.2044-2047, 2019.

ROWLING, J. K. Harry Potter e a Câmara Secreta. **Rocco**. V. 2, p. 134, 2002.

SEMMELOCH, P.; GROSCH, W. Studies on character impact Odorants of coffee brews. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 537–543, 1996.

SHIMAKOSHI, H; NINOMIYA, W; HISAEDA, Y. Reductive coupling of benzyl bromide catalyzed by a novel dicobalt complex having two salen units. **Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 13, p.1971-1974, 2001.

SMOTKIN, E. et al. Bipolar TiO₂/Pt semiconductor photoelectrodes and multielectrode arrays for unassisted photolytic water splitting. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 19, 1986.

SOUZA, C. A. et al. Electrochemical Reformatsky reaction of α -haloketones and benzaldehyde on a graphite powder cathode free of organic solvents. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 631–634, 2013.

SOUZA, R. F. M. et al. Electrochemical reduction of benzyl chloride on silver, graphite and silver/graphite powder macroelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 105–111, 2015a.

SOUZA, R. F. M. et al. Electrochemical reduction of benzyl chloride on silver, graphite and silver/graphite powder macroelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 105–111, 2015b.

SOUZA, R. F. M. de et al. Electrochemical coupling reactions of benzyl halides on a powder cathode and cavity cell. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p.575-579, 2010.

SOUZA, R. F. M. de et al. Electrochemical reduction of benzyl chloride on silver, graphite and silver/graphite powder macroelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 167, p.105-111, 2015.

SHYAM, P. K.; JANG, H. Synthesis of Sulfones and Sulfonamides via Sulfinate Anions: Revisiting the Utility of Thiosulfonates. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 82, n. 3, p.1761-1767, 2017.

TAN, S. M; PUMERA, M. Composition-Graded MoWSx Hybrids with Tailored Catalytic Activity by Bipolar Electrochemistry. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 48, p.41955-41964, 2017.

TOKUDA, M; SATOH, K; SUGINOME, H. Electrochemical reductive coupling of allyl and benzyl halides in the presence of $\text{Cu}(\text{acac})_2$. **Chemistry Letters**, v. 13, n. 6, p.1035-1038, 1984.

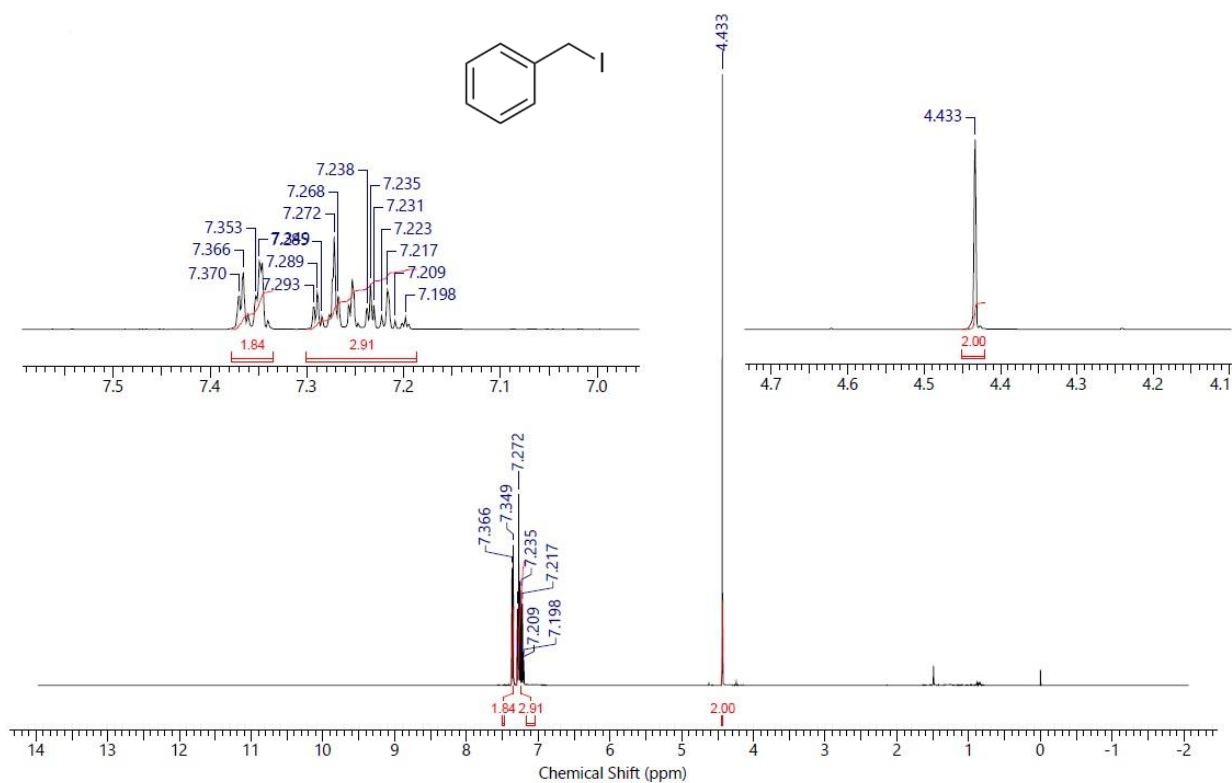
YUAN, Y. et al. Electrochemical Oxidative Alkoxysulfonylation of Alkenes Using Sulfonyl Hydrazines and Alcohols with Hydrogen Evolution. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 11, p.10871-10875, 2018.

ZHANG, Y; LIU, G; WU, J. Electrochemical conversion of palmitic acid via Kolbe electrolysis for synthesis of n-triacontane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 822, p.73-80, 2018.

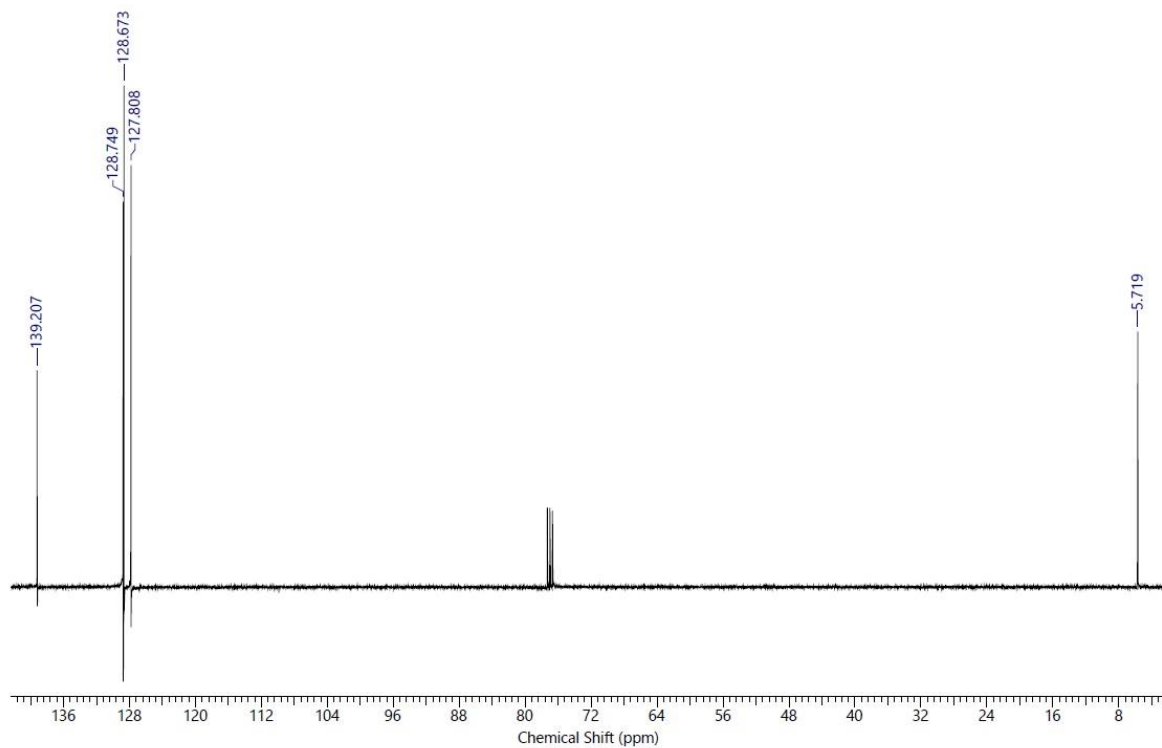
ZHANG, Z et al. Electrochemical synthesis of β -hydroxy-, β -alkoxy-, and β -carbonyloxy sulfones by vicinal difunctionalization of olefins. **Chinese Chemical Letters**, p.5-14, 2019.

ZHANG, J et al. High-efficient preparation and screening of electrocatalysts using a closed bipolar electrode array system. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, p.1-6, 2019.

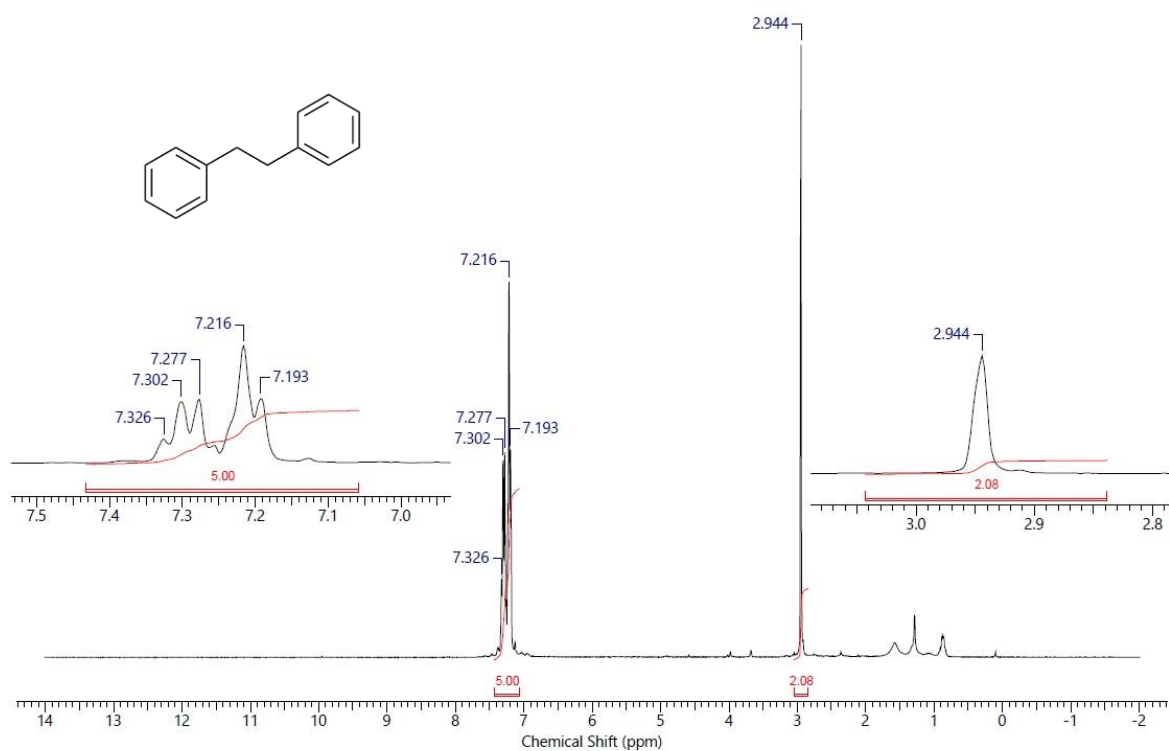
APÊNDICE A – ESPECTROS DE MASSA E RMN



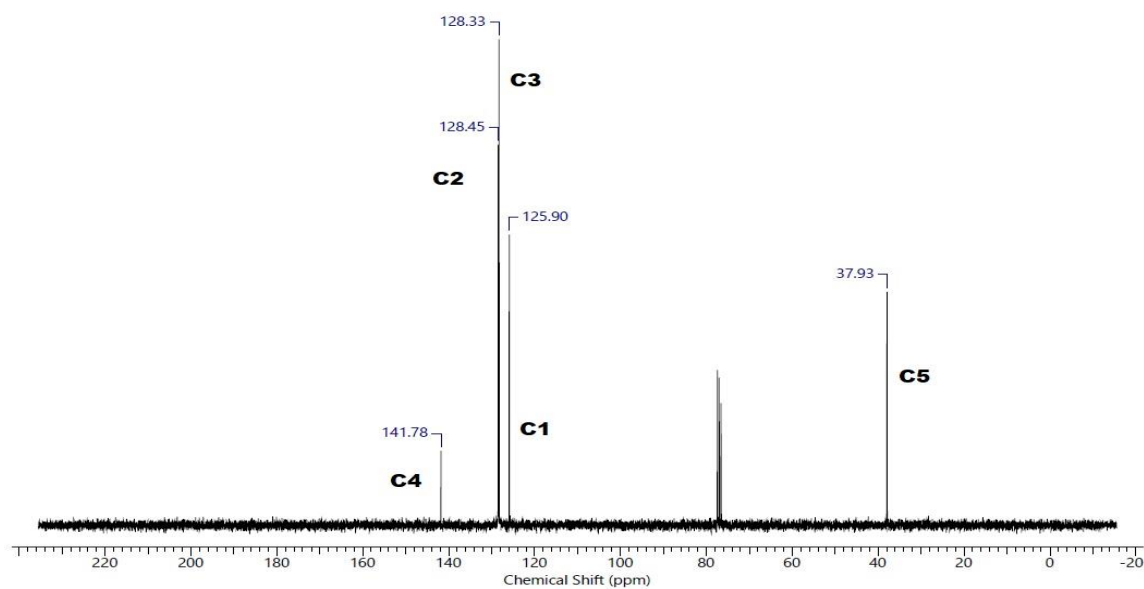
Espectro de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do iodeto de benzila.



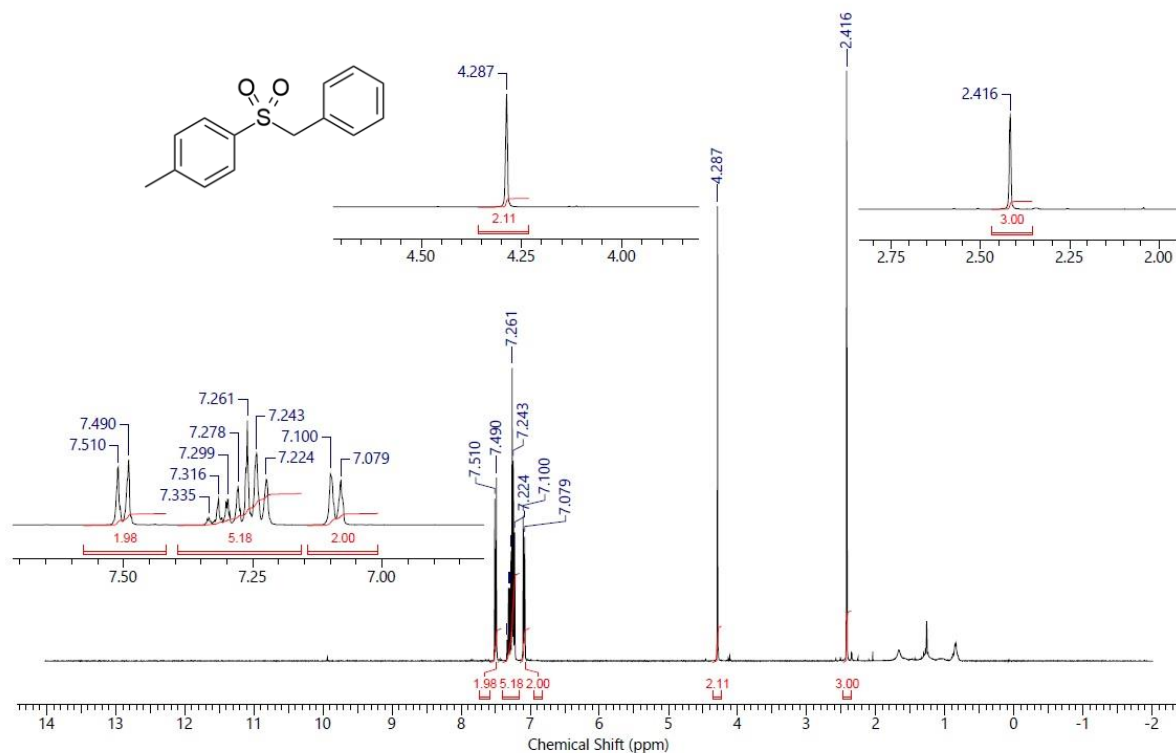
Espectro de RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) do iodeto de benzila.



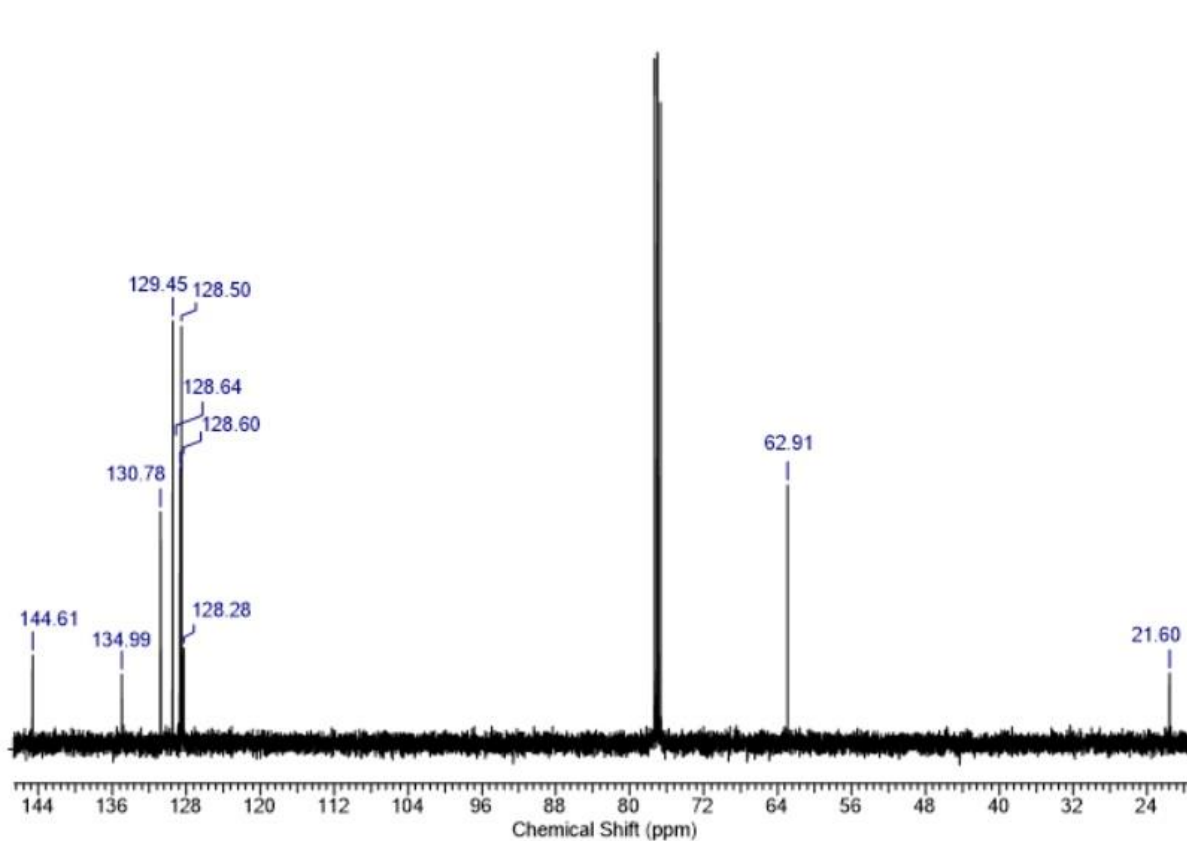
Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do produto bibenzil (**8**).



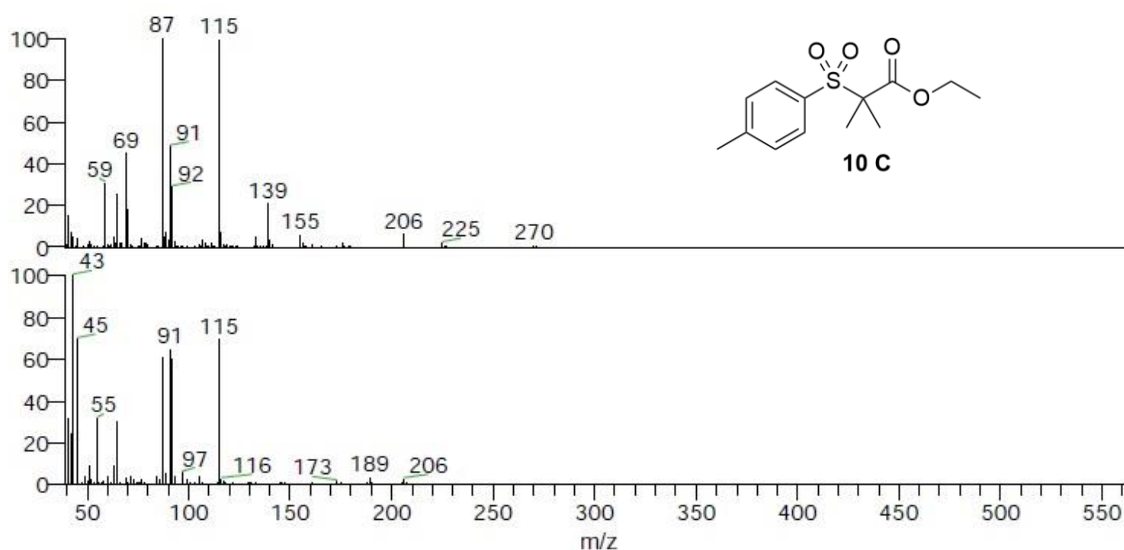
Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do produto bibenzil (**8**).



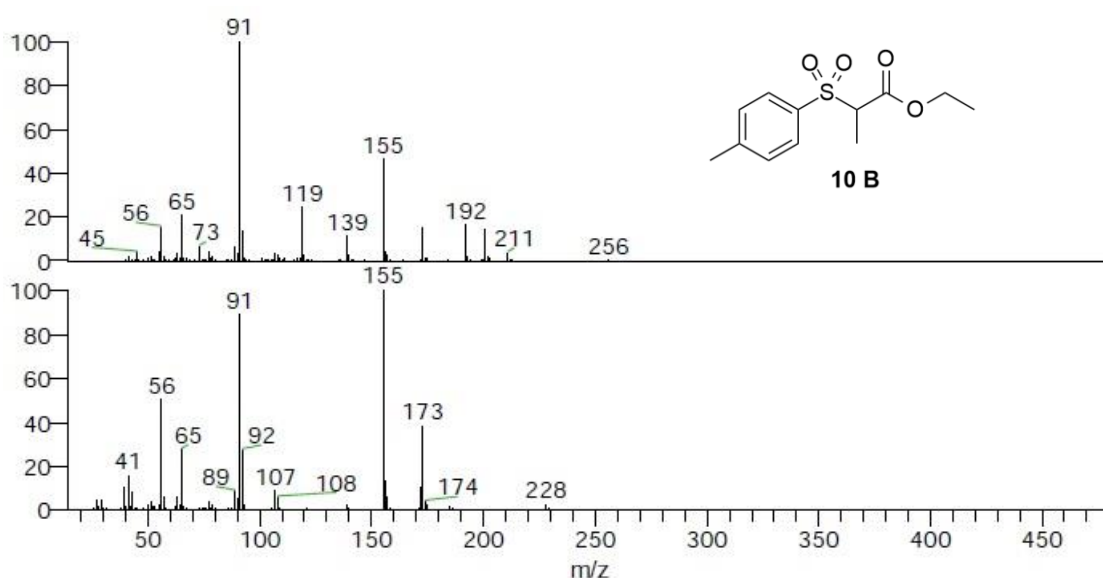
Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) do produto 1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno.



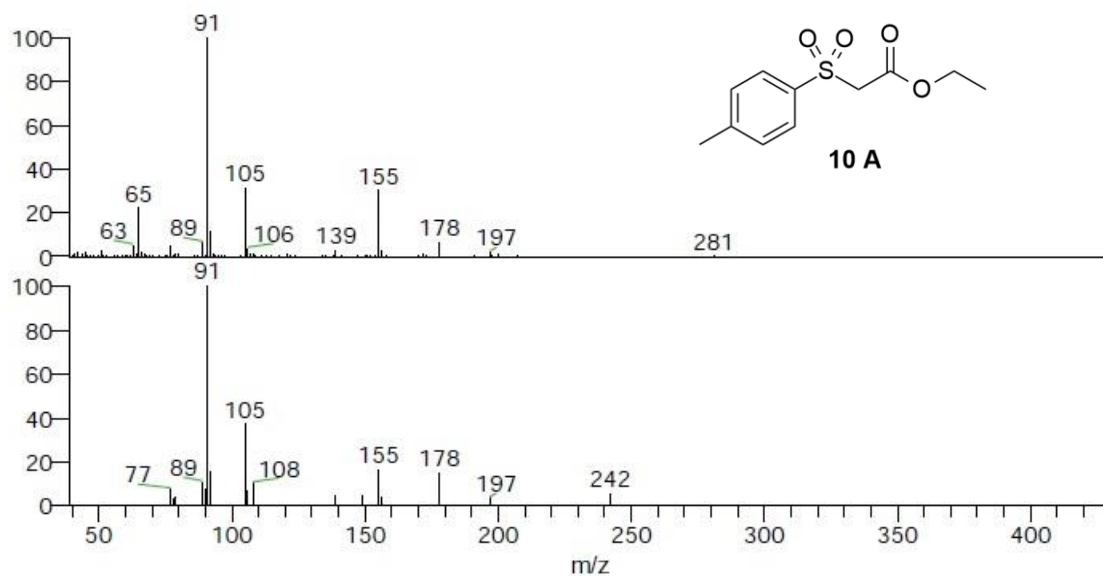
Espectro de RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) do produto 1-(benzilsulfonyl)-4-metilbenzeno.



2-metil-2-tosilpropanoato de etila [40564-60-1] $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$: GC-MS m/z (intensidade relativa) 225 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}^+$), 155 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$), 139 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{OS}^+$), 115 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2^+$), 92 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}^+$), 91 (C_7H_7^+), 87 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2^+$), 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$). O composto é descrito na literatura (PAN; GAO; YUAN, 2009).



2-tosilpropanoato de etila [4873-56-7] $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$: GC-MS m/z (intensidade relativa) 211 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S}^+$), 155 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}^+$), 139 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{OS}^+$), 92 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}^+$), 91 (C_7H_7^+), 73 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$), 45 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$). O composto é descrito na literatura (PAN; GAO; YUAN, 2009).



2-tosilacetato de etila [2850-19-3] ($C_{11}H_{14}O_2S$): m/z (intensidade relativa) 197 ($[M^{+}]$), 155 ($C_7H_7O_2S^{+}$), 139 (C_7H_7OS), 92 ($C_2H_4O_2S^{+}$), 91 ($C_7H_7^{+}$) 73 ($C_3H_5O_2^{+}$), 45 ($C_2H_5O^{+}$). O composto é descrito na literatura (PAN; GAO; YUAN, 2009).