



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

HITALA NICOLE LIMA DOS SANTOS

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA DIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
CARBONÍLICOS  $\alpha,\beta$  INSATURADOS UTILIZANDO CÉLULA DE CAVIDADE**

Recife  
2022

HITALA NICOLE LIMA DOS SANTOS

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA DIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
CARBONÍLICOS  $\alpha,\beta$  INSATURADOS UTILIZANDO CÉLULA DE CAVIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador (a): Marcelo Navarro

Recife

2022

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S237e Santos, Hitala Nicole Lima dos  
Estudo eletroquímico da dimerização de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$   
insaturados utilizando célula de cavidade / Hitala Nicole Lima dos Santos. –  
2022.

77 f.: il., fig., tab.

Orientador: Marcelo Navarro.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,  
Química, Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Química orgânica. 2. Eletrossíntese. 3. Dimerização. 4. Compostos  $\alpha,\beta$ -  
insaturado. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

547

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 61

**HITALA NICOLE LIMA DOS SANTOS**

**“ESTUDO ELETROQUÍMICO DA DIMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS  
CARBONÍLICOS  $\alpha$ ,  $\beta$  INSATURADOS UTILIZANDO  
CÉLULA DE CAVIDADE”**

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

Aprovada em: 30/08/2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Marcelo Navarro (Orientador)**

Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Márcio Vilar França Lima**

Instituto Federal de Pernambuco

---

**Prof. Darlisson de Alexandria Santos**

Universidade Federal de Pernambuco

*Dedico este trabalho ao meu irmão, Harlynton.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por mais uma etapa concluída da minha vida, pela força, todas as bênçãos concedidas e conquistas alcançadas.

Aos meus pais Lenise e Jocely pelo incentivo, investimento e apoio incondicional.

Ao meu irmão Junior por todas as conversas, conselhos e risadas que me ajudaram nessa jornada.

Ao meu irmão Harlynton (*in memorian*), por estar sempre ao meu lado e manter um sorriso em meu rosto. Seu amor e carinho permanecem presentes.

A minha avó Maria do Carmo (*in memorian*), por sempre ter se feito presente em minha vida.

Ao meu sobrinho Timóteo, que acabou de chegar ao mundo para alegrar nossas vidas.

Aos meus amigos de longa data Jaisa, Thierry, Rafaela, Mirella, Jéssica e Dinorá por estarem comigo em todos os momentos, me apoiando e incentivando meus sonhos.

Ao meu orientador Marcelo Navarro pelos ensinamentos que contribuíram de forma significativa para meu conhecimento durante toda pesquisa e elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos Flávia, Neto, Danilo e Thami que me ajudaram durante toda essa etapa. A companhia e incentivo de vocês fizeram toda a diferença. Sou muito grata por tudo.

Às pessoas do grupo de Eletrossíntese da UFPE que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e construção do conhecimento em conjunto nas dificuldades encontradas.

“A felicidade pode ser encontrada mesmo nas horas mais difíceis, se você lembrar de acender a luz”. (Albus Dumbledore)

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método eletroquímico para dimerização de olefinas eletronicamente ativadas com grupos retiradores de elétrons considerando os princípios da Química Verde. Todas as eletrólises foram realizadas na célula de cavidade contendo um macroeletrodo de grafite em pó, sem adição de solventes e aditivos. Na primeira etapa, os reagentes fumarato de dietila e maleato de dietila foram estudados para determinar o reagente mais adequado a ser utilizado como modelo nas investigações das melhores condições experimentais. Para isso, a influência dos parâmetros como corrente elétrica, solução eletrolítica e tempo de reação foram analisados e foi constatado que o fumarato de dietila apresentou melhor desempenho, com rendimento cromatográfico de 73%, em uma eletrólise utilizando NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como solução eletrolítica (anólito) sob corrente de 10 mA e 80,4 minutos de reação. Na segunda etapa foi realizado um estudo de otimização do processo de extração para aumentar o rendimento em massa do produto dimérico. Foram realizadas investigações da influência do solvente extrator, tratamento e quantidade em massa do grafite em pó (100, 200 e 300 mg) na confecção do macroeletrodo, extração da solução eletrolítica, tempo de sonicação e agitação. Os resultados mostraram que apenas a etapa inicial de tratamento do grafite com ácido clorídrico, para eliminação de grupos funcionais, levou a um maior rendimento em massa (reagente/dímero) na etapa de extração. Dentre os solventes estudados como diclorometano e éter, o acetato de etila foi o escolhido para ser utilizado como solvente extrator. As etapas de sonicação e agitação se mostraram irrelevantes, bem como a extração da solução eletrolítica. Os compostos cicloexen-2-ona, 3-metil-cicloexen-2-ona, quinona, benzalacetofenona e fumarodinitrila foram utilizados para verificar a eficiência da metodologia de dimerização. Dentre os reagentes estudados, foram obtidas as seguintes taxas de conversão dos dímeros: fumarato de dietila (100%), maleato de dietila (100%), cicloexen-2-ona (73%), 3-metil-cicloexen-2-ona (80%), 1,4-benzoquinona (dímero 0%; hidroquinona 100%), benzalacetofenona (não determinado) e fumarodinitrila (dímero 0%; 1,4-diaminobutano, 78%).

**Palavras-chave:** eletrossíntese; dimerização; compostos  $\alpha,\beta$ -insaturado; química verde; célula de cavidade.

## ABSTRACT

In this work, an electrochemical method was developed for the dimerization of  $\alpha,\beta$  unsaturated compounds (activated olefins) considering the principles of Green Chemistry. All electrolyses were performed in a cavity cell containing a graphite powder macroelectrode, without addition of solvents and additives. In the first stage, the reagents diethyl fumarate and diethyl maleate were studied to determine the most suitable reagent to be used as standard in the investigations of the best experimental conditions. Thus, the influence of parameters such as electric current, electrolyte solution and reaction time were analyzed and it was found that diethyl fumarate showed better performance, with a chromatographic yield of 73% for electrolysis using  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH as electrolyte solution (anolyte) under a current of 10 mA and 80.4 minutes of reaction. The second stage of the study consisted of optimizing the extraction process to increase the mass yield of reagent/dimer. Investigations were carried out on the influence of the extracting solvent, mass amount of graphite powder (100, 200 and 300 mg) and HCl treatment in the manufacture of the macroelectrode, extraction of the electrolyte solution, sonication and agitation time. The results showed that only the initial step of treating graphite with hydrochloric acid to eliminate functional groups, led to a higher mass yield (reactant/dimer) in the extraction step. Among the solvents studied, such as dichloromethane ethyl ether, and ethyl acetate was chosen to be used as an extracting solvent. The sonication and agitation steps proved to be irrelevant, as well as the extraction of the electrolyte solution. The compounds cyclohexen-2-one, 3-methyl-cyclohexen-2-one, quinone, benzalacetophenone and fumarodinitrile were used to verify the efficiency of the dimerization methodology. Among the reagents studied, the following dimer conversion rates were obtained: diethyl fumarate (100%), diethyl maleate (100%), cyclohexen-2-one (73%), 3-methyl-cyclohexen-2-one (80%), 1,4-benzoquinone (0% dimer; 100% hydroquinone), benzalacetophenone (not determined) and fumarodinitrile (0% dimer; 1,4-diaminobutane, 78%).

**Keywords:** electrosynthesis; dimerization; electrosynthesis; green chemistry; cavity cell; compounds  $\alpha,\beta$  unsaturated.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Célula eletroquímica de cavidade. (FONTE: SOUZA et al., 2015). ..... 18
- Figura 2** - Célula eletroquímica não dividida. (FONTE: SPERRY et al., 2006)..... 23
- Figura 3** - Secagem da Benzalacetofenona sob alto vácuo. (Fonte: autoria própria.) ..... 39
- Figura 4** - Espectro de massas da benzalacetofenona, MM = 208,26 g.mol<sup>-1</sup> sintetizado e identificado na biblioteca do equipamento. .... 40
- Figura 5** - Bastão de grafite acoplado ao compartimento de Teflon (A); Cavidade proveniente do espaço entre a base do compartimento de Teflon e o bastão de grafite (B). (FONTE: autoria própria.) ..... 41
- Figura 6** - Prensagem do grafite em pó na célula de cavidade (A); Pesagem do reagente líquido diretamente na balança (B); Inserção do papel de filtro no compartimento de Teflon (C). (FONTE: autoria própria.) ..... 42
- Figura 7** - Célula de cavidade acoplada ao compartimento de vidro (A), e conectada a uma fonte externa (B e C). (FONTE: autoria própria.) ..... 43
- Figura 8** - Extrator acoplado a célula de cavidade após agitação com o solvente. (FONTE: autoria própria.) ..... 44
- Figura 9** - Espectro de massas do tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila, MM = 346,37 g.mol<sup>-1</sup>) obtido na eletrólise do Fumarato de Dietila. .... 46
- Figura 10** - Proposta de fragmentação do tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila, de acordo com o espectro de massas da Fig. 9. .... 47
- Figura 11** - Mecanismo de dimerização eletroquímica da cicloexen-2-ona. (FONTE: TISSOT, 1977). .... 58
- Figura 12** - Espectros de massas dos dímeros obtidos na eletrólise da cicloexen-2-ona: a) 1'-hidroxi-[1,1'-bi(cicloexan)]-2'-en-3-one, b) [1,1'-bi(cicloexano)]-2,3'-dione, c) [1,1'-bi(cyclohexane)]-3,3'-dione ..... 60
- Figura 13** - Espectros de massas do dímero 1'-hidroxi-[1,1'-bi(cicloexan)]-2'-en-3-one identificado na biblioteca do equipamento Agilent. .... 61
- Figura 14** - Espectro de massas do dímero obtido na eletrólise da 3-metil-cicloexen-2-ona: 6,6'-dimethyl-[1,1'-bi(cicloexano)]-2,2'-diona ..... 63
- Figura 15** - Voltamograma cíclico da 1,4-benzoquinona 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila + hexafluorofosfato tetrabutilammônio (TBAPF<sub>6</sub>) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e v = 100 mV.s<sup>-1</sup>.

(MARTÍNEZ, 2017).....	66
<b>Figura 16</b> - Espectro de massas da hidroquinona obtido como produto de redução na eletrólise da 1,4-benzoquinona. ....	66
<b>Figura 17</b> - Espectro de massas do produto de redução da fumarodinitrila (1,4-diaminobutano). ....	70

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> - Reações eletroquímicas anódicas e catódicas (Fonte: SCHAFER, 2011).....	28
<b>Esquema 2</b> - Reação de Kolbe (Fonte: UTLEY, 1997).....	29
<b>Esquema 3</b> - Redução eletroquímica de olefinas ativadas. (Fonte: LITTLE, 2002) .....	30
<b>Esquema 4</b> - Síntese de obtenção da adiponitrila. (Fonte: BAIZER, 1963).....	30
<b>Esquema 5</b> - Mecanismo de redução de olefinas ativadas. (Fonte: FUSSING, 1996).....	31
<b>Esquema 6</b> - Redução eletroquímica de enonas ativadas. (Fonte: TISSOT, 1981).....	32
<b>Esquema 7</b> - Eletrodimerização do Dimetil Maleato (Fonte: UTLEY, 1997).....	32
<b>Esquema 8</b> - Reação de redução da H <sub>2</sub> O para geração de hidrogênio molecular. (Fonte: JUNIOR et al, 1999).....	33
<b>Esquema 9</b> - Reação de dimerização do Fumarato de dietila. (JUNIOR et al, 1999). .....	33
<b>Esquema 10</b> - Reação de Heck (Fonte: CLAYDEN, 2000) .....	35
<b>Esquema 11</b> - Reação de Stille (Fonte: CLAYDEN, 2000) .....	35
<b>Esquema 12</b> - Dimerização de olefinas utilizando paládio como catalizador (Fonte: KETLEY et al, 1967) .....	36
<b>Esquema 13</b> - Síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona) (Fonte: Clarke; Leavitt, 1922). .....	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Influência da corrente aplicada durante a eletrólise na dimerização do fumarato de dietila em solução NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	47
<b>Tabela 2</b> - Influência da corrente na dimerização do maleato de dietila em solução NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	48
<b>Tabela 3</b> - Influência do eletrólito de suporte CH <sub>3</sub> CN/TBABF <sub>4</sub> na dimerização do FDE e MDE. ....	49
<b>Tabela 4</b> - Influência do eletrólito de suporte na dimerização do Dietil, em eletrólises realizadas com i = 10 mA. ....	50
<b>Tabela 5</b> - Propriedades e características dos solventes utilizados para dessorção. ....	51
<b>Tabela 6</b> - Influência do solvente na extração da redução do FDE em solução NaOH 0,1M, em eletrólises realizadas com i = 10 mA e t = 80,4 minutos.....	52
<b>Tabela 7</b> - Influência do tempo de sonicação do rendimento em massa, em eletrólises realizadas com i = 10 mA e t = 80,4 minutos.....	53
<b>Tabela 8</b> - Influência do tratamento do grafite em pó com massa de 300 mg utilizada para realização das eletrólises do FDE sob corrente de 20 mA e 40,2 minutos de reação. ....	54
<b>Tabela 9</b> - Influência do tratamento do grafite em pó e da quantidade de grafite utilizada para realização das eletrólises do FDE, i=10 mA e tempo 80,4 min.....	55
<b>Tabela 10</b> - Determinação da quantidade de FDE presente na solução eletrolítica (NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) através do rendimento em massa. Eletrólise realizada em t = 80,4 minutos e i = 10 mA. ....	56
<b>Tabela 11</b> - Dimerização da cicloexen-2-ona via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	59
<b>Tabela 12</b> - Dimerização da 3-metil-cicloexen-2-ona (MCO) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó, i = 10 mA e solução NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	62
<b>Tabela 13</b> - Redução da 1,4-benzoquinona (0,5 mmol) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó, solução NaOH 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	65
<b>Tabela 14</b> - Reação de dimerização da benzalacetofenona (0,5 mmol) via eletroquímica em	

célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ..... 68

**Tabela 15** - Dimerização da fumarodinitrila (0,5 mmol) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ..... 70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CG</b>	Cromatografia a gás
<b>CG/EM</b>	Cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas
<b>ES</b>	Eletrossíntese
<b>FDE</b>	Fumarato de dietila
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mais alta energia <i>(highest occupied molecular orbital)</i>
<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia <i>(lowest unoccupied molecular orbital)</i>
<b>MDE</b>	Maleato de dietila
<b>pH</b>	Potencial de hidrogênio
<b>SRE</b>	Substituintes retiradores de elétrons
<b>TBABF<sub>4</sub></b>	Tetrafluorborato de tetrabutil amônio
<b>TED</b>	Tetraetildímero (butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
2.1	QUÍMICA VERDE .....	20
2.2	ELETRÓLISE .....	21
2.3	ELETROSSÍNTESE ORGÂNICA .....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Princípios da química verde na eletrossíntese orgânica .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Principais reações na eletrossíntese orgânica .....</b>	<b>26</b>
2.3.2.1	Reação de Kolbe.....	29
2.3.2.2	Dimerização por Acoplamento Redutivo .....	29
2.3.2.2.1	<i>Redução de Olefinas Ativadas.....</i>	<i>30</i>
2.3.2.2.2	<i>Redução de cetonas <math>\alpha,\beta</math>-insaturadas (enonas).....</i>	<i>31</i>
2.3.2.2.3	<i>Dimerização do Maleato de Dietila e Fumarato de Dietila.....</i>	<i>32</i>
2.4	MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO CARBONO-CARBONO.....	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>37</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	37
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>38</b>
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.2	SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA A PARTIR DE BENZALDEÍDO E ACETOFENONA.....	38
4.3	MONTAGEM DA CÉLULA DE CAVIDADE.....	41
4.4	EXTRAÇÃO DO DÍMERO DA CÉLULA DE CAVIDADE .....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
5.1	DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROQUÍMICA PARA A SÍNTESE DO DÍMERO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS A,B-INSATURADOS EM CÉLULA DE CAVIDADE .....	45
<b>5.1.1</b>	<b>Influência da Corrente .....</b>	<b>45</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Otimização da Extração.....</b>	<b>51</b>
5.1.2.1	Solvente Extrator .....	51
5.1.2.2	Tempo de Sonicação .....	53
5.1.2.3	Tratamento e massa do grafite utilizado nas eletrólises .....	54
5.1.2.4	Identificação do produto FDE na Solução Eletrolítica.....	56

5.2	REDUÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS A,B-INSATURADOS.....	57
5.2.1	Cicloexen-2-ona .....	57
5.2.2	3-metil-cicloexen-2-ona .....	61
5.2.3	1,4-Benzoquinona .....	64
5.2.4	Benzalacetofenona .....	67
5.2.5	Fumarodinitrila .....	69
5	CONCLUSÃO.....	72
5.1	PERSPECTIVAS.....	71
	REFERÊNCIAS.....	73

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a eletroquímica vem sendo cada vez mais utilizada como uma ferramenta analítica para investigar mecanismos de reações orgânicas. Embora a eletrossíntese (ES) tenha sido descoberta há mais de um século, apenas recentemente, incentivado pelo interesse global do desenvolvimento de metodologias sintéticas mais sustentáveis, foi aplicada por contemplar alguns princípios da Química Verde, como a possível redução ou até mesmo eliminação do uso de solventes na reação (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

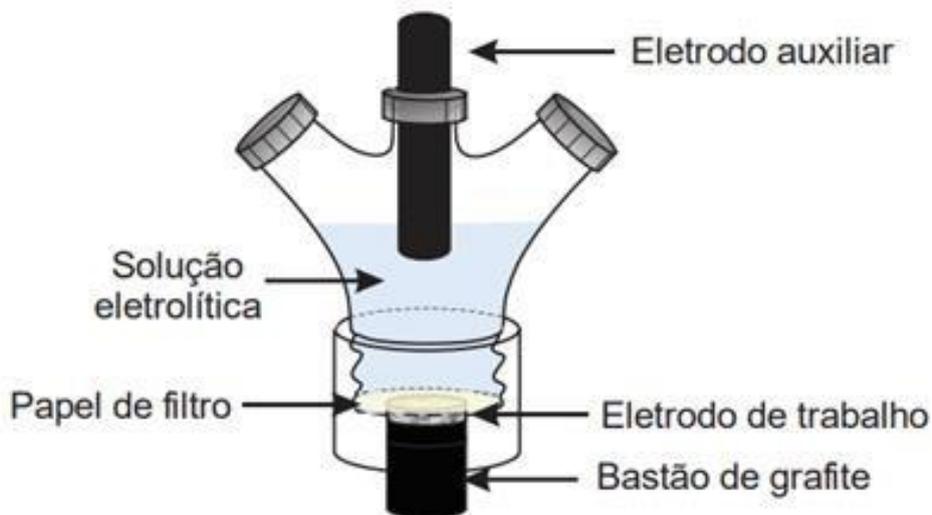
A eletrossíntese orgânica moderna visa a obtenção de produtos através de uma metodologia simples, seletiva, eficiente e limpa, levando em consideração aspectos ambientais e econômicos. Deste ponto de vista, os processos eletroquímicos apresentam a vantagem de usar o elétron como reagente, descartando o uso de reagentes adicionais, além de ser barato e de fácil manuseio (SOUZA *et al.*, 2015). A troca direta de elétrons entre o eletrodo e os reagentes orgânicos ocorre através da adição de elétrons ao LUMO, ou sua retirada do HOMO, de acordo com as energias dos orbitais moleculares. Dessa forma, a seletividade da redução nas reações orgânicas depende das características energéticas dos orbitais moleculares, que está relacionado a natureza dos grupos substituintes presentes nas moléculas (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Um dos principais desafios na síntese orgânica é a formação de novas ligações carbono-carbono nas sínteses de moléculas mais complexas. Devido à alta reatividade, vida curta e presença de solvente e eletrólito de suporte, intermediários gerados como carbânions, carbocátions e radicais, possuem baixa probabilidade de sofrer colisões bimoleculares seletivas com o substrato desejado (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

O processo direto da eletrossíntese, onde a transferência de elétrons ocorre entre o eletrodo e a solução, possibilita a formação de intermediários instáveis que podem reagir com espécies no sistema, incluindo o próprio solvente. Assim, como uma alternativa para diminuir os problemas que podem dificultar a transferência de elétrons no meio reacional como solvente/eletrólito, resistência, material do eletrodo, célula dividida, transferência de massa, entre outros encontrados na eletrossíntese, o Laboratório de Eletrossíntese da Universidade Federal de Pernambuco desenvolveu um sistema eletroquímico envolvendo uma cavidade de grafite em pó, que atua como eletrodo durante a troca de elétrons e também funciona como o meio reacional. Nesta configuração, os reagentes são introduzidos ao grafite em pó, antes ou depois da compactação na cavidade, que pode ser reduzido ou oxidado, dependendo da corrente aplicada ou do potencial eletroquímico. Dessa forma, o uso de solvente se torna dispensável em alguns casos e, em outros, a quantidade utilizada é significativamente menor quando comparado

aos métodos tradicionais da eletrossíntese. O compartimento auxiliar pode ser composto de água e um eletrólito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , por exemplo), atendendo alguns princípios da Química Verde (OLIVEIRA *et al.* 2015).

**Figura 1** - Célula eletroquímica de cavidade.



**Fonte:** Souza *et al.*, (2015).

Em 2008, Souza e colaboradores utilizaram a célula eletroquímica de cavidade, no estudo do rendimento da reação de Reformatsky, para o desenvolvimento de um material catódico alternativo por oferecer maior superfície ativa do que a fibra de carbono (AREIAS *et al.*, 2008). Esta configuração também foi adotada com o objetivo de substituir solventes moleculares clássicos (N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), carbonato de propileno (PC) por luz, água e líquidos iônicos, considerados menos tóxicos. Uma das vantagens da célula de cavidade é o estado dividido do pó, que confere uma grande interface material/substrato e permite a completa ou quase ausência de solvente, mantendo alta os rendimentos químicos e faradaicos. Este eletrodo foi inspirado no eletrodo de pasta de grafite, normalmente utilizado para o estudo de insolúveis ou compostos pouco solúveis (SOUZA *et al.*, 2014).

A célula de cavidade pode ser comparada a uma célula de camada fina, onde as espécies são absorvidas na superfície do cátodo e confinadas em uma fina camada líquida entre os interstícios dos grãos, fornecendo caminhos de difusão curtos. Nos anos seguintes, a mesma célula foi utilizada com sucesso para o acoplamento de haletos de benzila, benzaldeído de alila, prenil e halocetonas. Em todos os mecanismos verificou-se características de ambos os

processos radicais de carbaniónicos, de acordo com o haleto presente na estrutura da molécula e as condições de reação (SOUZA *et al.*, 2014). Essa metodologia também foi aplicada em dimerização redutora de haletos de benzila ou seus acoplamentos com benzaldeído. Dessa forma, a célula de cavidade também foi utilizada para promover a alilação de aldeídos em alto rendimento. (SOUZA *et al.*, 2011)

No presente trabalho, o objetivo foi o desenvolvimento de uma metodologia verde para a obtenção de dímeros a partir de olefinas ativadas utilizando a célula eletroquímica de cavidade como alternativa para anular o uso de solventes no sistema e descartar o uso de metais de transição, utilizados nos métodos convencionais para formação de ligação carbono-carbono.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 QUÍMICA VERDE

A utilização mais consciente dos nossos recursos naturais é uma estratégia importante para que um procedimento químico interfira cada vez menos na natureza (PRADO, 2003; MERAT; SAN GIL, 2003; LENARDÃO *et al*, 2003; DUPONT, 2000). Considerando isso, várias técnicas e metodologias vêm sendo aprimoradas para diminuir ou até mesmo eliminar o uso de solventes, reduzir a quantidade de substâncias que participam da reação e dar espaço para fontes renováveis e agentes de proteção. Assim, a Química Verde visa o aprimoramento de várias metodologias como um modo de reduzir as interferências da química na natureza (ANASTAS; WARNER, 2010).

As atividades industriais são um dos principais focos de geração de poluição no ar, água e solo. Mesmo após as regulamentações para tentar impedir ainda mais o aumento da poluição, não houve um retorno significativo dessas medidas aplicadas nas indústrias (BURSZTYN, 2000; GUSMÃO, 2003). Dessa forma, pesquisadores vêm se dedicando ao estudo de novas técnicas e metodologias com valores de Química Verde, visando desenvolver métodos para reações que ocorrem sem, ou com o mínimo, de desperdício e pouca geração de resíduos tóxicos (POLIAKOFF *et al*, 2002; MULVIHILL *et al*, 2011).

Os 12 princípios da Química Verde são descritos e detalhados abaixo: (ANASTAS, P.; EGHBALI, N., 2010).

- 1 - Prevenção:** neste conceito, o importante é evitar a produção de resíduos para que o seu tratamento após a reação seja mínimo.
- 2 - Economia Atômica:** deve-se desenhar metodologias sintéticas que possibilitam a transformação da massa dos materiais de partida no produto final.
- 3 - Síntese de Produtos Menos Perigosos:** sempre que possível, a síntese deve gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à vida humana e ao meio ambiente.
- 4 - Desenho de Produtos Seguros:** os produtos químicos devem ser projetados de tal forma que desempenhem a função desejada com eficiência, mas que não sejam tóxicos.
- 5 - Solventes e Auxiliares mais Seguros:** métodos que visam a diminuição ou eliminação do solvente na reação, bem como em outras etapas do processo de obtenção do produto, são mais favoráveis.

**6 - Eficiência Energética:** os impactos ambientais e econômicos do uso de energia nos processos químicos devem ser mínimos. São preferíveis metodologias conduzidas à temperatura e pressão ambientes.

**7 - Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima:** a utilização de matérias-primas advindas de fontes inesgotáveis deve ser prioridade em relação às fontes não renováveis.

**8 - Evitar a Formação de Derivados:** a metodologia escolhida para a síntese deve minimizar ou descartar o uso de agentes de proteção/desproteção, grupos bloqueadores e de modificação temporária por processos químicos e físicos, por produzirem resíduos reacionais.

**9 - Catálise:** reações catalíticas são excelentes para utilização de menos substâncias em uma reação. O uso de reagentes catalíticos é preferível por serem superiores aos reagentes estequiométricos.

**10 - Desenho para a Degradação:** os produtos químicos devem ser projetados de forma que, após a sua utilização, não permaneçam no ambiente e que os seus produtos de degradação não tragam malefícios.

**11 - Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição:** investigações de metodologias analíticas devem ser realizadas para o controle e monitoramento dentro do processo, em tempo real, para evitar a formação de substâncias perigosas.

**12 - Química Intrinsecamente mais Segura para a Prevenção de Acidentes:** o manuseio e aplicações das substâncias em um processo químico devem considerar potenciais riscos de acidentes, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

## 2.2 ELETRÓLISE

A eletrólise pode ser utilizada de três formas: direta, indireta e mediada. Estes processos são heterogêneos que ocorrem na superfície do eletrodo sem a presença de mediadores. Na eletrólise direta, a reação ocorre no eletrodo para a conversão do substrato em produto. Já na eletrólise indireta, o objetivo é a produção de um reagente químico em solução. O uso da eletrólise direta e indireta já vêm sendo bastante utilizada, dentre os exemplos, temos a oxidação eletroquímica utilizada no tratamento de efluentes orgânicos, em uma reação de mineralização com conversão completa de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Se for o caso de um reagente para transferência de elétrons, a eletrólise é mediada. Uma desvantagem da eletrólise direta é a formação de materiais (poliméricos e outros) não condutores na interface eletrodo-solução após um período de reação, o que dificulta a transferência de elétrons, gera o aumento do potencial e diminui a seletividade.

O modelo utilizado neste trabalho é o de eletrólise direta, uma vez que a reação de transferência de elétrons ocorre dentro do eletrodo, que também é o meio reacional (KATSUKI *et al*, 1998).

O sistema pode conter ou não material para a separação do cátodo e do ânodo, onde os mais utilizados são a membrana e o vidro sinterizado. Os materiais selecionados para a reação e o eletrólito de suporte devem ser inertes nos potenciais determinados para a síntese. Alguns sais iônicos são utilizados como eletrólitos de suporte para a transferência da corrente entre os eletrodos. Os substratos geralmente são polares e se deslocam em solução por convecção ou difusão. O potenciostato possibilita o controle do potencial, bem como da corrente para uma eletrólise galvanostática (BARD *et al*, 2001; SPERRY *et al*, 2006; NAVARRO, 2017).

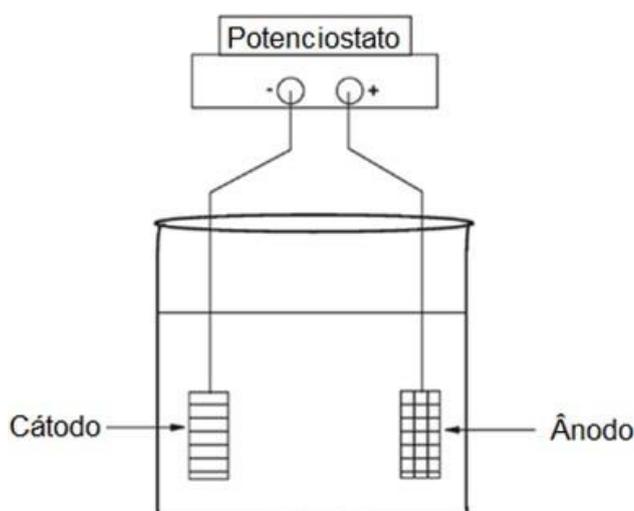
A confecção de eletrodos para a obtenção de produtos via eletroquímica varia de acordo com a aplicação de cada método na eletrólise. A eletrossíntese orgânica é uma área de grande avanço e interesse para a comunidade química sintética. Entretanto, em muitos casos este método é aplicado apenas no caso de falta de êxito a partir de outros meios. A eletrossíntese vem sendo utilizada como etapa determinante para obtenção de produtos naturais complexos. A eletrossíntese orgânica pode ser aplicada para reações de redução e oxidação. A célula galvânica é constituída por dois eletrodos que se conectam através de uma ponte salina que possibilitam a transferência de carga no cátodo e no ânodo (Figura 2). A singularidade das reações eletroquímicas é a produção de intermediários como ânion radical, no caso de redução, e cátion radical, no caso de oxidação. A formação desses compostos reativos acarreta reações secundárias que podem formar produtos impossíveis de serem obtidos via técnicas tradicionais. (YOSHIDA *et al*, 1984; RIFI *et al*, 1974; PAZ *et al*, 2018).

A célula eletroquímica é um compartimento constituído por um solvente, dois eletrodos, solução eletrolítica é uma espécie eletroativa. Solventes como metano, acetonitrila e diclorometano são um dos mais utilizados. Os materiais dos eletrodos são condutores para haja transferência de elétrons, além de serem estáveis nas condições da reação, como carbono vítreo, platina, aço inoxidável, entre outros. Muitas vezes um eletrodo de sacrifício de chumbo, zinco e níquel são utilizados em reações eletroquímicas para serem consumidos durante a reação. A determinação dos componentes da reação é realizada com base nas melhores condições para obtenção do produto, sendo assim, investigações de otimização desses parâmetros são indispensáveis na eletrossíntese (BARD *et al*, 2001; SPERRY *et al*, 2006).

O potenciostato é um equipamento que permite aplicação de potencial no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, além de ser utilizado em reações que demandam corrente constante. Esta corrente é aplicada em dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica que atuam como cátodo e ânodo. A reação de oxidação ou redução se inicia quando

o potenciostato atinge um potencial onde as espécies são eletroativas, se estabelecendo assim até que toda a transferência de elétrons seja concluída para este composto. A redução ocorre no cátodo com a transferência de elétrons do eletrodo para a molécula a ser reduzida. Já no ânodo, os elétrons se deslocam da molécula para o eletrodo. Nesta configuração, o substrato está permanentemente em contato com todas as espécies presentes em solução (Figura 2). Uma vantagem das reações eletroquímicas é o controle do potencial para processos de oxidação e redução seletivas. O potencial da célula é medido de acordo com o potencial do eletrodo de referência e apenas as espécies que são eletroativas abaixo do potencial aplicado são oxidadas ou reduzidas. Geralmente, os eletrodos de referência mais utilizados são os de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  e calomelano. O potencial definido é mantido na superfície do eletrodo (BARD *et al*, 2001; SPERRY *et al*, 2006).

**Figura 2** - Célula eletroquímica não dividida.



Fonte: Sperry et al., (2006).

### 2.3 ELETROSSÍNTESE ORGÂNICA

O uso da eletrólise para síntese de compostos orgânicos foi o foco dos cientistas após o século XIX, pois neste período ainda estava no início da sua descoberta. Mesmo assim, o primeiro pesquisador a realizar uma eletrossíntese orgânica foi Faraday, ainda no século XIX, o qual obteve o etano a partir da eletrólise de uma solução de acetato de sódio (YAN, 2018). Posteriormente, Kolbe utilizou a eletrólise para a produção de hidrocarbonetos a partir de ácidos graxos com liberação de dióxido de carbono, processo conhecido como oxidação anódica (ZHU *et al*, 2021). A história da eletrólise aplicada à síntese orgânica no século XX pode ser dividida

em três fases: entre 1900 e 1940, 1940 e 1960 e desde 1960 até os dias atuais (LUND, 2002; YAN, 2018).

**Período de 1900 a 1940:** Nos primeiros anos do século XX os meios instrumentais para produção de compostos orgânicos não foram divergentes do século anterior. Poucas publicações foram desenvolvidas nesse período como resultado da falta de otimismo dos pesquisadores da área. A falta de um equipamento de controle automático do potencial era uma demanda durante esses anos, pois este controle era realizado apenas de modo manual pelos cientistas (LUND, 2002; YAN, 2018).

**Período de 1940 a 1960:** A polarografia e a voltametria foram aplicadas como instrumentos para o estudo de moléculas orgânicas para eletrólise com o potencial controlado. Algumas substâncias como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, compostos aromáticos, compostos nitro e sais diazônio foram investigadas por polarografia. Por meio desses estudos se tornou possível a determinação dos potenciais para realização de redução seletiva com potencial controlado em macroeletrodo de mercúrio. Além da polarografia, a voltametria foi introduzida com o uso do potenciostato para análises de compostos orgânicos bem como para síntese eletroquímica (LUND, 2002; YAN, 2018).

**A partir de 1960:** O desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas, principalmente utilizadas para os estudos de mecanismos de reações orgânicas no eletrodo sofreram um crescente avanço. A Voltametria Cíclica foi e ainda é uma das técnicas mais utilizadas para esta finalidade. O processo de uma reação eletroquímica, a partir de uma eletrólise, pode apresentar várias disputas dentre os diferentes reagentes presentes em solução e reações possíveis (LUND, 2002; YAN, 2018).

### **2.3.1 Princípios da química verde na eletrossíntese orgânica**

A eletrossíntese orgânica teve a sua origem no século XIX, a qual tem como significado sintetizar compostos orgânicos através do uso de eletricidade. Após quase 200 anos de desenvolvimento, a eletrossíntese orgânica tem atraído cada vez mais a atenção dos cientistas. Especialmente nas últimas décadas, quando a eletroquímica passou a ser reconhecida como uma ferramenta ambientalmente benigna para a síntese orgânica. Embora a eletroquímica em si seja uma plataforma verde e poderosa para a síntese orgânica, isso não significa que todas as reações eletroquímicas sejam ambientalmente mais amigáveis em comparação com os métodos tradicionais (FRONTANA et al, 2010; KURNIAWAN et al, 2021).

Seguem abaixo alguns comentários que relacionam os princípios da química verde à eletroquímica.

**Prevenção de desperdício:** o elétron na eletrólise é um reagente limpo, pois não está ligado a nenhuma molécula, evitando assim resíduos e poluição (KURNIAWAN et al, 2021).

**Economia de átomos:** dependendo do potencial, as moléculas se tornam eletroativas e a transferência de elétron para esses grupos ocorre sem a adição de átomos (FRONTANA et al, 2010).

**Perigos:** em processos tradicionais, algumas substâncias tóxicas são utilizadas em quantidades estequiométricas como agentes oxidantes e redutores, produzindo resíduos perigosos. O risco à exposição a esses subprodutos é menor com a substituição destes compostos pelo uso da eletricidade, tornando a reação livre de oxidantes e redutores exógenos (FRONTANA et al, 2010).

**Produtos químicos mais seguros:** a evolução na eletrossíntese permitiu que eletrodos como o de mercúrio, material de alta toxicidade, fosse substituído por eletrodo de grafite ou de outros materiais (KURNIAWAN et al, 2021).

**Solventes seguros:** grande parte do emprego da eletrossíntese permite o uso de solventes seguros. Líquidos iônicos também têm sido utilizados, pois possuem boa condutividade, baixa volatilidade e permitem investigações eletroquímicas em uma ampla janela de potencial no ânodo e cátodo. Entretanto, o uso do líquido iônico na eletrólise gera baixos coeficientes de difusão e por isso requer uma área maior para o eletrodo. Além disso, os compostos polares interagem de forma significativa com o líquido iônico, dificultando a extração e diminuindo o rendimento da reação. De maneira geral, os eletrólitos de suporte são fáceis de serem utilizados e manuseados, além de economicamente mais acessíveis e recicláveis por destilação (KURNIAWAN et al, 2021).

**Eficiência Energética:** diferente dos métodos convencionais, que geralmente são a alta temperatura e pressão, na eletrossíntese a reação pode ser realizada em condições mais amenas. Além disso, o tempo de síntese é geralmente inferior devido a eficiência da reação e possibilidade do aumento da corrente. A oxidação e redução nesse processo pode ser alterada, abrindo margem para novas rotas sintéticas impossíveis de serem alcançadas nos métodos tradicionais. Outra vantagem é o controle do tempo da reação através de um interruptor na fonte de eletricidade (KURNIAWAN et al, 2021).

**Matéria-prima renovável:** compostos como carboidratos, aminoácidos, óleos vegetais, celulose, ácidos graxos, entre outros, podem ser utilizados como substratos em ES, uma vez

que possuem grupos eletroativos e podem reagir com intermediários (KURNIAWAN et al, 2021).

**Ativação desnecessária:** a ativação seletiva pelo controle do potencial torna desnecessária a ativação dos substratos através de derivados. A polaridade do produto pode ser alterada pela transferência de elétrons do eletrófilo para o nucleófilo (FRONTANA et al, 2010).

**Catálise:** os catalizadores químicos ou enzimas são regenerados através da transferência de elétrons com o eletrodo (FRONTANA et al, 2010).

**Degradação:** o eletrodo de diamante dopado com boro atua na eliminação de substâncias orgânicas tóxicas em eletrólises (FRONTANA et al, 2010).

**Química mais segura:** o controle do potencial na eletrólise pode evitar a formação de compostos químicos poluentes e, se forem produzidos, permite contornar por eletrólise (FRONTANA et al, 2010).

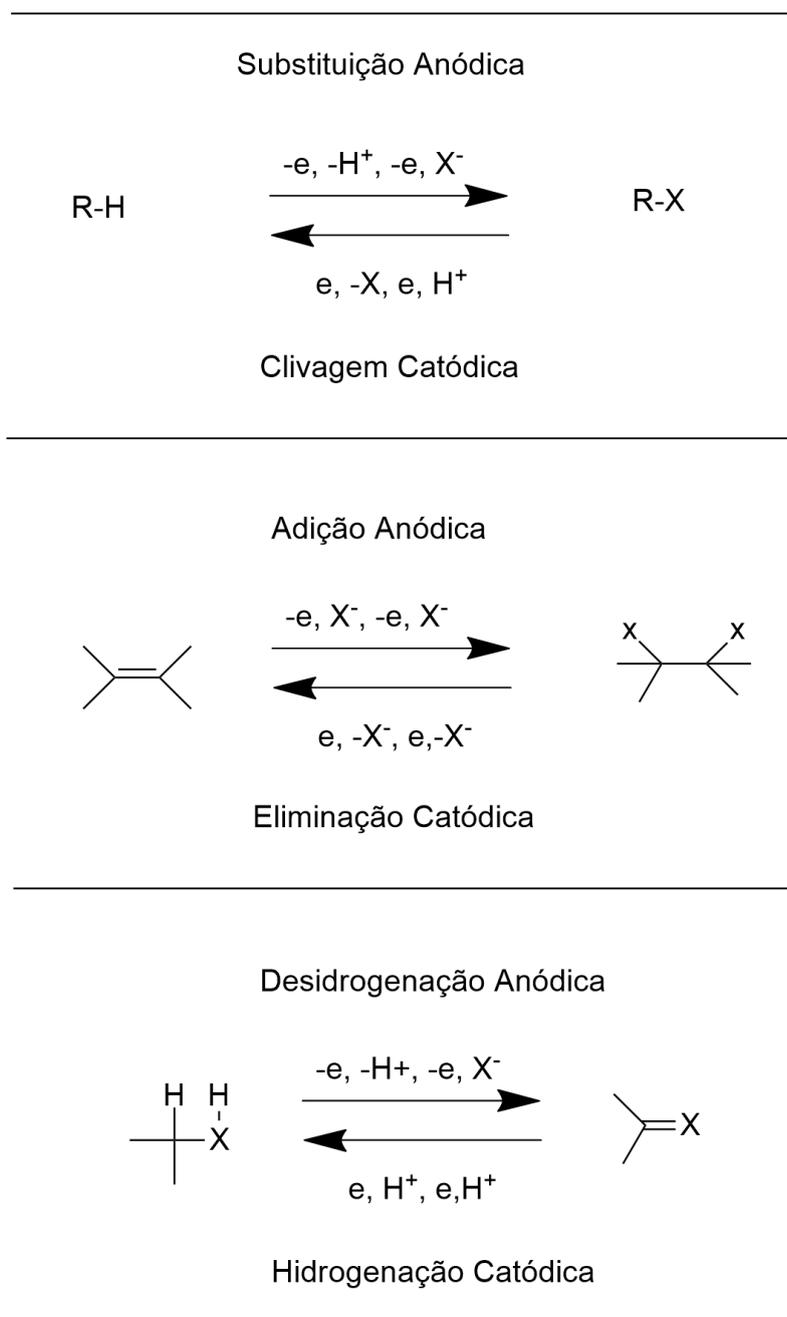
### 2.3.2 Principais reações na eletrossíntese orgânica

A transferência de elétrons nos compostos orgânicos ocorre com a junção de um processo heterogêneo de troca de elétrons na superfície do eletrodo e o processo químico que ocorre em solução, com a formação de intermediários reativos como íon-radical, radical, ânion ou cátion. Além disso, a reação não precisa ser ativada por uma fonte de calor, diminuindo os custos da reação. As ligações carbono-carbono podem ser formadas através dos intermediários pelo acoplamento, adição nucleofílica, adição eletrofílica ou radicais. Muitas vezes, esses intermediários só podem ser obtidos através da reação de eletrossíntese, possibilitando novas rotas sintéticas. Na eletrólise, a formação da ligação carbono-carbono acontece nos grupos que possuem atividades eletroativas ou em intermediários reativos gerados na reação. O controle do potencial possibilita a seletividade para a oxidação ou redução de diferentes grupos funcionais presentes no reagente (UTLEY, 1997).

Os grupos eletroativos do substrato são ativados pela transferência de elétrons no eletrodo. A redução no cátodo acontece com a adição de um elétron ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*), enquanto na oxidação no ânodo, o elétron é removido do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (HOMO, *highest occupied molecular orbital*). Essa transferência de elétrons resulta na inversão de polaridade. Os intermediários como radicais cátions e radicais ânions podem interagir

através do radical, com a formação de compostos de acoplamento, assim como por tendências nucleofílicas e eletrofílicas (UTLEY, 1997).

Uma reação é considerada eficiente quando o número das etapas para obtenção do produto é mínimo. A substituição anódica possibilita a troca de um átomo de hidrogênio por um nucleófilo em uma única etapa (Esquema 1). Essa rota sintética não seria possível em reações não eletroquímicas. No cátodo ocorre a substituição de um nucleófilo por um próton. Além disso, no ânodo é possível a adição de dois nucleófilos a uma ligação dupla em apenas uma etapa e para a reação inversa, no cátodo, dois nucleófilos são eliminados para formação da ligação dupla (Esquema 1). As reações convencionais de hidrogenação utilizam hidrogênio molecular como catalisador em compostos com ligações duplas. Já por via eletroquímica, a hidrogenação pode ser estereosseletiva com a adição de um próton e um elétron (Esquema 1). A escolha do potencial a ser utilizado na reação ocorre com base na literatura ou com uma curva corrente/tensão, que indica a facilidade da redução e oxidação do grupo funcional presente no substrato (LITTLE, 2002; SCHAFER, 2011).

**Esquema 1** - Reações eletroquímicas anódicas e catódicas.

Fonte: Schafer (2011).

A eletrossíntese orgânica possibilita a formação da ligação carbono-carbono com menos etapas de reação, vantagem evidente sobre os métodos convencionais. As reações de Kolbe e a dimerização de acoplamento redutivo têm sido essenciais para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para obtenção de compostos com alta estereosseletividade com transferência heterogênea de elétrons (eletrodo-solução) (SCHAFER, 2011).

### 2.3.2.1 Reação de Kolbe

A eletroquímica permite a investigação de novas rotas de síntese orgânica por possibilitar a formação de intermediários em grande quantidade como íons radicais, radicais, carbânions e carbocátions. Na maioria dos casos, os íons radicais são formados e sua fragmentação produz intermediários reativos que podem sofrer oxidação ou redução. A reação de Kolbe é um exemplo da formação da ligação carbono-carbono (Esquema 2). Nesta reação, os intermediários radicais possuem uma elevada reatividade e podem reagir entre si (reação de Brown-Walker). Além disso, também podem formar ligações duplas intra e intermolecular. A reação de Kolbe é utilizada para a obtenção de ácidos graxos com alta estereosseletividade, gerando produtos de configuração absoluta (UTLEY, 1997).

Esquema 2 - Reação de Kolbe



Fonte: Utley (1997).

### 2.3.2.2 Dimerização por Acoplamento Redutivo

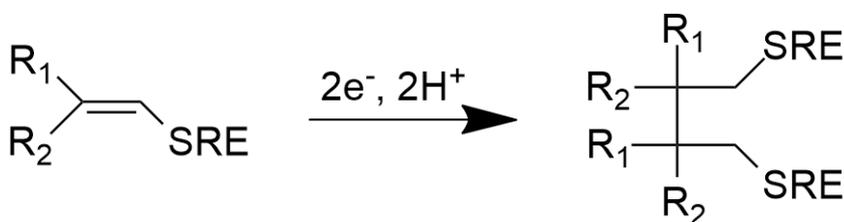
A dimerização de alcenos depende do meio reacional e a elucidação desse mecanismo levou a várias discussões no início dos anos 80. Compostos como olefinas ativadas foram fontes de estudo para a dimerização de compostos por meio de técnicas eletroanalíticas. A princípio, a ideia de interação de dois radicais aniônicos que criam repulsão entre si gerou dúvidas sobre o sucesso da reação. No entanto, estudos mostraram que as olefinas diativadas resultavam na diminuição do caráter básico do substrato pelo deslocamento da nuvem eletrônica para os grupos deficientes de elétrons (LITTLE, 2002; UTLEY, 1997).

Vários estudos foram realizados para investigar a hidrodimerização a partir do mecanismo do acoplamento de ânions radicais derivados de alcenos ativados para formação do dímero. Além disso, o efeito da água presente na solução eletrolítica aprótica aumentou a taxa de dimerização com a ativação das olefinas pela interação com as moléculas de água. Olefinas ativadas pelo meio da solução são as amidas, ácido cinâmico e nitrila. A interação entra a água na solução e a olefina forma ligações de hidrogênio com um fechamento do anel que leva a maior taxa de obtenção da configuração trans do dímero (LITTLE, 2002; UTLEY, 1997).

### 2.3.2.2.1 Redução de Olefinas Ativadas

Olefinas com grupos substituintes retiradores de elétrons (SRE) como  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{C}=\text{NR}$  podem sofrer redução eletroquímica e levar à formação de dímeros lineares por acoplamento redutivo. Os radicais aniônicos gerados podem reagir entre si e formar compostos de dimerização. Entretanto, eles devem ser formados em condições que minimizem a protonação competitiva, ou seja, a hidrogenação da ligação dupla. Dessa forma, a investigação para melhores condições de obtenção dos dímeros é imprescindível (LITTLE, 2002).

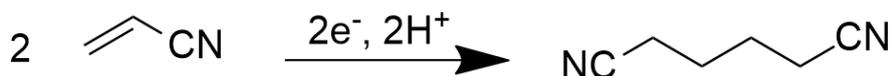
**Esquema 3** - Redução eletroquímica de olefinas ativadas.



Fonte: Little (2002).

Um dos exemplos mais conhecidos é a reação de síntese utilizada na indústria para a produção da adiponitrila, comercialmente conhecida como Nylon 66 (BAIZER, 1963).

**Esquema 4** - Síntese de obtenção da adiponitrila.



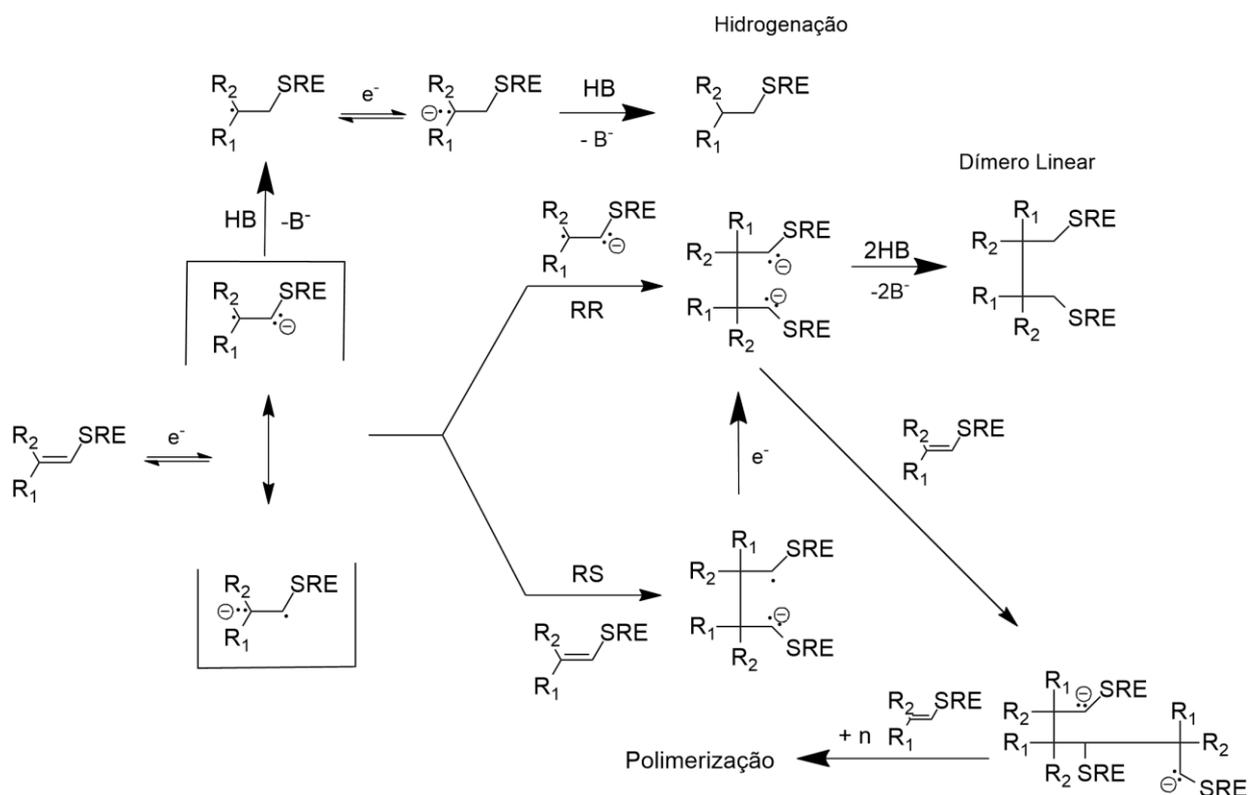
Fonte: Baizer (1963).

A primeira parte do mecanismo de redução de olefinas ativadas consiste na formação do intermediário ânion-radical. A partir desta etapa, o mecanismo pode seguir diferentes rotas, levando à formação do dímero, bem como produtos poliméricos e de hidrogenação (Esquema 5). O meio reacional e o substrato favorecem o caminho da reação de interesse. Por exemplo, estudos mostraram que solventes apróticos secos induzem a polimerização. Por outro lado, solventes próticos tendem a favorecer a hidrogenação (FUSSING, 1996).

O mecanismo para formação do dímero pode seguir duas rotas diferentes. Na primeira, a ligação carbono-carbono é estabelecida pelo ataque radicalar entre dois ânions-radicaís,

formando uma estrutura di-ânionica. Já no segundo processo denominado RS: Radical-Substrato, o ânion-radical ataca o substrato na sua forma não reduzida, e forma um ânion-radical dimérico. Esta estrutura passa pelo processo de redução e gera o di-ânion precursor do dímero. A hidrogenação é a última etapa nas duas rotas de dimerização (Esquema 5) (FUSSING, 1996).

**Esquema 5 - Mecanismo de redução de olefinas ativadas.**



**Fonte:** Fussing (1996).

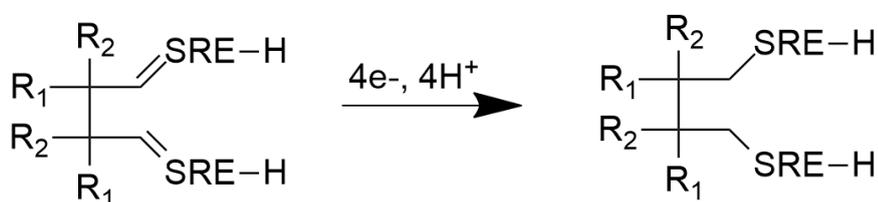
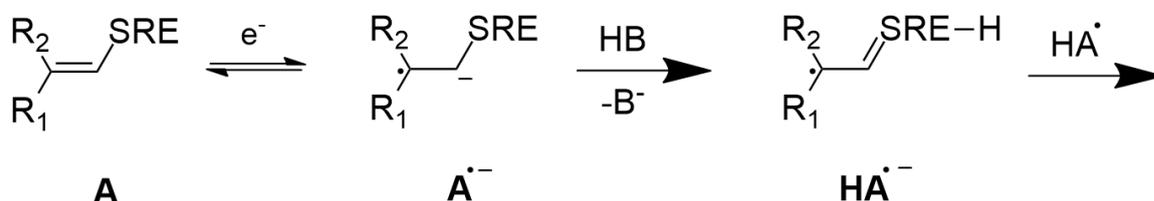
#### 2.3.2.2.2 Redução de cetonas $\alpha,\beta$ -insaturadas (enonas)

Quando submetidas a redução eletroquímica, as enonas podem reagir como alcenos ativados e formar produtos de acoplamento  $\beta,\beta'$ . A presença de doadores de prótons em reduções de enonas levam a protonação no átomo de oxigênio do ânion-radical. O intermediário enólico formado é mais difícil de ser reduzido se comparado com o substrato. A consequência é a tendência à dimerização dos radicais-enol na competição com uma segunda redução e a hidrogenação da dupla ligação (TISSOT, 1981).

Além disso, as tendências das rotas do mecanismo da redução eletroquímica de enonas podem ser alteradas por questões estruturais e estéricas, fornecendo posições adversas do

acoplamento redutivo, e como consequência levar à formação de outros produtos indesejáveis (TISSOT, 1981).

**Esquema 6** - Redução eletroquímica de enonas ativadas.



**SRE = COR**

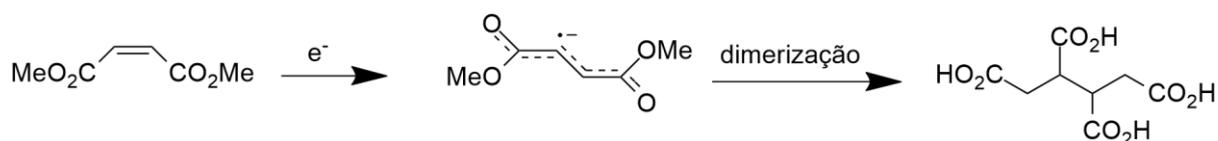
**R = R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Alquil, Aril**

Fonte: Tissot (1981).

### 2.3.2.2.3 Dimerização do Maleato de Dietila e Fumarato de Dietila

A reação de dimerização do maleato de dimetila mostra claramente as vantagens da presença de grupos retiradores de elétrons na estrutura do substrato. O radical aniônico gerado apresenta um ânion e um radical em sua estrutura, entretanto, com a presença de dois grupos CO<sub>2</sub>R a carga negativa é deslocada, o caráter radical se torna mais evidenciado e favorece a formação do dímero (UTLEY, 1997).

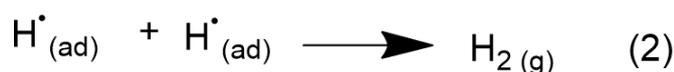
**Esquema 7** - Eletrodimerização do Dimetil Maleato.



Fonte: Utley (1997).

O fumarato de dietila (FDE) foi alvo de estudos para o desenvolvimento de métodos de hidrogenação eletrocatalíticas no final do século XX. O Fumarato de Dietila e Maleato de Dietila (MDE) podem sofrer redução em potenciais próximos da redução da água. Como consequência, uma competição é estabelecida no sistema entre a reação de redução de prótons e a redução do substrato. A redução de prótons (Eq. 1 – Etapa de Volmer) gera átomos de hidrogênio para formação de hidrogênio molecular, a qual pode ocorrer através de dois mecanismos: o primeiro chamado de Tafel, onde ocorre a combinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo (Eq. 2); e o segundo chamado Heyrovsky, que ocorre na superfície do eletrodo através da reação do átomo de hidrogênio + próton e elétron (Eq. 3) em uma única etapa (JUNIOR *et al*, 1999; PAZ *et al*, 2018).

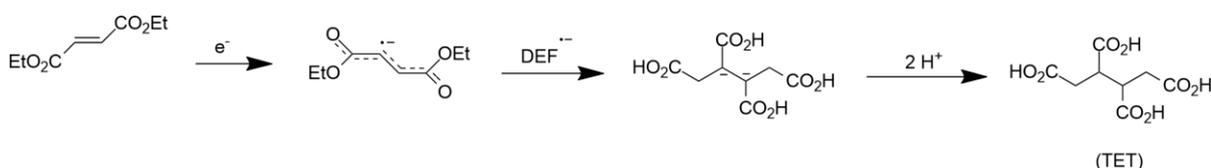
**Esquema 8** - Reação de redução da H<sub>2</sub>O para geração de hidrogênio molecular.



**Fonte:** Junior et al, (1999).

O mecanismo da eletrodimerização do fumarato de dietila foi proposto com base na redução da acrilonitrila na presença de prótons, onde o processo de dimerização ocorre formando o Tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila) (JUNIOR *et al*, 1999).

**Esquema 9** - Reação de dimerização do Fumarato de dietila.



**Fonte:** Junior et al, (1999).

O aumento do pH é esperado devido ao consumo de hidrogênio. Além disso, pode causar hidrólise do éster e formação do carboxilato. Este carboxilato pode sofrer reação de Kolbe, e pela reação de Kolbe, levar a produtos de baixo peso molecular, que pode ser evaporado com

mais facilidade durante o processo de extração. O maleato de dietila apresenta maior potencial de redução que o fumarato. Entretanto, neste estudo não foi observado a dimerização do maleato de dietila (JUNIOR *et al*, 1999).

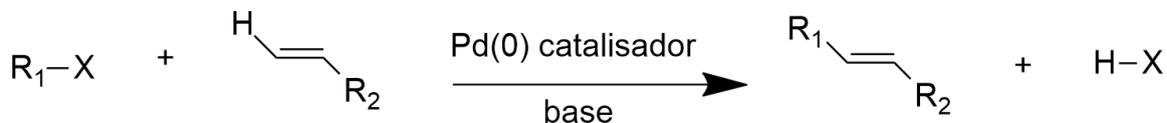
Para determinação das melhores condições para a hidrogenação foram avaliados diferentes tipos de materiais catódicos. Entre eles, observou-se que o feltro de carbono favoreceu a eletrodimerização do fumarato de dietila pelo alto sobrepotencial de evolução de hidrogênio (JUNIOR *et al*, 1999).

Estes são exemplos onde o uso da eletroquímica para a síntese é vantajosa devido à seletividade e reatividade que não é possível através da maioria dos reagentes químicos. Assim, nos dias de hoje a eletroquímica ainda é pouco utilizada quando comparada as técnicas convencionais. As variadas metodologias laboratoriais tornam difíceis a padronização e reprodutibilidade dos experimentos eletroquímicos. Pesquisadores especializados na área concordam que o desenvolvimento de dispositivos padronizados voltados para a área de eletrossíntese orgânica pode gerar maior aceitação da comunidade científica. Apesar de concordar com vários parâmetros da Química Verde, alguns fatores como preços e manutenção de dispositivos eletroquímicos podem tornar o emprego da eletrossíntese difícil (YAN *et al*, 2018). Muitos são os fatores que influenciam na reprodutibilidade de uma reação eletroquímica sintética, tais como eletrodo, eletrólito, corrente, potencial e resistência. Os pesquisadores na área da eletrossíntese orgânica desenvolvem metodologias com processo sistemático pelo estudo da corrente, escolha dos reagentes, eletrólito de suporte, estequiometria, eletrodo e tipo de célula a ser utilizada nas eletrólises.

## 2.4 MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO CARBONO-CARBONO

Reações como a de Heck e Stille, utilizam paládio como catalisador para formação de um complexo metálico. Por exemplo, em 1970, Heck relatou que a interação de grupos aril ou vinil com haletos orgânicos na presença de paládio (0) forma um complexo metálico que pode sofrer eliminação redutiva. Esta é uma das técnicas mais utilizadas para formar novas ligações carbono-carbono (CLAYDEN, 2000).

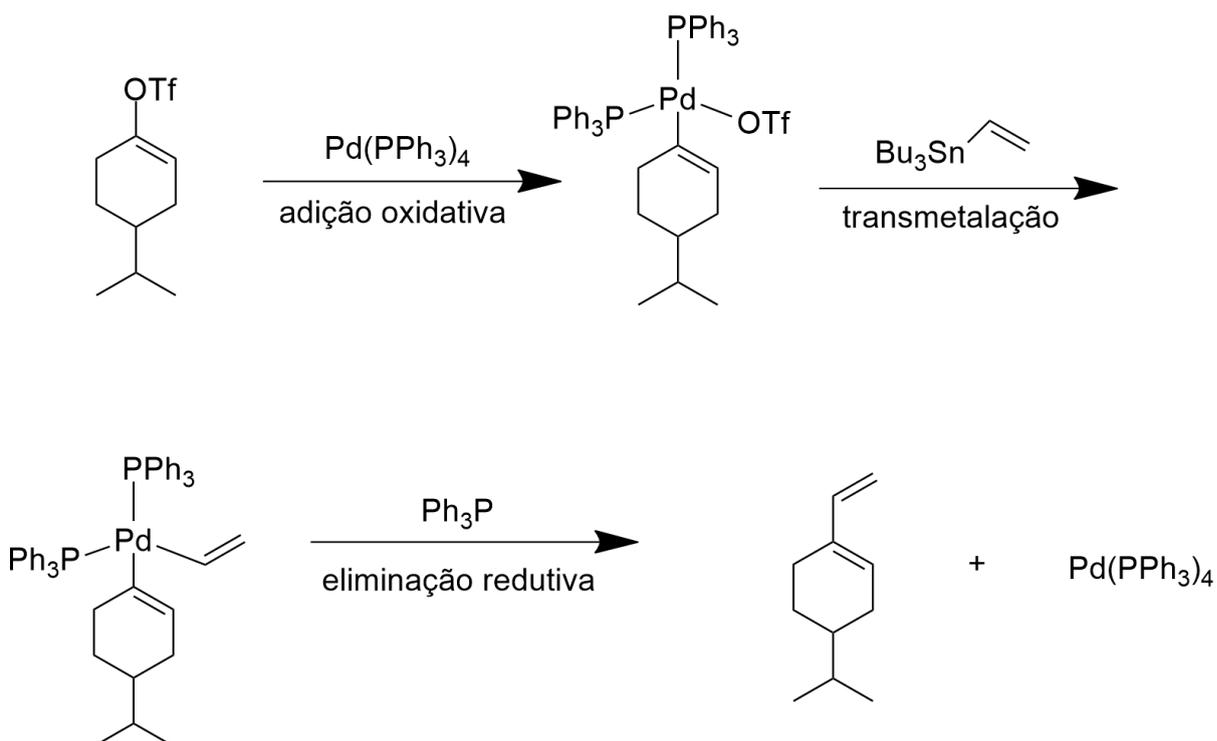
Esquema 10 - Reação de Heck.



Fonte: Clayden (2000).

No ano de 1977, a reação de Stille foi publicada e até nos dias atuais é utilizada em reações de acoplamento de compostos vinílicos e aromáticos. A primeira etapa do mecanismo no Esquema 11, mostra a adição oxidativa do vinil ou haleto, que resulta no intermediário de paládio. Logo após na etapa lenta, acontece a transmetalção, gerando um intermediário organopaládio. Este complexo sofre eliminação redutiva formando o produto e regenerando o catalisador paládio (0) (CLAYDEN, 2000).

Esquema 11 - Reação de Stille.

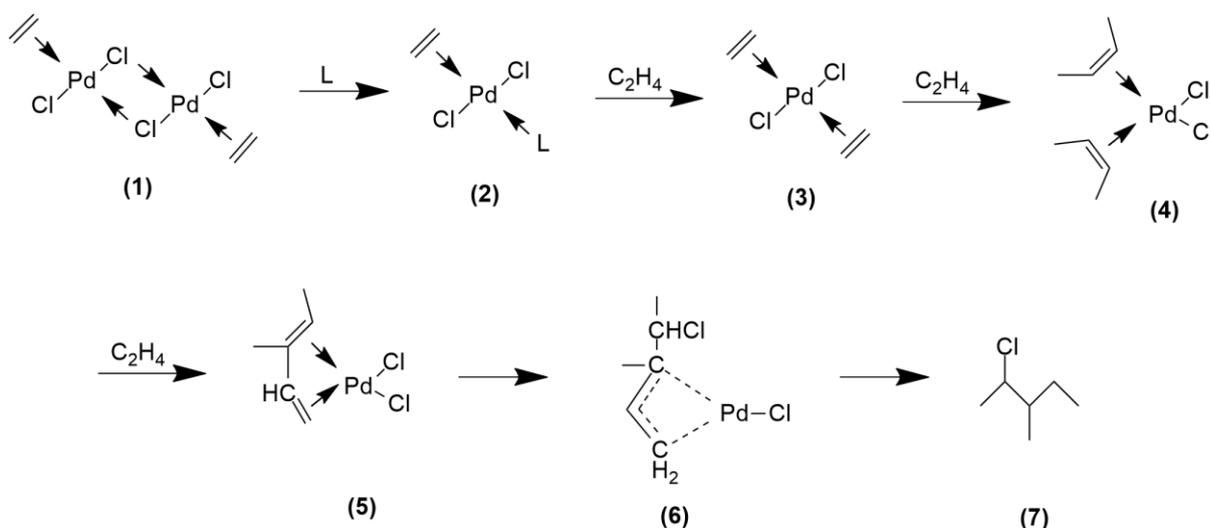


Fonte: Clayden (2000).

Estudos mostraram que complexos metálicos de transição e sais podem funcionar como catalisadores nas reações de dimerização de olefinas. Muito se foi discutido sobre o mecanismo de dimerização das olefinas na presença de paládio. A dimerização do etileno via catálise ácida

foi investigada por Fisher e colaboradores na década de 60 (KETLEY *et al*, 1967). O estudo mostrou a formação de um complexo amarelo em apenas 30 minutos de reação. As quebras das ligações paládio-cloro são facilitadas na presença de ligantes que atuam como ligantes fracos (esquema 12, etapa 2). O complexo **3** é muito instável e logo forma o intermediário de transição (esquema 12, etapa 6). A desidrogenação do complexo pelo etileno resulta no dímero (esquema 12, etapa 7). (KETLEY *et al*, 1967).

**Esquema 12** - Dimerização de olefinas utilizando paládio como catalizador.



**Fonte:** Ketley et al, (1967).

Como foi visto, a obtenção de compostos diméricos por métodos tradicionais requer a utilização de metais de transição, que podem levar à exposição ao metal e consequente toxicidade. Entretanto, a síntese de dímeros sem o uso de metais ainda não foi encontrado na literatura.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa o desenvolvimento de um método eletroquímico de dimerização, a partir de reação de acoplamento redutivo de olefinas ativadas, através do uso da célula de cavidade.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência das variáveis na formação do produto dimérico proveniente da redução do Fumarato de Dietila e Maleato de Dietila tais como: corrente elétrica, solução eletrolítica e tempo da reação.
- Otimizar o procedimento de extração e avaliar a influência dos seus parâmetros na massa obtida do produto, como: quantidade da massa de grafite, tratamento do grafite em pó, agitação, sonicação, solvente extrator e utilização do líquido iônico.
- Aplicar as melhores condições experimentais obtidas para validação do método desenvolvido.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes obtidos comercialmente foram utilizados sem qualquer etapa de purificação. Os solventes foram evaporados em um rotaevaporador BÜCHI Rotavapor® R-210 acoplado a uma bomba de vácuo Vacubrand PC 3001 Vario. Os reagentes Hidróxido de Sódio, Sulfato de Sódio, Diclorometano e Éter Etilico foram obtidos da marca Química Moderna. Os reagentes Maleato de Dietila, Fumarato de Dietila, Benzaldeído, Acetofenona, Cicloexen-2-ona, 3-metil-cicloexen-2-ona, 1,4-Benzoquinona, Fumarodinitrila, Tetrabutílamônio tetrafluoborato (TBABF<sub>4</sub>) e Acetonitrila, Acetato de Etila, foram obtidos da marca Sigma-Aldrich. O grafite em pó foi obtido da Sigma-Aldrich (<20 µm) e antes de ser utilizado foi submetido a um tratamento térmico a 280°C no forno de vidro para micro destilação da BÜCHI modelo B-585, sob alto vácuo (5 mmHg) durante 4 horas. O bastão de grafite do contraeletrodo possui 0,8 cm de diâmetro por 6 cm de comprimento. As eletrólises foram realizadas numa fonte de energia DC da Instrutherm FA-3005.

### 4.2 SÍNTESE DA BENZALACETOFENONA A PARTIR DE BENZALDEÍDO E ACETOFENONA

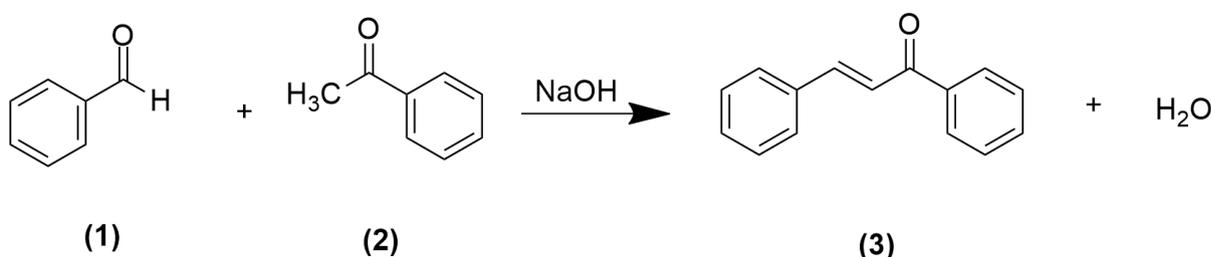
O reagente benzalacetofenona foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Clarke e colaboradores (Clarke; Leavitt, 1922). Apenas este reagente foi sintetizado para os estudos da dimerização de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, os demais reagentes não precisaram ser sintetizados.

A chalcona é uma cetona aromática que compõe o núcleo de muitos compostos biológicos importantes, sendo precursora biogenética de espécies como flavonóides e pode ser utilizada na descoberta de novos medicamentos (RAMMOHAN, 2020). Além disso, as chalconas são utilizadas em estudos de novos agentes terapêuticos por possuírem diversas propriedades farmacológicas e seus derivados possuírem alto grau de densidade estrutural. Isso auxilia na busca de novas alternativas para combater o aumento da resistência aos antibióticos. (XU, 2019). Ainda, estudos mostraram que chalconas apresentaram atividades anti-inflamatória *in vitro* e *in vivo* (HERENCIA, 1998). Outro estudo importante foi a avaliação de chalconas e

seus derivados quanto à atividade antitumoral contra a linhagem celulares de câncer de mama, onde houve a inibição do crescimento de células malignas (MODZELEWSKA, 2006).

Primeiramente, preparou-se a solução do catalisador NaOH. Para isso, em um béquer de 120 mL foram pesados 2,4 g de NaOH e adicionados 30 mL de uma solução de água/etanol (1:1) e submetido a agitação até a dissolução completa do catalisador. Posteriormente, a solução foi resfriada em um banho de gelo. Na sequência, a solução foi retirada do banho de gelo e foram adicionados 5,1 mL de benzaldeído (1) e 5,8 mL de acetofenona (2) e deixado sob agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. Para isolar o produto (3), a mistura foi transferida para um funil de Buchner e filtrado a pressão reduzida.

**Esquema 13** - Síntese do 1,3-difenil-2-propen-1-ona (benzalacetofenona).



**Fonte:** Clarke; Leavitt (1922).

Um sólido amarelo característico da benzalacetofenona foi obtido. Posteriormente, o produto foi seco no alto vácuo e estocado para posteriores análises (Figura 3). Na sequência, uma amostra foi separada e analisada por cromatografia à gás. O produto de síntese (benzalacetofenona) foi secado utilizando uma bomba de alto vácuo da EDWARDS. O cromatograma apresentou apenas um pico em 14 minutos proveniente da benzalacetofenona.

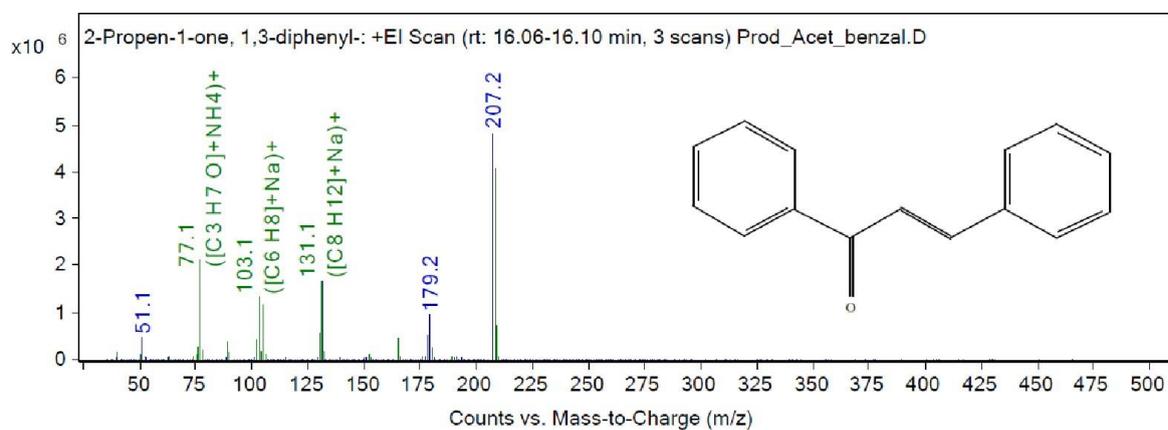
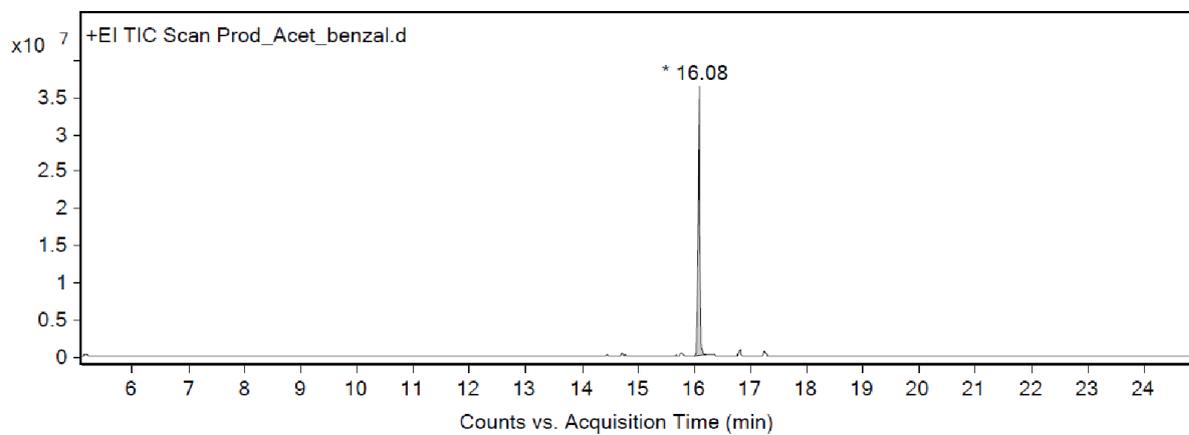
A benzalacetofenona foi analisada por GC/MS e identificada na biblioteca do equipamento Agilent de acordo com o Espectro descrito na Figura 4.

**Figura 3** - Secagem da Benzalacetofenona sob alto vácuo.

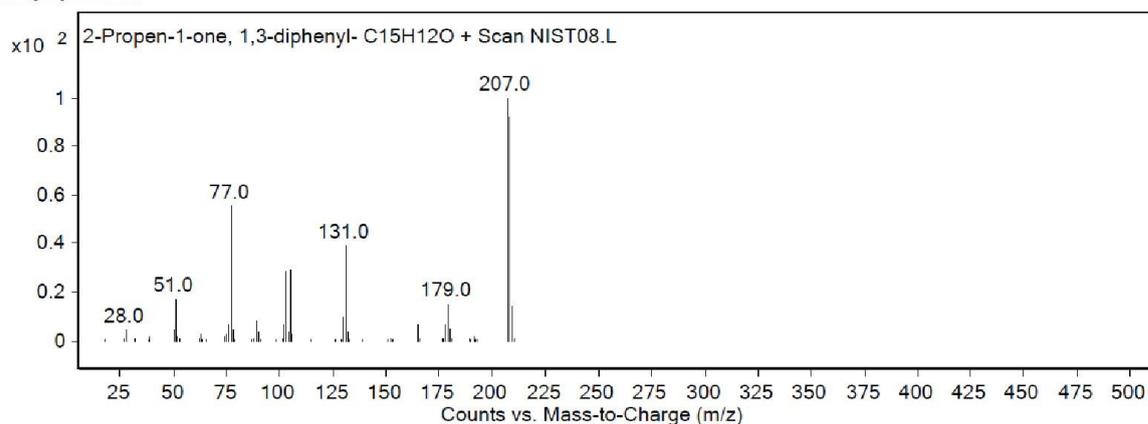


**Fonte:** A autora.

**Figura 4** - Espectro de massas da benzalacetofenona, MM = 208,26 g.mol<sup>-1</sup> sintetizado e identificado na biblioteca do equipamento.



## Library Spectrum

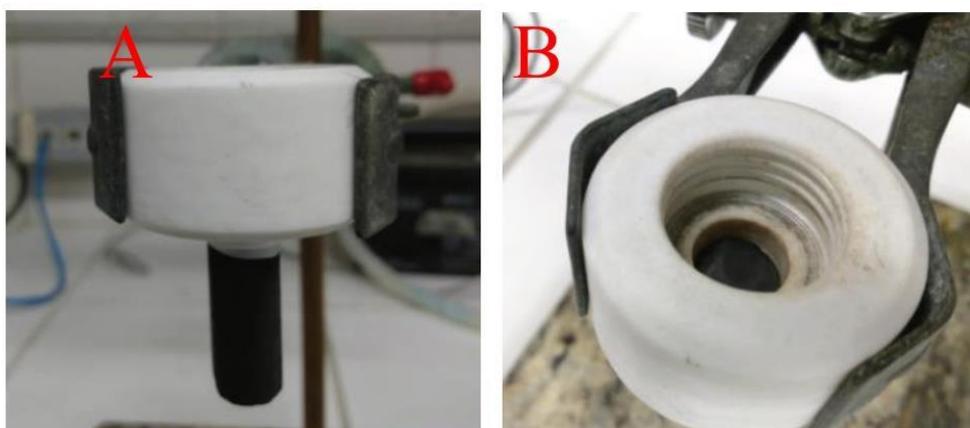


Fonte: A autora.

### 4.3 MONTAGEM DA CÉLULA DE CAVIDADE

As etapas para montagem da célula eletroquímica de cavidade descrita a seguir foram realizadas para as eletrólises. A primeira etapa consistiu na montagem da cavidade. Para isso, um bastão de grafite, utilizado como contato elétrico catódico, de comprimento 4,5 cm e diâmetro 1,0 cm foi envolvido com fita de Teflon para ser ajustado à base do compartimento de Teflon (Figura 5A). O bastão foi inserido com cuidado de modo que houvesse um espaço para formar a cavidade a fim de comportar o eletrodo de trabalho (Figura 5B).

**Figura 5** - Bastão de grafite acoplado ao compartimento de Teflon (A); Cavidade proveniente do espaço entre a base do compartimento de Teflon e o bastão de grafite (B).



Fonte: A autora.

O grafite em pó foi pesado (300 mg) e transferido para a cavidade do Teflon onde foi submetido a prensagem com o auxílio de um bastão de alumínio e uma bateria de 2,5 Kg, durante 10 minutos (Figura 6A). Logo após, o Teflon foi levado a balança para a pesagem do reagente líquido, onde foi transferido gota a gota, esperando total absorção no grafite entre os intervalos (Figura 6B). Em cima do grafite é adicionado o reagente líquido (0,5 mmol) gota a gota ou, quando o reagente é sólido é feita a mistura grafite reagente sólido antes da prensagem. Para impedir a difusão do material catódico, foi inserido um papel de filtro previamente perfurado com seringa para saída de  $H_2$  que pode ser gerado durante a eletrólise (Figura 6C).

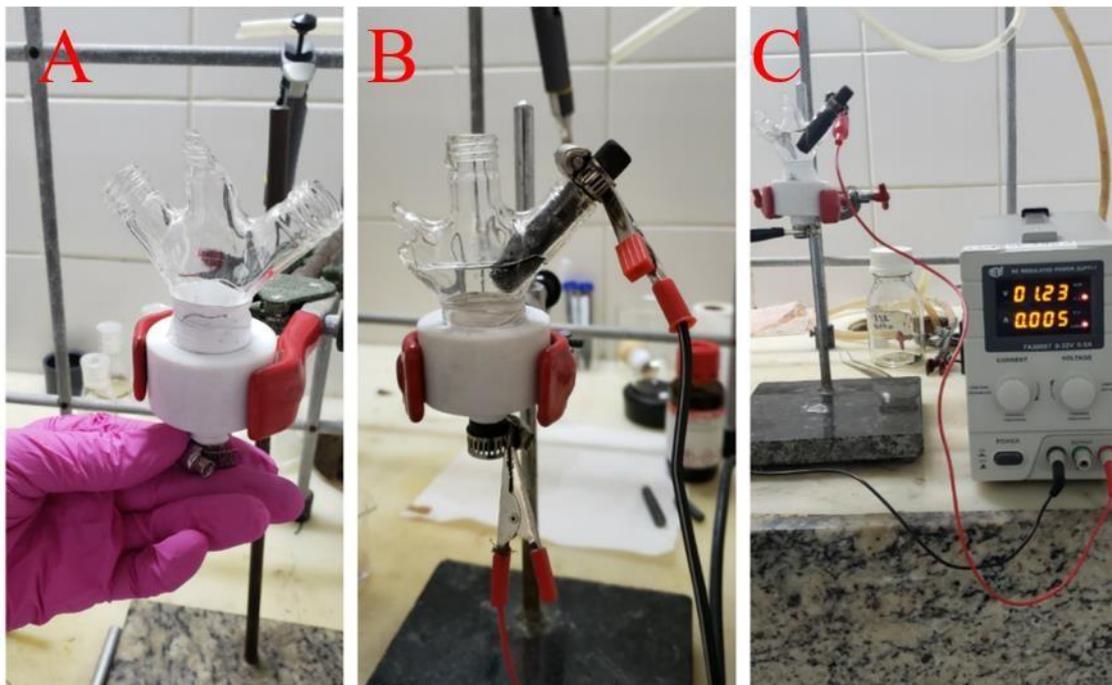
**Figura 6** - Prensagem do grafite em pó na célula de cavidade (A); Pesagem do reagente líquido diretamente na balança (B); Inserção do papel de filtro no compartimento de Teflon (C).



**Fonte:** A autora.

A segunda etapa consistiu no acoplamento do compartimento de vidro (Figura 7A) e adição de 20 mL da solução eletrolítica à célula ( $NaOH$  ou  $Na_2SO_4$   $0,1\ mol.L^{-1}$ ). Um bastão de grafite, utilizado com contato anódico, foi imerso na solução eletrolítica (Figura 7B). Ambos os contatos elétricos foram conectados a uma fonte externa através de garras e assim a reação foi iniciada (Figura 7C).

**Figura 7** - Célula de cavidade acoplada ao compartimento de vidro (A), e conectada a uma fonte externa (B e C).



**Fonte:** A autora.

#### 4.4 EXTRAÇÃO DO DÍMERO DA CÉLULA DE CAVIDADE

O experimento foi cronometrado no tempo determinado antes de cada eletrólise e logo após o seu término, a solução eletrolítica foi transferida para um béquer dando início ao processo de extração do produto. Nesta primeira etapa, não houve tratamento do grafite com ácido clorídrico. Logo após, a célula foi desmontada com a remoção do compartimento de vidro. Com a ajuda de uma pinça, o papel de filtro foi retirado do Teflon e a este foi acoplado um extrator de vidro com tampa de plástico. Foram inseridos 10 mL do solvente extrator (acetato de etila), agitado manualmente por 5 a 10 minutos e transferido para um erlenmeyer (Figura 8). Este processo foi repetido por 3 vezes até que houvesse total transferência do material da cavidade do compartimento de Teflon, em todas as reações. O material obtido foi filtrado sem ser submetido a pressão. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

**Figura 8** - Extrator acoplado a célula de cavidade após agitação com o solvente.



**Fonte:** A autora.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

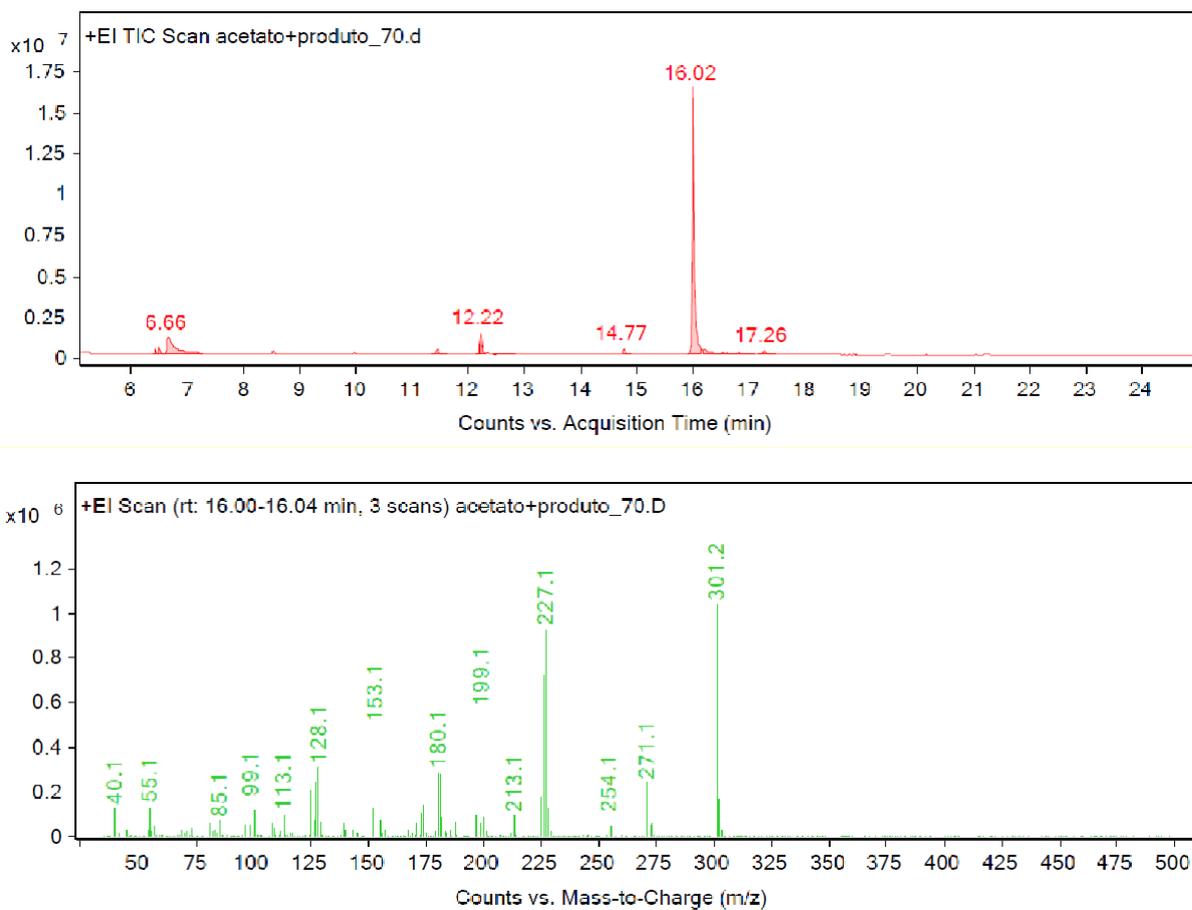
### 5.1 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ELETROQUÍMICA PARA A SÍNTESE DO DÍMERO DE COMPOSTOS $\alpha,\beta$ -INSATURADOS EM CÉLULA DE CAVIDADE

O procedimento de síntese de compostos diméricos é bastante conhecido e descrito na literatura. Entretanto, nas técnicas convencionais são utilizados metais de transição, por isso, neste tópico serão relatados uma série de experimentos eletroquímicos para o desenvolvimento de uma metodologia mais limpa e que siga os padrões da Química Verde através da célula de cavidade, possibilitando um menor consumo de solvente orgânico e a insenção de metais de transição no sistema.

#### 5.1.1 Influência da Corrente

Inicialmente, foram realizados experimentos com olefinas ativadas como o fumarato de dietila (FDE) e maleato de dietila (MDE) (0,5 mmol) para determinar qual o reagente mais adequado a ser utilizado como referência no desenvolvimento da metodologia. O fumarato de dietila foi o primeiro substrato estudado. Para isso, as eletrólises foram conduzidas nas correntes constantes de 5 mA, 10 mA e 20 mA, em meio aquoso de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O tempo de reação foi determinado a partir da carga teórica (48,24C), determinada através da equação  $Q = n.z.F$ , onde, Q é a carga, n o número de mol, z é o número de elétrons envolvidos no processo e F é a constante de Faraday (96.487 C.mol<sup>-1</sup>). Uma vez determinada a carga, utilizamos a relação  $Q = i.t$ , onde, i é a corrente (A) e t o tempo (segundos), para determinarmos o tempo mínimo de reação com 100% de eficiência eletroquímica. O tempo de reação variou com a carga aplicada, os dados estão disponíveis nas tabelas de acordo com cada eletrólise. Em todas as reações foi utilizada uma massa de 300 mg do grafite na confecção do eletrodo de trabalho. O número de mols dos reagentes foi o mesmo, sendo de 0,5 mmol. Após o término da eletrólise, o produto resultante da redução do FDE, sendo este o tetraetildímero (TED), foi extraído com acetato de etila e analisado por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM).

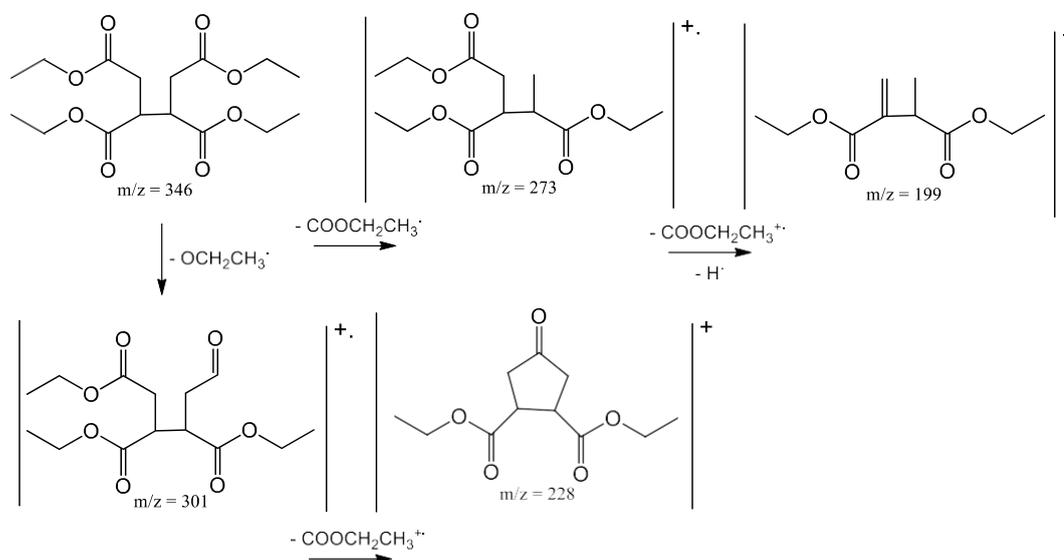
**Figura 9** - Espectro de massas do tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila, MM = 346,37 g.mol<sup>-1</sup>) obtido na eletrólise do Fumarato de Dietila.



**Fonte:** A autora.

A análise do espectro de massas mostra que após o impacto de elétrons não é observado o pico de íon molecular em  $m/z = 346$ , Fig. 9. No entanto, podemos observar um pico de bastante intenso em  $m/z = 301$ , que corresponde pico de íon principal devido à perda do fragmento  $[\text{OCH}_2\text{CH}_3]^\cdot$ , Fig 10. Outro pico intenso ocorre em  $m/z = 273$ , devido à perda do fragmento  $[\text{COOCH}_2\text{CH}_3]^\cdot$ . Outros picos em  $m/z = 228$  e  $m/z = 199$ , ocorrem devido à rearranjos, podendo ser explicados pela perda do grupo  $[\text{COOCH}_2\text{CH}_3]^\cdot$ . O pico de quebra simétrica do dímero pode ser observado em  $m/z = 173$ .

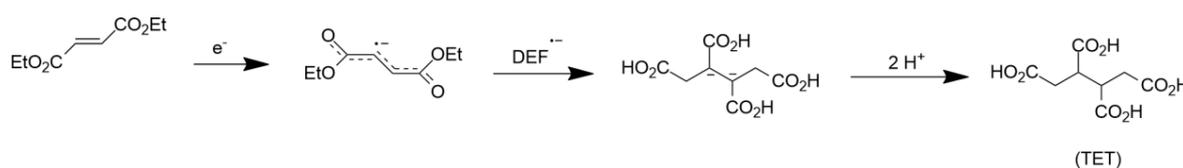
**Figura 10** - Proposta de fragmentação do tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila, de acordo com o espectro de massas da Fig. 9.



**Fonte:** A autora.

Foi utilizada cromatografia a gás (CG) para determinar o rendimento da reação (rendimento cromatográfico), utilizando o reagente (fumarato ou maleato de dietila) como referência. Em alguns casos o solvente foi rotaevaporado e o rendimento do produto isolado foi determinado após pesagem. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Influência da corrente aplicada durante a eletrólise na dimerização do fumarato de dietila em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente	Corrente (mA)	Tempo (min)	FDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)
1	FDE	20	40,2	67	23
2	FDE	10	80,4	27	73
3	FDE	5	160,8	55	45

<sup>1</sup>Rendimento cromatográfico do Tetraetildímero.

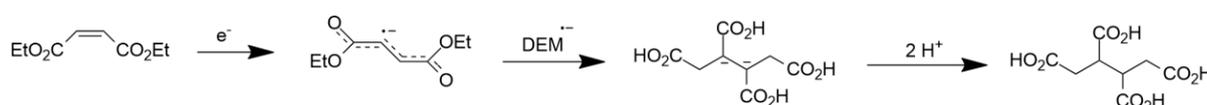
**Fonte:** A autora.

De acordo com a Tabela 1, a formação do produto da reação, o tetraetildímero (TED, butano-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetraetila), tem relação direta com a corrente aplicada durante a eletrólise. Para uma corrente de 20 mA, observou-se apenas 23% do rendimento

cromatográfico de formação do dímero, enquanto para uma corrente de 10 mA o rendimento saltou para 73%. Entretanto, com o aumento do tempo reacional para 160,8 minutos e diminuição da corrente para 5 mA, o resultado foi de 45% do dímero TED. Portanto, a melhor corrente a ser utilizada nas eletrólises foi de 10 mA, com taxa de conversão de 73%. Este comportamento está relacionado com os potenciais de redução do reagente (-1,4 V vs. Ag/AgCl) e o potencial de descarga de redução da água (-1,5 V vs. Ag/AgCl). Desta forma em corrente muito elevada (20 mA) o potencial da célula consegue atingir a redução da água, que concorre com a redução do fumarato de dietila. Pode-se observar este fenômeno através da formação de gás hidrogênio na superfície do eletrodo, entretanto, não houve mudança na compactação do sistema na cavidade. Em correntes muito baixas (5 mA), o potencial da célula não atinge o potencial de redução da água, mas é um potencial baixo para realizar a redução todo o FDE. Portanto, a corrente de 10 mA é um valor intermediário em que a redução do FDE é favorecida.

Posteriormente, o maleato de dietila também foi investigado nas mesmas condições das reações anteriormente descritas. Entretanto, as eletrólises conduzidas sob a corrente de 20 e 30 mA, reagiram no dobro e no triplo da carga teórica, ou seja, 96,48 C e 144,72 C, respectivamente.

**Tabela 2** - Influência da corrente na dimerização do maleato de dietila em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente	Corrente (mA)	Tempo (min)	MDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)
1	MDE	10 mA	80,4 min	100	-
2	MDE	20 mA	80,4 min	78	22
3	MDE	30 mA	80,4 min	-	100

<sup>1</sup>Rendimento cromatográfico do Tetraetildímero.

**Fonte:** A autora.

A partir dos resultados pode-se observar que para uma corrente de 20 mA (Tabela 2, entrada 1), a taxa de conversão foi de 22%. Já em 10 mA (entrada 2), não foi observado nenhum pico referente ao dímero no cromatograma. Entretanto, quando a corrente passou para 30 mA (entrada 3), observou-se total conversão do MDE no dímero FDE. Esses resultados podem ser explicados pelo potencial de redução mais elevado do maleato de dietila (-1,6 V vs Ag/AgCl)

que ultrapassa o potencial de descarga de redução da água. Por isso, na reação à corrente de 10 mA não foi observado formação do produto TED, em que o potencial (cátodo) não atinge o potencial de redução do reagente MDE. Já para a eletrólise com 20 mA, foi observado um rendimento de 22%, indicando que a esta corrente o potencial do eletrodo atinge o potencial de redução do MDE. Quando a corrente é elevada para 30 mA, o potencial de célula aumenta, ocorrendo a completa conversão do MDE em TDE.

Neste caso, ocorre a redução da água e MDE em paralelo, o que explica a necessidade de passagem de uma carga (Q) elevada, ou seja, a carga teórica três vezes superior. Este resultado pode ser explicado através das configurações das moléculas estudadas.

Portanto, diante dos resultados das diferenças do comportamento de redução entre o FDE e MDE, verificou-se que o melhor reagente modelo a ser escolhido foi o FDE em 10 mA por ser mais facilmente reduzido e levar a uma taxa de conversão (eficiência eletroquímica) significativamente maior para formação do dímero. Nesta primeira etapa, todas as reações foram realizadas em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.

O eletrólito de suporte confere a propriedades para manutenção da alta força iônica do sistema durante a eletrólise. A escolha desta espécie considera a estabilidade que apresenta em solução com outras espécies a serem oxidadas e reduzidas na janela de potencial utilizada no estudo. Se tratando de meio orgânico, a acetonitrila pode ser escolhida como solvente junto com o tetrafluorborato de tetrabutyl amônio (TBABF<sub>4</sub>), como eletrólito de suporte (AGOSTINHO, 2004).

A acetonitrila em tetrafluorborato de tetrabutyl amônio (TBABF<sub>4</sub>) foi escolhida como solução eletrolítica para o estudo da redução do FDE e MDE, uma vez que propicia a transferência de elétrons no sistema sem interferir na reação de redução. Assim, a segunda variável estudada para definição das melhores condições de reação foi o eletrólito de suporte (solvente + sal). Para isso, a acetonitrila em TBABF<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito de suporte em 10 mA na carga teórica para redução do FDE. A eletrólise do MDE também foi realizada a uma corrente de 20 mA com o triplo da carga teórica. Os resultados estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Influência do eletrólito de suporte CH<sub>3</sub>CN/TBABF<sub>4</sub> na dimerização do FDE e MDE.

Entrada	Reagente	Corrente (mA)	Tempo (min)	Reagente (%)	Produto de adição <sup>1</sup> (%)	TED <sup>1</sup> (%)
1	FDE	10 mA	80,4	-	100%	-

2	MDE	20 mA	120	-	100%	-
---	-----	-------	-----	---	------	---

<sup>1</sup>Rendimento cromatográfico do produto de adição da CH<sub>3</sub>CN.

**Fonte:** A autora.

De acordo com a Tabela 3, em ambos os reagentes se verificou a formação do produto de adição à acetonitrila com uma taxa de 100%. Alcenos ativados podem sofrer adições em sua ligação dupla de acordo com o meio reacional. No caso do FDE e MDE, o substrato possui regiões ativas onde a acetonitrila pode ser adicionada, favorecendo a rota sintética para o produto de adição e inviabilizando a dimerização nestas condições. Diante deste resultado, o uso da acetonitrila em TBABF<sub>4</sub> foi descartado na sequência das análises.

Posteriormente, o NaOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram utilizados como eletrólito de suporte com o intuito de verificar se NaOH seria de fato o melhor eletrólito para dar continuidade nas reações. Assim, eletrólises para redução do FDE foram realizadas em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, durante 80,4 minutos. Na sequência da investigação, a carga da reação foi duplicada para total consumo do reagente, entradas 3 e 4. Os resultados podem ser verificados abaixo.

**Tabela 4** - Influência do eletrólito de suporte na dimerização do Dietil, em eletrólises realizadas com  $i = 10$  mA.  
Entrada Reagente Eletrólito Tempo (min) FDE (%) TED<sup>1</sup> (%)

1	FDE	NaOH	80,4	27	73
2	FDE	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80,4	67	33
3	FDE	NaOH	160,8	-	100
4	FDE	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	160,8	-	100

<sup>1</sup>Rendimento cromatográfico do Tetraetildímero.

**Fonte:** A autora.

Sabe-se, através da literatura, que o FDE e MDE são reduzidos a um potencial próximo da redução da água. No meio reacional, ocorre uma competição entre as reações de redução da água e do substrato, podendo causar uma diminuição na eficiência eletroquímica. Dessa forma, o aumento do pH do meio reacional desloca o potencial de descarga da água (0,059 V por pH), favorecendo a redução dos substratos devido à diminuição dos íons de hidrogênio no sistema. Este efeito pode ser observado na Tabela 4. Diante desses resultados, a solução em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi escolhido como o eletrólito de suporte.

Uma vez definidas as melhores condições de reação, com rendimento cromatográfico de 73% de formação do dímero no tempo teórico de 80,4 minutos, o estudo seguiu para o desenvolvimento de uma metodologia a fim de melhorar o rendimento do produto isolado

(dímero do FDE). Nesta segunda parte, variáveis como o tipo de solvente extrator, tempo de sonicação, tempo de agitação, extração líquido-líquido, tratamento e quantidade de grafite em pó para confecção do eletrodo de trabalho foram investigadas.

## 5.1.2 Otimização da Extração

### 5.1.2.1 Solvente Extrator

A primeira variável estudada foi o solvente utilizado para extrair o produto da célula de cavidade como um meio de verificar se o acetato de etila, que já vinha sendo utilizado, era de fato a melhor escolha. Para isso, também foram realizadas extrações com os solventes diclorometano e éter dietílico (Tabela 5). A escolha dos solventes a serem utilizados na extração foi realizada visando a promoção da interação do solvente-sorbato, ou seja, aqueles em que as moléculas são menores do que a do TED para que possam atingir os microporos mais internos no grafite. Além disso, a polaridade da molécula do solvente influencia fortemente o processo de dessorção. Para isto, os solventes acetato de etila, diclorometano e éter foram selecionados por serem menores e mais leves, além de possuírem caráter polar, como a estrutura do dímero.

**Tabela 5** - Propriedades e características dos solventes utilizados para dessorção.

<b>Solvente</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Massa Molar (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	<b>Toxicidade</b>
Acetato de etila	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88.11	77,1	Inflamabilidade alta Irritação ocular Efeitos Narcóticos moderados
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	39,6	Corrosão/Irritação cutânea Lesões oculares graves Carcinogenicidade
Éter	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	34,6	Irritação ocular Corrosão/Irritação cutânea Carcinogenicidade

**Fonte:** Tissot (1977).

As eletrólises foram conduzidas sob uma corrente de 10 mA, durante 80,4 minutos em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sendo estas as melhores condições experimentais definidas na etapa anterior. Após as eletrólises, o produto foi extraído variando o solvente orgânico de extração. Os resultados se encontram na Tabela 6.

**Tabela 6** - Influência do solvente na extração da redução do FDE em solução NaOH 0,1M, em eletrólises realizadas com  $i = 10$  mA e  $t = 80,4$  minutos.

Entrada	Reagente	Solvente extrator	FDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)	TED <sup>2</sup> (%)
1	FDE	Acetato	-	100	45
2	FDE	Diclorometano	-	100	10
3	FDE	Éter	-	80	1,8

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Tetraetildímero.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do Tetraetildímero.

**Fonte:** A autora.

De acordo com a Tabela 6, verificou-se que entre os solventes testados aquele com maior capacidade de dissolver o dímero do grafite em pó foi o acetato de etila, seguido por diclorometano e éter dietílico, respectivamente. O mecanismo desse processo ocorre com base na interação do solvente-sorbato. Quanto maior a solubilidade do dímero no solvente, mais eficaz é a extração. Com base nos resultados, verificou-se que a solubilidade do produto dimérico é maior em acetato de etila, sendo esta proporção quatro vezes maior quando comparado ao diclorometano e significativamente superior comparado ao éter. Alguns mecanismos estão envolvidos no processo de retirada do dímero da superfície do grafite, eles podem ser divididos em três categorias: interação solvente-sorbato, interação solvente-sorbato e interação sorvente-sorbato. No primeiro caso, a interação entre o solvente-sorbato precisa ser eficaz, assim, o solvente ideal consegue se inserir na estrutura do grafite e alcançar sítios ativos ocupados pelo dímero. Na interação solvente-sorbato, a maior afinidade entre o dímero e o solvente extrator propicia a extração. Por fim, a interação sorvente-sorbato pode dificultar significativamente o processo de extração. Para remediar esta questão, alguns pesquisadores adicionam uma etapa de pré-tratamento do grafite para minimizar a interação e facilitar a extração. Este pré-tratamento foi realizado posteriormente neste estudo como um meio de aumentar o rendimento em massa do produto obtido ao final da extração. (BRUNAUER *et al.*, 1938; PERRY *et al.*, 1997; VASQUES A.R., 2008; RUTHVEN, 1984).

Estudos mostram que os solventes clorados são cancerígenos e o seu uso deve ser evitado devido a toxicidade dos resíduos gerados (Lyngé *et al.*, 1997). Quando comparado com

os solventes clorados, o acetato de etila é o mais indicado para os processos de extração por apresentar menor toxicidade (Dong et al., 2011). Assim, o acetato de etila foi escolhido como o solvente mais adequado para o procedimento de extração por apresentar avanço nos experimentos da extração do dímero. Outro fator importante é o ponto de ebulição dos solventes (Tabela 5). O acetato de etila possui baixa volatilidade quando comparado com o diclorometano e éter. Por isso, é possível evitar a perda do analito por arraste na evaporação. Por outro lado, o baixo rendimento na utilização do éter e do diclorometano pode ser explicado devido ao arraste do analito pelo vapor na etapa de evaporação, que provocaram perdas do dímero. Visando aumentar ainda mais a eficiência da dessorção posteriores estudos foram realizados para verificar a influência do tempo na interação entre o solvente-sorbato. Além disso, considerando os princípios de Química Verde, o acetato também se faz a melhor escolha uma vez que, comparado com o diclorometano e o éter dietílico, é o solvente ambientalmente mais amigável.

#### 5.1.2.2 Tempo de Sonicação

Nas primeiras eletrólises, não houve etapa de sonicação. Dessa forma, após a escolha do solvente, o estudo seguiu para a investigação da influência do tempo de sonicação na etapa da extração. Para isto, variou-se o tempo de sonicação em 0, 10, 15, 30 e 60 minutos. Em seguida, a mistura foi filtrada e evaporada. Os resultados estão na Tabela 7.

**Tabela 7** - Influência do tempo de sonicação do rendimento em massa, em eletrólises realizadas com  $i = 10$  mA e  $t = 80,4$  minutos.

Entrada	Reagente	Sonicação (min)	FDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)	TED <sup>2</sup> (%)
1	FDE	0	29	73	45
2	FDE	10	45	55	20
3	FDE	30	1	99	7,8
4	FDE	60	17	83	3

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Tetraetildímero.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do Tetraetildímero.

**Fonte:** A autora.

Utilizando como parâmetro o rendimento em massa obtidos na Tabela 7, observou-se que o melhor resultado obtido foi em 0 minutos de sonicação, com TED<sup>2</sup> de 45%, entrada 1. No intervalo entre 10 e 60 minutos, não foram registradas nenhum aumento no rendimento em

massa do produto. O tempo de sonicação influencia diretamente na interação entre o produto e o grafite em pó. Com base nos resultados foi possível observar que com o aumento do tempo de sonicação há uma diminuição no rendimento do produto bruto. Este fenômeno pode ser explicado devido à adsorção ou difusão do TED nos poros mais internos do grafite, dificultando sua extração mesmo utilizando um solvente extrator com caráter polar (acetato de etila).

### 5.1.2.3 Tratamento e massa do grafite utilizado nas eletrólises

Comparando os resultados das eletrólises realizadas sob uma corrente de 20 mA em NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com tempo de reação de 40,2 minutos, utilizando o grafite em pó sem o tratamento e com o tratamento por adicificação (HCl concentrado), observou-se que este procedimento favoreceu o rendimento cromatográfico do dímero, uma vez que o resultado foi o triplo (69%) do obtido anteriormente (23%), Tabela 8. Através dos resultados da Tabela 1, verificou-se que o menor rendimento cromatográfico foi para a eletrólise com uma corrente de 20 mA, dessa forma, este foi considerado como parâmetro para a realização do estudo sobre a influência do tratamento do grafite nas mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente, com massa de grafite de 300 mg. A entrada 1 é equivalente a eletrólise realizada com o grafite não tratado. Já na entrada 2, temos a eletrólise realizada com o pré-tratamento do grafite com ácido clorídrico.

**Tabela 8** - Influência do tratamento do grafite em pó com massa de 300 mg utilizada para realização das eletrólises do FDE sob corrente de 20 mA e 40,2 minutos de reação.

Entrada	Reagente	FDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)
1	FDE	67	23
2	FDE	31	69

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Tetraetildímero.

Entrada 1: Grafite não tratado.

Entrada 2: Grafite tratado.

**Fonte:** A autora.

De acordo com os resultados, o tratamento do grafite com ácido clorídrico concentrado é eficiente na eliminação dos grupos funcionais presentes na estrutura do grafite. O pré-tratamento do grafite promove a desidratação e degradação de grupos funcionais aumentando a superfície para adsorção do reagente e troca de elétrons. Portanto, verificou-se que o tratamento do grafite tem influência direta no rendimento cromatográfico do TED. Diante disso, todas as reações posteriores foram realizadas com o grafite tratado com HCl.

Com a finalidade de verificar a influência do grafite no rendimento em massa do dímero, o grafite da marca Sigma Aldrich foi submetido a um pré-tratamento de acidificação para eliminar grupos funcionais presentes na superfície do grafite e assim remediar a forte interação entre o sorvente e o sorbato.

A massa do grafite utilizada para a confecção do eletrodo de trabalho foi variada para determinar se a massa de 300 mg, utilizada em todas as eletrólises anteriores, seria de fato a mais adequada. Dessa forma, antes das eletrólises, o grafite foi tratado com ácido clorídrico e deixado sob agitação por 30 minutos. A neutralização foi feita utilizando água destilada e após atingir o pH de aproximadamente 5,0, a água foi evaporada e o grafite foi submetido a tratamento térmico no forno de vidro. O grafite foi estocado e utilizado nas posteriores análises. Para investigar a influência da quantidade de grafite no processo de redução, variou-se a massa para 100, 200 e 300 mg. As eletrólises foram realizadas sob uma corrente de 10 mA e 80,4 minutos de reação. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Influência do tratamento do grafite em pó e da quantidade de grafite utilizada para realização das eletrólises do FDE,  $i=10$  mA e tempo 80,4 min.

Entrada	Reagente	Massa (mg)	FDE (%)	TED <sup>1</sup> (%)
1	FDE	100	71	29
2	FDE	200	38	62
3	FDE	300	-	100

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Tetraetildímero.

<sup>2</sup>Rendimento em massa da mistura FDE + TED.

**Fonte:** A autora.

De acordo com a Tabela 9, verificou-se um aumento da taxa de conversão da eletrólise com corrente constante de 10 mA e tempo de 80,4 minutos de acordo com o aumento da quantidade de grafite em pó tratado. Com um macroeletrodo composto por 100 mg de grafite em pó, foi observada uma taxa de conversão de TED de 29%, Tabela 9, entrada 1. Já na eletrólise realizada utilizando 200 mg do grafite em pó tratado, o resultado da análise cromatográfica mostrou uma diferença perceptível na taxa de conversão para formação do dímero em 62%, entrada 2. Com relação ao rendimento cromatográfico da eletrólise com 300 mg de grafite, foi observada 100% da conversão do FDE em TED. Portanto, de acordo com

os resultados, verificou-se que o aumento da quantidade de massa do grafite leva ao aumento das taxas de conversão do reagente em produto. Assim, constatou-se que o aumento da massa de grafite beneficia a formação do dímero.

Estes dados podem ser explicados com base na interação entre a mistura FDE + TED com a superfície do grafite. Uma das influências da eficiência do processo de dessorção é a superfície de contato entre o sorvente e o sorbato. O grafite, assim como os demais sólidos adsorventes, possui estrutura porosa. Dessa forma, quanto maior a porosidade, maior a disponibilidade de sítios ativos e retenção da molécula para a adsorção (RIVERA *et al.*, 2011). Com o aumento da quantidade de grafite, ocorre também o aumento do número sítios ativos com grupos funcionais capazes interagir com as partículas (ŻÓLTOWSKA-AKSAMITOWSKA *et al.*, 2018). A tendência de adsorção no grafite depende de suas propriedades físico-químicas, como o tamanho o poro, área superficial e presença de grupos funcionais (MOHAMED *et al.*, 2011). O grafite possui características polares em sua superfície, contendo grupos funcionais fenólicos e carbonílicos. Como consequência, adsorventes com propriedades polares tendem a se ligarem mais fortemente à superfície do grafite (MORENO-CASTILLA, 2004). Logo, o aumento da superfície de contato proveniente do aumento da massa do grafite favorece a interação entre a mistura reagente/dímero com o grafite em pó.

Entretanto, podemos considerar como melhor resultado a eletrólise da entrada 3 (300 mg de grafite), devido à taxa de conversão de 100%. Dessa forma, verificou-se que a quantidade ideal de grafite tratado é de 300 mg. Esta massa continuou sendo utilizada nas posteriores eletrólises, e a etapa do tratamento do grafite com ácido clorídrico foi adicionada ao processo.

#### 5.1.2.4 Identificação do produto FDE na Solução Eletrolítica

Para verificar a possível migração do produto TED para a solução eletrolítica, foi realizada a extração desta solução aquosa com 3 x 10 mL de acetato de etila. A solução orgânica obtida foi filtrada para eliminar qualquer resíduo de grafite em pó e evaporada. A Tabela 10, entrada 1, mostra o resultado da extração com acetato de etila realizada a partir da solução eletrolítica, e a entrada 2, referente a extração do grafite em pó contido na cavidade da célula de cavidade. A quantidade de grafite tratado utilizado foi de 300 mg.

**Tabela 10** - Determinação da quantidade de FDE presente na solução eletrolítica (NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) através do rendimento em massa. Eletrólise realizada em t = 80,4 minutos e i = 10 mA.

Entrada	Reagente	FDE (%)	TED (%) <sup>1</sup>	TED (%) <sup>2</sup>
---------	----------	---------	----------------------	----------------------

1	FDE	-	100	1,65
2	FDE	-	100	32

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Tetraetildímero.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do Tetraetildímero.

Entrada 1: Extração da solução eletrolítica.

Entrada 2: Extração do grafite.

**Fonte:** A autora.

De acordo com os resultados, os rendimentos em massa das duas extrações foram bastante divergentes. Para a extração líquido-líquido, a taxa em massa do produto dimérico foi de apenas 1,65%. Já para a extração do grafite em pó, o rendimento foi de 32% em massa. Portanto, de acordo com os resultados de rendimento cromatográfico e rendimento em massa obtidos, observou-se uma porcentagem mínima da presença do dímero na solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, indicando que a maior quantidade do dímero continuava adsorvida no grafite presente na cavidade da célula. Diante disso, evidenciou-se uma migração mínima do TED para a solução eletrolítica durante a eletrólise. A partir disso, esta etapa adicional de extração líquido-líquido da solução eletrolítica não foi considerada como vantajosa para otimização da recuperação da massa do produto.

Com base nesta primeira etapa do estudo, verificou-se que a melhores condições para a sequência deste trabalho foi para a eletrólise sob uma corrente de 10 mA, em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> com 80,4 minutos de reação, utilizando 300 mg de grafite pré-tratado com ácido clorídrico. Além disso, o solvente extrator escolhido foi o acetato de etila. As etapas de sonicação e extração da solução eletrolítica foram desconsideradas.

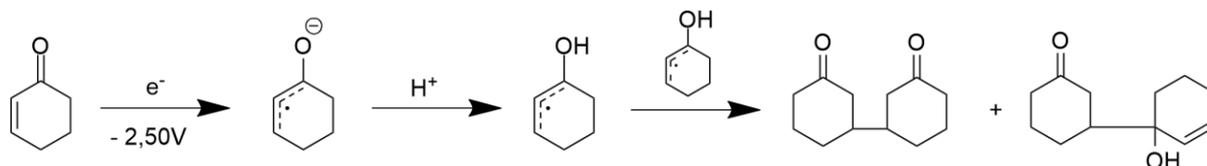
## 5.2 REDUÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS $\alpha,\beta$ -INSATURADOS

### 5.2.1 Cicloexen-2-ona

Compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados podem ser adicionados à moléculas 1,4 conjugadas e formar ligações de Diels-Alder, reação fundamental de formação de ligações carbono-carbono na síntese orgânica. Além disso, o estudo de novos organocatalisadores eficazes na adição enantiosseletiva desses compostos vêm sendo cada vez mais investigados nos últimos anos (DALPOZZO, 2011). Outra aplicação também ocorre na hidrogenação de compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados podem ser realizadas com o uso da prolina como catalisador quiral, produzindo cetonas opticamente ativas (TUNGLER, 1989).

Uma vez definidas as melhores condições experimentais para redução do fumarato de dietila, uma série de reações foram realizadas utilizando os mesmos parâmetros reacionais eletroquímicos para redução de alguns compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados selecionados para esta análise. De início, a cicloexen-2-ona (0,5 mmol) foi submetida a uma eletrólise à corrente controlada de 10 mA em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e tempo reacional de 80,4 minutos, utilizando 300 mg de grafite em pó. Uma segunda eletrólise foi realizada nas mesmas condições, entretanto, a eletrólise foi mantida por 4 horas para verificar uma total conversão do reagente no produto dimérico. No caso da cicloexen-2-ona, o processo de eletrodimerização leva à formação de uma mistura de isômeros (meso-dicetonas e hidroxicetona), de acordo com o esquema da Figura 11. (TISSOT, 1977).

**Figura 11** - Mecanismo de dimerização eletroquímica da cicloexen-2-ona.

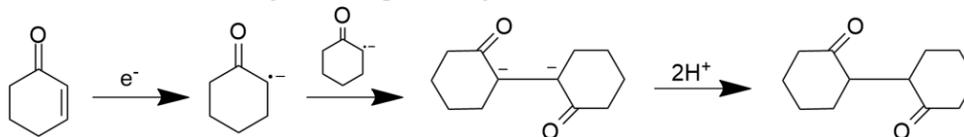


Fonte: Tissot (1977).

De acordo com a Tabela 11, os resultados foram divergentes aos obtidos com o FDE. Na primeira eletrólise (entrada 1), a taxa de conversão para a mistura de dímeros foi de apenas 20% no rendimento cromatográfico, bastante inferior aos 73% obtidos com o FDE. Entretanto, o rendimento de 70% em massa obtido de mistura reacional foi superior ao melhor rendimento (63%) do obtido na reação do FDE (Tabela 9, entrada 2), indicando menor interação da mistura cicloexen-2-ona/dímeros com o grafite em pó. O aumento do tempo reacional para 4 horas (entrada 2) levou a um pequeno aumento da conversão da cicloexen-2-ona para a mistura de dímeros (30%), com rendimento em massa da mistura reagente/dímero de 75%.

De acordo com a literatura (TISSOT, 1977) o voltamograma cíclico de redução da cicloexen-2-ona (acetonitrila + TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em eletrodo de Hg) apresenta um pico de redução irreversível de transferência de 1 elétron em  $-2,38 V$  vs. Ag/AgCl, o qual pode ser considerado elevado. O produto da eletrólise em acetonitrila,  $E = -2,5 V$  e eletrodo de mercúrio leva à formação da mistura de hidrodímeros (meso-dicetonas e hidroxicetona) com rendimento de 25%. Portanto, a aplicação de 10 mA pode não ser o suficiente para alcançar o potencial de redução na superfície do grafite em pó, que explica o baixo rendimento da reação de dimerização.

**Tabela 11** - Dimerização da cicloexen-2-ona via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente (0,5 mmol)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Reagente (%)	Dímero (%)	Rend. (%)
1	cicloexen-2-ona	10	80,4	80	20	70
2	cicloexen-2-ona	10	240	70	30	75
3	cicloexen-2-ona	20	40,2	27	73	87

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do dímero/cicloexen-2-ona.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do reagente/dímero.

**Fonte:** A autora.

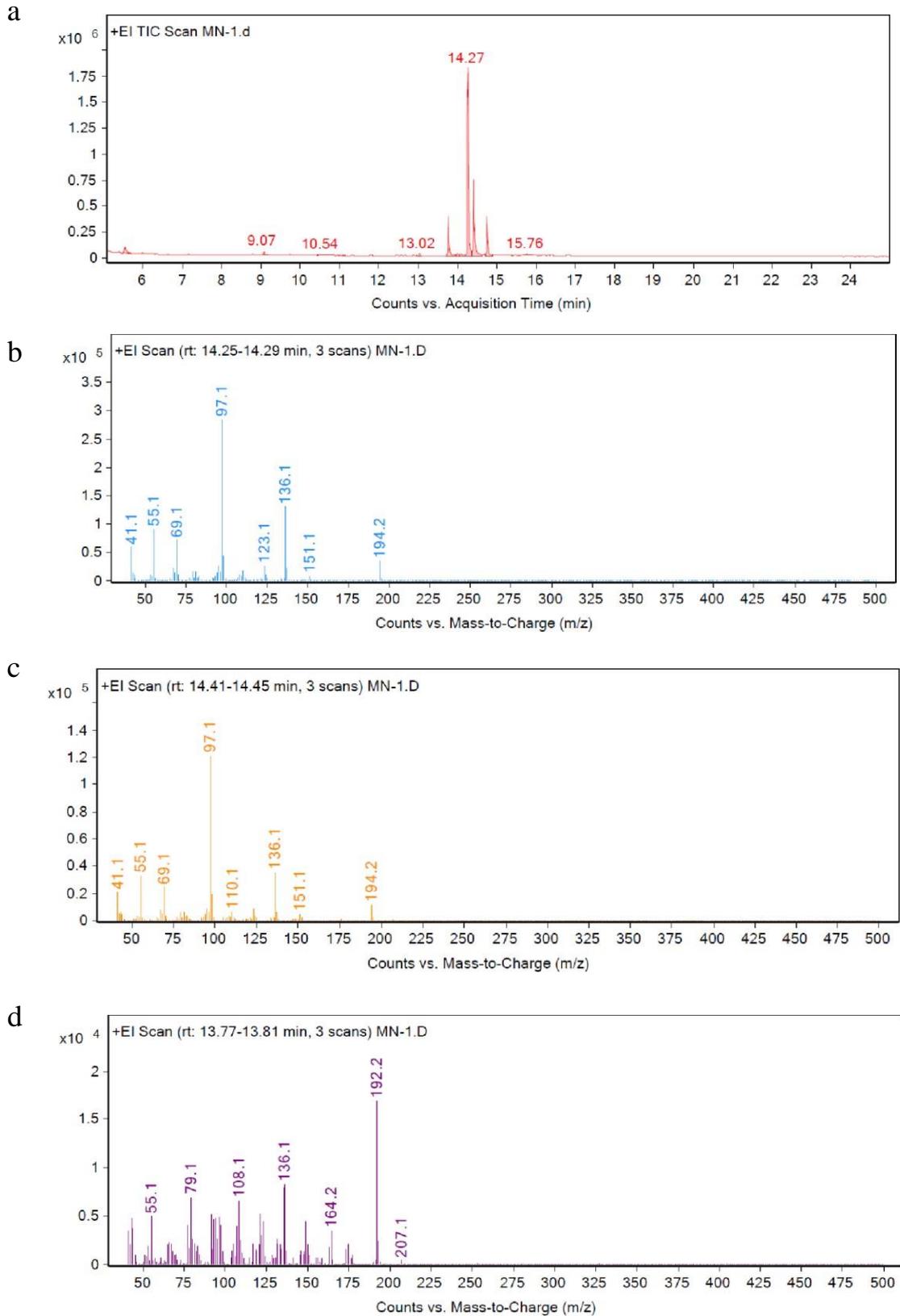
Uma nova reação foi realizada aumentando a corrente da eletrólise para 20 mA, tentando alcançar potencial de redução mais catódico na cavidade (macroeletrodo de grafite em pó). O resultado foi um aumento do rendimento cromatográfico da mistura de dímeros para 73% (Tabela 11, entrada 3) e um rendimento bruto da mistura cicloexenona/dímeros de 87%.

Para confirmação da formação do dímero, uma amostra do produto da reação foi analisada por cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM). O cromatograma indicou a presença de três picos em 13,77, 14,25 e 14,41 minutos, cujos espectros estão descritos na Figura 12. O espectro de massas da Fig. 12a corresponde ao dímero 1'-hidroxi-[1,1'-bi(cicloexano)]-2'-en-3-one com pico de íon molecular  $m/z = 194$  e identificado como o dímero esperado na biblioteca do equipamento Agilent, Fig. 13.

Outra substância foi identificada com pico de íon molecular  $m/z = 194$  (Fig. 12b), que corresponde exatamente à massa molecular dos outros possíveis dímeros [1,1'-bi(cicloexano)]-2,3'-dione e [1,1'-bi(ciclohexano)]-3,3'-dione, como pode ser observado no esquema do mecanismo de dimerização da Fig. 11. Nesses espectros também é possível observar um pico  $m/z = 97$ , que corresponde exatamente ao fragmento com a metade da massa molecular do dímero.

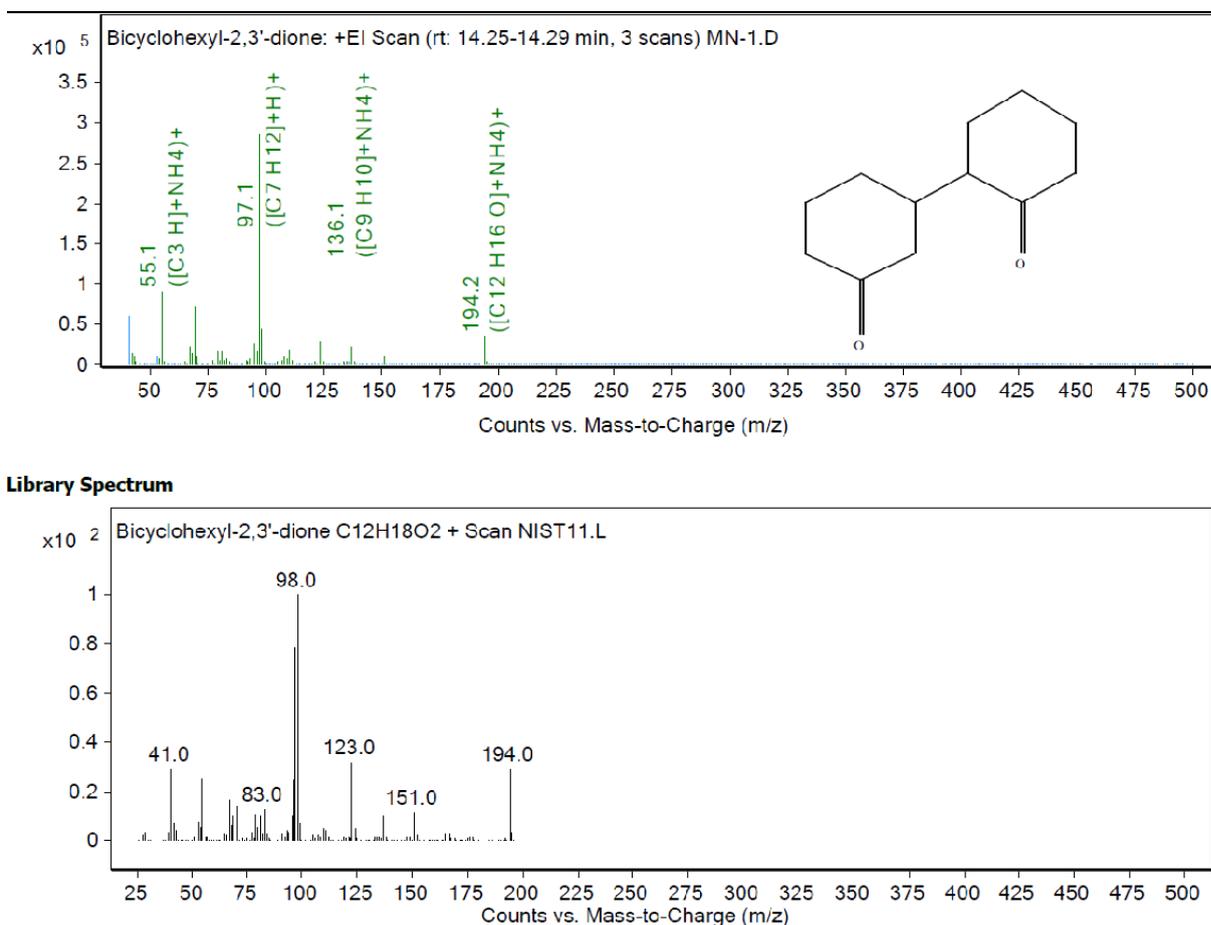
Uma terceira substância com  $m/z = 192$  (tempo de retenção 13,77 min) pode ser observada na Fig. 12c, a qual pode ser formada devido ao diferente mecanismo de ataque do ânion radical, formado após a redução eletroquímica, ao carbono da carbonila e não ao carbono da dupla ligação C=C, Fig. 11. Esta substância apresenta um pico de fragmentação com perda de água ( $M^+ - 18 = 174$ , característico de álcoois).

**Figura 12** - Espectros de massas dos dímeros obtidos na eletrólise da cicloexen-2-ona: a) 1'-hidroxi-[1,1'-bi(cicloexan)]-2'-en-3-one, b) [1,1'-bi(cicloexano)]-2,3'-dione, c) [1,1'-bi(ciclohexane)]-3,3'-dione.



Fonte: A autora.

**Figura 13** - Espectros de massas do dímero 1'-hidroxi-[1,1'-bi(cicloexan)]-2'-en-3-one identificado na biblioteca do equipamento Agilent.



Fonte: A autora.

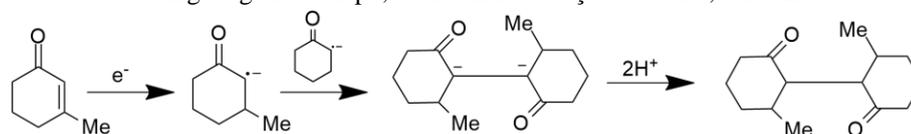
### 5.2.2 3-metil-cicloexen-2-ona

Cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas também são utilizadas nas reações de funcionalização de aminas através da ligação carbono-carbono para a formação de pirazolinas que demonstram atividade antimicrobiana. As pirazolinas também são alvos nos estudos de novos fármacos no tratamento de infecções (FRANCO, 2021).

A 3-metil-cicloexen-2-ona foi submetida à eletrólise nas mesmas condições de eletrólise descritas anteriormente (cicloexen-2-ona). Portanto, o reagente foi reduzido a uma corrente de 10 mA em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 80,4 minutos. Posteriormente, um segundo experimento foi realizado com tempo de eletrólise de 160,8 minutos para verificar a influência do tempo na taxa de conversão ao dímero. Portanto, para um tempo de reação de 80,4 minutos verificou-se um maior rendimento cromatográfico do dímero quando comparado à cicloexen-

2-ona, sendo este de 58% na primeira análise. Entretanto, o rendimento em massa da mistura reagente/dímero de 34% foi inferior aos 70% obtidos na eletrólise da cicloexen-2-ona (Tabela 12, entrada 1), que pode ser devido à maior interação entre a 3-metil-cicloexen-2-ona com o grafite e, como consequência, dificultando o processo de extração. Quando a reação foi realizada com o dobro da carga teórica (entrada 2),  $t = 160,8$  minutos, a taxa de conversão para o dímero chegou a 80% e 65% do rendimento em massa da mistura. Este resultado demonstra uma maior interação do substrato/grafite em relação ao dímero/grafite, uma vez que a taxa da massa bruta é maior com o aumento da porcentagem do dímero na mistura.

**Tabela 12** - Dimerização da 3-metil-cicloexen-2-ona (MCO) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó,  $i = 10$  mA e solução NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



Entrada	Reagente (0,5 mmol)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Reagente (%)	Dímero (%)	Rend. (%)
1	MCO	10	80,4	42	58	34
2	MCO	10	160,8	20	80	65
3	MCO	20	40,2	33	66	69

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do dímero/3-metil-cicloexen-2-ona.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do reagente/dímero.

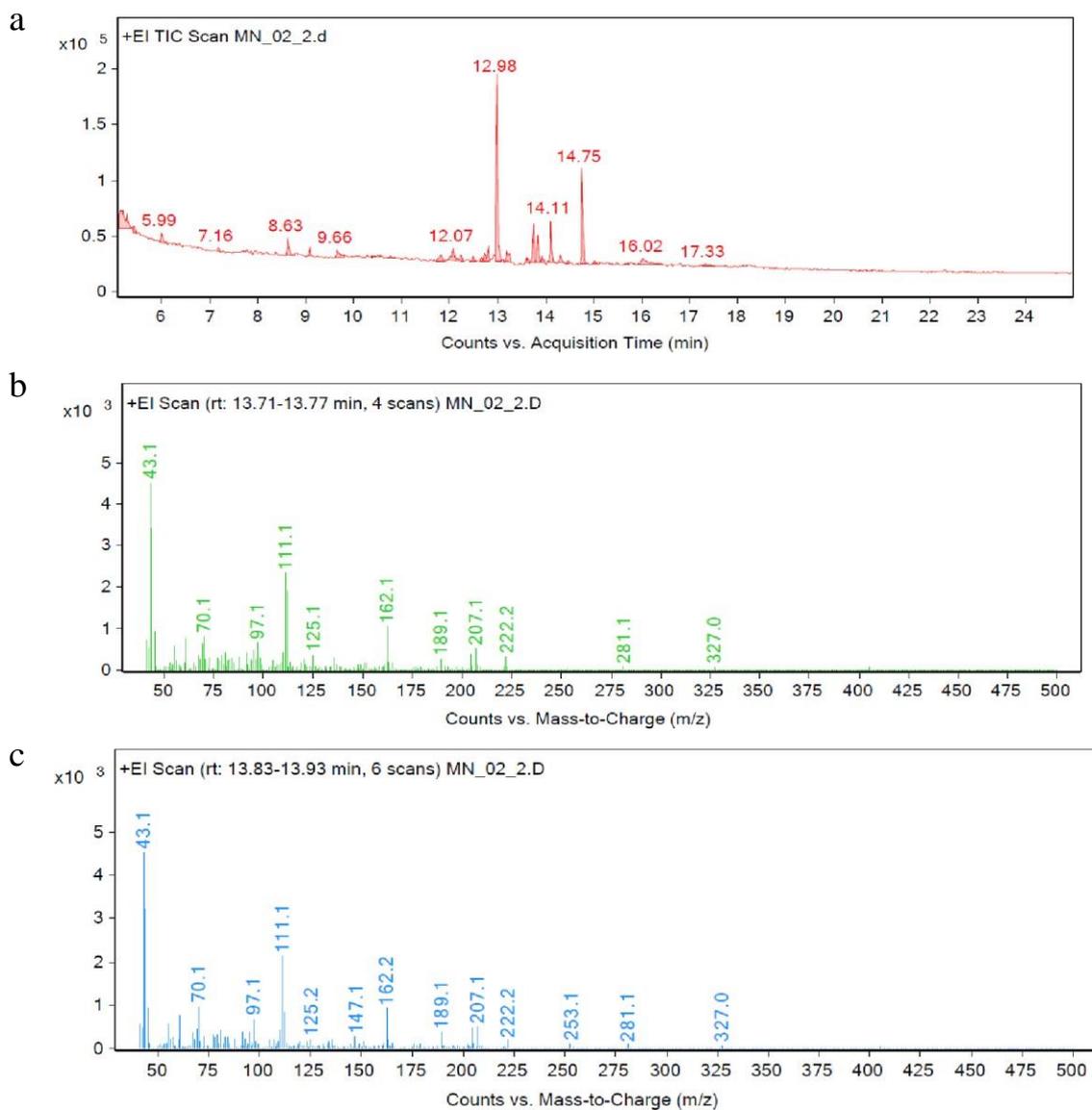
**Fonte:** A autora.

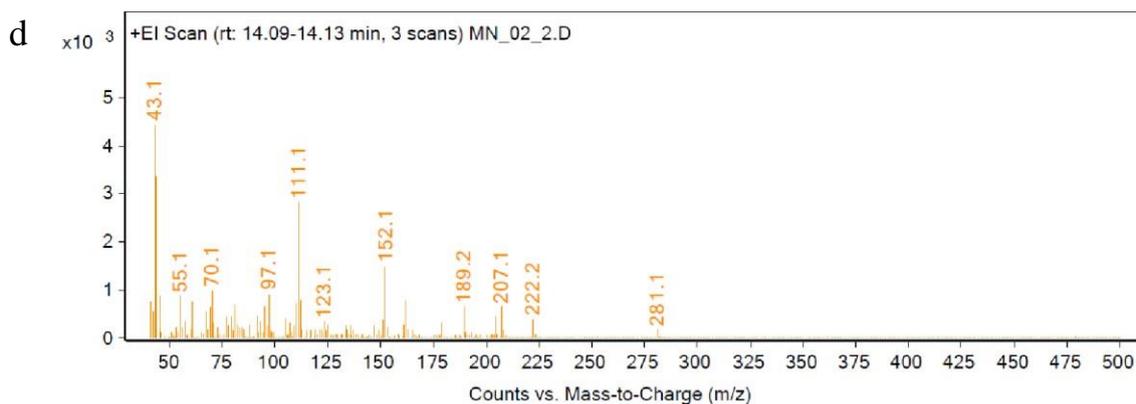
Tal como descrito no estudo da cicloexen-2-ona, uma nova eletrólise da 3-metil-cicloexen-2-ona foi realizada à corrente controlada de 20 mA, tentando buscar um potencial de reação mais catódico (Tabela 12, entrada 3). O tempo de eletrólise foi de 40,2 minutos e o rendimento foi inferior ao obtido na eletrólise da entrada 2, realizada à 10 mA, porém com tempo de reação 4 vezes superior. Portanto, podemos considerar que o tempo de dimerização da 3-metil-cicloexen-2-ona pode ser reduzido com o aumento da corrente.

A análise do produto da reação por cromatografia a gás indicou a presença de apenas um pico com tempo de retenção em 14,09 minutos. No entanto o resultado utilizando cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massas, Fig. 14, indicou a presença de três picos com tempo de retenção em 13,71, 13,83 e 14,09 minutos, com espectros de massas idênticos. Os espectros de massas indicam a presença de um pico de íon molecular  $m/z = 222$  e um pico de fragmentação com  $m/z = 111$ , o qual corresponde à metade da massa molecular dos

possíveis dímeros isômeros: 6,6'-dimethyl-[1,1'-bi(cicloexano)]-2,2'-diona, 6,6'-dimethyl-[1,1'-bi(cicloexano)]-3,3'-diona e 6,6'-dimethyl-[1,1'-bi(cicloexano)]-2,3'-diona. Neste caso, devido à presença do grupo metil na posição *beta* à carbonila não foram observados outros isômeros do dímero.

**Figura 14** - Espectro de massas do dímero obtido na eletrólise da 3-metil-cicloexen-2-ona: 6,6'-dimethyl-[1,1'-bi(cicloexano)]-2,2'-diona.





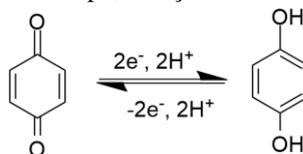
Fonte: A autora.

### 5.2.3 1,4-Benzoquinona

As benzoquinonas possuem importantes atividades biológicas, como transporte bioenergético, processo de transporte de elétrons e fosforilação oxidativa. Além disso, são conhecidas por terem propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antitumorais. Uma vantagem do uso da benzoquinona é sua facilidade de síntese e manipulação. Dessa forma, novas pesquisas estão sendo desenvolvidas para o uso desta substância para produção de novos fármacos (DANDAWATE, 2010).

O terceiro reagente utilizado para aplicação do método eletroquímico de dimerização foi a 1,4-benzoquinona, sob uma corrente de 10 mA em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com 80,4 minutos de reação. Logo após a eletrólise, o produto foi extraído com acetato de etila e filtrado. Posteriormente, o solvente orgânico foi evaporado e uma amostra foi separada para injeção do cromatógrafo a gás.

**Tabela 13** - Redução da 1,4-benzoquinona (0,5 mmol) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó, solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente	Corrente	Tempo	Quinona	Hidroquinona	Dímero	Rend.
	0,5 mmol	(mA)	(min)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	quinona	10	80,4	-	100	-	49
2	quinona	3	4,5 h	50	50	-	46

<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico do Hidroquinona/dímero.

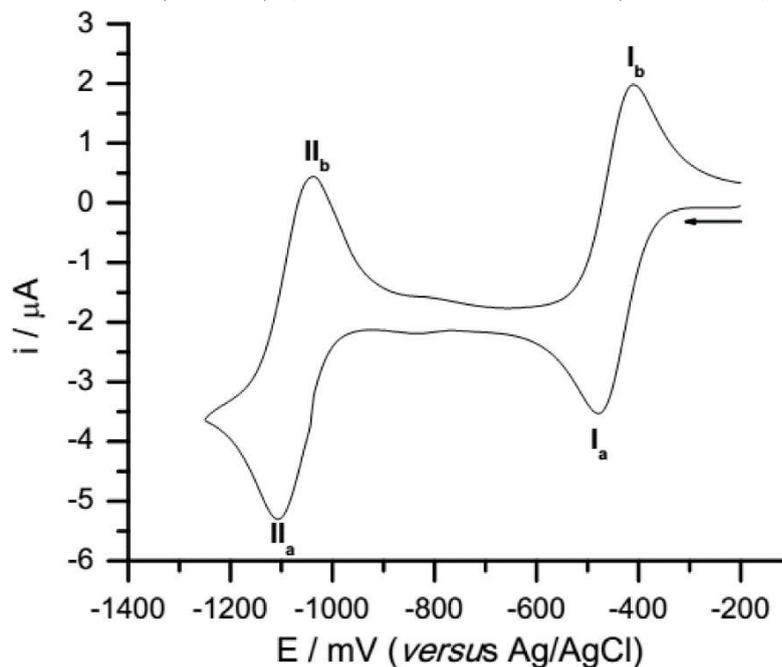
<sup>2</sup>Rendimento em massa do dímero.

**Fonte:** A autora.

De acordo com a Tabela 13, a quinona foi totalmente reduzida para hidroquinona, com o rendimento cromatográfico de 100% do produto hydrogenado e rendimento de produto isolado de 49%. De acordo com a literatura (MARTÍNEZ, 2017). O estudo de voltametria cíclica para redução da 1,4-benzoquinona descrito na literatura (Fig.15) mostra que a transferência de elétrons na redução da quinona é feita em duas etapas reversíveis, que mostra estabilidade do ânion radical e que não ocorre sua dimerização em baixas concentrações. A transferência do primeiro elétron ocorre em -0,48 V *vs.* Ag/AgCl, com formação do ânion radical e a transferência do segundo elétron em -1,11 V *vs.* Ag/AgCl, com formação do diânion seguida de protonação que leva à formação da hidroquinona.

Dessa forma, nas condições experimentais de dimerização na célula de cavidade, em que o potencial do cátodo pode atingir -1,4 V, como observado nas reações de redução do FDE, deve ocorrer a transferência de 2 elétrons seguida de protonação, portanto, a reação de hidrogenação dos carbonos insaturados acontece majoritariamente, formando a hidroquinona. Numa segunda tentativa de dimerização a 1,4-benzoquinona foi eletrolisada à corrente de 3mA, tentando alcançar um potencial de redução menos catódico que a segunda transferência de elétron para formação apenas do ânion radical.

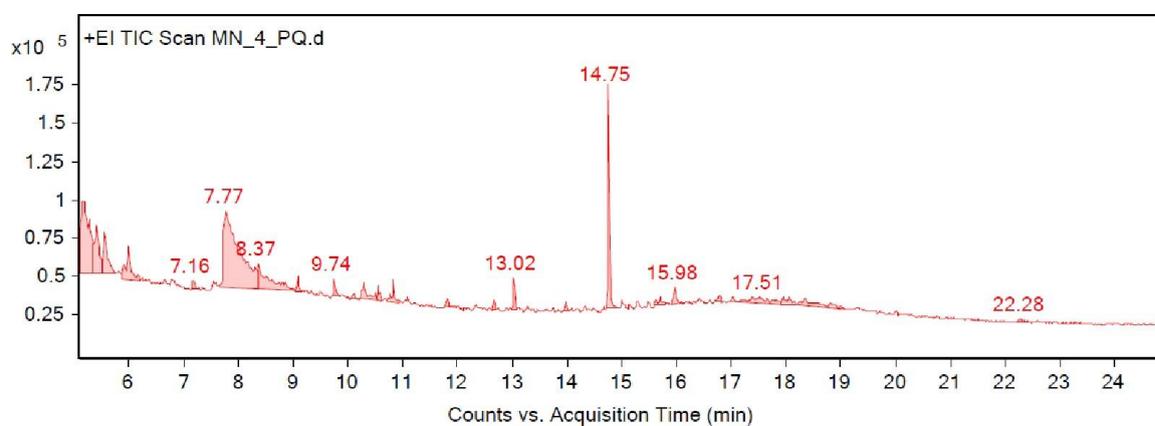
**Figura 15** - Voltamograma cíclico da 1,4-benzoquinona 0.5 mmol.L-1 em acetonitrila + hexafluorofosfato tetrabutílamônio (TBAPF6) 0,1 mol.L-1 e  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . (MARTÍNEZ, 2017).



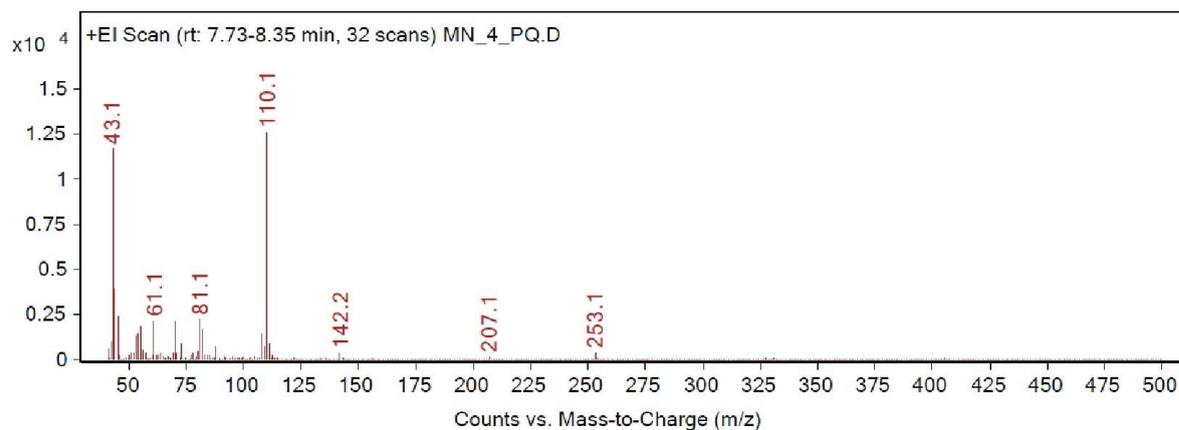
Fonte: Martínez (2017).

O resultado indicou novamente a formação da hidroquinona como único produto de eletrólise, porém com rendimento inferior ao obtido na eletrólise executada à corrente de 10 mA. O produto da reação foi novamente caracterizado por CG/EM indicando a formação da hidroquinona com espectro de massa com pico de íon molecular  $M^+$ :  $m/z = 110$ , de acordo com a Figura 16.

**Figura 16** - Espectro de massas da hidroquinona obtido como produto de redução na eletrólise da 1,4-benzoquinona.



## Hidroquinona

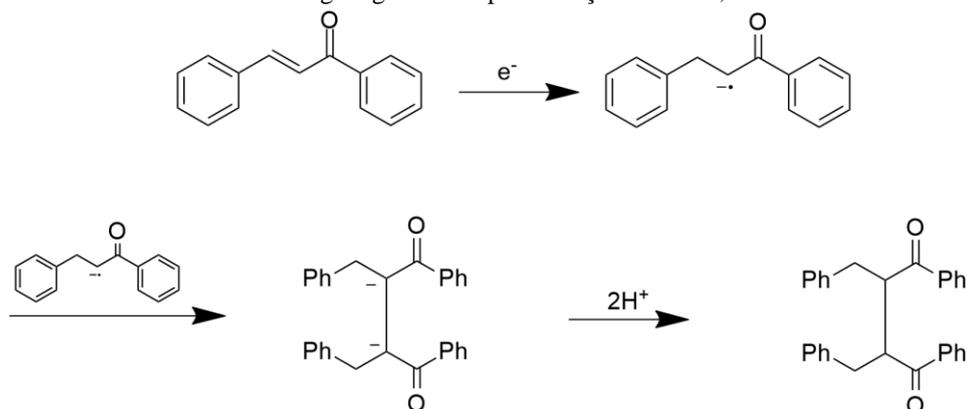


Fonte: A autora.

### 5.2.4 Benzalacetofenona

Posteriormente, eletrólises para a redução da benzalacetofenona foram realizadas em correntes de 10, 20 e 30 mA. De início, a benzalacetofenona foi reduzida a uma corrente de 10 mA em solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com 80,4 minutos de reação. O processo de extração foi realizado de acordo com o procedimento padrão. Na sequência, uma amostra do material orgânico foi separada para injeção no CG/EM. Para a segunda eletrólise, a benzalacetofenona foi submetida a uma corrente de 20 mA durante 40,2 minutos. Uma outra reação foi realizada sob corrente constante de 30 mA e tempo de reação de 26,8 minutos. Todos os resultados estão apresentados na tabela 14.

**Tabela 14** - Reação de dimerização da benzalacetofenona (0,5 mmol) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente (0,5 mmol)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Dímero <sup>1</sup> (%)	Reagente <sup>1</sup> (%)	Rend. <sup>2</sup> (%)
1	benzalacetofenona	10 mA	80,4	-	100	50
2	benzalacetofenona	20 mA	40,2	-	100	40
3	benzalacetofenona	30 mA	26,8	-	100	35
4	benzalacetofenona	20 mA	80,4	-	100	62

<sup>1</sup>Rendimento cromatográfico da benzalacetofenona/dímero.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do produto de extração.

**Fonte:** A autora.

Diante dos resultados dos cromatogramas, observou-se para as quatro reações (Tabela 14, entradas 1 a 4) que o produto dimérico não foi formado, com rendimento cromatográfico de 100% do material de partida. O aumento da corrente aplicada nas eletrólises não influenciou no processo de redução da benzalacetofenona. A partir das análises dos cromatogramas obtidos, observou-se que o pico referente ao material de partida é detectado em 14 minutos do tempo de retenção devido a sua elevada massa molecular (MM = 208). Diante disso, o tempo final da varredura da cromatografia a gás foi alterado para mais que o dobro do tempo de detecção da benzalacetofenona, ou seja, 40 minutos, para possibilitar a detecção do dímero. Entretanto, mesmo após o aumento do tempo de análise no CG, o pico referente ao produto dimérico não foi observado. Portanto, possivelmente a técnica de cromatografia a gás não é capaz de detectar a possível formação do dímero com elevada massa molecular (MM = 418). Ou possivelmente as correntes aplicadas à redução da benzalacetofenona foram insuficientes para promover a dimerização. Uma última eletrólise foi realizada à corrente controlada de 20 mA com um tempo maior de reação (entrada 4), mas o resultado foi próximo aos obtidos nas eletrólises anteriores (entradas 1 a 3)

A correta técnica de análise para detecção do possível dímero formado é a RMN, e esta deve ser realizada em breve, de acordo com as perspectivas deste trabalho. Assim poderemos identificar se o dímero é formado nas condições experimentais testadas na Tabela 14.

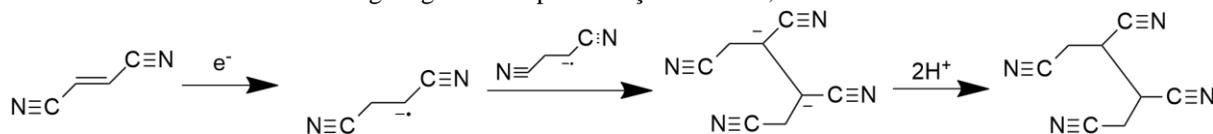
### 5.2.5 Fumarodinitrila

Pesquisas envolvendo a Fumarodinitrila identificaram que este composto induz uma citotoxicidade significativa em células de linhagem de câncer de linfoma de Dalton, com efeitos em células saudáveis na avaliação de antiproliferativa. Além disso, investigações sobre a interação não convencional entre a nitrila e o grupo fumarato foram realizadas e a análise energética indicou forte interação entre os grupos. (SHARMA, 2022). Os grupos nitrilas são fortes retiradores de elétrons, dessa forma, ocorre a diminuição da densidade eletrônica da dupla ligação que facilita a transferência do elétron do eletrodo para a molécula, promovendo a formação do ânion radical, seguido da dimerização.

A fumarodinitrila, uma outra olefina ativada, conjugada a dois grupos nitrila (-CN), foi submetida à eletrólise para redução sob corrente controlada de 10 mA, usando NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como solução do anólito e 80,4 minutos de reação. Logo após, o material orgânico foi extraído e filtrado. Uma alíquota foi retirada da solução orgânica para injeção no CG. De acordo com o resultado descrito na tabela 15, podemos observar que um pico referente ao produto diferente do reagente foi detectado com 100% de consumo do reagente (Tabela 15, entrada 1).

De acordo com o estudo eletroquímico de redução da fumarodinitrila em meio aquoso, (MONCELLI et al, 1981) o potencial de redução da transferência do primeiro elétron ocorre em -1,10 V vs. ECS, e o segundo elétron ocorre em -1,5 V. Portanto, a fumarodinitrila é uma olefina ativada que sofre redução a um potencial menos catódico que o do fumarato de dietila devido aos grupos nitrila ligados ao carbono insaturado serem fortes retiradores de elétrons. Uma nova eletrólise foi realizada aplicando corrente controlada de 5 mA. O mesmo produto foi identificado com rendimento inferior (78%, entrada 2).

**Tabela 15** - Dimerização da fumarodinitrila (0,5 mmol) via eletroquímica em célula de cavidade contendo 300 mg de grafite em pó e solução NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



Entrada	Reagente (0,5 mmol)	Corrente (mA)	Tempo (min)	Reagente (%)	1,4- diaminobutano	Dímero (%)	Rend. (%)
1	Fumarodinitrila	10	80,4	-	100	-	-
2	Fumarodinitrila	5	160,8	22	78	-	46

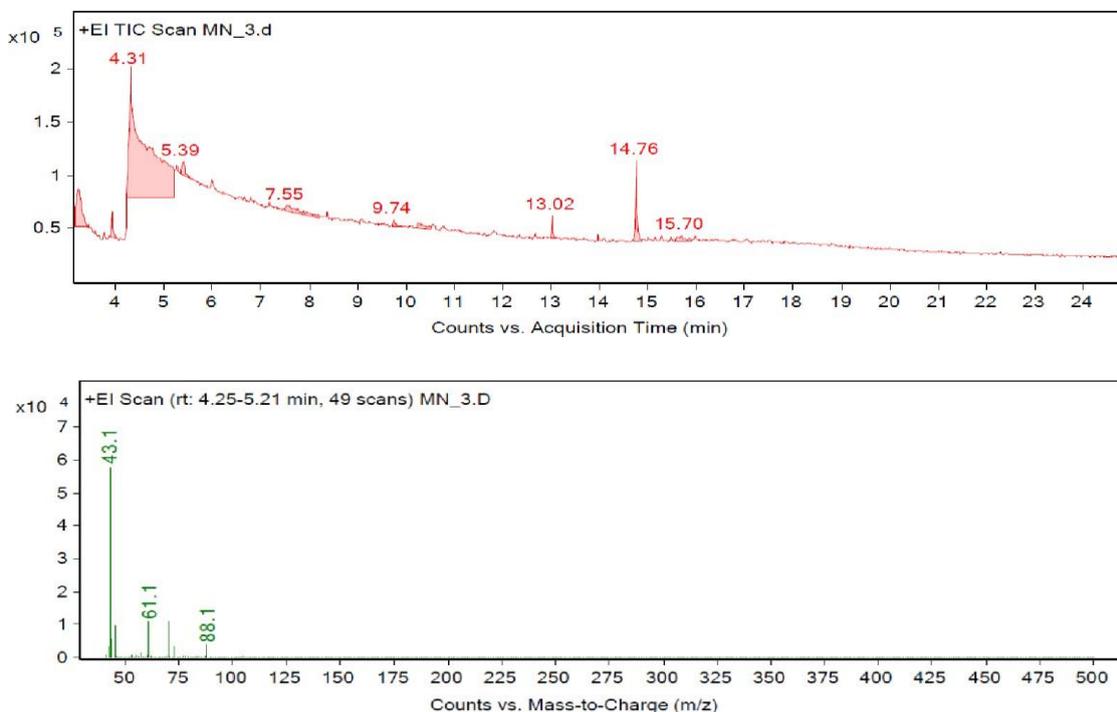
<sup>1</sup>Rendimento Cromatográfico da fumarodinitrila/1,4-diaminobutano.

<sup>2</sup>Rendimento em massa do produto de extração.

**Fonte:** A autora.

Uma alíquota do produto de reação foi analisada por espectrometria de massas sendo identificado uma substância com pico de íon molecular  $m/z = 88$ , que corresponde ao produto de redução total da fumarodinitrila, 1,4-diaminobutano (Fig. 17).

**Figura 17** - Espectro de massas do produto de redução da fumarodinitrila (1,4-diaminobutano).



**Fonte:** A autora.

Os estudos para o desenvolvimento de um procedimento de dimerização de compostos insaturados, foram iniciados com o fumarato de dietila para determinar as

melhores condições experimentais, as quais foram utilizadas como referência na sequência do trabalho. Entretanto, devido à dificuldade na obtenção dos respectivos dímeros dos compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados de alguns substratos, as condições experimentais foram ajustadas de acordo com o potencial de redução referente a cada reagente. Todavia, esta alteração não foi eficaz para a formação de dímeros com potenciais de redução menos catódicos, obtendo-se apenas a redução de duplas ligações, levando à formação dos produtos de hidrogenação, como no caso da quinona (hidroquinona) e fumarodinitrila (1,4-diaminobutano). Compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados com potenciais catódicos mais elevados (fumarato e maleato de dietila, cicloexenona, 3-metilcicloexenona) foram dimerizados com sucesso. Outros compostos serão testados para validação do método eletroquímico iniciado com este trabalho. Além disso, métodos mais eficientes de extração serão investigados para melhorar a etapa de extração e aumentar o rendimento em massa das substâncias obtidas ao final das eletrólises.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo de aplicação da célula eletroquímica de cavidade com macroeletrodo de grafite em pó para eletrorredução de olefinas ativadas e obtenção dos respectivos dímeros. O uso do fumarato de dietila como substância padrão indicou as melhores condições experimentais de corrente controlada (10 mA), tempo de reação, quantidade de grafite em pó (300 mg), solução do anólito ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), tempo reacional (80,4 minutos) e procedimento de extração (acetato de etila sem sonicação ou agitação por longos períodos e tratamento com ácido clorídrico). Apesar das condições experimentais ideais determinadas para o fumarato de dietila, a corrente aplicada à eletrólise deve ser avaliada de acordo com o potencial de redução da olefina ativada e também o tempo de eletrólise pode ser estendido (superior ao valor teórico) para o total consumo do reagente de partida. O processo de extração deve ser considerado de grande importância para obtenção de bons rendimentos dos dímeros sintetizados, podendo ser reconsiderado o uso do acetato de etila, de acordo com a solubilidade do dímero sintetizado objetivando uma melhor dessorção deste da superfície do grafite em pó. Por fim, o processo de dimerização se mostrou mais eficaz para reagentes com potenciais de redução mais catódicos, substratos com potenciais menos catódicos como a 1,4-benzoquinona e fumarodinitrila favoreceram a formação dos produtos de redução e não dimerização.

### 5.1 PERSPECTIVAS

Outras olefinas ativadas serão adquiridas comercialmente e utilizadas no processo de dimerização para validação do método eletroquímico deste trabalho. Análises em RMN serão realizadas para detecção dos dímeros referente às substâncias que não foram possíveis serem identificadas por CG/EM. A interação do grafite com os compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados serão investigadas para aprimoramento do processo de extração.

## REFERÊNCIAS

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, p. 813-817, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500022>

ANASTAS, Paul.; EGHBALI, Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. **Chem. Soc. Ver.**, [S.L.], v. 39, n. 1, p. 301-312, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <https://doi.org/10.1039/B918763B>.

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

BAIZER, M. M. **Tetrahedron Lett.** v. 15, p. 973, 1963.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. **Electrolysis Methods**. second ed. [S.L: S.N.]. p. 417-470, 2001.

BRUNAUER, Stephen.; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CLAYDEN, J. P. **Organic Chemistry**. v. 1, p. 1320-333, 2000.

DALPOZZO, R.; BARTOLI, G.; BENCIVENNI, G. Asymmetric Organolytic Reactions of  $\alpha,\beta$  unsaturated cyclic ketones. **Symmetry**. v. 3, p. 85-125, 2011. <https://doi.org/10.3390/sym3010084>

DANDAWATE, P, R; VYAS, A, C; PADHYE, S. B; SINGH, M, W; BARUAH, J. B. Perspectives on Medicinal Properties of Benzoquinone Compounds. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**. v. 10, n. 5, p. 436-454, 2010. <https://doi.org/10.2174/138955710791330909>

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 840, 2012. DOI: 10.5935/1984-6835.20120060

DONG, Jun-Jie.; YE, Jian-Hui.; LU, Ji.; ZHENG, Xin-Qiang.; LIANG, Y. R. Isolation of antioxidant catechins from green tea and its decaffeination. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, p. 62-66, 2011. DOI:10.1016/j.fbp.2010.02.003

DUPONT, Jairton. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 825, 2000. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000600017>

FRANCO, L. N; et al. Estudo da atividade antibacteriana de dois compostos prazolinicos em isolados multirresistentes de *pseudomonas aeruginosa*. (2021)

FRONTANA, Bernardo. A; LITTLE, R. Daniel. L.; IBANEZ, Jorge. G.; PALMA, Augustín.; VASQUEZ, Ruben. M. Organic electrocatalysis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**. v. 12, p. 2099 – 2100, 2010. <https://doi.org/10.1039/C0GC00382D>

FUSSING, Ingrid.; GULLU, Mustafa.; HAMMERICH, Ole.; HUSSAIN, Abid.; NIELSEN, Merete. F.; UTLEY, James. H. P. J. Stereoselectivity and mechanism in the electrohydrodimerisation of esters of cinnamic acid. *Journal of the Chem. Soc. Perkin Trans*, v. 4, p. 649, 1996. <https://doi.org/10.1039/P29960000649>

JUNIOR, José. G. S; GOULART, Marília. O. F.; NAVARRO, Marcelo. Electrocatalytic Hydrogenation of Diethyl Fumarate. A Simple System Development. **Tetrahedron**, v. 55, p. 7405-7410, 1999. PII: S0040-4020(99)00385-3

KATSUKI, N.; TAKASHASHI, E.; TOYODA, M.; KUOSU, T.; IIDA, M.; WAKIKA, S.; NISHIKI, Y.; SHIMAMUNE, T. Water electrolysis using diamond thin-film electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 145, n. 7, p. 2358–2362, 1998. IP 128.114.34.22

KETLEY, A. D.; FISHER, L. P.; BERLIN, A. J.; MORGAN, C. R.; GORMAN, E. H.; STEADMAN, T. R. The Dimerization of Alkenes by Palladium and Rhodium Chlorides. **Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 657-663, 1967.

KURNIAWAN, Yehezkiel. S.; PRIYANGGA, Krisfian. T. A.; KRISBIANTORO, Philip. A.; IMAWAN, Arif. C. Green Chemistry Influences in Organic Synthesis: A Review. **Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science**. v. 1, n. 1, p. 1-3, 2021. <https://doi.org/10.47352/jmans.v1i1.2>

LENARDÃO, Eder. J.; et al. Green chemistry: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>

LITTLE, R. Daniel; MOLLER, Kevin D. Organic Electrochemistry as a tool for a synthesis: Umpolung reactions, reactive intermediates, and the design of new synthetic methods. *The Electrochemical Society Interface*, v. 11, n. 4, p 36-41, 2002. DOI 10.1149/2.F06024IF

LUND, Henning. A Century of Organic Electrochemistry. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p 21-33, 2002. DOI: 10.1149/1.1462037

LYNGE, E.; ANTILLA, A.; HEMMINKI, K. Organic solvents and cancer. **Cancer Causes and Control**, v. 8, p. 406–419, 1997. DOI: 10.1023/a:1018461406120

MARTÍNEZ-CIFUENTES, Maximiliano; et al. Experimental and Theoretical Reduction Potentials of some biologically active ortho-carbonyl para-quinones. **Molecules**. v. 22, p. 577-587, 2017. <https://doi.org/10.3390/molecules22040577>

MERAT, Leila M. O. C.; SAN GIL, Rosane. A. S. Inserção do conceito de economia atômica no programa de uma disciplina de Química Orgânica Experimental. **Química Nova**, v.26, 779, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500025>

MOHAMED, E. F.; ANDRIANTSIFERANA, C; WILHELM, A. M; DELMAS, H. Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon. **Environmental Technology**, v. 32, p. 1325–1336, 2011. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.536783>

MONCELLI, Maria. R.; PICCARDI, Giovanni.; GUIDELLI, Rolando. J. Mechanism of electrohydrodimerization of deactivated olefins in aqueous media. **Electroanal. Chem.** v. 129, n 1-2, p. 373-378, 1981. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80031-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80031-9)

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

MULVIHILL, Martin. J.; BEACH, Evan. S.; ZIMMERMAN, Julie. B.; ABASTAS, Paul. T. Green chemistry and green engineering: A framework for sustainable technology development. **Annual Review of Environment and Resources**. v. 36, p. 271–293, 2011. DOI:10.1146/ANNUREV-ENVIRON-032009-095500

NAVARRO, Marcelo. Recent advances in experimental procedures for electroorganic synthesis. **Science Direct**, v. 2, p. 43-52, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.03.004>

OLIVEIRA, Jadson. L; et al. A Graphite Powder Cavity Cell as an Efficient Tool of Sustainable Chemistry: Electrocatalytic Homocoupling of 2-Halopyridines. **Electrochimica Acta**, v. 173, p. 465–475, 2015. DOI:10.1016/j.electacta.2015.05.082

PAZ, J. A; et al. Ultrasound-assisted electrocatalytic hydrogenation in water. **Applied Catalysis A: General**. v. 550, p. 245-255, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.013>

PRADO, Alexandre. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000500018>

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY J. O. **Chemical Engineers' Handbook**. v. 27, n. 7, 1997.

POLIAKOFF, Martyn.; FITZPATRICK, J. Michael.; FARREN, Trevor. R.; ANANTAS, Paul. T. Green chemistry: Science and politics of change. **Science**. v. 297, p. 807–810, 2002. DOI: 10.1126/science.297.5582.807

RIFI, R.; COVITZ F. H. **Introduction to Organic Electrochemistry**. Journal of The Electrochemical Society. v. 122, n. 10, p 344, 1974. DOI 10.1149/1.2134033

RIVERA, U. J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C; DIAS, J. M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 1– 23, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>

ROWLING, J. K. Harry Potter e o Prisioneiro de Azkaban. p. 160, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**, 1984. <https://doi.org/10.1002/aic.690310335>

SCHAFFER, Hans. J. Contributions of organic electrosynthesis to green chemistry. **Comptes Rendus Chimie**. v. 40, p. 745-765, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2011.01.002>

SHARMA, P; et al. Structural topologies involving energetically significant antiparallel  $\pi$ -stacking and unconventional N(nitrile)... $\pi$ -(fumarate) contacts in dinuclear Zn(II) and polymeric Mn(II) compounds: antiproliferative evaluation and theoretical studies. **New Journal of Chemistry**. v. 11. p. 5296, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1NJ04786H>

SILVA, Flavia. M.; LACERDA, Paulo. S. B; JUNIOR, Joel. J. Desenvolvimento Sustentável e Química Verde. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103-110, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100019>

SPERRY, Jeffrey. B.; WRIGHT, Dennis. L. The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules. **The Royal Society of Chemistry**, v. 35, p. 605–621, 2006. <https://doi.org/10.1039/B512308A>

SOUZA, Carlos. A; NAVARRO, Marcelo; BIEBER, Lothan. W; AREIAS, Madalena. C. C. Scope and mechanism of the electrochemical Reformatsky reaction of  $\alpha$ -haloesters on a graphite powder cathode in aqueous anolyte. **Electrochimica Acta**, v. 132, p.118–119, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.118>

SOUZA, Ronny. F. M; AREIAS, Madalena. C. C; BIEBER, Lothan. W; NAVARRO, Marcelo. Electrochemical allylation of aldehydes in a solvent-free cavity cell with a graphite powder cathode. **Green Chemistry**, v. 13, p. 1118–1119, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0GC00947D>

SOUZA, Ronny. F. M; et al. Electrochemical reduction of benzyl chloride on silver, graphite on silver, graphite and silver/graphite powder macroelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 105–106, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.047>

TEIXEIRA, Róbson. R.; BARBOSA, Luiz. C. A.; VELOSO, Dorila. Reações de Acoplamento Cruzado de Organossilanos Catalisadas por Paládio: Aspectos Históricos, Sintéticos e Mecanístico. **Química Nova**, v. 30, p. 1704, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700038>

TISSOT, Paul.; GULACAR, Fazil. O.; MARGARETHA, Paul.; SURBECK, Jean-Paul. Influence of the water content of the solvent on the product distribution in the electrohydrodimerization of 2-cyclohexenones. **Helv. Chim. Acta**. v. 64, p. 1570, 1981. <https://doi.org/10.1002/hlca.19810640536>

TISSOT, Paul; MARGARETHA, Paul. Electrochemical Reduction of Cyclohex-2-enones. **Helv. Chim.** v. 60, p. 1472-1477, 1977. <https://doi.org/10.1002/hlca.19770600503>

TUNGLER, A; KAJTAR, M; MATHE, T; TOTH, G; FOGASSY, E; PETRO, J. Enantioselective hydrogenation of  $\alpha,\beta$  unsaturated ketones. **Catalysis Today**. v. 5. p. 159-171, 1989. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80023-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80023-9)

UTLEY, James. Trends in organic electrosynthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 159 – 159, 1997. DOI: 10.1039/CS9972600157

YAN, Ming.; KUWAMATA, Dr. Yu.; BARAN, Prof. Dr. Phil. S. Synthetic Organic Electrochemistry: Calling All Engineers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, p. 4149–4155, 2018. <https://doi.org/10.1002/anie.201707584C>

YOSHIDA, Takashi; et al. Electrooxidative cyclization of hydroquinolyl alcohols, hydroquinolylamines, and dimethyl aminomalonates. **Australian Journal Chemistry**. v 60, n. 4, p. 236-242, 2007. <https://doi.org/10.1071/CH07010>

ZHU, Cuiju.; ANG, Nate. W. J; MEYER. Tjark. H.; QIU, Youai.; ACKERMANN, Lutz. Organic Electrochemistry: Molecular Syntheses with Potential. **ASC Central Science**. v. 7, p. 415. 2021. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01532>

ŻÓLTOWSKA-AKSAMITOWSKA, S; BARTCZAK, P.; ZEMBRZUSKA, J.; JESIONOWSKI, T. Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1223–1233, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.037>