



UFPE

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DE HALETOS
BENZÍLICOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE
BENZALDEÍDO EM CELA DE CAVIDADE DE
GRAFITA**

Ronny Francisco Marques de Souza

**Recife- PE Brasil
Fevereiro / 2010**



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

ACOPLAMENTO ELETROQUÍMICO DE HALETOS BENZÍLICOS NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE BENZALDEÍDO EM CELA DE CAVIDADE DE GRAFITA

Ronny Francisco Marques de Souza*

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

Orientador: Prof. Dr. Lothar Bieber

Co-orientadores: Prof. Dr. Marcelo Navarro e Prof^a. Dr^a. Madalena Areias.

***Bolsista CNPq**

**Recife- PE Brasil
Fevereiro / 2010**

Souza, Ronny Francisco Marques de.

Acoplamento eletroquímico de haletos benzílicos na ausência e presença de benzaldeído em cela de cavidade de grafita / Ronny Francisco Marques de Souza. - Recife: O Autor, 2010.

xi, 66 folhas. il. fig. tab.


Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Química orgânica. 2. Eletroquímica orgânica. 3. Grafita. I. Título.

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

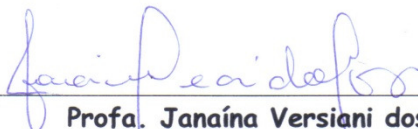
Aprovada:



Prof. Lothar Wilhelm Bieber
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Marília Oliveira Fonseca Goulart
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas



Profa. Janaína Versiani dos Anjos
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Acoplamento Eletroquímico de Haletos Benzílicos na Ausência e Presença de Benzaldeído em Cella de Cavidade de Grafita"

por

Ronny Francisco Marques de Souza

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
09 de Março de 2010

A minha mãe **Shirley** e o meu pai **Ivan Francisco** (*In Memoriam*).

As palavras

O peito sangra a estrofe de um poema inacabado

Enquanto os esquecidos do parque dormem.

Ficou no tempo um pedaço de mim!

De nós:

Migalhas de pão.

Os vagabundos do novo milênio

Dispersaram-se no caos!

Preciso reciclar este verso, este peito, esta cidade...

Os Phdeuses explicam tudo!

O suor de nossos punhos solidificou

*E na vitrine estão as revistas, jornais, livros e a
ditadura.*

Sofro o caos

De meus poemas

Enquanto a vida esvai na fumaça

Da Av. Presidente Kenned.

Agradecimentos

Ao professor Lothar Wilhelm Bieber, pela orientação, confiança, sugestões, críticas e revisão deste trabalho. Sempre disponível, com amizade e boa convivência, me apresentou os caminhos de uma pesquisa muito prazerosa.

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

Ao professor Marcelo Navarro pela Co-orientação, paciência e confiança.

Ao Rogério Tavares, pelas sugestões e discussões.

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

SUMÁRIO

Sumário	i	
Lista de Esquemas	iii	
Lista de Figuras	vi	
Lista de tabelas	viii	
Lista de símbolos e abreviaturas	ix	
Resumo	x	
Abstract	xi	
1	Introdução	1
1.1	Compostos Organometálicos	1
1.2	Reação de Barbier	2
1.2.1	Aspectos Mecanísticos da reação de Barbier	4
1.2.2	Reatividade de haletos benzílicos em reação tipo Barbier	7
1.2.3	Reação de Reformatsky e evidências de um mecanismo radicalar	8
1.2.4	Dimerização redutiva	10
1.3	Eletrossíntese Orgânica	11
1.3.1	Reações de acoplamento eletroquímico	15
1.4	Considerações sobre as técnicas eletroquímicas empregadas	17
1.4.1	Voltametria de varredura linear	17
1.4.2	Eletrólise	18
1.5	Comportamento eletroquímico de compostos halogenados	19
1.5.1	Haletos Alquílicos	19
1.5.2	Redução eletroquímica de haletos de benzíla	20
1.5.3	O efeito eletrocatalítico da prata	23
2	Objetivos	26
2.1	Objetivo geral	26
2.2	Objetivos específicos	26
3	Procedimento Experimental	26
3.1	Solventes e reagentes	26

3.1.1	Haletos de Benzíla	27
3.1.1.1	Síntese do iodeto de benzíla	27
3.1.2	Benzaldeído	27
3.1.3	Grafita	27
3.1.4	Reagentes inorgânicos	28
3.2	Equipamentos e técnicas	28
3.2.1	Aparelhagem eletroquímica	28
3.2.2	Eletrodos	28
3.2.3	Cela eletroquímica	28
3.2.4	Aparelhagem para identificação e confirmação dos compostos	30
3.2.4.1	Identificação dos compostos	30
3.2.4.2	Confirmação dos compostos	30
4	Resultados e Discussão	31
4.1	Comportamento eletroquímico da grafita	31
4.2	Comportamento eletroquímico da grafita em presença de AgNO_3	32
4.3	Comportamento eletroquímico dos reagentes	32
4.3.1	Estudo do homo-acoplamento dos haletos benzílicos	33
4.3.2	Influência da prata no comportamento eletroquímico dos haletos de benzíla	34
4.3.3	Eletrólises dos haletos benzílicos	38
4.4	Hetero-Acoplamento entre haletos benzílicos e benzaldeído	44
4.4.1	Comportamento eletroquímico do benzaldeído	44
4.4.2	Influência da prata no comportamento eletroquímico do benzaldeído	45
4.4.3	Comportamento eletroquímico da mistura haletos de benzila/ benzaldeído	46
4.4.4	Influência da prata no comportamento eletroquímico da mistura haletos de benzila/ benzaldeído	47
4.4.5	Eletrólises das misturas haletos benzílicos / benzaldeído	50
4.5	Hetero-acoplamento eletroquímico entre haletos benzílicos e benzaldeído catalisado por prata	52
5	Conclusão	59
6	Perspectivas	61
7	Referências bibliográficas	62

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1	Obtenção do dietilzinco por Frankland	1
Esquema 2	Reação de Barbier <i>in situ</i> em sua forma original	2
Esquema 3	Procedimento em duas etapas introduzido por Grignard	2
Esquema 4	Reação de Barbier em solvente prótico	3
Esquema 5	Reação de Barbier em meio misto H ₂ O/Et ₂ O	3
Esquema 6	Reação de Li-Barbier.	3
Esquema 7	Considerações mecanísticas da reação de Barbier. ¹⁷ Na superfície metálica(—); no meio reacional (---)	4
Esquema 8	Produtos da reação de Guignard	5
Esquema 9	Reação realizada por Wilson e Guazzaroni em meio aquoso	5
Esquema 10	Participação de um organometálico em meio aquoso	6
Esquema 11	Mecanismo proposto por Li em meio aquoso	6
Esquema 12	Triângulo proposto por Li	7
Esquema 13	Estabilização via ressonância de intermediários benzílicos	7
Esquema 14	Reação de Barbier realizada por Bieber em meio aquoso	8
Esquema 15	Mecanismo radicalar envolvendo peróxido de benzoíla proposto por Bieber para reação de Reformatsky, adaptado da referência 27	9

Esquema 16	Mecanismo alternativo proposto para reação de Reformatsky em cela de cavidade de grafita	10
Esquema 17	Acoplamento tipo Wurtz promovido por zinco	11
Esquema 18	Algumas reações eletroquímicas importantes, referências 29-30	13
Esquema 19	Possíveis mecanismos de transferência de carga eletrodo-substrato	14
Esquema 20	Etapas de redução e oxidação eletroquímica	14
Esquema 21	Síntese eletroquímica da adiponitrila	14
Esquema 22	Dimerização redutiva de haletos benzílicos e alílicos em meio anidro	15
Esquema 23	Hetero-acoplamento eletroquímico entre haletos benzílicos e alílicos com a acetona em meio anidro	16
Esquema 24	Hetero-acoplamento eletroquímico entre bromobenzeno e o benzaldeído em eletrodo de magnésio	16
Esquema 25	Hetero-acoplamento entre o bromobenzeno e alguns substratos	17
Esquema 26	Hetero-acoplamento catalisado por níquel entre o bromobenzeno e olefinas ativadas	17
Esquema 27	Redução de um simples haleto de alquila. (SH) - solvente, (B) - base de Lewis, (X) – haleto	20
Esquema 28	Acoplamento eletroquímico em cátodo de mercúrio	21
Esquema 29	Acoplamento do anion do solvente ao iodeto de benzila	22
Esquema 30	Armadilha de carbânion e a evidência de um mecanismo via carbânion	22
Esquema 31	Reação de acoplamento de haletos benzílicos e óxido nítrico	23

Esquema 32	Síntese do iodeto de benzila	27
Esquema 33	Redução catódica em cela de cavidade	38
Esquema 34	Possibilidades de mecanismo para redução eletroquímica em cela de cavidade para haletos benzílicos	42
Esquema 35	Redução eletroquímica de compostos carbonílicos	44
Esquema 36	Reação de acoplamento eletroquímico em cela de cavidade	50
Esquema 37	Possíveis mecanismos na formação dos produtos da reação entre haletos benzílicos e benzaldeído	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Descrição de um sistema eletroquímico (adaptado da referência 33)	12
Figura 2	Representação esquemática da voltametria de varredura linear: variação do potencial com o tempo e resposta da corrente em função do tempo	18
Figura 3	Estado de transição proposto por Gennaro para eletro-redução na superfície da prata. a) Diagrama esquemático da transferência de elétrons concertada na superfície da prata. b) diagrama de coordenada de reação: (--) transferência de elétrons, (___) Ag eletrocatalítico	24
Figura 4	Célula eletroquímica (A), Detalhes do catodo (B) e sistema de extração (C). (1) Eletrodo de trabalho, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) Junta SVL, (6) Vidro poroso, (7) Compartimento da solução filtrada.	29
Figura 5	Voltamograma obtidos em cela de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) para 0,150g de grafita	31
Figura 6	Voltamograma obtidos em cela de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) para a mistura 0,150g de grafita + 0,050g de AgNO ₃	32
Figura 7	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila	33
Figura 8	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com 0,005g de AgNO ₃ prensado a 0,150g de grafita na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila	35
Figura 9	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata pré-tratada na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) . 0,2 mmol de cloreto de benzila: (___) sistema sem prata. (----) sistema com prata pré-tratada	36

Figura 10	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata pré-tratada na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) . 0,2 mmol de brometo de benzila: (____) sistema sem prata. (----) sistema com prata pré-tratada	37
Figura 11	Voltamograma obtido em cela de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) para 0,2 mmol de benzaldeído	45
Figura 12	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹). (____) 0,2 mmol de benzaldeído, sistema sem prata. (----) 0,2 mmol de benzaldeído sistema com prata pré-tratada	46
Figura 13	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) das misturas haletos benzílicos / benzaldeído (0,2 mmol / 0,2mmol). (a) cloreto de benzila / benzaldeído. (b) brometo de benzila / benzaldeído. (c) iodeto de benzila / benzaldeído	47
Figura 14	Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com 0,005g de AgNO ₃ prensado a 0,150g de grafita na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) das misturas haletos benzílicos / benzaldeído (0,2 mmol / 0,2mmol). (a) cloreto de benzila / benzaldeído. (b) brometo de benzila / benzaldeído. (c) iodeto de benzila / benzaldeído	48
Figura 15	Voltamograma obtido em cela de cavidade com o uso da grafita “pré-tratada” na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) da mistura cloreto de benzila / benzaldeído	48
Figura 16	Voltamograma obtido em cela de cavidade com o uso da grafita “pré-tratada” na velocidade de 0,1 mV.s ⁻¹ , 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹) da mistura brometo de benzila / benzaldeído	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Potenciais de redução para os haletos de benzila em cátodo de platina e carbono vítreo	21
Tabela 2	Potenciais de pico dos haletos de benzila em cela de cavidade de grafita e a comparação com dados da literatura	34
Tabela 3	Influência da prata no potencial de pico dos haletos de benzila	38
Tabela 4	Proporção cromatográfica dos produtos da reação de homo-acoplamento. Cela de cavidade de grafita, eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹)	39
Tabela 5	Proporção cromatográfica dos produtos da reação de homo-acoplamento. Cela de cavidade de grafita, eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L ⁻¹). Com 0,005g de AgNO ₃ prensado a 0,150g de grafita	40
Tabela 6	Comparação dos resultados obtidos para dimerização eletroquímica de haletos benzílicos, com dados da literatura	43
Tabela 7	Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M	51
Tabela 8	Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica dos haletos benzílicos com o benzaldeído catalisada por prata em solução. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M. 5mg de AgNO ₃ misturado aos 10mL de eletrólito de suporte	53
Tabela 9	Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica com benzaldeído catalisada por AgNO ₃ prensado ao grafita. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M. 5mg de AgNO ₃ misturado a 150mg de pó de grafita	54
Tabela 10	Comparação da metodologia química vs. cela de cavidade na obtenção do 1,2-difenil-etanol (5)	58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS MAIS USADOS

Ampère	A
Brometo de potássio	KBr
Cromatografia gasosa e espectro de massas	GC / MS
Coulomb	C
Dimetilformamida	DMF
Elétron	e^-
Eletrodo de calomelano saturado	ECS
Metal	M
Magnésio	Mg
Níquel	Ni
Nitrato de prata	$AgNO_3$
Potencial de Pico	E_p
Platina	Pt
Single electron transfer	SET
Zinco	Zn

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o acoplamento eletroquímico de haletos benzílicos na ausência e na presença de benzaldeído. Estes estudos foram feitos em cela de cavidade de grafita livre de solventes orgânicos. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram à voltametria de varredura linear e eletrólise.

Além disso, foi estudado o efeito catalítico da prata na diminuição da barreira de potencial e sua influência nas reações de acoplamento eletroquímico estudadas. Nas reações de dimerização obteve-se o produto bibenzil. Nas reações de acoplamento dos haletos benzílicos com o benzaldeído o produto 1,2-biaril-etanol foi obtido em alguns casos em bons rendimentos.

Foi feito um estudo sobre a influência do potencial na seletividade das eletrólises. Observando que este controle pode ser decisivo no processo de dimerização e em alguns casos relevante nas reações de acoplamento dos haletos benzílicos com o benzaldeído.

Palavras-Chaves: Química Orgânica, Eletroquímica Orgânica, Grafita.

ABSTRACT

This work investigated the electrochemical coupling of benzyl halides in the absence and presence of benzaldehyde. These studies were done in a graphite cavity cell free of organic solvents. The electrochemical techniques used were the linear sweep voltammetry and electrolysis.

Furthermore, we have studied the catalytic effect of silver in the reduction of the potential barrier and its influence on the electrochemical coupling reactions. In the reactions of dimerization obtained the product was bibenzil. In coupling reactions of benzylic halides with benzaldehyde the product 1.2-biaryl-ethanol was obtained in some cases in good yields.

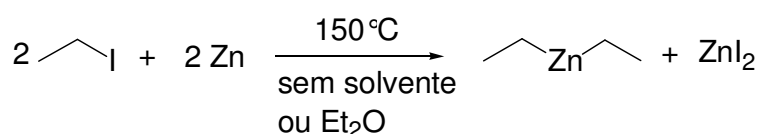
It was also done a study on the influence of potential selectivity of electrolysis. This control can be decisive in the process of dimerization and in some cases in the coupling reactions of benzylic halides with benzaldehyde.

Keywords: Organic Chemistry, Organic Electrochemistry, Graphite.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Compostos organometálicos

Uma breve pesquisa na literatura especializada mostra-se suficiente, para atestarmos a grande importância dos compostos organometálicos na química, especialmente na química orgânica sintética¹. A introdução de metais à química orgânica, feita inicialmente por Frankland² em 1849, de forma a obter o dietilzinco, estabeleceu uma área de pesquisa nova, conhecida como a química organometálica.



Esquema 1: Obtenção do dietilzinco por Frankland.²

O desenvolvimento deste campo provocou um profundo impacto na química e conseqüentemente no seu papel na sociedade. Sínteses de moléculas de alta complexidade tornaram-se possíveis, bem como novas coleções de compostos foram obtidos graças a tal ferramenta³. Com rotas mais eficientes e seletivas, a indústria tomou novo fôlego. Com organometálicos extremamente versáteis, foi possível a síntese de uma grande variedade de fármacos e em conseqüência uma melhor expectativa de vida para população.

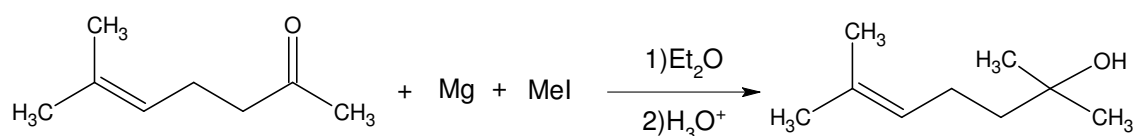
Temos que admitir, entretanto, que estes benefícios foram alcançados com um custo bem alto. A sensibilidade destes compostos a hidrogênios ácidos, umidade e oxigênio já levaram a graves acidentes, tanto em escala laboratorial como industrial. Outro inconveniente no uso de reagentes organometálicos refere-se aos difíceis procedimentos de trabalho como ambiente seco, atmosfera inerte, proteção e desproteção de grupos, sem dúvida um gargalo no processo sintético⁴.

Na passagem do século XX para o XXI, a limitação no uso de compostos organometálicos apenas em sistemas anidros tornou-se um desafio. A preocupação com o meio ambiente e a incansável busca por reações mais eficientes levaram as novas gerações de químicos a repensarem as tradicionais formas de fazer síntese que perduraram desde a descoberta desta classe de compostos⁵.

As metodologias clássicas que utilizavam solventes orgânicos secos e atmosfera inerte começaram a ser substituídas. Reações em meios reacionais “úmidos”⁵ e na presença de hidrogênios ácidos começaram a ser aceitas, e com a quebra destes paradigmas, uma nova perspectiva sintética surgiu⁶⁻⁸. A dinâmica como alguns conceitos evoluem é revelador. Reações antes restritas a meios anidros atualmente são feitas em meios aquosos. Um bom exemplo é a reação de Barbier⁹ que nos últimos anos tem sido expressivamente revisitada sob a ótica da química verde. O rompimento entre a velha e a nova forma de fazer síntese leva a um melhor entendimento de como fazer ciência num mundo onde nossas ações, como químicos, são essenciais para a melhor manutenção de nossos extraordinários recursos naturais.

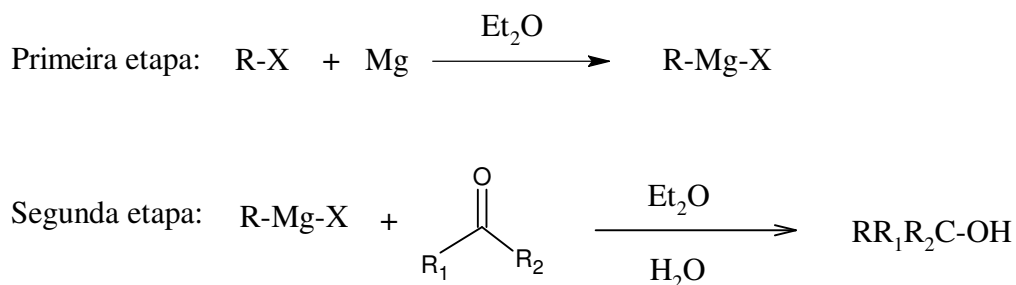
1.2 A reação de Barbier

Originalmente, a reação de Barbier⁹ caracteriza-se pela adição a carbonila de um organometálico formado *in situ* como disposto no esquema 2.



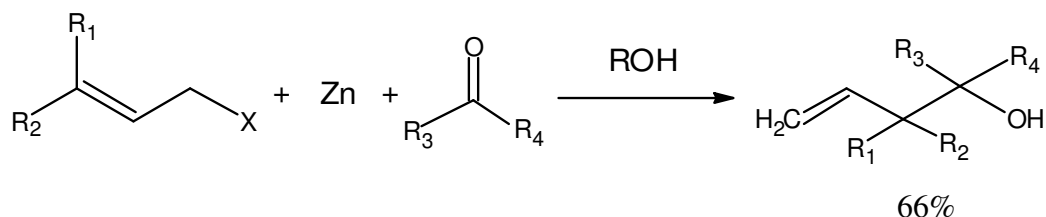
Esquema 2: Reação de Barbier *in situ* em sua forma original.⁹

Esta metodologia sintética explora a versatilidade da ligação carbono-metal polarizada na promoção de novas ligações carbono-carbono¹⁰. Historicamente o aprimoramento desta metodologia por Grignard¹¹ (procedimento em duas etapas) relegou a reação *in situ* de Barbier ao desuso durante quase todo o século XX (esquema 3).



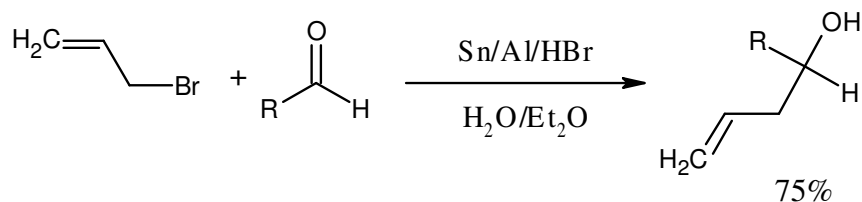
Esquema 3: Procedimento em duas etapas introduzido por Grignard.¹¹

No entanto, o procedimento *in situ* ganhou nova expressão nos trabalhos de Wolinsky¹², em 1977, na reação de alilação utilizando álcool como solvente, como mostra-se no esquema 4.



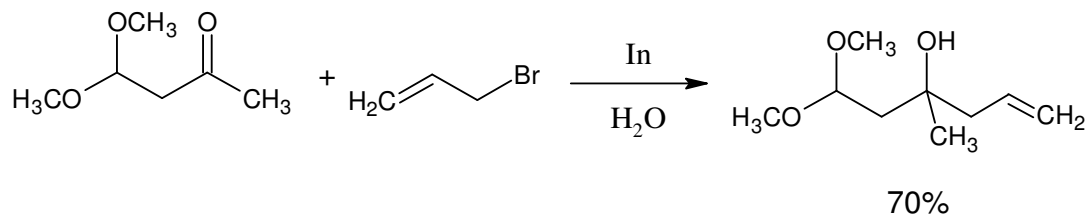
Esquema 4: Reação de Barbier em solvente prótico.¹²

Esta inovação na reação de Barbier abriu caminho para outros solventes com hidrogênios ácidos na estrutura, como mostrado por Nokami e colaboradores¹³ (esquema 5).



Esquema 5: Reação de Barbier em meio misto H₂O/Et₂O.¹³

Maior expressão teve o trabalho de Li e Chan¹⁴, quando realizaram a reação de Barbier simplesmente em água, utilizando índio metálico (esquema 6). Boas revisões têm sido publicadas sobre o assunto¹⁵⁻¹⁶.



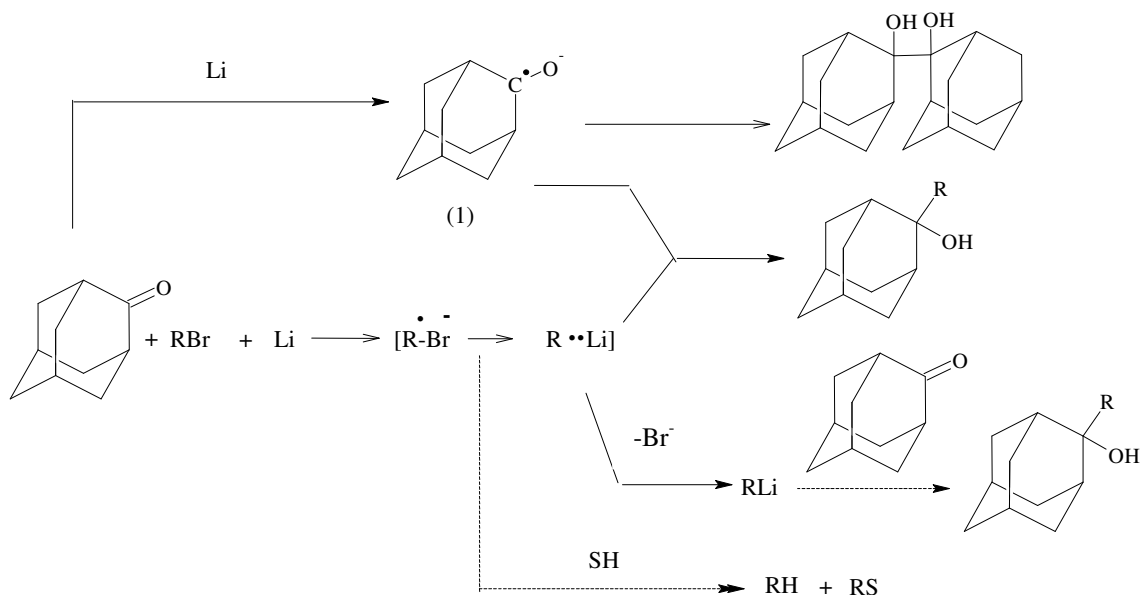
Esquema 6: Reação de Li-Barbier.¹⁴

Estes avanços poriam fim num preconceito que estigmatizava a água como solvente inviável em reações orgânicas, abrindo portas para substratos solúveis como

carboidratos¹⁵ e fornecendo uma metodologia mais segura, livre dos perigosos solventes inflamáveis.

1.2.1 Aspectos mecanísticos da reação de Barbier

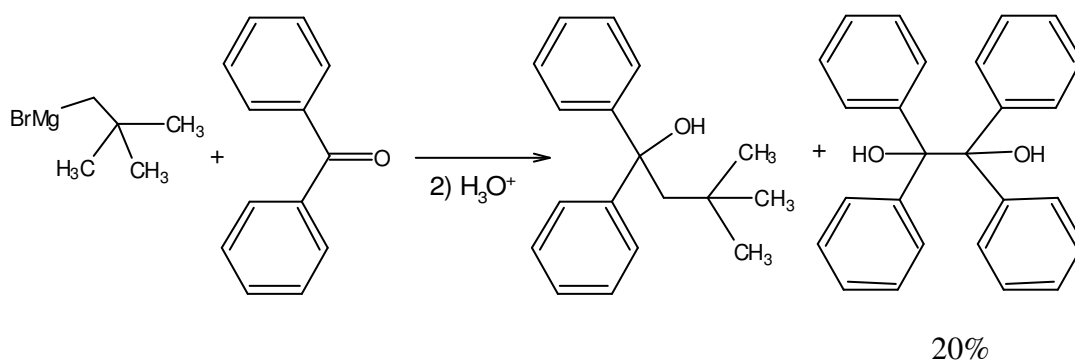
Os aspectos mecanísticos da reação de Barbier não foram devidamente esclarecidos e, apesar de sua secularidade, poucos trabalhos aprofundam-se no mecanismo. Se aceita, geralmente, um mecanismo via organometálico, embora a formação de produtos pinacólicos em algumas reações forneça indícios de um mecanismo radicalar para a reação. Molle e Bauer¹⁷ propuseram uma competição entre os mecanismos radicalar e aniônico para reação com lítio, conforme visto no esquema 7.



Esquema 7: Considerações mecanísticas da reação de Barbier.¹⁷ Na superfície metálica(—); no meio reacional (---).

A presença de produtos pinacólicos indica a formação de um intermediário radicalar, via a transferência de um único elétron entre o metal e a cetona.

Blomberg¹⁰ investigou a participação de radicais no mecanismo da reação de Grignard entre o brometo de neopentilmagnésio e a benzofenona (esquema 8).

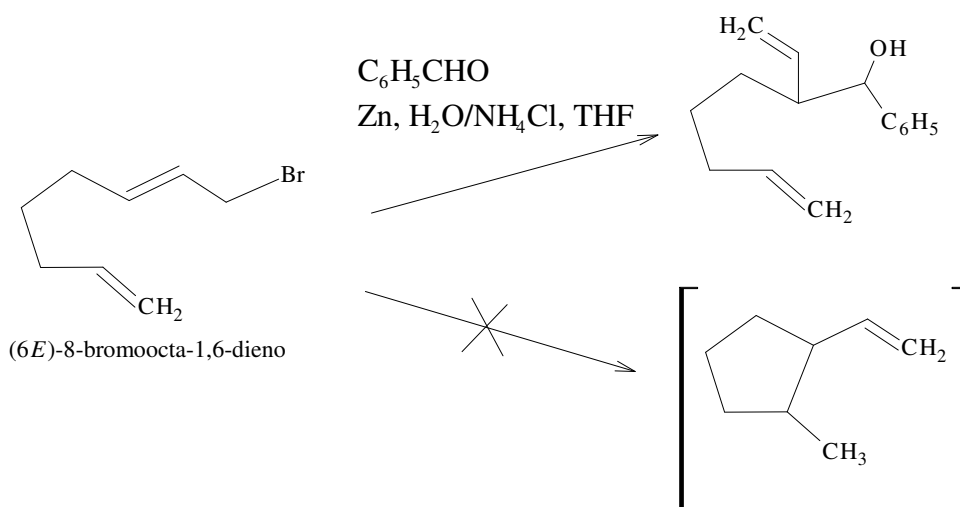


Esquema 8: Produtos da reação de Grignard.¹⁰

Ele notou que o organometálico previamente formado (reagente de Grignard) não evitava a formação de produtos pinacólicos.

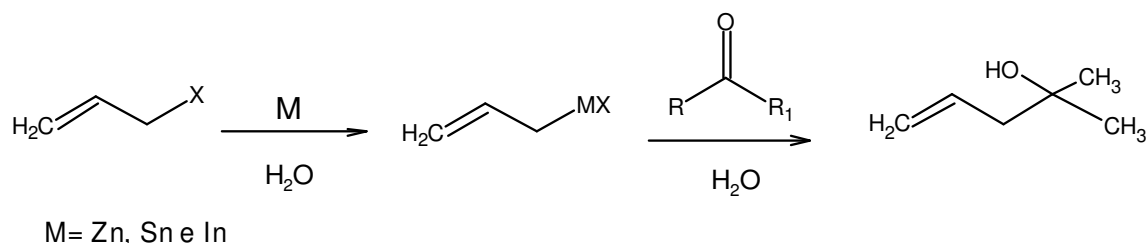
Estas observações não refutam o mecanismo aniônico via um organometálico, mas fortalecem a discussão envolvendo radicais. Seguramente os aspectos reacionais, como solventes, substrato e metal, influenciam na transferência de elétrons para o haleto na superfície do metal.

Em meio aquoso, a reação de Barbier-Grignard obteve sucesso, no entanto, o seu mecanismo continua intrigante e a acentuada reatividade de organometálicos e intermediários com a água torna o desafio de definir um mecanismo para reação uma tarefa difícil. Neste contexto, Wilson e colaboradores¹⁸ investigaram a reação de Barbier e não encontrando o produto cíclico que evidenciaria um mecanismo radicalar (esquema 9).



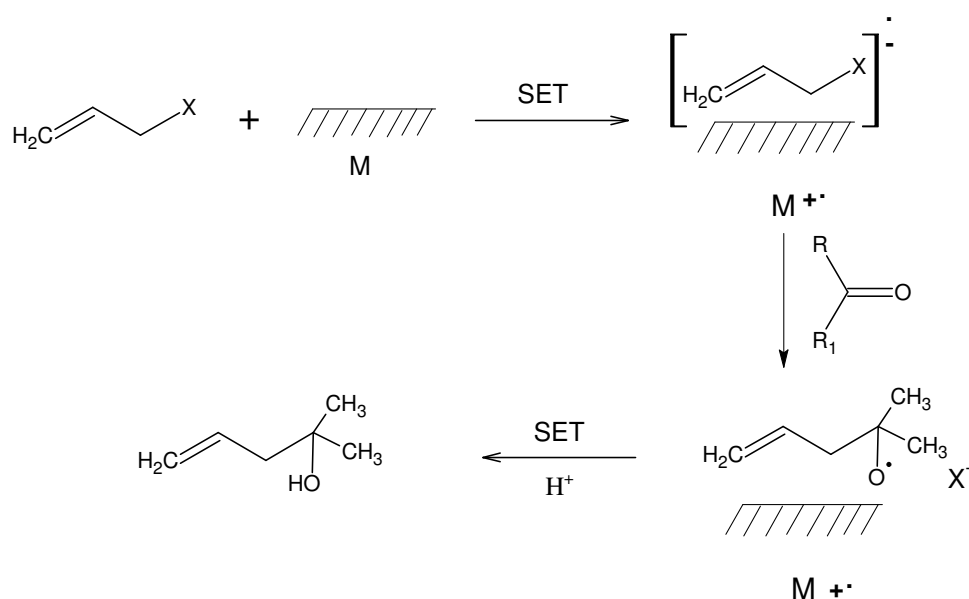
Esquema 9: Reação realizada por Wilson e Guazzaroni em meio aquoso.¹⁸

Em contrapartida, os trabalhos de Whitesides¹⁹, Grieco²⁰ e Marshall²¹ mostram a possibilidade de realizar alquilações em água com reagentes organometálicos previamente formados (esquema 10).



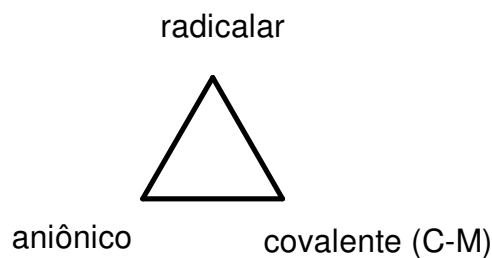
Esquema 10: Participação de um organometálico em meio aquoso.¹⁹⁻²¹

Alternativamente um mecanismo envolvendo a formação de um ânion-radical pela transferência de um único elétron (SET) na superfície metálica foi proposto por Chan e Li²² para a reação de Barbier em meio aquoso como visto no esquema 11, mostrando-se coerente e satisfatório frente aos demais mecanismos, já apresentados.



Esquema 11: Mecanismo proposto por Li em meio aquoso.²²

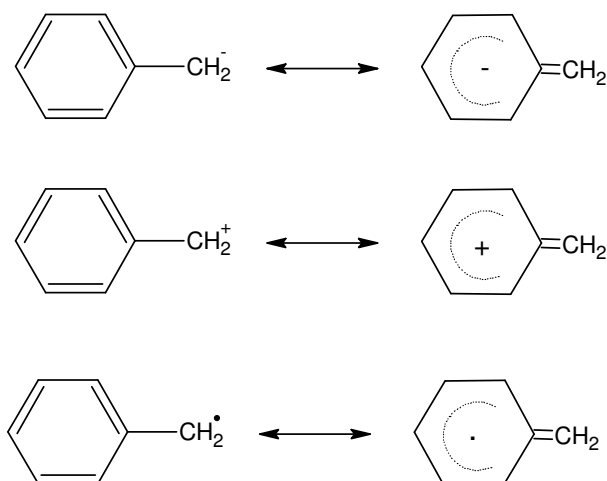
As três propostas mecanísticas, em meio aquoso, são tidas como válidas e nessa condição coexistem e sustentam-se conforme Li resumiu no triângulo mostrado no esquema 12²². O tipo de mecanismo será determinado pelo substrato, metal usado e condições reacionais.



Esquema 12: Triângulo proposto por Li.²²

1.2.2 Reatividade dos haletos benzílicos em reação tipo Barbier

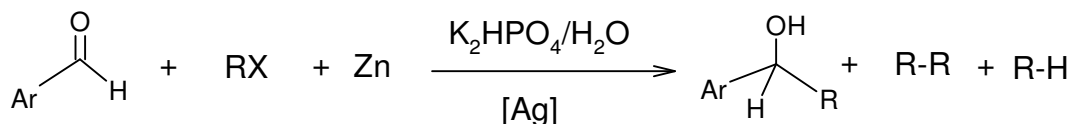
Haletos benzílicos, assim como alílicos e propargílicos, tem a habilidade de estabilizar, via ressonância, intermediários com cargas negativas e positivas ou espécies radicalares, como representado no esquema 13.



Esquema 13: Estabilização via ressonância de intermediários benzílicos

Em consequência da estabilidade extra, gerada por ressonância, os estados de transição e os intermediários são de energia mais baixa em comparação aos haletos saturados e, promovem maior seletividade e controle em suas reações. Bieber e colaboradores²³ mostraram que a reação de Barbier promovida por zinco metálico entre haletos benzílicos e benzaldeído não levava a bons rendimentos em meio aquoso. Neste trabalho, o estudo com vários catalisadores mostrou que, ao contrário dos haletos

alílicos e propargílicos, a reação necessitava de catálise com sal de prata ou chumbo para diminuir a dimerização redutiva e formação de tolueno (esquema 14).

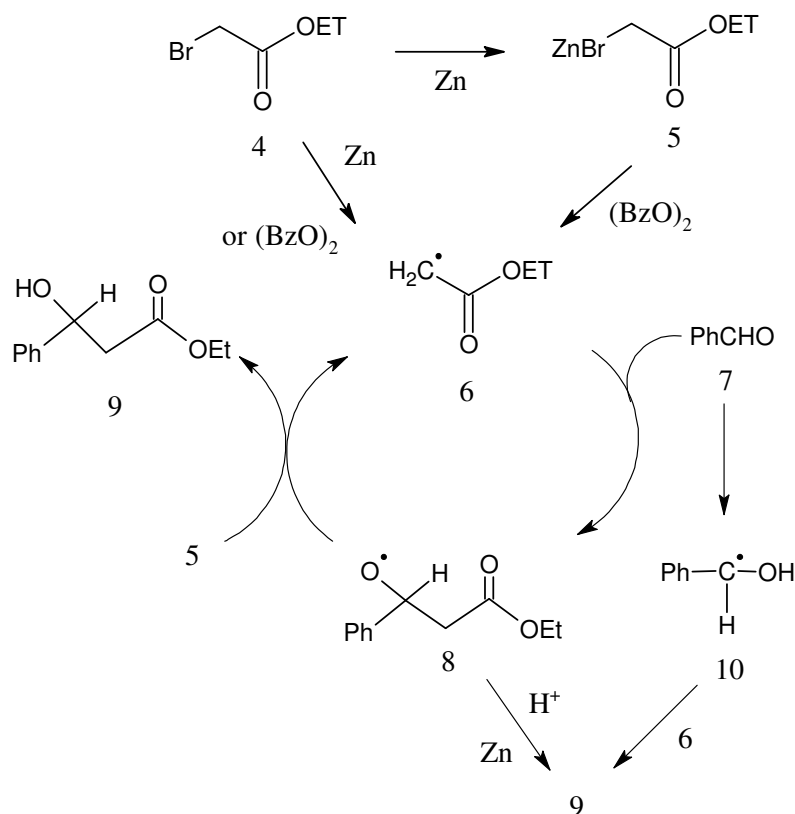


Esquema 14: Reação de Barbier realizada por Bieber em meio aquoso. ¹⁴

A maneira como ocorre à transferência de elétrons na superfície metálica para o substrato parece, à primeira vista, ser decisiva na condução e no sucesso em reações organometálicas. Um entendimento mais criterioso a cerca da transferência de elétrons na superfície metálica pode ser encontrado nos estudos eletroquímicos, visto que, a superfície do eletrodo pode, até certo ponto, simular uma superfície metálica, auxiliando na construção de modelos e teorias rumo ao entendimento do processo.

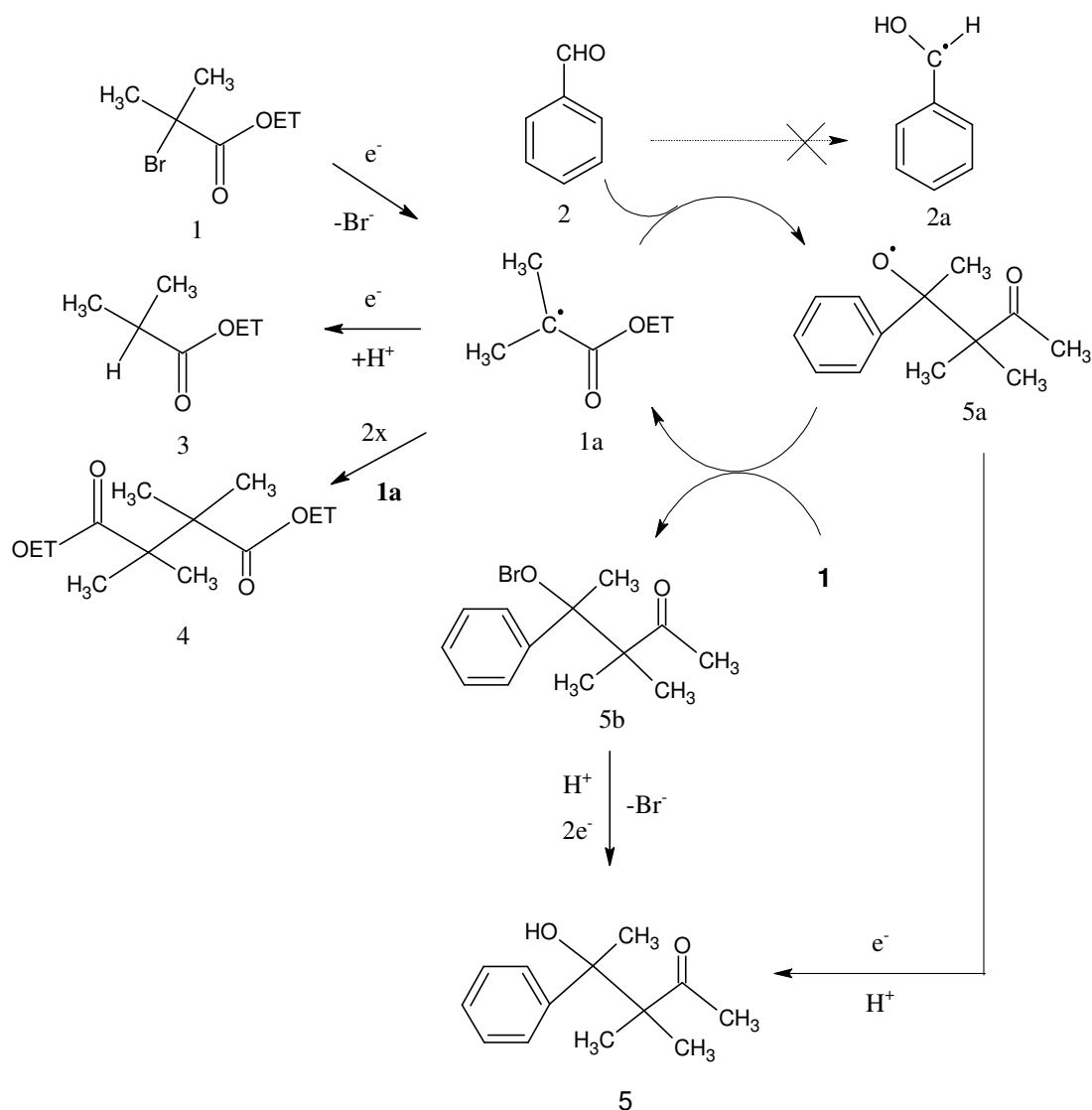
1.2.3 Reação de Reformatsky e evidências de um mecanismo radicalar

A reação entre 2-halo-ésteres ou cetonas com compostos carbonílicos na presença de zinco metálico é uma metodologia conhecida desde 1887 pela reação de Reformatsky²⁵. Da mesma forma que a reação de Barbier, esta reação tem sido realizada em meio aquoso com bons rendimentos²⁶. Em nosso grupo, interessantes resultados foram alcançados por Bieber e colaboradores em meio aquoso para a reação de Reformatsky com zinco metálico²⁷. Observou-se que a catálise por peróxido de benzoíla levava a bons resultados, e evidenciava um mecanismo radicalar. Comprovou-se esta hipótese pela destilação do benzaldeído que fez os bons resultados caírem drasticamente. Para racionalizar estes resultados foi proposto um mecanismo envolvendo a formação de radicais conforme o esquema 15.



Esquema 15: Mecanismo radicalar envolvendo peróxido de benzofla proposto por Bieber para reação de Reformatsky, adaptado da referência 27.

Visando corroborar com os resultados obtidos nas reações organometálicas em meio aquoso, o estudo da reação de Reformatsky estendeu-se para um sistema eletroquímico prático, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:5), usando como cátodo: carbono vítreo, zinco, fibra de carbono e bastão de grafita²⁸. Neste enfoque, a idéia principal era substituir o metal, como doador de elétrons, por um eletrodo inerte. Os resultados levaram a proposta de um mecanismo alternativo para a reação de Reformatsky (esquema 16). Em seguida, Areias e colaboradores desenvolveram uma cela eletroquímica de cavidade de grafita²⁹, cuja configuração separa a fase orgânica (ex.: benzaldeído e 2-bromoisobutirato de etila) da fase aquosa (solução de KBr) obtendo excelentes resultados para a reação de acoplamento.



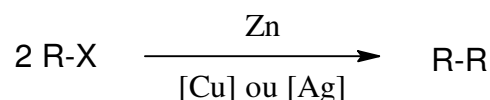
Esquema 16: Mecanismo alternativo proposto para reação de Reformatsky em cela de cavidade de grafita.¹⁶

É interessante frisar a importância dos resultados alcançados neste sistema eletroquímico, pois sua eficiência mostra que é possível realizar acoplamentos de haletos orgânicos com parceiros eletrofílicos num meio eletroquímico livre de solventes orgânicos e isento de metais.

1.2.4 Dimerização redutiva

O acoplamento redutivo de haletos orgânicos por procedimentos clássicos como as reações de Wurtz³⁰ e Ullmann³¹ são importantes metodologias para a formação da ligação carbono-carbono. Bieber e colaboradores estudaram o acoplamento redutivo de haletos benzílicos, alílicos e iodetos de alquila primários em meio aquoso promovido

por zinco e catalisado por sais de prata e cobre ³². O uso de sais como CuCl₂ e AgNO₃ como catalisadores melhorou de modo significativo os rendimentos dos produtos de dimerização (esquema 17).



Esquema 17: Acoplamento tipo Wurtz promovido por zinco

Por outro lado, a dimerização de haletos de benzila em sistemas eletroquímicos tem sido observada desde os primeiros trabalhos usando cátodos de carbono vítreo, platina e ouro²⁴.

A possibilidade que os procedimentos eletroquímicos permitem de entender aspectos mecanísticos de reações de acoplamento, aperfeiçoar, ou mesmo contornar algumas limitações de reações organometálicas conhecidas tem atraído a atenção de nosso grupo. Em nosso trabalho foram estudadas reações de acoplamento de haletos benzílicos. Nosso interesse e motivação surgem, por um lado, da limitada aplicabilidade de haletos benzílicos em reações tipo Barbier-Grignard²⁷, de outro, do desenvolvimento da cela de cavidade por Areias²⁹ com promissoras aplicações sintéticas, até então pouco exploradas.

1.3 Eletrossíntese Orgânica

Num sistema eletroquímico clássico, a região interfacial de um eletrodo determina o processo eletródico global como esquematicamente ilustrado na figura 1.

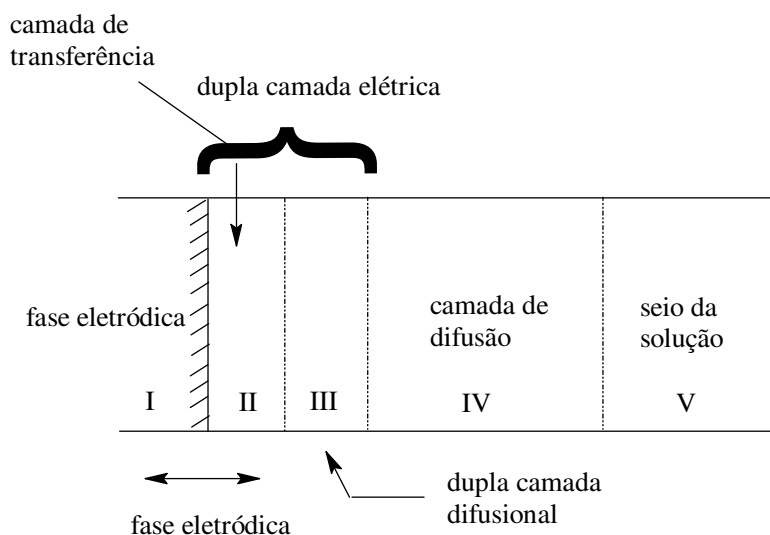


Figura 1: Descrição de um sistema eletroquímico (adaptado da referência 33).

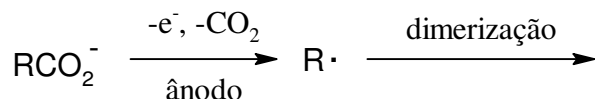
Observa-se na figura 1, uma região de transferência de carga (região II) em contato com a fase eletródica (região I). Existe a região de dupla camada difusional (região III), onde o princípio de neutralidade de carga não é seguido. De forma geral, as regiões II e III são conhecidas como dupla camada elétrica.

Quando as correntes elétricas estão fluindo, existe fora da dupla camada elétrica uma camada de difusão (região IV). Na camada de difusão, o princípio da neutralidade é satisfeito, mas a composição dos constituintes difere daquela do seio da solução (região V). A velocidade do transporte de massa da espécie eletroativa até a vizinhança do eletrodo depende do gradiente de concentração da região IV. A transferência de carga e as conseqüentes reações eletródicas (oxidação e redução) que ocorrem na interface eletrodo-solução geram a corrente elétrica.

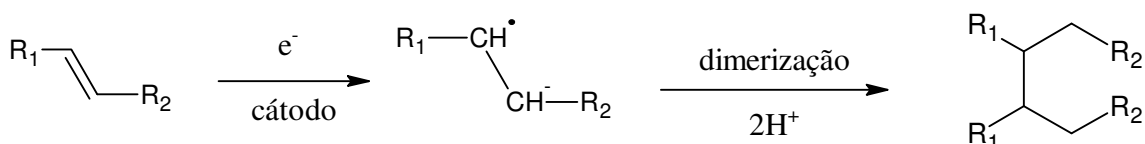
A corrente total de um sistema eletroquímico é constituída de duas componentes³⁴. A corrente faradáica, relativa à oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo-solução. O campo elétrico na dupla camada é tão forte que nenhuma molécula orgânica fica indiferente.

A transferência de elétrons para moléculas orgânicas promove transformações como ligações carbono-carbono e modificações de grupos funcionais merecendo bons artigos de revisão³⁵⁻³⁷ (esquema18).

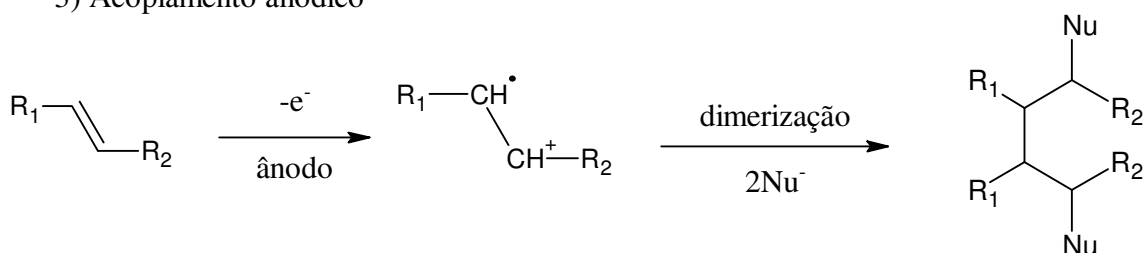
1) Reação de Kolbe



2) Eletroidrodimerização catódica



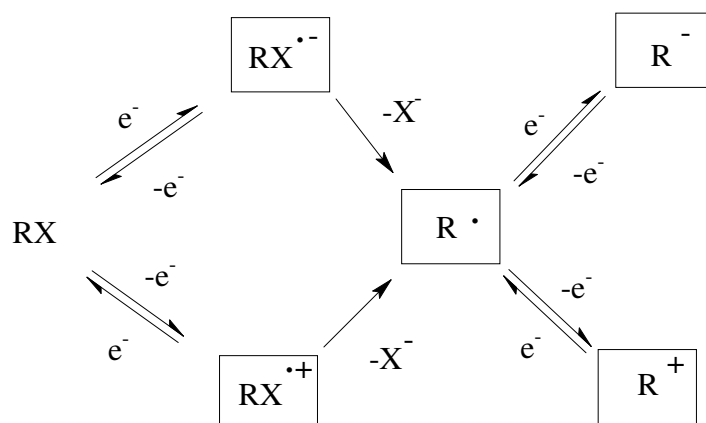
3) Acoplamento anódico



Esquema 18: Algumas reações eletroquímicas importantes, referências 29-30.

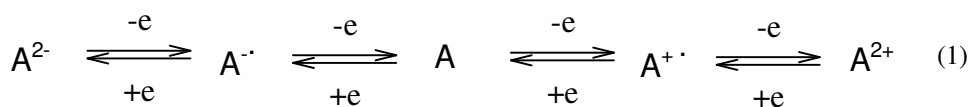
A geração de intermediários reativos como íons-radicais, radicais, carbânions e carbocátions têm atraído amplo interesse no estudo mecanístico de reações orgânicas na superfície do eletrodo³⁵.

Os íons radicais são as primeiras espécies usualmente formadas, após a transferência do primeiro ao elétron ao LUMO ou abstração de elétrons do HOMO do substrato, sua fragmentação forma radicais que podem ser reduzidos ou oxidados dependendo do tipo de processo envolvido (esquema 19).



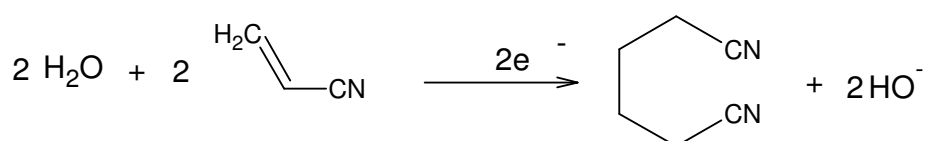
Esquema 19: Possíveis mecanismos de transferência de carga eletrodo-substrato.³⁶

Paralelamente, em química orgânica, a redução está associada à transferência de hidrogênio e oxidação à transferência de oxigênio³⁸. Os mesmos termos são utilizados em eletrossíntese, porém, no sentido mais restrito, a transferência de elétrons na interface eletrodo-substrato. Uma redução eletroquímica é a transferência de elétrons do eletrodo ao substrato, enquanto, uma oxidação a transferência de elétrons do substrato ao eletrodo como esquematicamente mostrado abaixo (esquema 20).



Esquema 20: Etapas de redução e oxidação eletroquímicas

Entre as características que tornam atrativo o uso de métodos eletroquímicos em síntese destacam-se: compatibilidade ambiental, versatilidade sintética, eficiência energética, fácil automação e baixo custo efetivo. O uso do elétron em relação a agentes redox utilizados em síntese é, além de economicamente viável, industrialmente possível. Bom exemplo é a produção da adiponitrila via hidrodimerização catódica da acrilonitrila (processo Monsanto) realizado pela BASF em condições aquosas³⁹ (esquema 21).

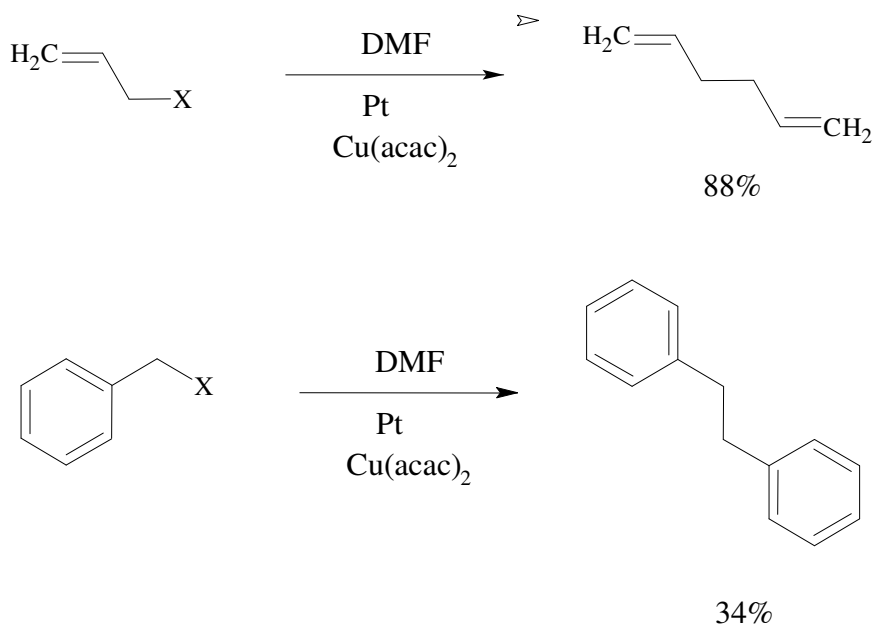


Esquema 21: Síntese eletroquímica da adiponitrila.³⁹

1.3.1 Reações de acoplamento eletroquímico

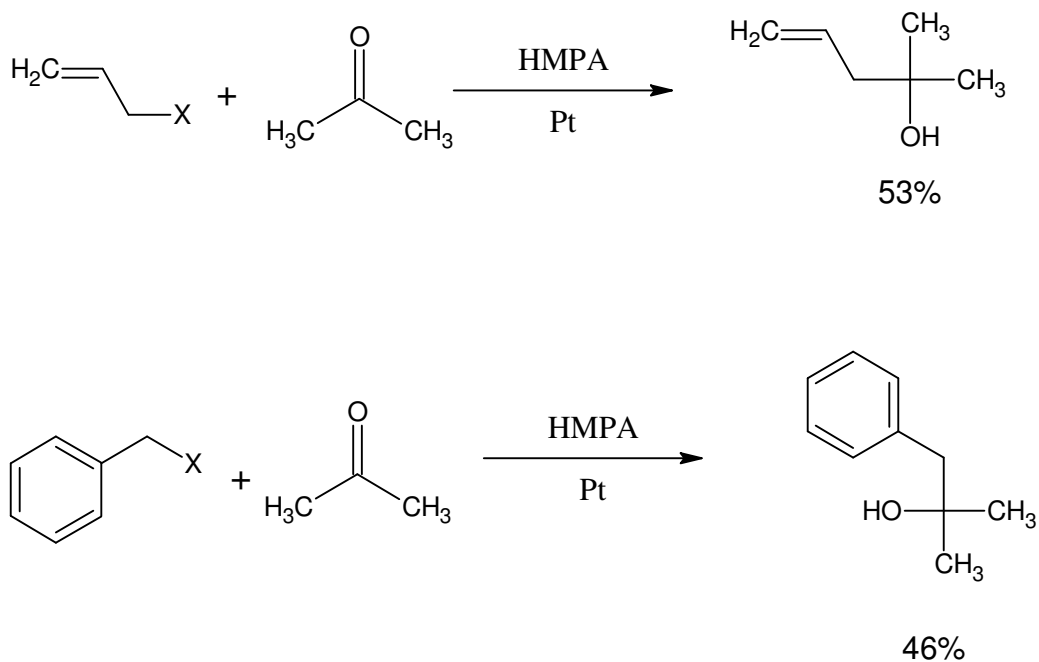
Várias reações têm sido investigadas em sistemas eletroquímicos^{24,40}. Muitas apresentam-se como alternativas frente a métodos químicos. No entanto, a maioria tem sido feita em celas eletroquímicas de difícil automação industrial, atmosfera inerte, solventes orgânicos e materiais eletródicos custosos. Dentre as várias possibilidades, mostraremos algumas de interesse.

Tokuda e colaboradores divulgaram o acoplamento eletroquímico de haletos alílicos e benzílicos na presença do acetilacetionato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) em eletrodo de platina⁴¹ (esquema 22).



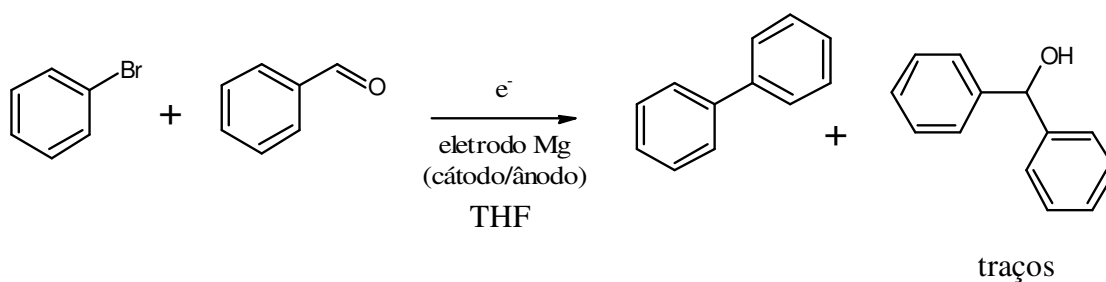
Esquema 22: Dimerização redutiva de haletos benzílicos e alílicos em meio anidro.⁴¹

O mesmo autor relatou o hetero-acoplamento eletroquímico de haletos benzílicos e alílicos com a acetona em eletrodo de platina⁴² (esquema 23).



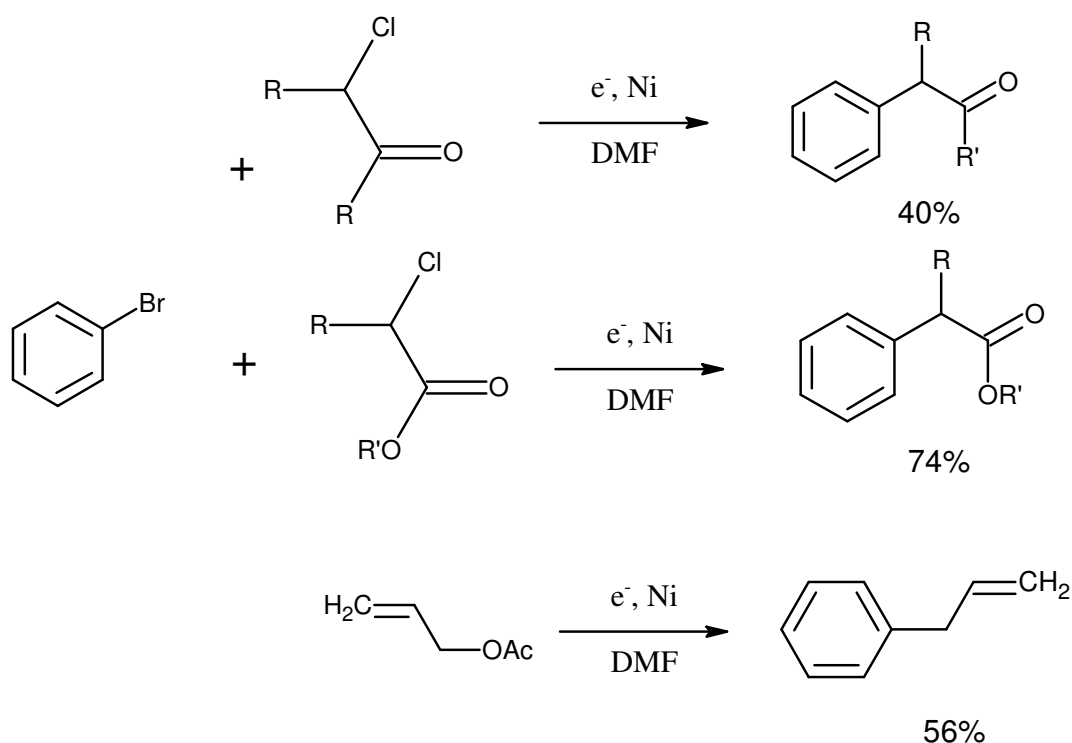
Esquema 23: Hetero-acoplamento eletroquímico entre haletos benzílicos e alílicos com a acetona em meio anidro.⁴²

Kim e colaboradores estudaram o acoplamento entre haletos aromáticos e o benzaldeído utilizando eletrodos de magnésio (ânodo e cátodo alternados a cada 30 segundos)⁴³ (Esquema 24).



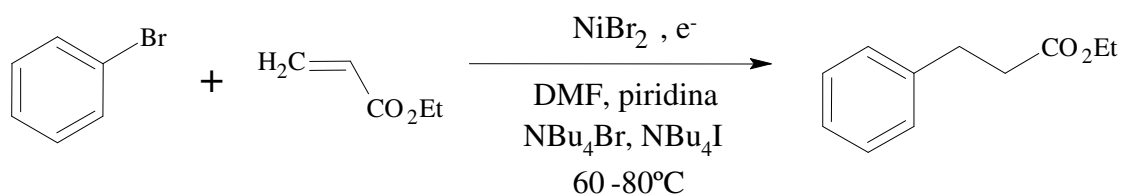
Esquema 24: Hetero-acoplamento eletroquímico entre bromobenzeno e o benzaldeído em eletrodo de magnésio.⁴³

Nédélec e colaboradores realizaram o acoplamento eletroquímico cruzado entre o bromobenzeno e alguns substratos (halo-ésteres, halo-cetonas e compostos alílicos) catalisado por níquel em meio anidro⁴⁴ (esquema 25).



Esquema 25: Hetero-acoplamento entre o bromobenzeno e alguns substratos.⁴⁴

O mesmo grupo relatou o hetero-acoplamento entre o bromo-benzeno e olefinas ativadas usando catalise com sais de níquel⁴⁵ (esquema 26).



Esquema 26: Hetero-acoplamento catalisado por níquel entre o bromobenzeno e olefinas ativadas.⁴⁵

1.4 Considerações sobre as técnicas eletroquímicas empregadas

1.4.1 Voltametria de varredura linear

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações (corrente vs. Potencial) qualitativas e quantitativas de uma determinada espécie química são obtidas a

partir do registro de curvas corrente-potencial. O potencial é aplicado no sistema em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente são registrados de forma simultânea e a curva obtida é chamada de voltamograma^{34, 46}.

Na voltametria de varredura linear, também conhecida por cronoamperometria de varredura de potencial linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente como o tempo como mostrado na figura 2.

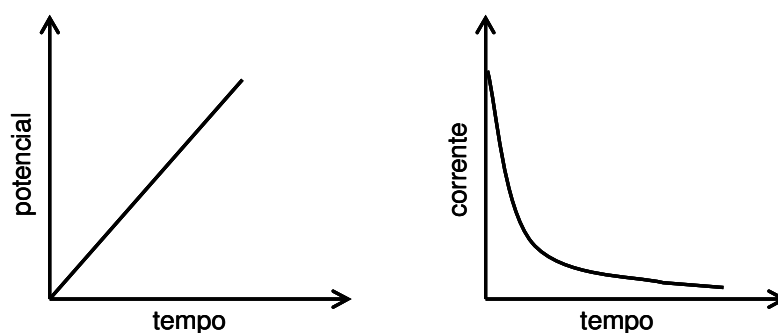


Figura 2: Representação esquemática da voltametria de varredura linear: variação do potencial com o tempo e resposta da corrente em função do tempo.

A corrente é lida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total lida possui contribuições tanto da corrente faradáica (transferência de elétrons) quanto da capacitiva (carregamento da dupla camada elétrica).

1.4.2 Eletrólise

Técnica essencial em eletrossíntese, tanto em aspectos preparativo como investigativo. Pode ser realizada a potencial controlado ou corrente controlada. Na eletrólise a potencial controlado, aplica-se um potencial ou gradiente de potencial e observa-se o comportamento da corrente com o tempo. Na eletrólise a corrente controlada, a mesma é mantida constante. Esta última técnica pode (não raramente) levar a produtos indesejados devido à baixa seletividade de potencial.

A quantidade de carga elétrica está estritamente relacionada às transformações químicas desencadeadas no eletrodo e seguem a lei de Faraday. Em termos de eficiência eletródica admite-se 100% quando toda carga líquida for usada na modificação do substrato.

Para melhor diferenciação das conversões eletrossintéticas é interessante fazer uma distinção entre os dois tipos de reações eletro-orgânicas:

1) reações diretas: reações onde a transferência de elétrons acontece diretamente na interface eletrodo/solução.

2) reações indiretas: reações onde a transferência de elétrons acontece via intermediário de uma substância eletroativa.

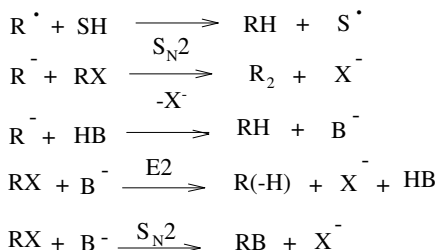
1.5 Comportamento eletroquímico de compostos halogenados

A redução eletroquímica de compostos halogenados em princípio ocorre quando, na superfície do eletrodo ou via um mediador, ao haleto orgânico são transferidos um ou dois elétrons ao seu orbital LUMO. Os produtos desta redução, ânion-radical, radical ou carbânion, têm sido investigados em eletrodos inertes e não inertes²⁴.

A facilidade com que se reduz um haleto orgânico depende, dentre outros fatores, principalmente da natureza do halogênio, observando-se a seguinte ordem para redução: $RCl < RBr < RI$. Fluoretos dificilmente são reduzidos em condições usuais.

1.5.1 Haletos Alquílicos

Segundo Peters²⁴, o comportamento de um simples mono-haleto (RX), num cátodo inerte, pode ser racionalizado de acordo com o esquema 27. De acordo com o esquema, podemos observar que dímeros (R_2), alcanos (RH) e olefinas $[R(-H)]$ podem ser obtidos via radicais ou carbânions eletro gerados ou também por outras rotas.



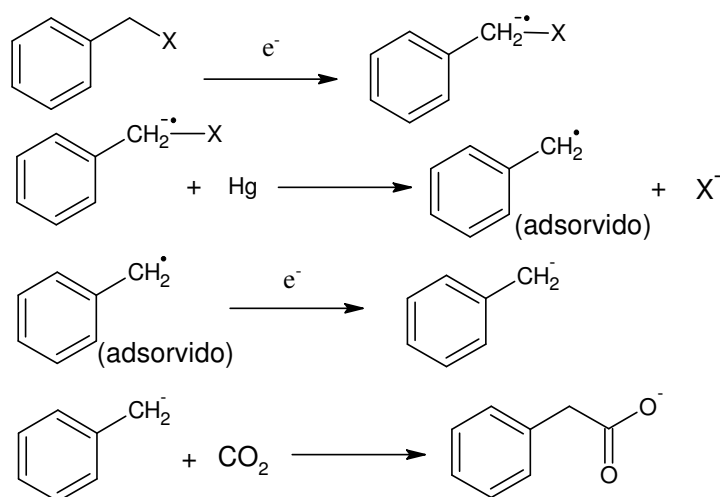
Esquema 27: Redução de um simples haleto de alquila. (SH) - solvente, (B) - base de Lewis, (X) – haleto.²⁴

Com eletrodo de mercúrio, o haleto pode interagir com o material catódico formando um organometálico²⁴. Em geral um haleto alquílico terciário é mais facilmente reduzido que um secundário e este mais facilmente reduzido que um haleto primário.

1.5.2 Redução eletroquímica de haletos de benzila

Estudos eletroquímicos com haletos de benzila em cátodo de mercúrio mostram a formação do organometálico de mercúrio correspondente. A formação de radicais usando polarografia não pode ser claramente evidenciada devido à possibilidade de adsorção destas espécies no cátodo²⁴. A redução de haletos benzílicos na superfície do eletrodo de mercúrio ocorre inicialmente pela transferência de um elétron formando um radical ou ânion radical. Esta espécie é facilmente adsorvida podendo reagir rapidamente das mais diversas formas.

Baizer e Chruma⁴⁷ investigaram a eletrólise em potencial controlado do cloreto e o brometo de benzila em dimetilformamida usando polarografia. Os produtos de redução isolados foram o organometálico dibenzil mercúrio, tolueno e traços do bibenzila. Usando uma armadilha de carbânion (CO_2) foi comprovada a formação do ânion benzila como se vê no esquema 28.



Esquema 28: Acoplamento eletroquímico em cátodo de mercúrio.⁴⁷

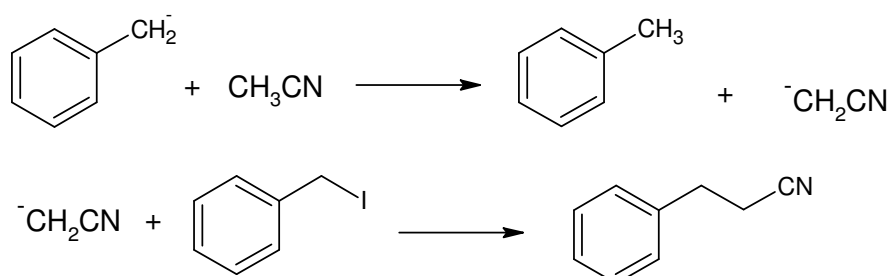
Breslow e Grant⁴⁸ realizaram um estudo com eletrodos de platina e ouro. Eles encontraram, em acetonitrila e dimetoxietano, duas ondas de redução para o iodeto de benzila atribuindo a primeira onda ao radical benzila e a segunda onda a formação do ânion benzila. Breslow^{49, 50} posteriormente encontrou uma única onda para a redução do iodeto de benzila em carbono vítreo.

Bartak e colaboradores⁵¹ encontraram uma única onda catódica para a redução eletroquímica dos haletos de benzila em acetonitrila em cátodo de platina e carbono vítreo. Eles relatam a formação de uma pré-onda para a redução do iodeto de benzila atribuindo este comportamento a fenômenos de adsorção na superfície do eletrodo de platina após cinco ciclos. Os potenciais de redução encontrados são resumidos na tabela 1.

Tabela 1: Potenciais de redução para os haletos de benzila em cátodo de platina e carbono vítreo.⁵¹

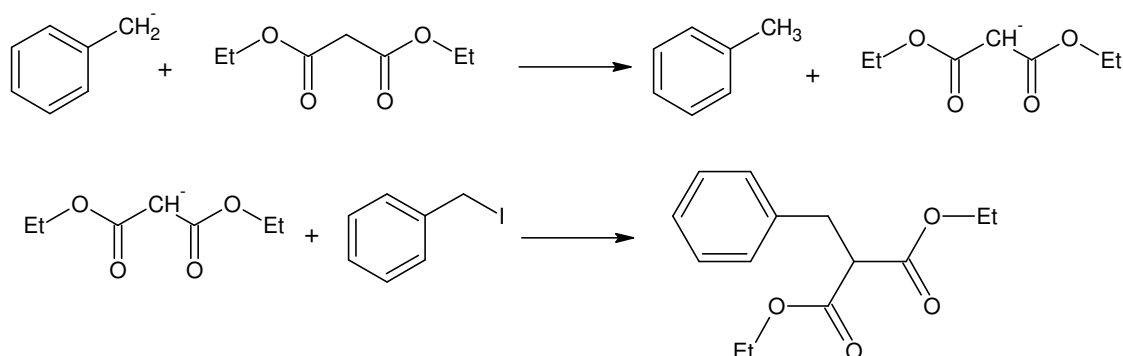
Haleto	E _p /V vs ECS saturado	
	Eletrodo	
	Platina	Carbono vítreo
Ph-CH ₂ -Cl	-2,20	-2,18
Ph-CH ₂ -Br	-1,85	-1,68
Ph-CH ₂ -I	-1,70	-1,40

Bartak observou a formação da hidrocina monitrila e racionalizou seu resultado num mecanismo envolvendo um carbânion e o solvente, conforme mostrado no esquema 29.



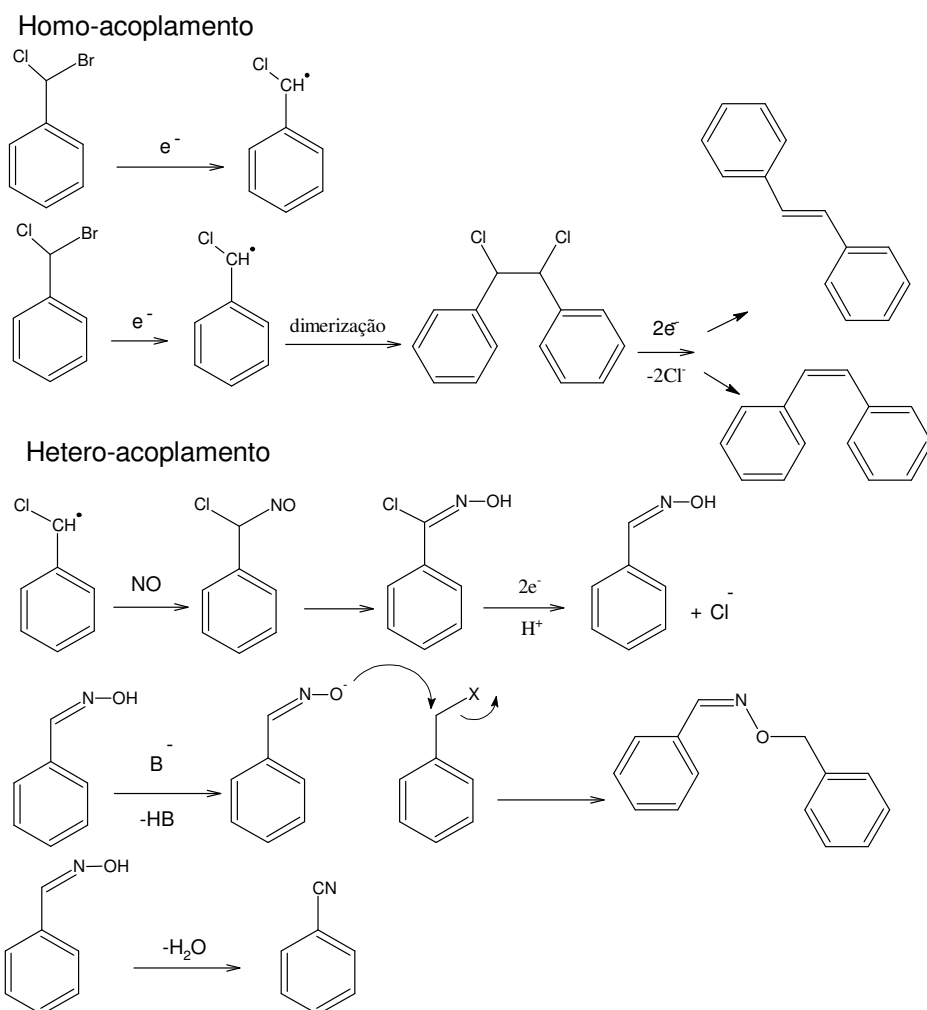
Esquema 29: Acoplamento do anion do solvente ao iodeto de benzila.⁵¹

Na tentativa de melhor fundamentar o mecanismo de acoplamento, Bartak conduziu a redução do iodeto de benzila a potencial controlado na presença de uma armadilha de carbânion. A armadilha é simples, uma espécie doadora de prótons é adicionada ao sistema eletroquímico. Em seu estudo o dietilmalonato foi escolhido devido ao pKa em torno de 16, suficiente para protonar o ânion benzila (esquema 30).



Esquema 30: Armadilha de carbânion e a evidência de um mecanismo via carbânion.⁵¹

Peters e Ji⁵² num trabalho recente investigaram o acoplamento eletroquímico em carbono vítreo entre o α -bromo- α -cloro-tolueno e o óxido nítrico (esquema 31).



Esquema 31: Reação de acoplamento de haletos benzílicos e óxido nítrico.⁵²

Investigações em microemulsões cloreto de tetrabutilamônio/n-hexano/n-butanol/água^{56, 57} mostram a possibilidade de acoplar o radical benzila formado na superfície do eletrodo com olefinas ativadas.

Estudos em líquidos iônicos com catálise de níquel têm sido recentemente divulgados com rendimentos para obtenção de bibenzila em torno de 75%⁵⁸.

1.5.3 O efeito eletrocatalítico da prata

A redução eletrocatalítica de compostos orgânicos halogenados (RX) tem sido um tema central em eletroquímica orgânica nas últimas décadas. O processo tem recebido muita atenção, tanto do ponto de vista mecanístico como sintético. Entre os

diversos materiais de eletrodo, a prata destaca-se por possuir uma extraordinária propriedade eletrocatalítica na redução de haletos orgânicos⁵⁹. Tais propriedades eletrocatalíticas foram exploradas, em alguns casos para síntese, em outros para aplicações ambientais, especialmente a redução de poluentes orgânicos, tais como gases de efeito estufa e bromo-fenóis⁶⁰. Costa⁵⁹ observou que a prata deslocava a onda de redução de haletos benzílicos para potenciais menos negativos em comparação a eletrodos de carbono vítreo e platina.

Conforme se relata até agora, na sua grande maioria, os fatores importantes que afetam as propriedades catalíticas do metal estão relacionados ao tipo de átomo de halogênio⁶¹ e à estrutura molecular de RX ⁶². Considerando-se a conhecida afinidade dos ânions haleto pela prata e os efeitos de adsorção específica, mesmo em potenciais negativos, as propriedades eletrocatalíticas justificam-se com base no intermediário $R \cdots X \cdots Ag$ envolvendo três participantes (a superfície do metal, o radical orgânico e o haleto) ao invés de $R \cdots X$, como em uma redução eletroquímica não catalítica⁶³.

Gennaro e colaboradores propuseram um estado de transição, onde um complexo ativado interage com a superfície do eletrodo⁶⁴ como mostrado na figura 3.

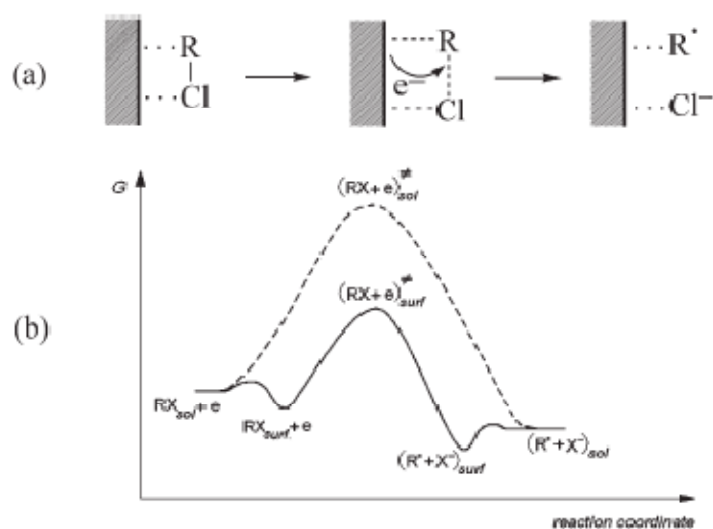


Figura 3: Estado de transição proposto por Gennaro para eletro-redução na superfície da prata. a) Diagrama esquemático da transferência de elétrons concertada na superfície da prata. b) diagrama de coordenada de reação: (---) transferência de elétrons, (—) Ag eletrocatalítico.⁶⁴

No complexo ativado, a ligação C-Cl foi consideravelmente enfraquecida por causa das interações $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ e $\text{R}\cdots\text{Ag}$. O diagrama de energia para transferência de elétrons dissociativa mostra uma menor energia de transição para o caminho com a prata, devido à forte interação $\text{R}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Ag}$ no estado de transição, a energia de transição é significativamente reduzida em relação ao outro caminho de transferência de elétrons.

Os mesmos autores têm relatado uma dramática redução da energia de ativação para haletos orgânicos, resultando em um deslocamento dos potenciais de redução para valores menos positivos. Este grupo tem dado diversas contribuições sobre o assunto⁶⁴⁻⁷².

Observamos que a maioria dos estudos negligencia os aspectos preparativos em reações de acoplamento com eletrófilos em sistema eletroquímico. Relata-se a baixa eficiência destes haletos, em reações organometálicas, com o benzaldeído. Na maioria dos trabalhos eletroquímicos, os aspectos analíticos sobressaem em relação aos eletrossintéticos, bem como a forte tendência ao uso de meios clássicos e eletrodos convencionais. No uso de eletrófilos, observa-se a preferência pelos óxidos gasosos em especial CO_2 e NO . Neste trabalho priorizamos fatores até então pouco estudados como:

- Reações de homo e hetero-acoplamento;
- Cella de cavidade com pó de grafita como cátodo;
- Catálise com sal prata em reações de acoplamento eletroquímico;
- Meio aquoso livre de solventes orgânicos;
- Adsorção direta dos reagentes no cátodo;
- Aspecto preparativo;

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo estudar o acoplamento eletroquímico de haletos benzílicos na ausência e presença de outros reagentes eletrófilos em cela de cavidade de grafita.

2.2 Objetivos específicos

- Obter voltamogramas de todos os reagentes e reações, em cela de cavidade, com e sem o uso de catalise da prata;
- Obter dímeros no processo de redução de haletos benzílicos;
- Obter adutos com benzaldeído nas eletrólises;
- Examinar o comportamento eletroquímico da prata nas reações de hetero-acoplamento e dimerização;
- Otimizar as condições experimentais para as eletrólises, tais como potencial, corrente e concentração dos reagentes visando melhorar o aspecto preparativo.

3. Procedimento Experimental

3.1 Solventes e reagentes

A água utilizada em todos os experimentos foi destilada e deionizada pelo sistema Easy Pure.

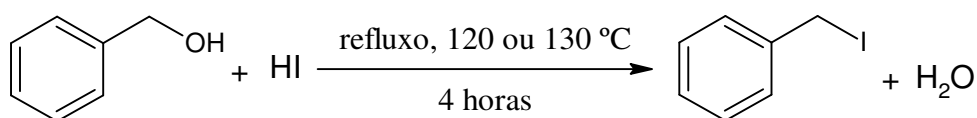
Foram utilizados reagentes e solventes das marcas MERCK, ALDRICH, VETEC e QUIMEX.

3.1.1 Haletos de Benzíla

O cloreto e o brometo de benzíla, ambos da Aldrich, foram previamente colocados em contato com sulfato de sódio anidro e destilados sob pressão reduzida, utilizando vidraria adequada. Ao término, os reagentes foram resfriados e protegidos da luz em frasco âmbar.

3.1.1.1 Síntese do iodeto de benzíla

O iodeto de benzíla pode ser obtido através de diferentes procedimentos descritos na literatura^{73, 74}. O método escolhido⁷⁵ envolveu a reação entre 1 mL do álcool benzílico e 1,2 mL do ácido iodídrico 57% sob refluxo a 130°C, conforme esquema 32.



Esquema 32: Síntese do iodeto de benzíla

Após o término da reação um produto com aspecto oleoso foi obtido após extração com acetona com rendimento de 58%. Este produto não foi purificado, no entanto, a confirmação da estrutura foi obtida pela análise de GC-MS. Pico base M/Z 91 (M-127).

3.1.2 Benzaldeído

O benzaldeído obtido junto a Aldrich com pureza de 99% foi mantido em frasco âmbar e temperatura ambiente. Seu grau de pureza foi comprovado pela análise em cromatografia gasosa.

3.1.3 Grafita

Em todos os experimentos utilizamos o Graphite Synthetic fornecido pela Aldrich com tamanho de partícula < 20 micron.

3.1.4 Reagentes inorgânicos

Os reagentes inorgânicos KBr, KCl, HCl e AgNO₃ utilizados nos experimentos apresentaram grau P.A. (Aldrich, Merck, Cinética ou Vertec).

3.2 Equipamentos e técnicas

3.2.1 Aparelhagem eletroquímica

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

3.2.2 Eletrodos

Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl confeccionado no laboratório de eletrossíntese orgânica via deposição eletroquímica de AgCl sobre um fio de prata.

Eletrodo auxiliar de fio de platina ou bastão de grafita.

Como eletrodo de trabalho utilizou-se pó de grafita prensado em uma cavidade conforme detalhes no item 3.2.3, a seguir.

3.2.3 Cella eletroquímica

O eletrodo de trabalho foi confeccionado com um tarugo de grafite ($\varnothing = 13$ mm) (b, Fig. 1B) inserido em uma tampa de Teflon[®] (d, Fig. 4B) formando uma cavidade ($h = 0.3$ mm, $\varnothing = 13$ mm). O material do catodo (0,15 g) foi compactado dentro da cavidade (a, Fig. 4B) com um peso de 2.5 Kg durante 10 minutos e o contato elétrico foi feito no tarugo de grafite. Salvo quando explicitado, o catodo foi impregnado com alguns microlitros da mistura dos reagentes. Um disco de papel de filtro (filtração

média) foi colocado sobre o pó (b, Fig. 4B) para reter o material dentro da cavidade. A célula de vidro foi conectada a tampa de Teflon[®] e preenchida com 10,0 mL de solução aquosa de KBr 0.1M. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) (2, Fig. 4A) e um eletrodo auxiliar (3, Fig. 4A) foram então conectados à célula.

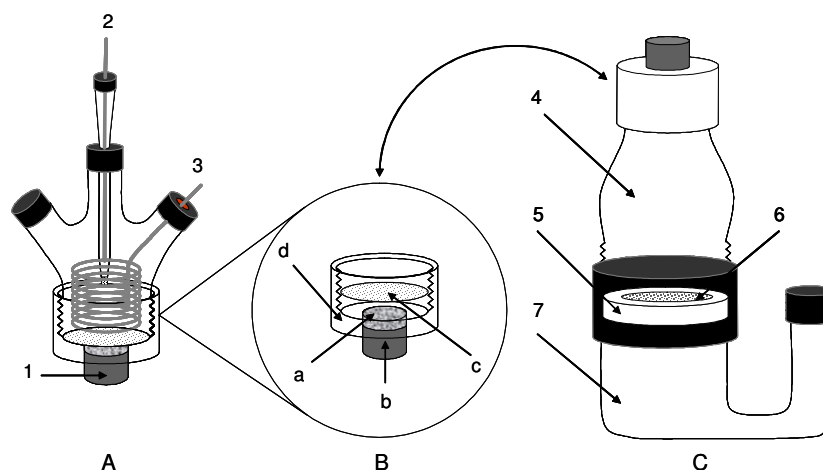


Figura 4: Célula eletroquímica (A), Detalhes do catodo (B) e sistema de extração (C). (1) Eletrodo de trabalho, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo auxiliar, (4) Compartimento de extração, (5) Junta SVL, (6) Vidro poroso, (7) Compartimento da solução filtrada. (a) Cavidade, (b) Tarugo de grafite,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

Devido à grande superfície do eletrodo de pó de grafita, os voltamogramas foram realizados em baixa velocidade para diminuir a queda ôhmica e corrente capacitiva.

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

Nos experimentos utilizando catálise de prata foram seguidas as metodologias apresentadas abaixo:

1) Depósito de prata durante a eletrólise

A) Adição de 0,005g de AgNO_3 (0,03mmol) à solução de KBr $0,1\text{mol.L}^{-1}$ do compartimento anódico.

B) Mistura de 0,005g de AgNO_3 (0,03mmol) a 0,150g de grafita seguida de trituração.

2) Depósito de prata antes da eletrólise

A) Utilização da 0,150g de grafita “pré-tratada” ou “dopada” eletroquimicamente com prata a partir de 0,005g de AgNO_3 (0,03mmol).

3.2.4 Aparelhagem para identificação e confirmação dos compostos

3.2.4.1 Identificação dos compostos

As sínteses e eletrossínteses foram acompanhadas por cromatografia, utilizando um cromatógrafo de fase gasosa modelo VARIAN 3380, com coluna capilar de 30 m chrompack CP-SPL5CB (Varian), com rampa (taxa de aquecimento) $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 60°C e 220°C .

3.2.4.2 Confirmação dos compostos

A confirmação estrutural de reagentes e produtos foram feitas usando as técnicas de espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio – RMN^1H . Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN^1H) foram obtidos em espectrômetro VARIAN, modelo Unity-Plus-300 (300MHz) usando clorofórmio deuterado como solvente.

4 Resultados e Discussão

O comportamento eletroquímico de haletos benzílicos isoladamente ou na presença de benzaldeído foi estudado numa cela de cavidade de grafita (figura 4), livre de solventes orgânicos. Assim, obtiveram-se voltamogramas de todos os reagentes para melhor compreensão do processo. Em seguida, foram realizadas eletrólises em vários potenciais a fim de encontrar as melhores condições para as reações estudadas. Por fim, analisou-se o efeito da prata na redução eletroquímica dos haletos e sua participação nas eletrólises realizadas.

4.1 Comportamento eletroquímico da grafita

A voltametria linear da grafita (catodo) em solução de KBr $0,1\text{mol.L}^{-1}$ (anodo) realizada no intervalo de potencial entre 0 e $-0,2\text{V}$, mostrada na figura 5, apresentou um pico de redução, em $\sim -0,13\text{ V}$ com baixa intensidade ($\sim -0,55\text{ mA}$) provavelmente devido a impurezas existentes no mesmo. Veremos posteriormente que a redução destas impurezas acontece numa região fora do intervalo de redução das espécies estudadas, não interferindo nas respostas obtidas.

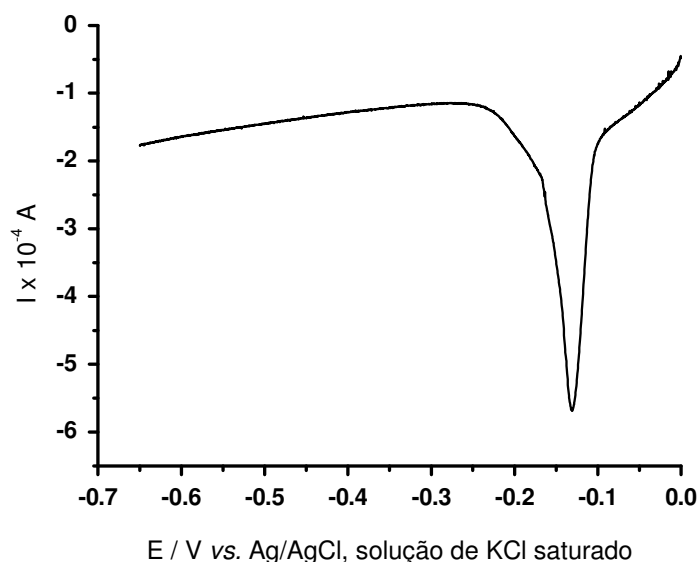


Figura 5: Voltamograma obtido em cela de cavidade na velocidade de $0,1\text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1\text{mol.L}^{-1}$) para 0,150g de grafita.

4.2 Comportamento eletroquímico da grafita em presença de AgNO_3

O voltamograma da grafita prensada junto com o sal de prata (AgNO_3) apresentado na figura 6, mostra além da onda relativa às impurezas ($\sim -0,20$ V), uma segunda onda relativa à redução da prata ($\sim -0,38$ V).

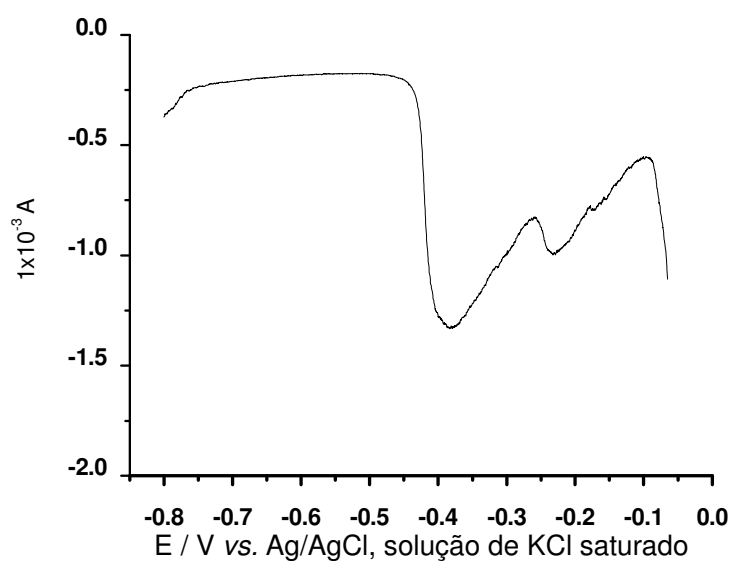


Figura 6: Voltamograma obtidos em cela de cavidade na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para a mistura 0,150g de grafita + 0,050g de AgNO_3 .

Estas informações fornecem uma base para entender os processos à frente discutidos, bem como dão a primeira idéia acerca do que se apresentará no transcorrer da discussão.

4.3 Comportamento eletroquímico dos reagentes

Num estudo voltamétrico é importante que se meça a corrente faradáica em ambiente de baixa corrente capacitiva. O carregamento da dupla camada elétrica em eletrodos de grande área superficial é responsável por altas correntes capacitivas nestes sistemas. Uma forma de melhorar esta relação é trabalhando em baixa velocidade de varredura⁴⁶. Em nosso trabalho todas as voltametrias foram feitas com velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$.

4.3.1 Estudo do homo-acoplamento dos haletos benzílicos

A barreira de potencial vencida na transferência de elétrons eletrodo-haleta orgânico está diretamente relacionada ao átomo de halogênio ligado, ou seja, quanto mais forte a ligação carbono-halogênio maior será a energia necessária dos elétrons na superfície do eletrodo para se adequar ao orbital de fronteira da espécie halogenada a ser reduzida.

Os voltamogramas apresentados na figura 7 mostram que, a exceção do brometo de benzila, que apresenta pico de redução em $-1,32\text{V}$ e um ombro em $-0,90\text{V}$ os outros haletos benzílicos apresentam uma única onda catódica; $-1,45\text{V}$ (cloreto de benzila) e $-0,95\text{V}$ (iodeto de benzila). Podemos observar pelos valores dos potenciais de pico que a barreira de potencial diminui do cloro para o iodo. Na tabela 2, encontram-se os potenciais de pico de redução dos haletos benzílicos em cela de cavidade de pó de grafita em comparação com os potenciais obtidos usando outros tipos de celas em alguns trabalhos da literatura. Costa observou na redução do brometo de benzila em eletrodo de prata em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 usando como eletrólito de suporte NH_4Cl 0,1M, além da onda catódica em $-0,62\text{V}$ um ombro em aproximadamente $-0,5\text{V}$. Gennaro utilizando eletrodo de prata e diversos solventes encontrou na maioria dos experimentos duas ondas de redução para o brometo de benzila por voltametria cíclica⁷².

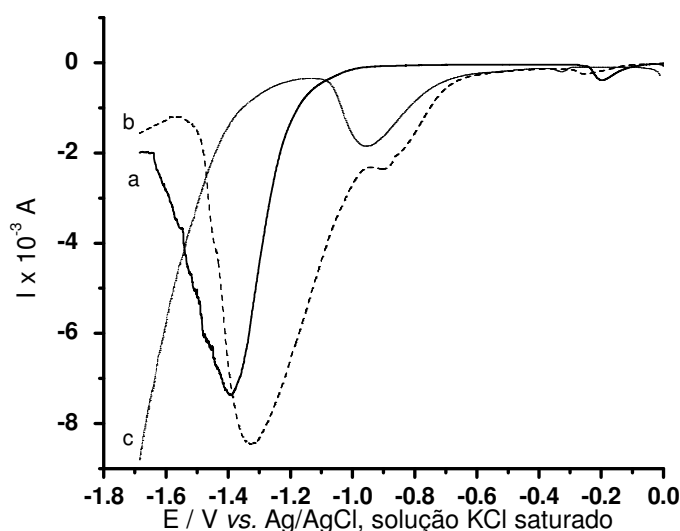


Figura 7: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila.

Tabela 2: Potenciais de pico dos haletos de benzíla em cela de cavidade de grafita e a comparação com dados da literatura

Condições	Ep / V		
	PhCH ₂ Cl	PhCH ₂ Br	PhCH ₂ I
Cela de Cavidade	-1,45	-1,32	-0,95
Carbono vítreo em meio aquoso vs. Ag/AgCl ⁵⁹	-1,42	-1,30	n.d.
Prata em meio aquoso vs. Ag/AgCl ⁵⁹	-0,75	-0,62	n.d.
Carbono vítreo em CH ₃ CN vs SCE ⁵²	n.d.	0,97	-0,7
Platina em CH ₃ CN vs. SCE ⁵¹	-2,20	1,85	-1,7
Prata em CH ₃ CN vs. SCE ⁶⁴	-2,13	n.d.	n.d.

A diferença entre o eletrodo de SCE e o eletrodo de Ag/AgCl equivale a +45mV.

4.3.2 Influência da prata no comportamento eletroquímico dos haletos de benzíla

Um dos maiores obstáculos na redução de compostos halogenados diz respeito à alta barreira de potencial envolvida na quebra da ligação carbono-halogênio. Visando facilitar o processo de transferência de elétrons, muitos trabalhos envolvendo a superfície metálica têm sido desenvolvidos.

Dentre os metais investigados, a prata ocupa um lugar de destaque devido a sua grande afinidade com os halogênios. O mecanismo do efeito eletrocatalítico da prata em reações que envolvem halogênios tem sido pesquisado sob diferentes pontos de vista: a estrutura molecular do haleto orgânico, a natureza do átomo de halogênio, a morfologia da superfície do eletrodo, adsorção dos reagentes e produtos⁶⁴.

Os resultados obtidos com catálise de prata na dimerização redutiva³² e na reação de Barbier²³ em meio aquoso, nos motivam a investigar a influência do nitrato de prata nos processos eletroquímicos envolvendo os haletos benzílicos.

A cela de cavidade de pó de grafita utilizada em nossos estudos tem como particularidade o transporte não difusional da espécie eletroativa, pois todo material já se encontra muito próximo da superfície do eletrodo (adsorvido ou não). Além disso, no caso de compostos orgânicos insolúveis em água, ela funciona como uma célula

dividida, pois os compostos ficam retidos no compartimento catódico e, impedem em parte a entrada da solução aquosa.

Inicialmente, tentamos obter voltamogramas no sistema eletroquímico com a prata depositada a partir da solução aquosa de AgNO_3 seguindo o procedimento descrito no item 3.2.3(1^a). O íon prata, em presença dos íons brometo do eletrólito de suporte forma um precipitado de brometo de prata distribuído de maneira não uniforme na superfície do eletrodo (em sua grande maioria) e dentro dos poros não preenchidos pelos compostos orgânicos (uma pequena fração). Essa distribuição não uniforme do precipitado de brometo de prata na grafita parece ter sido a responsável pela má distribuição da prata metálica (reduzida) impossibilitando a aquisição do sinal.

Assim, para garantir a melhor distribuição da prata na grafita, prensou-se o sal de prata juntamente com a grafita de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3(1B) e os resultados voltamétricos estão apresentados na figura 8.

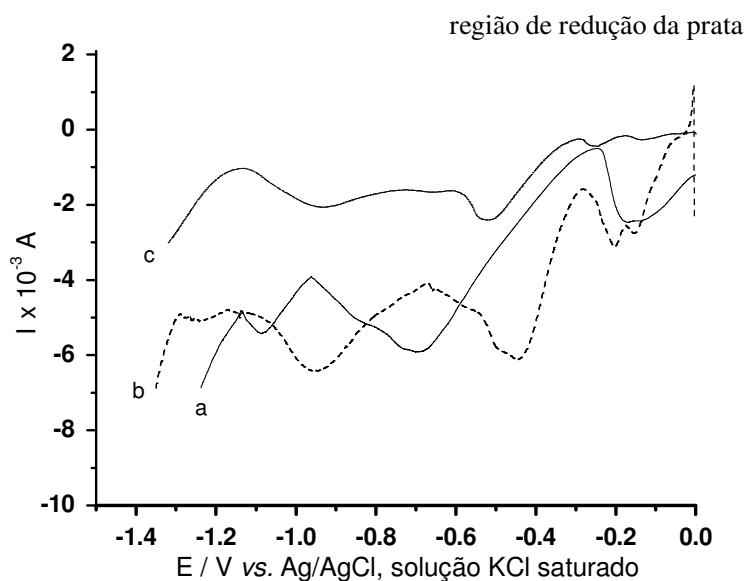


Figura 8: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com 0,005g de AgNO_3 prensado a 0,150g de grafita na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução $\text{KBr } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). (a) 0,2 mmol de cloreto de benzila. (b) 0,2 mmol de brometo de benzila. (c) 0,2 mmol de iodeto de benzila.

Na figura 8 observa-se a notável influência da prata na redução dos haletos benzílicos estudados. No entanto, nota-se que todos os haletos de benzila mostram duas

ondas de redução mais ombros. Quando o AgNO_3 é prensado juntamente com a grafita na cavidade ainda não se garante a distribuição homogênea da prata devido às diferenças conformacionais dos grãos da grafita e do sal de prata. Desta maneira, nem todo o material eletroativo presente no cátodo sofre influência catalítica.

Visando obter voltamogramas mais definidos depositou-se previamente, via eletroquímica, 2% de prata na grafita, de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3, 2ª e realizaram-se as voltametrias dos haletos benzílicos. Assim, obteve-se pela primeira vez, uma única onda catódica para o cloreto de benzila (figura 9).

Nesta figura, observa-se um deslocamento de potencial, para a região menos negativa, de 0,5 V, sofrido pelo cloreto de benzila sob influência da grafita tratada com prata. Também observa-se o aumento da corrente de pico neste processo.

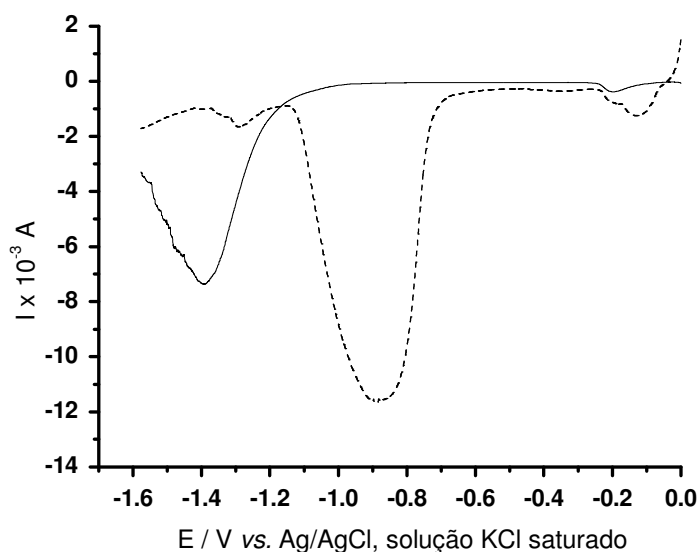


Figura 9: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata pré-tratada na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução $\text{KBr } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) . 0,2 mmol de cloreto de benzila: (—) sistema sem prata. (----) sistema com prata pré-tratada.

Para o brometo de benzila (figura 10) observou-se um deslocamento de 0,2V para potenciais menos negativos. Não se observa o expressivo aumento na corrente de pico para o brometo como observado para o cloreto (figura 9).

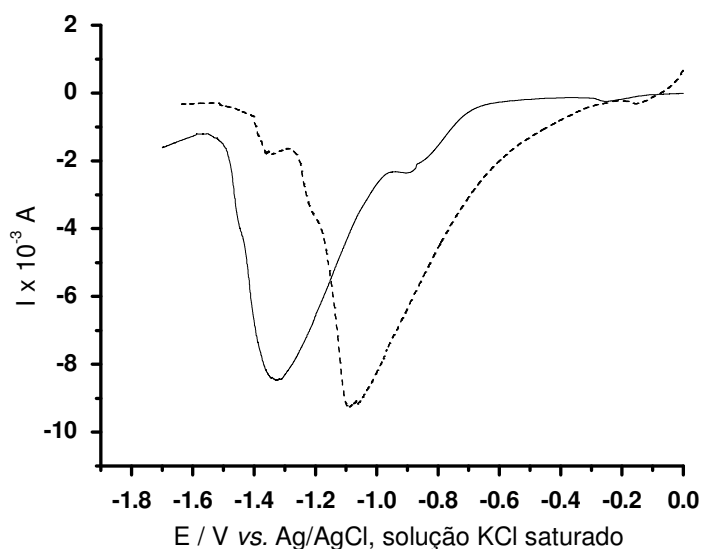


Figura 10: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata pré-tratada na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) . 0,2 mmol de brometo de benzila: (—) sistema sem prata. (----) sistema com prata pré-tratada.

Os voltamogramas das figuras 9 e 10 mostram que a distribuição homogênea da prata, em toda a área da grafita, leva a resultados mais animadores. Isto porque, comparando com os voltamogramas anteriores, observa-se de forma bem clara a diminuição da barreira de potencial na redução dos haletos benzílicos, sobretudo para o cloreto de benzila. Este efeito tinha sido observado por Costa em seu estudo voltamétrico de haletos insaturados em meio aquoso⁵⁹. Ele observou que a superfície da prata, em relação carbono vítreo, deslocava a onda de redução em aproximadamente 0,7V para potenciais menos negativos tanto do cloreto quanto do brometo de benzila (Tabela 2).

No nosso caso, o iodeto de benzila não foi estudado devido a dois fatores: sua baixa estabilidade e sua difícil manipulação (forte lacrimogêneo) e síntese.

Para uma melhor visualização, a tabela 3 sumariza os resultados obtidos sem a prata e com a prata depositada das duas maneiras; não uniforme (3.2.3, 1B) e uniforme (3.2.3, 2^a).

Tabela 3: Influência da prata no potencial de pico dos haletos de benzila

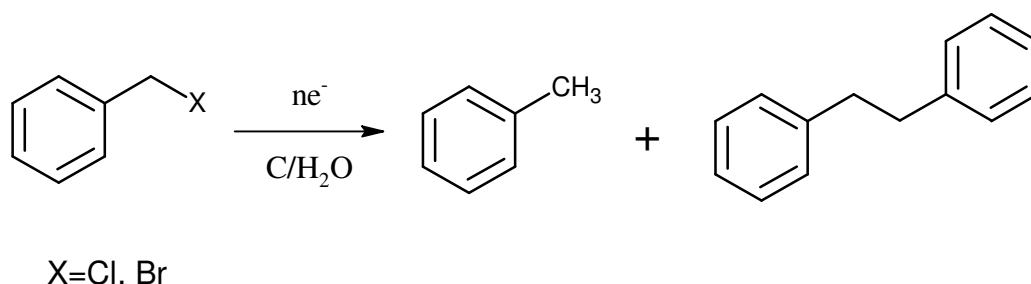
PhCH ₂ X	E _p /V vs Ag/AgCl saturado		
	sem prata	AgNO ₃ prensado a grafita	grafita “dopada”*
X=Cl	-1,45	-0,70; -1,10	0,9
X=Br	-1,32	-0,45; -0,95	1,1
X=I	-0,95	-0,50; -0,93	—

*grafita com 2% de prata depositada via eletroquímica.

4.3.3 Eletrólises dos haletos benzílicos

O homo-acoplamento ou dimerização redutiva dos haletos benzílicos tem sido investigado desde os primeiros estudos eletroquímicos ²⁴. No entanto, nenhum trabalho abordou essa reação num sistema aquoso e livre de solventes orgânicos. Por isso, achou-se oportuno dar ênfase a esta possibilidade em nosso trabalho.

Fez-se a eletrólise dos haletos benzílicos com e sem prata em cela de cavidade. Para melhor entender o mecanismo, foram realizadas eletrólises em diversos potenciais para encontrar as melhores condições (Esquema 33).



Esquema 33: Redução catódica em cela de cavidade

Os resultados obtidos para as reações de homo-acoplamento entre haletos benzílicos (**1**), para formar tolueno (**2**) e bibenzil (**3**), em cela de cavidade, resumem-se na tabela 4.

Tabela 4: Proporção cromatográfica dos produtos da reação de homo-acoplamento. Cella de cavidade de grafita, eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L⁻¹).

Eletrólise	PhCH ₂ -X (1)	^a Carga (C)	^b T (s)	^c T /1e ⁻	(V)	1	2	3	2:3
1	PhCH ₂ -Cl	-32,60	29590	16400	-1,0	27	46	27	1,7
2	PhCH ₂ -Cl	-40,52	10990	4520	-1,2	31	59	10	6,0
3	PhCH ₂ -Cl	-50,50	16410	9810	-1,4	1	91	8	11,5
4	PhCH ₂ -Br	-31,48	7000	2410	-1,0	3	24	73	0,3
5	PhCH ₂ -Br	-38,65	5740	1360	-1,2	4	48	49	1,0
6	PhCH ₂ -Br	-41,46	3860	1010	-1,4	16	46	39	1,2

^aCarga teórica para a transferência de 1elétron na redução de 0,2 mmol de substrato: 19,3C;

^bTempo total correspondente a transferência da carga de 2 elétrons (38,6 C) ou ao decréscimo da corrente a 1mA;

^cTempo correspondente a transferência da carga para 1 elétron;

A tabela 4 mostra que a diminuição do potencial favorece a formação do dímero (3) e o aumento de potencial favorece a formação do tolueno (2) para ambos os haletos estudados. Porém em todos os potenciais, a dimerização do brometo (eletrólise 4) é mais eficiente que a do cloreto de benzila (eletrólise 1-3).

Analisando as eletrólises 1 e 3 da tabela 4, observa-se que a proporção de tolueno duplica com o aumento de potencial. Paralelamente, a formação do dímero bibenzil mais que triplica com o potencial menos negativo. Nas eletrólises 4 e 6, observa-se que a proporção de tolueno duplica com o potencial mais negativo e a proporção do dímero bibenzil cai para a metade. Analisando a relação 2:3 da tabela 4 encontramos na eletrólise 3 o maior valor e na eletrólise 4 encontramos o menor. Correspondendo aos maiores valores para a formação de tolueno (eletrólise 3) e bibenzil (eletrólise 4). Isso mostra que em potenciais menos negativos, existe uma maior possibilidade de formar radicais e conseqüentemente o dímero 3. O efeito do grupo de saída parece ser decisivo no processo de dimerização em potenciais mais negativos, o que torna um intermediário radicalar pouco provável. O brometo de benzila mostra maior facilidade de dimerizar (eletrólises 4, 5 e 6) em relação ao cloreto de benzila (eletrólises 1, 2 e 3) em todos os ensaios. Confrontando os resultados da tabela 4 com os voltamogramas da figura 7, podemos inferir que os melhores resultados para a formação

do dímero bibenzil (**3**) ocorrem no início da atividade de redução das respectivas espécies halogenadas, isto é, em valores de potencial menos negativos.

Como o tempo total das eletrólises varia, comparamos o tempo necessário para transferir 1 elétron. Observa-se que este é 4 a 8 vezes maior para o cloreto de benzila. O tempo total nas eletrólises também é maior para o cloreto de benzila. Interessantemente o brometo de benzila, que leva o menor tempo nas eletrólises, apresenta uma melhor tendência a formar o dímero bibenzila (**3**).

As eletrólises foram conduzidas até a transferência de no mínimo 90% da carga teórica ou uma corrente em torno de 1 mA. Desta forma, justificam-se os experimentos onde se transferiu mais do que 100% da carga teórica para os dois elétrons (>38,6 C), assim como aqueles onde a carga foi menor que o valor teórico.

Visando entender o efeito da prata nas eletrólises, estendeu-se o estudo em vários potenciais (tabela 5) usando grafita prensada junto com AgNO₃.

Tabela 5: Proporção cromatográfica dos produtos da reação de homo-acoplamento. Cella de cavidade de grafita, eletrólito de suporte (solução KBr 0,1mol.L⁻¹). Com 0,005g de AgNO₃ prensado a 0,150g de grafita

Eletrólise	PhCH ₂ -X (1)	^a Carga(C)	^b T(s)	^c T/1e ⁻	Potencial (V)	1	2	3	2:3
1	R-Cl	-29,49	10790	16400	-0,6	36	13	51	0,3
2	R-Cl	-23,97	4490	2260	-0,8	27	13	59	0,2
3	R-Cl	-36,86	5130	990	-1,0	8	28	64	0,4
4	R-Cl	-45,41	5070	660	-1,2	12	64	24	2,7
5	R-Cl	-61,65	3590	410	-1,4	10	55	35	1,6
6	R-Br	-20,29	16590	15970	-0,4	46	5	50	0,1
7	R-Br	-26,02	15090	9070	-0,6	47	4	49	0,1
8	R-Br	-30,97	6770	750	-0,8	11	11	79	0,1
9	R-Br	-33,51	6550	1110	-1,0	6	14	80	0,2
10	R-Br	-36,42	5740	320	-1,2	5	25	69	0,4
11	R-Br	-52,88	2410	290	-1,4	10	30	60	0,5

^aCarga teórica para a transferência de 1elétron na redução de 0,2 mmol de substrato: 19,3C;

^bTempo total correspondente a transferência da carga de 2 (38,6 C) elétrons ou ao decréscimo da corrente a 1mA;

^cTempo correspondente a transferência da carga para 1 elétron;

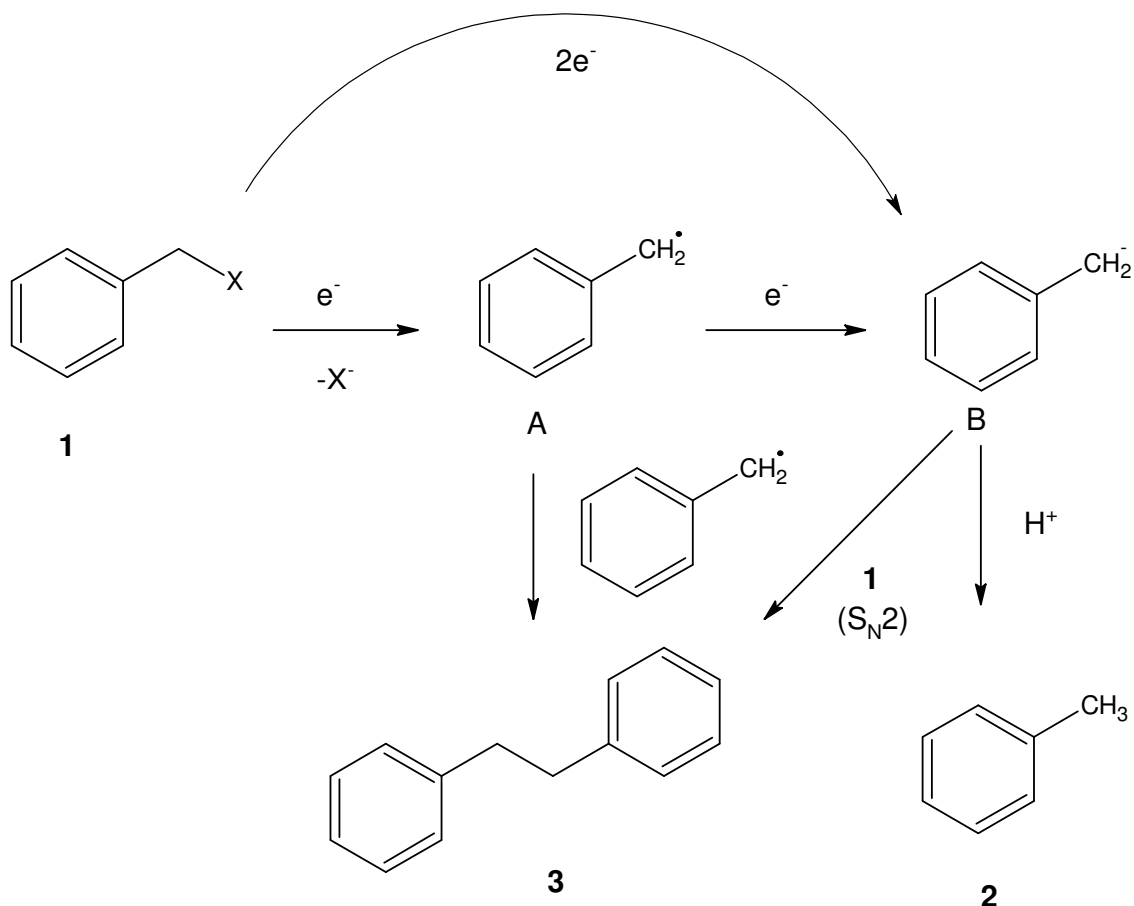
Com a prata houve um aumento geral da formação do dímero bibenzil (**3**) expresso nas baixíssimas proporções 2:3, exceto eletrólises 4 e 5. As eletrólises dos dois haletos mostram que as melhores conversões em dímero (**3**) são obtidas em potenciais entre $-0,8$ (eletrólises 2 e 8) e $-1,0$ V (eletrólises 3 e 9). Em potenciais maiores que $-1,0$ V com PhCH_2Cl , (eletrólises 4 e 5) a sua formação é desfavorecida, sendo o tolueno (**2**) o produto principal. As eletrólises do brometo de benzila nos potenciais de $-0,4$ e $-0,6$ V (eletrólises 6 e 7, respectivamente) mostram que apesar da baixa conversão (consumo do produto de partida em torno de 55%) os experimentos apresentaram ótimos resultados ($\approx 90\%$ de **3**, em relação ao produto de partida consumido).

Observa-se que, nos experimentos onde não se transferiu a carga prevista, a conversão dos haletos (**1**) foi comprometida e a obtenção dos produtos prejudicada tabela 5 (eletrólises 1, 2, 6 e 7). Porém, as proporções em termos de material convertido dos experimentos na faixa de potencial compreendida entre $-0,4$ e $-0,8$ V (eletrólises 6 e 7) apresentam os melhores resultados devido à supressão da formação do tolueno e a alta conversão em bibenzil (**3**).

Comparando os resultados das eletrólises, realizadas em $-1,0$ V, com o cloreto de benzila (**3**) na ausência e na presença de prata, listados nas tabelas 4 e 5 (eletrólises 1 e 3, respectivamente) observamos que a proporção tolueno: dímero diminuiu de 1,67 para 0,44. Este efeito é menos pronunciado para o brometo. Os resultados evidenciam o efeito catalítico da prata, também evidente nos tempos totais das eletrólises com prata (tabela 5), menores que os tempos das eletrólises sem prata (tabela 4). A prata reduz significativamente a diferença de tempo nas eletrólises entre o cloreto e o brometo de benzila.

Diante dos resultados obtidos podem ser sugeridos dois caminhos para a reação (esquema 34). No primeiro, 1 elétron é transferido para os haletos de benzila formando radicais que posteriormente acoplam formando o bibenzil (**3**). No segundo, dois elétrons são transferidos simultaneamente ou em duas etapas formando um carbânion que abstrai um próton da água e forma tolueno (**2**) ou desloca o haleto, via um ataque nucleofílico, e forma o dímero bibenzil (**3**). Sabe-se que o brometo é um melhor grupo de saída que o

cloreto em reações nucleofílicas. No caso do cloreto de benzila, a competição entre a abstração de prótons da água e o ataque nucleofílico favorece sempre a formação do tolueno. O melhor grupo abandonador, Br, no entanto, possibilita a formação preferencial de **3** em potenciais mais baixos.



Esquema 34: Possibilidades de mecanismo para redução eletroquímica em cela de cavidade para haletos benzílicos

Os resultados apresentados são animadores, pois se apresentam como uma alternativa viável, limpa e eficiente na obtenção do dímero bibenzil (**3**).

Em resumo, o mecanismo da dimerização entre os haletos de benzila sem prata mostra as seguintes tendências:

1. A grande diferença de rendimento de **3** nas eletrólises do cloreto e do brometo de benzila indica em favor do brometo, um processo $\text{S}_\text{N}2$ para a formação do dímero bibenzil via carbânion;

2. O aumento de potencial aumenta a concentração do carbânion benzílico facilitando a reação com a água para formar tolueno **2**;
3. A reação é 4 vezes mais lenta para o cloreto de benzila em comparação ao brometo de benzila.

Com uso da prata encontram-se as seguintes tendências:

1. A diferença do rendimento de **3** entre o cloreto e o brometo de benzila diminui, indicando a participação de um processo independente do grupo de saída, provavelmente via radical;
2. A maior formação do dímero bibenzil **3** pode ser explicada pela ocorrência simultânea de S_N2 e acoplamento radicalar .
3. O aumento de potencial aumenta a formação do tolueno, sobretudo para o cloreto de benzila o que indica a participação de um intermediário carbaniônico;
4. Velocidades comparáveis nas eletrolises com o cloreto e com o brometo de benzila também indicam um mecanismo semelhante e evidenciam o efeito catalítico da prata, sobretudo no cloreto de benzila como já indicado nas voltametrias (figura 9);

Quando comparamos os melhores resultados obtidos com os dados da literatura reforçam-se os argumentos a favor da metodologia eletro-sintética apresentada. A comparação encontra-se na tabela 6.

Tabela 6: Comparação dos rendimentos obtidos para dimerização eletroquímica de haletos benzílicos, com dados da literatura.

Condições Básicas	Referências	Ph(CH ₂) ₂ Ph	PhCH ₃
Meio aquoso / reagentes adsorvidos no cátodo*	Tabela 5, eletrólise 9	80	14
Metodologia química, zinco em água, Cu ⁺² .	ref. 32	91	8
DMF, eletrodo de platina, catálise de Cu(Acac) ₂	ref. 41	34	20-50
Acetonitrila, eletrodos de carbono vítreo e platina	ref. 51	38	46
Microemulsão, catálise de cobalto	ref. 57	91	0
Líquido iônico, eletrocatalítico NiCl ₂ (bipiridina)	ref. 58	75	--
CH ₃ CN, catálise de prata	ref. 61	83	7

*Proporção cromatográfica.

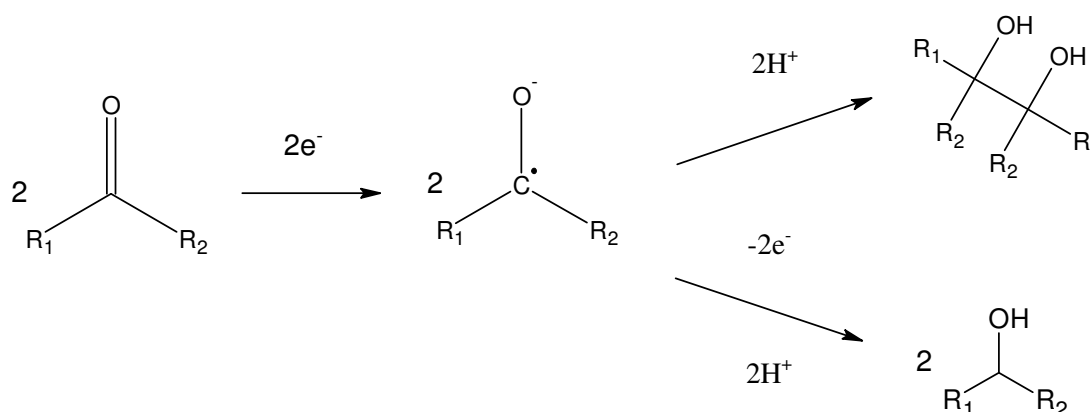
Os dados da tabela 6 mostram que os melhores resultados de obtenção do dímero bibenzil (**3**) têm valores entre 80 e 91%, de forma que o resultado obtido em cela de cavidade encontra-se entre os melhores. Porém, exceto na cela de cavidade, todos os resultados foram obtidos em sistemas eletroquímicos convencionais de fase homogênea. Esse diferencial da cela de cavidade (ambiente aquoso e fácil isolamento dos produtos da grafita) faz do procedimento uma metodologia de melhor apelo sintético e ambiental frente aos relatados na literatura. Nota-se também, que os resultados alcançados em cela de cavidade estão bem próximos dos resultados alcançados pela metodologia química, com zinco em água e catálise de CuCl_2 ³².

4.4 Hetero-Acoplamento entre haletos benzílicos e benzaldeído

4.4.1 Comportamento eletroquímico do benzaldeído

A primeira etapa na redução de um composto carbonílico é a adição de um elétron ao LUMO do grupo carbonila formando um ânion radical. Esta natureza eletrofílica transforma os compostos carbonílicos em substâncias eletroativas de grande interesse. A quebra da ligação π da ligação $\text{C}=\text{O}$ envolve a transferência de um elétron e pode ser dificultada em meio aquoso onde a hidratação mascara o grupo carbonila⁴⁰.

De forma geral, a redução eletroquímica de um composto carbonílico pode ser representada conforme o esquema 35.



Esquema 35: Redução eletroquímica de compostos carbonílicos.

A formação do ânion radical abre a possibilidade para dimerização redutiva. A formação de produtos pinacólicos, num meio eletroquímico, tem atraído o interesse de alguns pesquisadores⁷⁷ (esquema 35).

A figura 11 apresenta o voltamograma para a redução eletroquímica do benzaldeído numa onda catódica bem definida, $E_p = -1,31V$, obtido em cela de cavidade de pó de grafita.

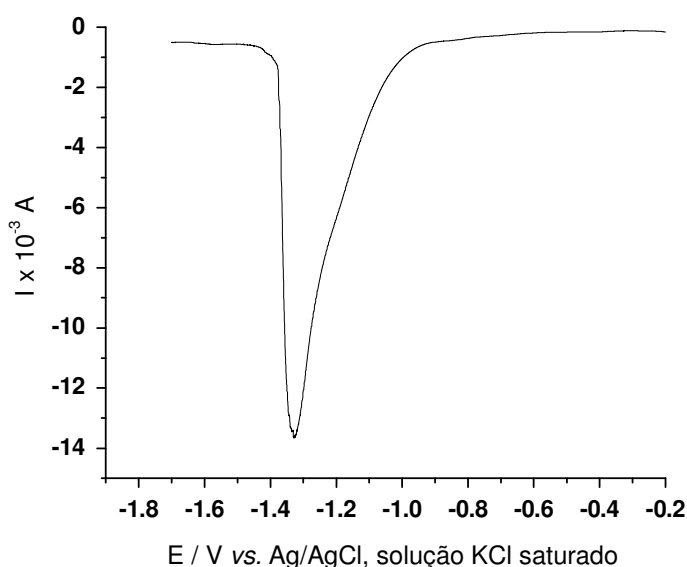


Figura 11: Voltamograma obtido em cela de cavidade na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para 0,2 mmol de benzaldeído.

4.4.2 Influência da prata no comportamento eletroquímico do benzaldeído

Considerando o sucesso obtido com a grafita “pré-tratada” com a prata nos estudos dos haletos benzílicos, o estudo da redução do benzaldeído foi realizado com o material tratado da mesma maneira. O voltamograma mostrado na figura 12 mostra um efeito bastante interessante da prata sobre o benzaldeído. Ao contrário do que foi observado com os haletos de benzila, a redução do benzaldeído apresenta um potencial mais negativo indicando que a prata dificulta o processo de transferência de elétrons na redução da ligação $C=O$.

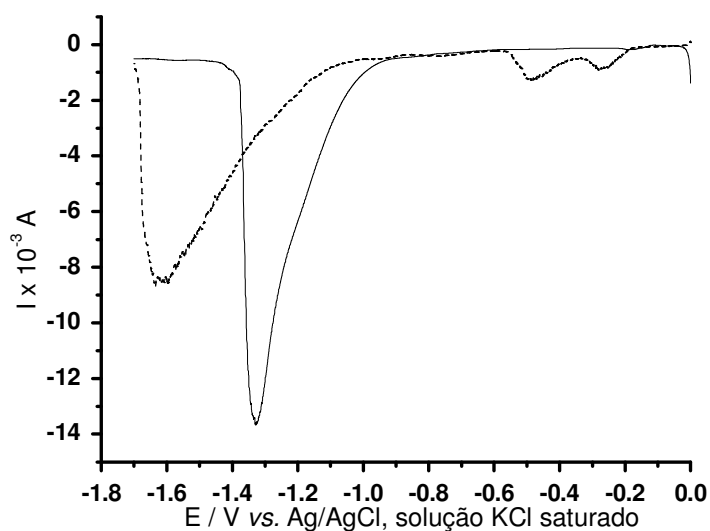


Figura 12: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com cátodo de grafita modificado com prata na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). (—) 0,2 mmol de benzaldeído, sistema sem prata. (----) 0,2 mmol de benzaldeído sistema com prata pré-tratada.

4.4.3 Comportamento eletroquímico da mistura haletos de benzila/ benzaldeído

Investigou-se a influência de um reagente sobre o outro. Esperava-se, com base nos voltamogramas da figura 7 e 11, que apenas a mistura iodeto de benzila/benzaldeído nos fornecesse processos eletroquímicos isolados, uma vez que a distancia entre as ondas catódicas destes parceiros é de 0,3V sem prata. Analisando a figura 13, observa-se que os voltamogramas das misturas cloreto de benzila/benzaldeído e brometo de benzila/benzaldeído apresentam ondas sobrepostas e alargadas, enquanto para iodeto de benzila / benzaldeído vê-se processos catódicos distintos.

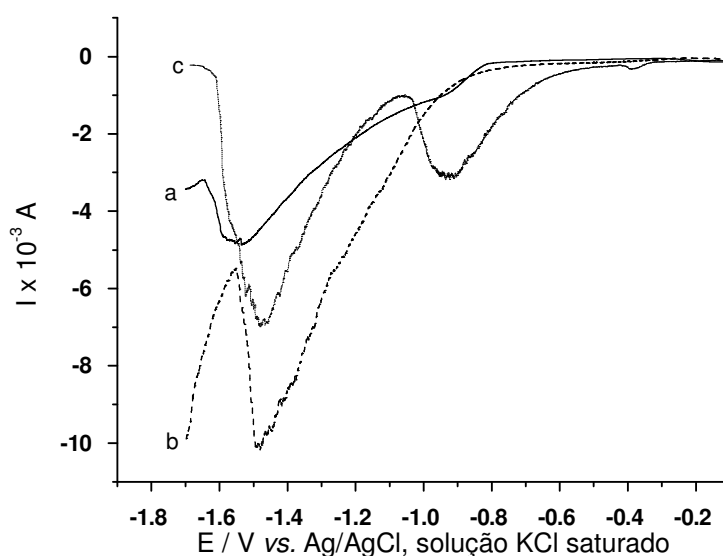


Figura 13: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) das misturas haletos benzílicos / benzaldeído ($0,2 \text{ mmol} / 0,2 \text{ mmol}$). (a) cloreto de benzila / benzaldeído. (b) brometo de benzila / benzaldeído. (c) iodeto de benzila / benzaldeído.

Nota-se, que a transferência de elétrons começa em potenciais próximos a 1V, mas os picos dos voltamogramas da figura 13, sofrem um deslocamento para potenciais mais negativos.

4.4.4 Influência da prata no comportamento eletroquímico da mistura haletos de benzila/ benzaldeído

Repetindo o procedimento usado com os haletos de benzila e benzaldeído em separado, obteve-se voltamogramas com a grafita prensada com o sal de prata (AgNO_3). A figura 14 mostra que o efeito da prata na mistura segue a mesma tendência anterior, ou seja, desloca a onda de redução do benzaldeído para potenciais mais negativos e a dos haletos benzílicos para potenciais menos negativos. Assim, para o benzaldeído temos o processo catódico dificultado, enquanto para os haletos de benzila facilitado. No entanto, igualmente a figura 8, as várias ondas de redução não fornecem uma idéia representativa e confiável do processo de redução apresentado. Resolveu-se o problema com o uso da grafita “pré-tratada” com prata.

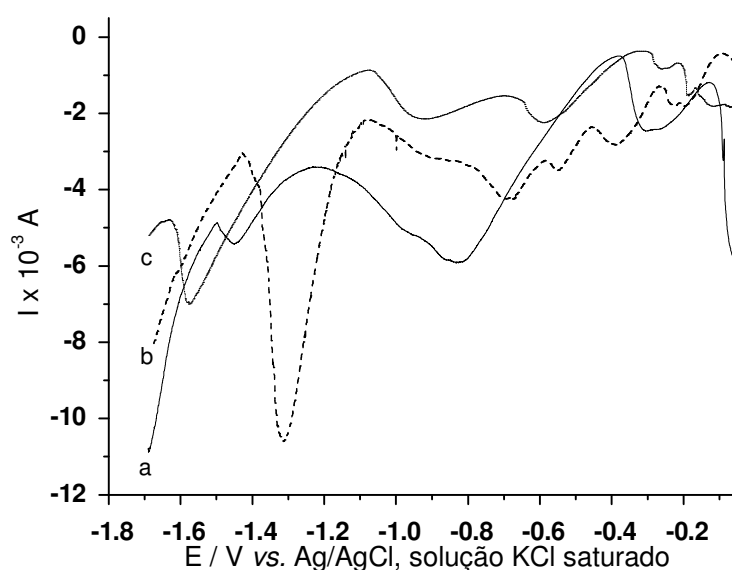


Figura 14: Voltamogramas obtidos em cela de cavidade com 0,005g de AgNO_3 prensado a 0,150g de grafita na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução $\text{KBr } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) das misturas haletos benzílicos / benzaldeído (0,2 mmol / 0,2mmol). (a) cloreto de benzila / benzaldeído. (b) brometo de benzila / benzaldeído. (c) iodeto de benzila / benzaldeído.

Assim, os experimentos foram realizados com a grafita “pré-tratada” e seus resultados estão apresentados na figura 15.

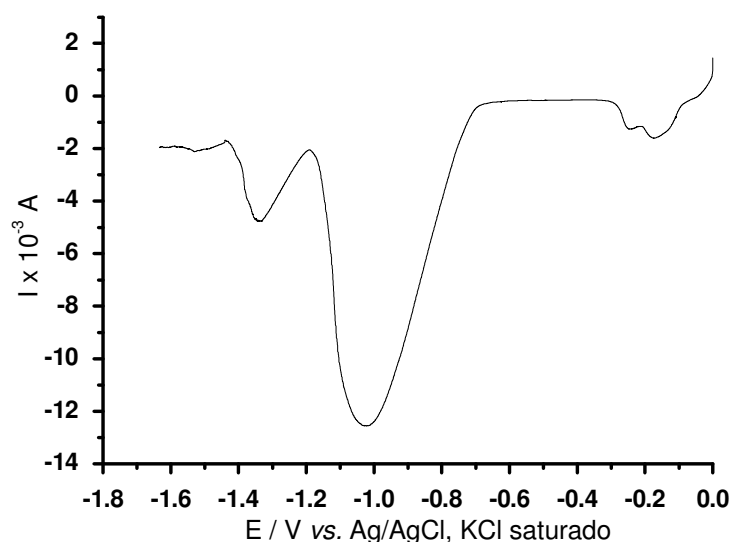


Figura 15: Voltamograma obtido em cela de cavidade com o uso da grafita “pré-tratada” na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução $\text{KBr } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) da mistura cloreto de benzila / benzaldeído.

Realizou-se o mesmo procedimento para obtenção do voltamograma da mistura brometo de benzila / benzaldeído, conforme se mostra na figura 16.

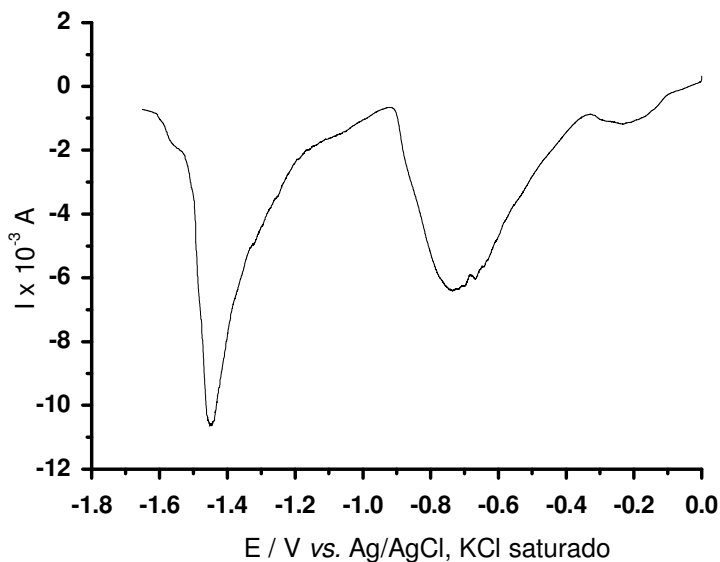


Figura 16: Voltamograma obtido em cela de cavidade com o uso da grafita “pré-tratada” na velocidade de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, 10mL de eletrólito de suporte (solução KBr $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) da mistura brometo de benzila / benzaldeído.

Observando-se os voltamogramas das figuras 15 e 16, percebe-se claramente o efeito da prata sobre os substratos. De um lado, observa-se que tanto o cloreto de benzila quanto o brometo de benzila sofrem um deslocamento para potenciais menos negativos: $-1,0 \text{ V}$ e $-0,7 \text{ V}$ respectivamente. Por outro lado, o benzaldeído tem seu potencial de pico deslocado para regiões mais negativas. Pode-se dizer que estes voltamogramas, figuras 15 e 16, resumem de forma contundente os processos de redução para os parceiros: haletos benzílicos e benzaldeído

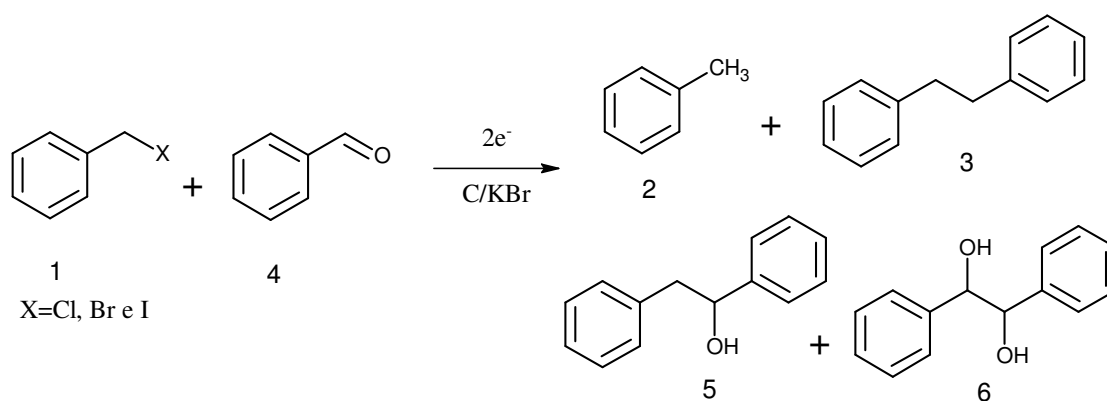
Comparando os voltamogramas das figuras 15 e 16 com os das figuras 9 e 10, observa-se que o cloreto de benzila não sofre deslocamento de potencial significativo na presença do benzaldeído, enquanto o brometo de benzila se desloca, na presença de benzaldeído, $0,4 \text{ V}$ para potencial menos negativo. Para o benzaldeído, figura 12, observa-se que na presença do cloreto de benzila e prata ele não sofre deslocamento de potencial, mas sua corrente de pico diminui na presença deste parceiro. No entanto, na presença do brometo de benzila e prata ele desloca para potenciais mais negativos e não sofre diminuição em sua corrente de pico.

Estas observações oferecem indícios de que os parceiros halogenados e o benzaldeído interagem de formas diferentes quando combinados. Por exemplo, a diminuição da corrente de pico do benzaldeído na mistura cloreto de benzila/ benzaldeído/ prata pode significar que o consumo de benzaldeído e o acoplamento eletroquímico esteja ocorrendo durante a redução do haleto. Ou seja, a quantidade de benzaldeído no sistema é diminuída pela reação de acoplamento e essa diminuição afeta a corrente de pico na redução do benzaldeído.

Estas observações podem ser reforçadas por meio de eletrólises na cela de cavidade em vários potenciais.

4.4.5 Eletrólises das misturas haletos benzílicos / benzaldeído

Estudou-se o hetero-acoplamento eletroquímico entre haletos benzílicos (**1**) e o benzaldeído (**4**) (esquema 36).



Esquema 36: Reação de acoplamento eletroquímico em cela de cavidade. Produtos: tolueno (**2**), bibenzil (**3**), 1,2-difenil-etanol (**5**) e pinacol (**6**).

Todas as eletrólises realizadas foram conduzidas até que 90% da carga teórica para a transferência de 2 elétrons, 38,6 C, fosse passada, ou quando a corrente caísse drasticamente ou ficasse menor que 1 mA. Na tabela 7, apresentam-se os resultados das eletrólises em vários potenciais.

Tabela 7: Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M. 0,2mmol PhCH₂X + 0,2mmol de PhCHO

Eletrólise	X	^a Carga (C)	^b Tempo (s)	^c T /1e ⁻ (s)	Potencial (V)	1	2	3	4	5	6	5:2:3
1	Cl	-28,9	20260	12700	-1,0	17	9	17	50	7	–	1:1,28:2,42
2	Cl	-32,9	20270	11100	-1,1	13	5	15	27	40	–	1:0,12:0,37
3	Cl	-27,0	16000	12400	-1,2	17	3	11	25	43	–	1:0,07:0,25
4	Cl	-47,1	14400	4560	-1,3	6	1	14	16	49	10	1:0,02:0,29
5	Cl	-49,6	14400	3970	-1,4	10	2	17	13	46	14	1:0,04:0,37
6	Br	-25,9	9670	4220	-1,1	1	3	23	38	20	14	1:0,15:1,15
7	Br	-27,0	9670	n.d.	-1,2	3	4	27	3	18	45	1:0,22:1,5
8	Br	-47,1	8720	n.d.	-1,3	–	32	6	49	13	–	1:2,46:0,46
9	Br	-40,8	9590	3470	-1,4	–	3	21	47	14	13	1:0,21:1,5
10	I	-12,9	5290	n.d.	-1,0	–	14	15	48	23	–	1:0,61:0,65
11	I	-25,9	12300	n.d.	-1,1	–	17	12	48	19	3	1:0,89:0,63
12	I	-17,9	8630	n.d.	-1,2	–	36	14	31	19	–	1:1,89:0,74
13	I	-30,8	8300	2090	-1,3	–	59	6	21	9	4	1:6,5:0,66
14	I	-27,4	6640	1110	-1,4	–	83	5	3	7	–	1:12:0,7

^aCarga teórica para a transferência de 1elétron na redução de 0,2 mmol de substrato: 19,3C;

^bTempo total correspondente a transferência da carga de 2 elétrons (38,6 C) ou ao decréscimo da corrente a 1mA;

^cTempo correspondente a transferência da carga para 1 elétron;

Observa-se na tabela 7 que o melhor resultado para a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) é alcançado quando a eletrólise é realizada no potencial de -1,3V (eletrólise 4, 48,91 %) com os parceiros cloreto de benzila e benzaldeído. Para os parceiros brometo de benzila / benzaldeído a maior concentração do produto de acoplamento 1,2-difenil-etanol (**5**) alcançada foi 20,21 % com potencial de -1,1 V (eletrólise 6), sendo a formação de tolueno e a dimerização redutiva as maiores limitações. Para os parceiros iodeto de benzila / benzaldeído tem-se um caso similar ao brometo de benzila, sem melhoras significativas na obtenção do 1,2-difenil-etanol (**5**); no entanto, observa-se uma crescente formação de tolueno com o aumento de potencial (eletrólise 10-14).

Nas eletrólises 1-14 a formação do dímero bibenzil (**3**), apesar de competir com a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) não ultrapassa os 27%. A formação de tolueno (**2**), reação competitiva via carbânion, no iodeto de benzila, tabela 7 (eletrólises 10-14), compromete a formação do produto de acoplamento com o benzaldeído. Atipicamente, na eletrólise 7 observa-se um valor de 45% para a formação do pinacol com alta

conversão de **4**. Nota-se em todos os outros casos uma baixa conversão do benzaldeído nas eletrólises.

Para os parceiros brometo de benzila e benzaldeído observa-se que há pouca mudança na formação do produto de acoplamento com a variação do potencial (eletrólises 6-9). Já para os parceiros iodeto de benzila e benzaldeído nota-se que a formação do tolueno (**2**) é favorecida em potenciais mais negativos e, inversamente, a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) é favorecida em potenciais menos negativos, (eletrólise 10-14).

Os parceiros cloreto de benzila e benzaldeído apresentaram as melhores proporções na formação do produto de acoplamento 1,2-difenil-etanol (**5**) (eletrólises 1-5). As melhores proporções dos produtos tolueno (**2**) e 1,2-difenil-etanol (**5**) foram alcançadas nas eletrólises entre os parceiros cloreto de benzila / benzaldeído no potencial de -1,3V com uma quantidade de tolueno correspondente a só 2% da quantidade de 5 (eletrólise 4). O tempo para transferir 1 elétron aumenta ligeiramente para os haletos na ordem iodeto<brometo<cloreto no potencial de -1,4V.

Estas observações mostram que, entre os haletos estudados, o cloreto de benzila apresenta-se melhor na formação do produto de acoplamento desejado (**5**), especialmente na faixa de potencial compreendida entre -1,2 e -1,3 e 1,4V (eletrólises 3-5). Observa-se que esta faixa de potencial coincide com a faixa encontrada nos voltamogramas para a mistura de cloreto de benzila e benzaldeído.

4.5 Hetero-acoplamento eletroquímico entre haletos benzílicos e benzaldeído catalisado por prata

Antes de partir para o sistema com a prata prensada à grafita, efetuaram-se eletrólises entre os haletos de benzila e o benzaldeído adicionando 5mg de nitrato de prata na solução do eletrólito de suporte, solução 0,1M de KBr. Os resultados alcançados encontram-se na tabela 8.

Estes primeiros experimentos foram realizados com excesso de haleto benzílico, a fim de minimizar o consumo dos haletos benzílicos nas reações competitivas indesejadas de formação de tolueno (**2**) e bibenzil (**3**).

Tabela 8: Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica dos haletos benzílicos com o benzaldeído catalisada por prata em solução. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M. 5mg de AgNO₃ misturado aos 10mL de eletrólito de suporte . 0,2mmol PhCH₂X + 0,1mmol de PhCHO (excesso de haleto benzílico).

X	Carga (C)	Tempo (s)	Potencial (V)	1	2	3	4	5
Cl	-47,3	2760	-1,4V	7	64	7	1	21
Br	-30,2	10060	-1,4V	n.d	18	63	2	16

Observa-se que o produto 1,2-difenil-etanol (**5**) é afetado com uso da prata em solução. A eletrólise no potencial de $-1,4V$, para os parceiros cloreto de benzila / benzaldeído, beneficia a formação de tolueno (**2**). A eletrólise em potencial constante entre os parceiros brometo de benzila / benzaldeído beneficia a formação do dímero bibenzil (**3**). Estes resultados são interessantes, pois confirmam a tendência anteriormente observada no estudo do homo-acoplamento dos parceiros halogenados. O cloreto de benzila tem mais facilidade de formar tolueno (**2**) que o brometo de benzila. Em contrapartida o brometo de benzila tende a dimerizar mais facilmente que o cloreto de benzila, tabelas 4 e 5. Além disso mostra que o hetero-acoplamento é mais eficiente com o cloreto de benzila, porém com uma queda acentuada em relação a reação sem prata. Por outro lado, as eletrólises na ausência de prata tabela 7 (eletrólise 5 e 9) apresentam melhores resultados que a metodologia usando prata em solução.

Partiu-se para as eletrolises com o sal de prata (AgNO₃) prensado a grafita, onde obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Proporção cromatográfica dos produtos da reação eletroquímica com benzaldeído catalisada por AgNO₃ prensado a grafita. Eletrólito de suporte: 10mL de solução KBr 0,1M. 5mg de AgNO₃ misturado a 150mg de pó de grafita. 0,2mmol PhCH₂X + 0,2mmol de PhCHO

Eletrólises	X	^a Carga (C)	^b Tempo (s)	^c T p/ 1e ⁻ (s)	Potencial (V)	1	2	3	4	5	6	5:2:3
1	Cl	-37,0	n.d.	n.d.	-0,6	6	7	18	23	46	-	1:0,15:0,39
2	Cl	-39,0	n.d.	n.d.	-0,8	10	5	12	22	49	-	1:0,10:0,24
3	Cl	-34,1	4560	980	-0,9	5	1	14	15	64	-	1:0:01,21
4	Cl	-41,5	4460	780	-1,0	4	6	12	15	62	-	1:0,1:0,19
5	Cl	-50,8	3220	280	-1,1	1	40	7	10	42	-	1:0,95:0,16
6	Cl	-54,8	2890	210	-1,2	1	22	10	9	58	-	1:0,38:0,17 ^d
7	Cl	-61,9	2660	290	-1,3	6	18	10	15	50	-	1:0,36:0,2
8	Cl	-64,8	2750	380	-1,4	3	33	9	7	45	1	1:0,73:0,2
9	Br	-12,9	20260	n.d.	-1,1	2	6	19	55	17	1	1:0,35:1,11
10	Br	-17,9	20270	n.d.	-1,2	6	6	19	55	12	-	1:0,5:1,58
11	Br	-30,8	16000	n.d.	-1,3	7	41	13	21	10	7	1:4,1:1,3
12	Br	-27,4	14400	n.d.	-1,4	2	78	3	11	5	1	1:15,6:0,6
13	I	-13,4	7980	n.d.	-0,6	6	-	14	52	22	4	1:0:0,64
14	I	-17,3	13000	n.d.	-1,0	6	47	16	3	24	4	1:1,96:0,66
15	I	-29,9	12300	9400	-1,1	-	65	5	22	7	-	1:9,28:0,71
16	I	-36,9	9900	1400	-1,2	3	9	15	31	21	11	1:0,42:0,71
17	I	-39,9	9300	n.d.	-1,3	11	41	5	10	26	2	1:1,57:0,19
18	I	-46,9	8340	3000	-1,4	1	8	20	32	34	-	1:0,23:0,59

^aCarga teórica para a transferência de 1elétron na redução de 0,2 mmol de substrato: 19,3C;

^bTempo total correspondente a transferência da carga de 2 elétrons (38,6 C) ou ao decréscimo da corrente a 1mA;

^cTempo correspondente a transferência da carga para 1 elétron;

^dRendimento de **5** por RMN¹H vs. 1,3,5-trimetóxiбензено: 62%

O uso as prata prensada à grafita melhora significativamente a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) para os parceiros cloreto de benzila / benzaldeído em todos os potenciais quando comparado à reação sem prata (eletrólises 1-8, tabela 9). Para o brometo de benzila este efeito não é observado, no entanto há um aumento significativo na formação de tolueno (**2**) em potenciais mais negativos (eletrólises 11 e 12). Para o iodeto de benzila observa-se uma maior facilidade em formar o 1,2-difenil-etanol (**5**) (eletrólises 13-18), exceto na eletrólise 15 onde a formação de tolueno, caminho competitivo, é favorecida.

Observa-se na tabela 9 que nos experimentos nos quais a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) é comprometida, a formação de tolueno (**2**) é favorecida (eletrólises 5-

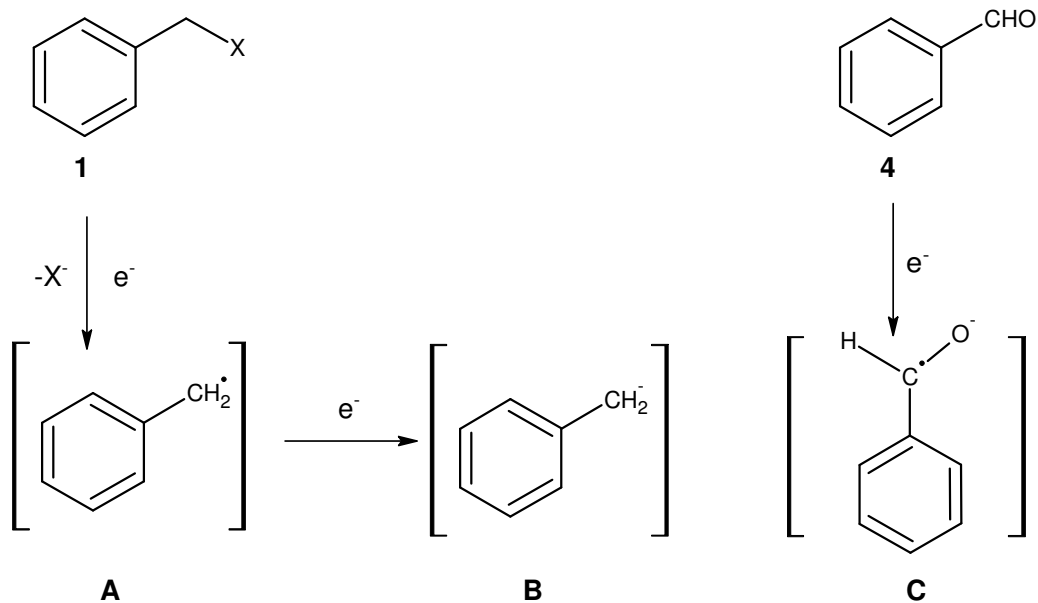
8, 11-12, 14-15 e 17). Isto naturalmente deve-se a água presente no eletrólito de suporte, uma constante fonte de prótons. A faixa de potencial entre -0,6 à -1,3V, para os parceiros cloreto de benzila e benzaldeído fornece as melhores condições na obtenção do produto de acoplamento 1,2-difenil-etanol (**5**) (eletrolises 3-7).

A dimerização, formação do bibenzil (**3**), não compromete a formação do 1,2-difenil-etanol (**5**) para os parceiros cloreto de benzila e benzaldeído (eletrolises 1-8). Os outros halogenados produzem sempre quantidades comparáveis ou superiores do dímero **3** (eletrolise 9-18).

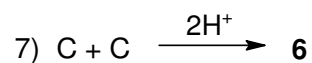
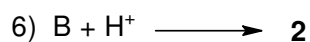
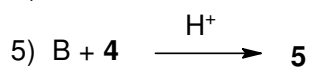
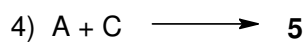
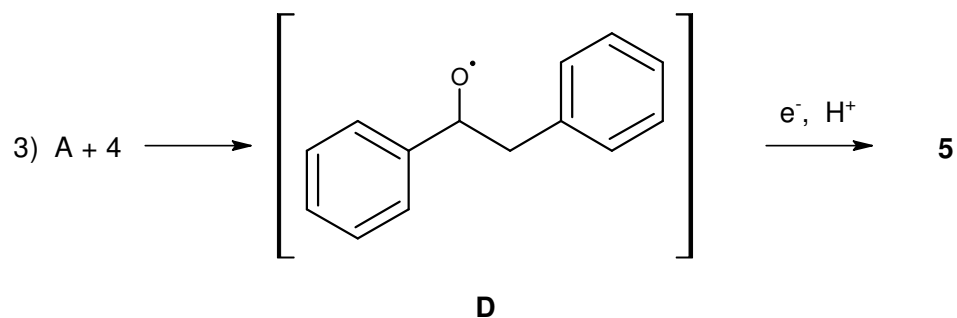
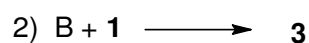
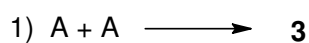
O tempo necessário para transferir 1 elétron é muito menor nas eletrolises envolvendo os parceiros cloreto de benzila / benzaldeído com o uso da prata. Tanto o brometo como o iodeto exigiram 2 a 40 vezes mais tempo para a mesma carga. O cloreto de benzila é o haleto que menos favorece a formação de dímero bibenzil (eletrolises 1-8).

A questão mecanística pode ser abordada de várias formas (esquema 37). Nas reações primárias os substratos recebem um elétron e formam intermediários radiculares (**A** e **C**) que podem reagir como mostram as equações 1, 3, 4 e 7 do esquema 37. O intermediário **A**, ao receber outro elétron, forma um carbânion **B** que pode reagir como mostram as equações 2, 5 e 6 do esquema 37.

Reações primárias



Reações secundárias



Esquema 37: Possíveis mecanismos na formação dos produtos da reação entre haletos benzílicos e benzaldeído.

Na formação do dímero bibenzil (**3**) o caminho 1 é favorecido pelo efeito catalítico da prata. No entanto, o caminho 2 é menos dependente da prata e favorecido pelo grupo retirante Br^- e I^- . Para a formação do produto de acoplamento 1,2-difenil-

etanol (**5**) os caminhos 3 e 4 parecem ser pouco prováveis, pois não explicam a superioridade de rendimento nas eletrólises com cloreto de benzila. Por outro lado o caminho 5 aponta ser o mais provável para o cloreto de benzila, menos reativo em reações S_N2 o que favorece a adição ao benzaldeído. Estes resultados podem ser explicados pela transferência de 2 elétrons. Para a formação de tolueno (**2**) o caminho 6 é único realista por falta de doador de radicais $H\cdot$ eficiente. Na formação do pinacol temos o caminho 7 já aceito via química e eletroquímica.

Em resumo, o mecanismo do acoplamento eletroquímico da reação entre os haletos de benzila com o benzaldeído sem prata mostra as seguintes tendências:

1. Os rendimentos do produto de acoplamento **5** para a mistura cloreto de benzila / benzaldeído (tabela 7) é sempre superior 2 vezes em relação aos outros haletos benzílicos. Isto é compatível com o mecanismo carbaniónico e uma competição entre as reações das equações 2 e 5 do esquema 37 via S_N2 e adição nucleofílica;
2. O potencial tem pouca influência entre -1,1 e -1,4V para a formação do tolueno para os haletos benzílicos, exceto para o iodeto de benzila;
3. Para o cloreto de benzila a formação do dímero bibenzil só é mais favorável a -1,0V sem prata, indicando potencial insuficiente para formação do carbânion;
4. As eletrólises com o cloreto de benzila são em geral mais lentas que as eletrólises com brometo e o iodeto de benzila.

Com uso da prata encontram-se as seguintes tendências:

1. Os rendimentos do produto de acoplamento **5** para a mistura cloreto de benzila / benzaldeído (tabela 9) são sempre superiores 2 a 4 vezes em relação aos outros haletos benzílicos, indicando que a reação 5 é mais rápida que as reações 2 e 6;
2. As transferências de carga para o cloreto de benzila são mais rápidas que as do brometo e o iodeto de benzila;
3. O potencial influencia pouco nas eletrólises para todos os haletos de benzila;
4. A formação do dímero bibenzil é mais importante para o brometo nos potenciais -1,1 a -1,3V (eletrólises 9,10 e 11);
5. A formação do tolueno é variável em todos os experimentos.

Estes resultados sem dúvida são motivadores, visto que promovem o acoplamento eletroquímico entre parceiros diferentes: haletos de benzila e o benzaldeído. A comparação dos resultados da metodologia usando zinco em água com a cela de cavidade de pó de grafita encontra-se dispostas na tabela 10.

Tabela 10: Comparação da metodologia química vs. cela de cavidade na obtenção do 1,2-difenil-etanol (**5**)

Metodologia	Condições	3	4	5	6
Eletroquímica*	Eletrólise 6, tabela 9	21	3	62	14
Química**	Zinco em água ²³	14	58	9	-
Química**	Zinco em água, catálise de prata ²³	35	16	75	-

*Rendimento por RMN vs. 1,3,5-trimetóxi-benzeno. O produto 2 foi evaporado.

* Proporção: 0,2mmol de **1** e 0,2mmol de **4**

** Proporção: 0,75 mmol de **1** e 0,5 mmol de **4**

5 Conclusão

Nossos resultados mostram que é possível dimerizar haletos benzílicos em cela de cavidade de pó de grafita sem o uso de solventes orgânicos. A respeito deste processo concluímos que é favorecido em potenciais menos negativos, ou seja, no potencial inicial do processo catódico ou do início da onda. O efeito catalítico da prata é observado nestes estudos e pode-se concluir que a prata diminui significativamente a barreira de potencial possibilitando a realização de eletrólises em potenciais menos negativos. A metodologia, apesar de ser realizada em ambiente aquoso, não favorece a formação de tolueno, mostrando-se eficiente na dimerização redutiva de haletos benzílicos.

Foi realizado o acoplamento eletroquímico entre os parceiros haletos benzílicos e o benzaldeído. Também se estudou o efeito catalítico da prata nestas reações observando-se dois resultados: o deslocamento do potencial de pico para valores menos negativos para os haletos benzílicos e o deslocamento para potenciais mais negativos para o benzaldeído.

Com relação a catálise por prata os resultados mostram a eficiência da grafita “pré-tratada” na promoção tanto da dimerização dos haletos benzílicos como no acoplamento eletroquímico destes com o benzaldeído.

Em suma, mostra-se que tanto o homo- quanto o hetero-acoplamento eletroquímico é possível realizar, de maneira eficiente num sistema eletroquímico, em meio aquoso, o homo-acoplamento de brometo de benzila e o hetero-acoplamento do cloreto de benzila com o benzaldeído a potencial controlado, ambos com a catálise de prata.

Em relação ao estudo de potenciais aplicados conclui-se que tanto a formação do dímero bibenzil (**3**) como do tolueno (**2**) dependem estreitamente do potencial. Esta relação está diretamente ligada ao átomo de halogênio conectado ao substrato benzílico. No caso do cloreto de benzila observou-se uma maior tendência de formar tolueno em relação ao brometo de benzila. Para o cloreto de benzila obtiveram-se os melhores

resultados nas reações de acoplamento eletroquímico com o benzaldeído com e sem prata. Já para o brometo, observou-se sua tendência a dimerizar.

Do ponto de vista mecanístico, parecem prevalecer processos carbaniónicos na adição ao benzaldeído (4) com e sem catálise de prata. A formação do dímero (3) também deve ocorrer via carbânion na reação não catalisada, mas na presença de prata ganha importância o processo radicalar, especialmente em potenciais menos negativos. A formação do subproduto tolueno (2) deve ocorrer por um processo carbaniónico visto a ausência de um doador de H \cdot eficiente.

6 Perspectivas

- ✓ Depositar a prata na grafita (grafita pré-tratada) a partir da solução aquosa de AgNO_3 , visando otimizar esta etapa;
- ✓ Fazer isolamento dos produtos das reações em cela de cavidade de grafita a fim de comparar com os dados já obtidos;
- ✓ Estudar o efeito do pH da solução do eletrólito de suporte na formação dos produtos de acoplamento **2, 3 e 5**;
- ✓ Estender o estudo do homo- e hetero-acoplamento para haletos alílicos, cinamílicos e alquílicos terciários com benzaldeído em cela de cavidade de grafita;

7 Referências Bibliográficas

- 1 Yamamoto, H.; Oshima, K.: *Main Group Metals in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Verlag, **2004**.
- 2 Frankland, E.: *Lieb Ann. Chem.* **1849**, 71,171; *J. Chem. Soc.* **1849**, 2,263.
- 3 Nicolaou, K. C.; Vourloumis, D.; Winssinger, N. ; Baran, P. S. : *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 44.
- 4 Jones, R. G.; Gilman, H.: *Chem. Rev.* **1954**, 54, 835.
- 5 Jones, J. J. ; Silva, F. M.: *Quim. Nova*, **2001**, 24, 646.
- 6 Jones, J. J.; Lacerda, P. S. B.; Silva, F. M.: *Quim. Nova*, **2005**, 28, 103.
- 7 Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.: *Quim. Nova*, **2003**, 26, 123.
- 8 Prado, A. G. S.: *Quim. Nova*, **2003**, 26, 738.
- 9 Barbier, P.: *Compt. Rend.* **1900**, 130, 1322.
- 10 Blomberg, C.: *The Barbier Reaction and Related One-Step Processes*; Springer, Verlag: **1993**.
- 11 Grignard, V.: *Compt. Rend.* **1900**, 130, 1322.
- 12 Killinger, T. A.; Boughton, N. A.; Runge, T.A.; Wolinsky, J.: *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 131.
- 13 Nokami, J.; Otera, J.; Sudo, T.; Okawa, R.: *Organometallics*, **1983**, 2, 191.
- 14 Li, C. J.; Chan, T. H. *Tetrahedron Lett.*: **1991**, 32, 7017.
- 15 Li, C. J.: *Tetrahedron Lett*, **1996**, 52, 5643.
- 16 Li, C. J.; Chan, T. H.: *Organic Reactions in Aqueous Media*. John Wiley & Sons, New York, **1997**. ; Li, C. J.: *Organic Reactions in Aqueous Media – with a Focus on Carbon-Carbon Bond Formation*. *Chem. Rev.* **1993**, 93,2023.
- 17 Molle, G.; Bauer, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3481.

- 18 Wilson, S. R.; Guazzaroni, M. E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3087.
- 19 Kim, E.; Gordon, D. M.; Schmid, W.; Whitesides, G. M.: *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5500.
- 20 Grieco, P. A.; Bahsas, A.: *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1378.
- 21 Marshall, J. A.; Hinkle, K. W.: *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1920.
- 22 Chan, T. H.; Li, C. J.; Lee, M. C.; Wei, Z. Y.: *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1181.
- 23 Bieber, L. W.; Storch, E. C.; Malvestiti, I.; da Silva M. F.: *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9393.
- 24 Peters, D. G. in: *Organic Electrochemistry an Introduction and a Guide*; 4th Ed.: Lund, H.; Baizer, M. M. Eds.; Dekker: New York , **2001**; pp 341-377.
- 25 Reformatsky, A. *Ber.* **1887**, 20, 1210.
- 26 Ocampo, R.; Dolbier, W.R.: *Tetrahedron*, **2004**, 60, 9325.
- 27 Bieber, L. W.; Storch, E. C.; Malvestiti, I.: *J. Org. Chem.* 1997, 62, 9061.
- 28 Areias, M. C. C; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F. B.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* , **2003**, 558, 125.
- 29 Areias, M. C. C; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F.B.; Leonel, E.; Vivier, C. C.; Nedelec, J. Y.: *Electrochimica Acta.* **2008**, 53, 6477.
- 30 Wurtz, A.: *Ann. Chem. Phys.* **1855**, 44, 275; Wurtz, A.: *Ann.*, **1885**, 96, 364.
- 31 Ullmann, F.; *Ber.* **1903**, 36, 2389. ; Ullmann, F. ; Spongel, P.: *Ber.* **1905**, 38, 2211.
- 32 Malvestiti, I.; Bieber, L. W.; Santana, S. R.; Anjos, J. A. L.; Pontes, G. M. A.; Sá, A. C. P. F.: *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14, 429.
- 33 Azevedo, D. C.; Goulart, M. O. F: *Quím. Nova.* **1997**, 20, 2.
- 34 Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.: *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. Edusp: São Paulo, **2005**.
- 35 Utlej, J.: *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 157.

- 36 Houmam, A: *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2180.
- 37 Carrijo, R. M. C.; Romero, J. R.: *Quím. Nova*, **2000**, 23, 3.
- 38 Carey, F. A.: *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **2000**.
- 39 Guedes, C. D; Silva, B. M.: *Quím. Nova*, **1993**, 16, 5.
- 40 Grimshaw, J.: *Electrochemical Reaction and mechanisms in Organic Chemistry*. Elsevier: Belfast, **2000**.
- 41 Tokuda, M.; Satoh. K.; Suginome, H.: *Chemistry Letters*, **1984**, 1035.
- 42 Tokuda, M.; Satoh. K.; Suginome, H.: *Bull. Chem. Jpn.*, **1983**, 56,1791.
- 43 Kim, H.; Jang, Y.; Kweon, D.: *Bulletin of the Korean Chemical Society* .**2003**, 24, 8.
- 44 Durandetti; M.; Nédélec, J. C.; J. Y.; Périchon, J.: *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 1748.
- 45 Gueugnot, S. C.; Leonel, E; Nédélec, J. Y.; Perichon, J: *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7684.
- 46 Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Jonh Wiley & Sons, New York, **1980**.
- 47 Baizer, M. M.; Chruma, J. L.: *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1951.
- 48 Breslow, R.; Grant, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7745.
- 49 Schwarz, J.J.; Breslow, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5741.
- 50 Breslow, R.; Schwarz, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6795.
- 51 Koch, D. A.; Henne,B. J.;Bartak, D. E.: *J. Electrochemical Society*. **1987**, 134, 3062.
- 52 Ji, C.; Peters, D.G.: *J. Electroanalytical Chemistry*. **2001**, 516, 39.
- 53 Isse, A. A.; Giusti, A. D.; Gennaro, A.; Falciola, L.; Mussini, P. R.: *Electrochimica Acta*. **2006**, 51, 4956.
- 54 Isse, A. A.; Gennaro, A.; Vianello, E.: *J. Electrochemical Chem.* **1998**, 444, 241.

- 55 Jouikov, V.; Somonet, J: *Electrochemistry Communications*, **2010**, 12, 331.
- 56 Sripriya, R.; Chandrasekaran, M.; Noel, M.: *J. of Applied Electrochemistry*. **2008**, 38, 597.
- 57 Zhou, D. L.; Carrero, H.; Rusling, J. F.: *Langmuir*. **1996**, 12, 3067.
- 58 Mellah, M.; Gmouh, S.; Vaultier, M.; Jouikov, V.: *Electrochemistry Communications*. **2003**, 5, 591.
- 59 Costa, R. C.: *Estudo voltamétrico de haletos insaturados e suas participações em reações do tipo Barbier-Grinhard em meio aquoso*. Dissertação de Mestrado, Recife, **2002**.
- 60 Rondinini, P.; Mussini, P. R.; Specchia, M.; Vertova, J.: *Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, 102.
- 61 Isse, A. A.; Giusti, A.; Gennaro, L.; Falciola, L.; Mussini, R. P.: *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 4956.
- 62 Rondinini, P.; Mussini, P.R.; Muttini, P.; Sello, G.: *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3245.
- 63 Ardizzzone, S.; Cappelletti, G.; Mussini, P. R.; Rondinini, S.; Doubova, L. M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 532, 285.
- 64 Isse, A. A.; Falciola, L.; Mussini, R.P.Gennaro, L.: *Chem. Commun.*, **2006**, 344.
- 65 Bellomunno, C.; Bonanomi, D.; Falciola, L.; Longhi, M.; Mussini, P. R.; Doubova, M.; DiSilvestro, G.: *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 2331.
- 66 Rondinini, S. B.; Mussini, P.R.; Crippa, F.; Sello, G.: *Electrochemistry Communications* . **2000**, 2 ,491.
- 67 Isse, A. A.; Giusti, A. D.; Gennaro, A.: *Tetrahedron Letters*. **2006**, 47, 7735.
- 68 Isse, A. A.; Gottardello, S.; Durante, C.; Gennaro, A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 2409

- 69 Isse, A. A.; Berzi, G.; Falciola, L.; Rossi, M.; Mussini, P.R.; Gennaro, A.: *J. Appl. Electrochem.* **2009**, 39, 2217.
- 70 Isse, A. A.; Gottardello, S.; Maccato, C.; Gennaro, A.: *Electrochemistry Communications.* **2006**, 8, 1707.
- 71 Ardizzzone, S.; Cappelletti, G.; Mussini, P.R.; Rondinini, S.; Doubova, L. M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2002**, 532, 285.
- 72 Falciola, L.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Mussini, P. R.; Rossi, M.: *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **2006**, 593, 47.
- 73 Jitendra, R.; Satam, R.; V. Jayaram: *Catalysis Communication.* **2008**, 9, 1033.
- 74 Habib, F.; Nasser, I.; Maasoumeh, J.: *Tetrahedron Letters.* **2004**, 45, 7451.
- 75 Klein, S. M.; Zhang, C.; Jiang, Y. L.: *Tetrahedron Letters.* **2008**, 49, 2638.
- 76 Andrieux, C. P.; Gorande, A. L.; Savéant, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6892. ; , J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6788.
- 77 Kise, N.; Shiozawa, Y.; Ueda, N.: *Tetrahedron.* **2007**, 63, 5415.