



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

DQF

**Estudo Voltamétrico de Haletos Insaturados e Suas
Participações em Reações do Tipo Barbier-Grignard em
Meio Aquoso.**

Por

Rosenildo Corrêa da Costa

**Dissertação submetida ao Departamento de Química Fundamental
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Ciências**

Orientador

Flamarion Borges Diniz

Janeiro de 2002

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. Flamarion Borges Diniz
Departamento de Química Fundamental - UFPE
(Orientador)

Prof. Marcelo Navarro
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Prof. Joséaldó Tonholo
Departamento de Química - UFAL

Estudo Voltamétrico de Haletos Insaturados e suas Participações em Reações do Tipo Barbier-Grignard em Meio Aquoso

por

Rosenildo Corrêa da Costa

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
15 de Fevereiro de 2002

Aos meus sobrinhos: **Arthur, Adriely,**
Andreza, Adriélison e Paulo Roberto
com muito amor e amizade.

A minha mãe **Rosa**, meu pai **Ramiro** (*In Memoriam*),
Minhas irmãs **Nida, Neide e Lourdes**, e minha cunhada
Marta,
Meu irmão **Novinho**, meus cunhados **Beto e Severino**.

Agradecimentos

Ao professor Flamarion Borges Diniz, pela orientação, amizade e incentivo durante o tempo de mestrado. Pelas sugestões, críticas e revisão deste manuscrito.

Ao professor Lothar Wilhelm Bieber pela co-orientação, pelas sugestões e revisão de partes deste manuscrito. Pela amizade e boa convivência durante o tempo de graduação e de mestrado.

À professora Marília Goularte (UFAL) pelas referências e livros indicados e pelas discussões durante a jornada de eletroquímica.

Ao professor Marcelo Navarro pelas sugestões e discussões.

A Dra. Madalena Areias pelas sugestões, discussões, incentivos sempre constantes no laboratório. Pela ajuda na formatação deste manuscrito.

A todos do laboratório de eletroquímica.

Ao meu pai Ramiro (in memoriam), à minha mãe Rosa, minhas irmãs, meu irmão, meus sobrinhos e sobrinhas pelo apoio às minhas decisões, pelo amor e pela torcida por mim nestes anos de universidade.

A todos os funcionários, professores e alunos que compõem o DQF pela colaboração direta ou indireta durante minha formação acadêmica.

Aos amigos Ronaldo, Vera, Paula Tereza, Glória, Idália, Ana Cristina, Juliana, Joselice, Wagner, Jucimar, Júnior, Felipe (ITEP), Érick, Cláudia Braga, Viviane, Beate, Patrícia Farias, Sidney, Antenor, Zé Carlos, Tupolevick, Aderivaldo, Déa Marta, Elizabete, todos os integrantes da sala 45 pelos momentos agradáveis durante os dois anos de mestrado.

A todos os alunos do DQF pela amizade e ótima convivência ao longo dos anos.

A CAPES pela bolsa concedida.

Sumário

1.0	- Introdução.....	1
1.1	-Descrição Teórica da Transferência de Elétrons na Interface Eletrodo/Solução.....	4
1.2	- Redução de Compostos Halogenados.....	6
1.2.1	- Redução de Compostos Alquílicos Monoalogenados.....	6
1.2.2	- Redução Eletroquímica de Haletos de Alila.....	13
1.2.3	- Redução Eletroquímica de Haletos de Benzila.....	17
1.2.4	- Redução Eletroquímica de Haletos de Propargila.....	19
2.0	- Um Breve Histórico das Reações Organometálicas.....	22
2.1	- Surgimento das Reações Organometálicas.....	22
2.2	- A Vez do Magnésio.....	22
2.3	- Reações com Haletos Alílicos.....	23
2.4	- Aspectos Mecanísticos.....	23
2.4.1	- Mecanismo de Formação de Reagentes de Grignard.....	24
2.4.2	- Mecanismo da Reação de Barbier.....	28
2.5	- Reações Organometálicas em Meio Aquoso.....	29
3.0	- Procedimento Experimental.....	33
3.1	- Eletrodos.....	33
3.1.1	- Eletrodo de Referência Ag/AgCl.....	33
3.1.2	- Eletrodo de Trabalho de Prata.....	34
3.1.3	- Eletrodos Comerciais Utilizados nas Voltametrias.....	35
3.2	- Celas Eletroquímicas.....	35
3.3	- Utilização do Gás Nitrogênio para Deoxigenação.....	36
3.4	- Eletrólito de Suporte.....	36
3.5	- Instrumentos Utilizados.....	36

3.5.1	- Voltametrias Cíclicas.....	36
3.5.2	- Eletrólises.....	36
3.5.3	- Tratamento da Água.....	36
3.5.4	- Ressonância Magnética Nuclear.....	36
3.6	- Voltametria Cíclica.....	37
3.7	- Reações do Tipo Barbier-Grignard em Meio Aquoso.....	38
4.0	- Resultados e Discussões.....	39
4.1	- Comportamento Eletroquímico dos Haletos.....	39
4.1.1	- Comportamento Eletroquímico do Brometo de Alila.....	39
4.1.2	- Comportamento Eletroquímico do Cloreto de Alila.....	49
4.1.3	- Comportamento Eletroquímico do Brometo de Benzila.....	56
4.1.4	- Comportamento Eletroquímico do Cloreto de Benzila.....	62
4.1.5	- Comportamento Eletroquímico do Brometo de Propargila.....	68
4.1.6	- Comportamento Eletroquímico do Cloreto de Propargila.....	74
4.2	- Reações do Tipo Barbier-Grignard em Meio Aquoso.....	80
4.3	- Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímicos dos Haletos Utilizados.....	81
4.4	- Comparação dos Comportamentos Químicos e Eletroquímicos do Brometo de Alila.....	86
4.5	- Comparação dos Comportamentos Químicos e Eletroquímicos do Cloreto de Alila.....	90
5.0	- Conclusões.....	92
5.1	- Brometo e Cloreto de Alila.....	92
5.2	- Brometo e Cloreto de Benzila.....	93
5.3	- Brometo e Cloreto de Propargila.....	93
5.4	- Reações do Tipo Barbier-Gignard com Haletos Alílicos, Benzílicos e Propargílicos.....	94

5.5	- Reações do Tipo Barbier-Gignard com Haletos Alílicos numa Mistura de H ₂ O/MeOH em Diferentes Proporções.....	94
5.6	- Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímico.....	95
6.0	- Perspectivas Futuras.....	96
7.0	- Referências.....	96

Lista de Esquemas

Esquema 1:	Síntese Anódica de hidrocarbonetos.....	1
Esquema 2:	Desenvolvimento da Química Eletro-orgânica.....	2
Esquema 3:	Catálise Redox.....	6
Esquema 4:	Catálise química.....	7
Esquema 5:	Mecanismo de redução de haletos alquílicos.....	8
Esquema 6:	Mecanismo de formação de dialquilmercúrio.....	9
Esquema 7:	Mecanismo de transferência de elétrons dissociativa.....	9
Esquema 8:	Mecanismo para a redução eletroquímica do bromobutano.....	11
Esquema 9:	Redução do iododecano em diversas condições.....	12
Esquema 10:	Estudo do comportamento eletroquímico dos haletos alílicos na presença de diferentes eletrófilos.....	14
Esquema 11:	Proposta de mecanismo de adição conjugada de haletos alílicos a Ésteres α,β insaturados.....	16
Esquema 12:	Formação de organomercúrio a partir da redução eletroquímica de iodeto de benzila.....	18
Esquema 13:	Mecanismo alternativo para formação de ânions.....	18

Esquema 14: Reação do ânion benzílico com a acetonitrila.....	19
Esquema 15: Mecanismo de formação do reagente de Grignard normalmente encontrado em livro texto.....	25
Esquema 16: Mecanismo proposto por Kharasch e Reinmuth.....	25
Esquema 17: Mecanismo proposto para formação do reagente de Grignard.....	26
Esquema 18: Mecanismo de formação do reagente de Grignard proposto por Bodewitz et al.	28
Esquema 19: Distribuição de reação na síntese de Barbier: (----) reação no meio da solução; (____) reação na superfície do Metal.....	29
Esquema 20: Estudo mecanísitco por Wilson e Guazzaroni.....	30
Esquema 21: Mecanismo de reações do tipo Barbier-Grignard proposto por Chan e Li	31
Esquema 22: Mecanismo de Reações de Barbier envolvendo intermediário organometálico.....	31
Esquema 23: Generalização do mecanismo de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso.....	32
Esquema 24: Reação do tipo Barbier-Grignard de haletos com benzaldeído.....	71

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da redução de uma espécie A na interface Eletrodo/solução.....	5
Figura 2: Redução de haleto por um método indireto ou catalítico.....	7
Figura 3: Redução direta de haletos.....	8
Figura 4: Fórmula geral dos derivados de haletos de alila.....	13

Figura 5:	Estruturas de ressonância para o a) radical alílico e b) ânion alílico.....	13
Figura 6:	Fórmula estrutural de haletos de benzila.....	17
Figura 7:	Estrutura de ressonância para o radical e ânion benzílicos.....	17
Figura 8:	Estrutura dos haletos de propargila.....	19
Figura 9:	Estrutura de ressonância do radical e ânion propargílicos.....	19
Figura 10:	Distribuição dos produtos de eletrólise do 6-halo-1-fenil-1-hexino dependendo do potencial utilizado.....	20
Figura 11:	Deposição do AgCl sobre um fio de prata para confeccionar um eletrodo de referência Ag/AgCl.....	33
Figura 12:	Montagem do eletrodo de referência.....	34
Figura 13:	Cela eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica	35
Figura 14:	Ilustração da técnica de voltametria cíclica.....	37
Figura 15:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1 M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	40
Figura 16:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	41
Figura 17:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 à temperatura ambiente, KBr 0,1 M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	43
Figura 18:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	44
Figura 19:	VC do brometo de alila (0,34 μM) em eletrodo de carbono vítreo numa solução aquosa de KBr 0,1M à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	45

Figura 20:	VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução aquosa de KBr $0,1\text{M}$ à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	46
Figura 21:	VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	46
Figura 22:	VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	47
Figura 23:	VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	47
Figura 24:	VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	48
Figura 25:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de alila ($0,36 \mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	49
Figura 26:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de alila ($0,36 \mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	50
Figura 27:	VC do cloreto de alila ($0,36 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em H_2O à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	53
Figura 18:	VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em H_2O à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	53
Figura 29:	VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	54
Figura 30:	VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	54

Figura 31:	VC do cloreto de alila (0,36 μ M) em eletrodo de ouro numa solução de KBr 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	55
Figura 32:	VC do cloreto de alila (0,36 μ M) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	55
Figura 33:	Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para brometo de benzila (0,25 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H ₂ O/MeOH em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH ₄ Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	56
Figura 34:	Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para brometo de benzila (0,25 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H ₂ O/MeOH em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	57
Figura 35:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH ₄ Cl 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	59
Figura 36:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de prata numa solução de NH ₄ Cl 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	59
Figura 37:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de ouro numa solução de NH ₄ Cl 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	60
Figura 38:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	60
Figura 39:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de ouro numa solução de KBr 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	61
Figura 40:	VC do brometo de benzila (0,25 μ M) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em H ₂ O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	61
Figura 41:	Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para cloreto de benzila (0,25 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H ₂ O/MeOH em	

	diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	62
Figura 42:	Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	63
Figura 43:	VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	65
Figura 44:	VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	65
Figura 45:	VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	66
Figura 46:	VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	66
Figura 47:	VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	67
Figura 48:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	69
Figura 49:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	70
Figura 50:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa	

	solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	71
Figura 51:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	72
Figura 52:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	72
Figura 53:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em carbono vítreo numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	73
Figura 54:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	73
Figura 55:	VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	74
Figura 56:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de propargila ($0,42\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	75
Figura 57:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de propargila ($0,42\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	76
Figura 58:	VC do cloreto de propargila ($0,42\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	77
Figura 59:	VC do cloreto de propargila ($0,42\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	78

Figura 60:	VC do cloreto de propargila (0,42 μM) em eletrodo de ouro numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	78
Figura 61:	VC do cloreto de propargila (0,42 μM) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	79
Figura 62:	Rendimentos de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso [solução saturada de K_2HPO_4 (Haleto + Zn + benzaldeído)] e os potenciais de pico (-Ep) dos haletos utilizados no eletrodo de carbono vítreo e NH_4Cl 0,1M como ES.....	81
Figura 63:	Rendimentos de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso [solução saturada de K_2HPO_4 (Haleto + Zn + benzaldeído)] e os potenciais de pico (-Ep) dos haletos utilizados no eletrodo de carbono vítreo e KBr 0,1M como ES.....	83
Figura 64:	Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o benzaldeído em diferentes eletrodos numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	84
Figura 65:	VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em H_2O à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	85
Figura 66:	VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$...	85
Figura 67:	VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em MeOH à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	86
Figura 68:	Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard numa solução KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções do brometo de alila com o benzaldeído e zinco.....	87
Figura 69:	Comportamento eletroquímico do brometo de alila (0,34 μM) em diferentes ET em diferentes proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, sendo KBr 0,1 M o ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$	87
Figura 70:	Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso (NH_4Cl 0,1M) do brometo de alila com o benzaldeído e zinco.....	89
Figura 71:	Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso	

	(NH ₄ Cl 0,1M) do cloreto de alila com o benzaldeído e zinco.....	90
Figura 72:	Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso (KBr 0,1M) do cloreto de alila com o benzaldeído e zinco.....	91

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Exemplos de potenciais de redução de haletos em dioxano e suas afinidades eletrônicas calculadas teoricamente.....	10
Tabela 2:	Exemplos de potenciais de redução de haletos em DMF.....	10
Tabela 3:	Exemplos de potenciais de redução de haletos em DMF.....	10
Tabela 4:	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, do brometo de alila (0,34 μM) com a mudança de ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	42
Tabela 5:	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de alila (0,36 μM) com a mudança de ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	49
Tabela 6:	Diferença entre os potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de alila (0,36 μM) em diversos solventes nos eletrodos de ouro e prata com KBr 0,1M como ES à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	49
Tabela 7:	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl do brometo de benzila (0,25μM) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	57
Tabela 8:	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de benzila (0,25μM) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	64
Tabela 9:	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, para o brometo de propargila (0,34μM) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$	71
Tabela 10	Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, para o cloreto de propargila (0,42 μM) com a mudança do ES e do solvente à temperatura	

ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Ag	Prata
Au	Ouro
C	Carbono vítreo
CE	Contra-eletrodo
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
E_p	Potencial de pico
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ES	Eletrólito de suporte
ET	Eletrodo de trabalho
EtOH	Etanol
MeCN	Acetonitrila
Pt	Platina
Ref.	Eletrodo de referência
Rend.	Rendimento
SCE	Eletrodo calomelano padrão
TEABr	Brometo de tetraetilamônio
TEAP	Perclorato de tetraetilamônio
TMAP	Perclorato de tetrametilamônio
VC	Voltametria cíclica

Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo eletroquímico qualitativo dos seguintes haletos: brometo e cloreto de alila, brometo e cloreto de benzila, brometo e cloreto de propargila. A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria cíclica. Utilizou-se uma mistura de H₂O/MeOH em diferentes proporções como solvente e como eletrólito de suporte se utilizou soluções de NH₄Cl 0,1M e KBr 0,1M. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os seguintes: carbono vítreo (Cv), prata (Ag), ouro (Au) e plantina (Pt). Também foram realizadas algumas voltametrias cíclicas do benzaldeído em condições semelhantes às citadas acima.

Também foram feitas reações organometálicas do tipo Barbier-Grignard dos haletos estudados com o benzaldeído em meio aquoso e iguais aos acima mencionados a fim de se comparar os rendimentos de tais reações com os seus comportamentos eletroquímico observados.

Como objetivos deste trabalho podemos citar: conhecer melhor o comportamento eletroquímico de haletos comumente utilizados em reações organometálicas em meio aquoso e verificar se existe alguma correlação entre os potenciais de pico das reduções dos haletos utilizados e do benzaldeído com os rendimentos das reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso envolvendo estes reagentes.

Abstract

In this work it has been done a qualitative electrochemical study on the following halides: allyl bromide and chloride, benzyl bromide and chloride, propargyl bromide and chloride. The electrochemical technique used was cyclic voltammetry. As solvent it was used a mixture of H₂O/MeOH in different proportions and NH₄Cl 0,1M or KBr 0,1M as the supporting electrolyte. It was used the following working electrodes: disc glassy carbon (C), disc silver (Ag), disc gold (Au) and platinum (Pt). It has been performed some cyclic voltammetry of benzaldehyde in similar conditions.

It was also performed Barbier-Grignard type reactions in aqueous media of those halides with benzaldehyde in order to compare the yields of such reactions with the observed electrochemical behaviour of the halides and of benzaldehyde.

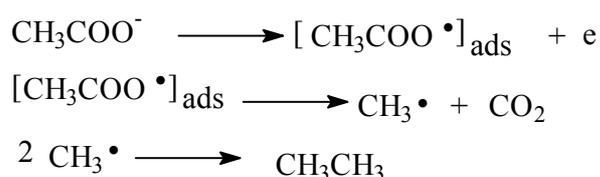
One of objectives of this work is knowing better the electrochemical behaviour of halides commonly used in organometallic reactions in aqueous media and verify some possible correlation between the peak potentials of such halides and that of benzaldehyde with the yields of Barbier-Grignard type reactions in aqueous media comprising these reagents.

1.0 - Introdução

Embora geralmente não se faça uma distinção clara entre os termos eletroquímica orgânica e química eletro-orgânica podemos dizer que, de acordo com Shono,⁰¹ o primeiro termo dá mais ênfase à eletroquímica, i. e. lida com estudos eletroquímicos teóricos e eletroanalíticos. Já o termo química eletro-orgânica enfatiza mais à química orgânica, muitas vezes com o propósito de introduzir novos métodos eletrossintéticos. No entanto, de acordo com Baiser⁰² a eletroquímica orgânica tanto é importante no aspecto analítico quanto no aspecto sintético.

Segundo Bockris⁰³ a eletroquímica orgânica teve início com o trabalho de von Armin em 1801 na tentativa de eletrolisar o vinho francês. Ele mergulhou eletrodos num vinho tinto deixando-o mais ácido, o que ele sugeriu ser a formação de ácido acético responsável pelo aumento da acidez. A decomposição do ácido acético por Faraday em 1834 também é aceita como um trabalho eletroquímico orgânico inicial. Classicamente os trabalhos de Kolbe, Hofer e Moest, Fichter são tomados como pontos de início da eletroquímica orgânica. Kolbe ao realizar a síntese de hidrocarbonetos a partir da eletrooxidação de ácidos graxos, na verdade confirmava os trabalhos iniciais de Faraday que mostravam tanto a possibilidade de se utilizar a eletroquímica como ferramenta sintética como as influências das condições de eletrólise e das propriedades electrocatalíticas dos eletrodos. Kolbe mostrou que tanto ácidos graxos quanto seus sais podem formar hidrocarbonetos.

Podemos descrever resumidamente o trabalho de Faraday através do seguinte esquema:

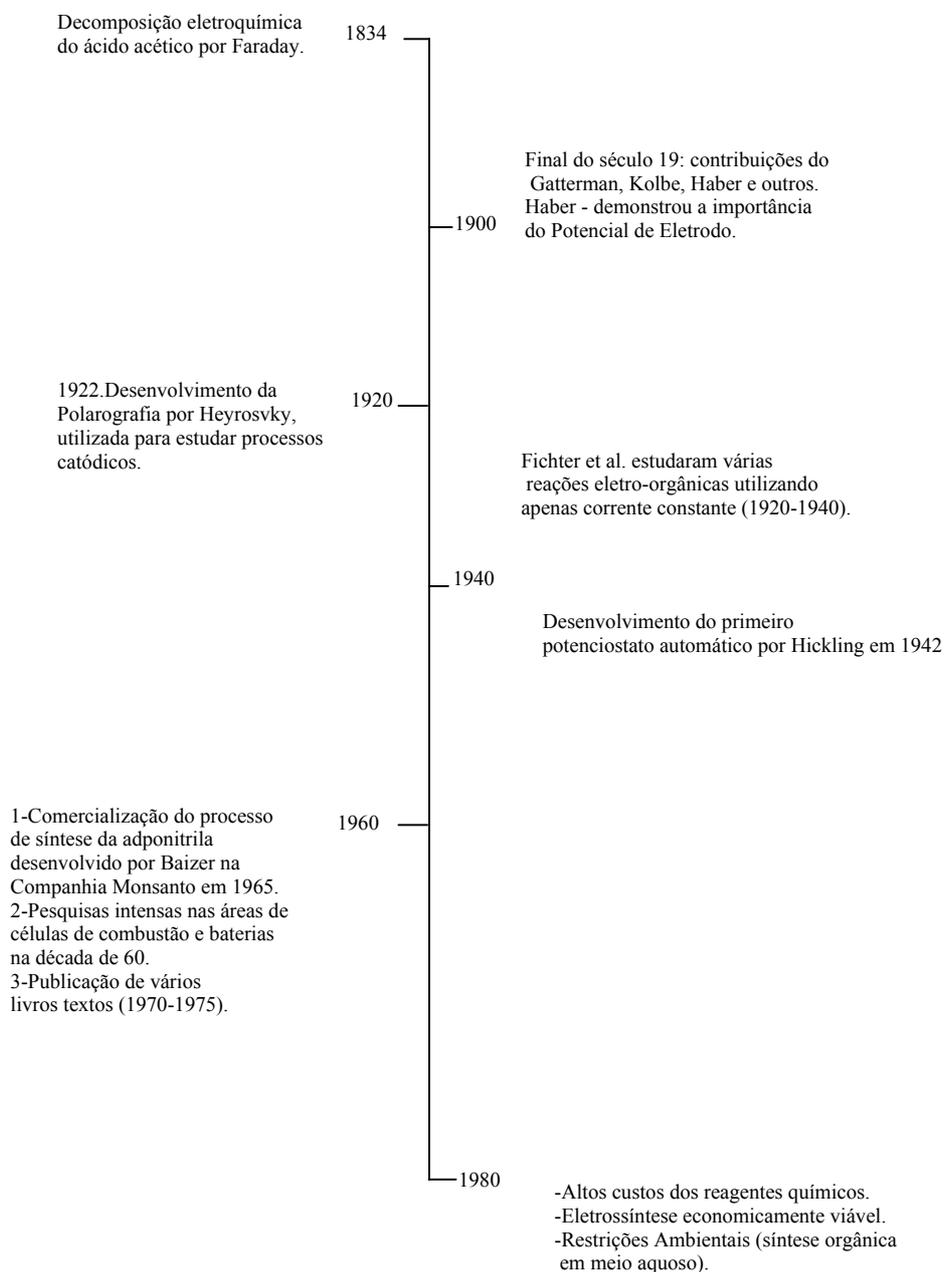


Esquema 1: Síntese anódica de hidrocarbonetos

Esta reação ocorre melhor em anodos de platina ou irídio, não formando os produtos de dimerização de Kolbe em anodos de outros materiais. Em anodos de grafite ocorre mais uma oxidação que leva à formação de carbocátions e produtos subsequentes como álcoois, éteres, ésteres e olefinas. Em anodos de platina em meio aquoso, a relação corrente-potencial mostra que a cinética é mais influente nas reações eletro-orgânicas do que a termodinâmica; se não

fosse assim a síntese de Kolbe não seria possível em meio aquoso, já que a evolução de oxigênio seria a reação mais favorecida termodinamicamente.

Um resumo geral dos eventos importantes para o desenvolvimento da eletroquímica orgânica é apresentado abaixo:



Esquema 2: Desenvolvimento da Química Eletro-orgânica⁰³

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como motivação inicial estudos sobre reações do tipo Grignard-Barbier em meio aquoso. Tais estudos trataram sobre as reações de

alilação, propargilação⁰⁴ e benzilação⁰⁵ de aldeídos e alilações de nitrobenzeno⁰⁶. Um passo posterior a tal estudo seria uma investigação a respeito do mecanismo de tais reações.

A nossa proposta neste trabalho é buscar informações eletroquímicas para se verificar a existência ou não de correlação com as informações químicas obtidas de reações do tipo Grignard-Barbier em meio aquoso. Para isto serão apresentados de forma comparativa os comportamentos químico e eletroquímicos dos reagentes de tais reações.

O comportamento eletroquímico dos haletos de interesse foi investigado através de voltametrias cíclicas dos haletos em condições aquosa e alcoólica. Estudaram-se três tipos diferentes de haletos insaturados: haletos de alila, onde a insaturação é uma dupla ligação; haletos de benzila, onde a insaturação é um anel benzênico; haletos de propargila, onde a insaturação é uma tripla ligação. Os eletrodos de trabalho foram: eletrodos de carbono vítreo, de platina, de ouro e eletrodo de prata. A escolha do eletrodo de prata foi devido a verificação de que um sal de prata catalisava a reação química de adição do grupo benzila ao benzaldeído enquanto que a escolha dos outros eletrodos foi devido a disponibilidade dos mesmos e por serem inertes. Como eletrólitos de suporte foram utilizados NH_4Cl (cloreto de amônio) e KBr (brometo de potássio). Como o cloreto de amônio é o sal utilizado nas reações do tipo Barbier-Grignard escolheu-se utilizá-lo como eletrólito de suporte nos experimentos eletroquímicos. Já o KBr foi escolhido baseado numa revisão da literatura. Utilizou-se cela de um único compartimento para as voltametrias cíclicas. Com tal estudo comparativo pretendemos entender melhor as reações do tipo Grignard-Barbier em meio aquoso no aspecto de reatividade dos haletos envolvidos em tais tipos de reação.

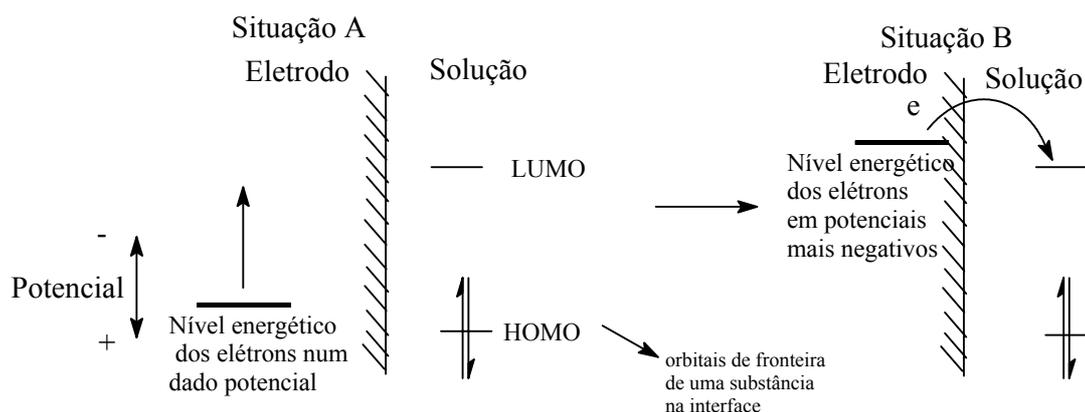
1.1 - Descrição Teórica da Transferência de Elétrons na Interface Eletrodo/Solução

Como sabemos, uma reação eletroquímica envolve a transferência de elétrons e esta pode ser desdobrada em duas semi-reações. Cada semi-reação responde à diferença de potencial da interface eletrodo/solução na qual a mesma ocorre, sendo chamada de semi-cela o compartimento onde esta semi-reação ocorre. Podemos definir uma cela eletroquímica como uma conjunto de interfaces. De uma maneira geral tal sistema é definido como dois eletrodos separados por, no mínimo, uma fase eletrolítica. A fim de se estudar uma dessas semi-reações padroniza-se a outra usando-se um eletrodo de composição constante. O eletrodo no qual ocorre a reação de interesse é chamado de eletrodo de trabalho enquanto que o eletrodo padronizado chama-se de eletrodo de referência. Um eletrodo de referência internacionalmente aceito é o de hidrogênio, H_2 , estando todos os seus componentes com atividade unitária. Tal eletrodo é conhecido como EPH (eletrodo padrão de hidrogênio), tendo o seguinte esquema representativo:

$Pt/H_2(a=1)/H^+ (a=1, \text{aquoso})$.

Existem diversos outros eletrodos de referência. Utilizou-se neste trabalho o eletrodo de $Ag/AgCl$ já que é de fácil confecção e manipulação. Tal eletrodo consiste num fio de prata revestido com cloreto de prata imerso numa solução saturada de cloreto de potássio.

Tendo-se garantido um potencial fixo para o eletrodo de referência podemos controlar o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência, e isto é equivalente a controlar a energia dos elétrons dentro de tal eletrodo de trabalho. Num processo de transferência de elétrons numa cela eletroquímica o eletrodo pode atuar como um doador de elétrons (neste caso ele promove a redução eletroquímica de alguma espécie na sua superfície) ou como um receptor de elétrons (promovendo a oxidação eletroquímica de espécie na sua superfície). Para se verificar esses processos é necessário aumentar ou diminuir a energia dos elétrons através do ajuste do potencial. A figura abaixo descreve um processo de redução eletroquímica de uma substância A na interface eletrodo/solução. Na situação A os elétrons se encontram no eletrodo num dado nível energético. Quando se leva este eletrodo a potenciais mais negativos (situação B), aumenta-se o nível energético dos elétrons. Existindo alguma substância contendo orbital de fronteira com nível energético adequado e capaz de receber elétrons do eletrodo, esta substância passa a ser reduzida na interface eletrodo/solução.



Este esquema é resumido na seguinte equação:

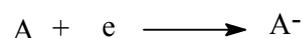


Figura 1: Representação da redução de uma espécie A na interface eletrodo/solução

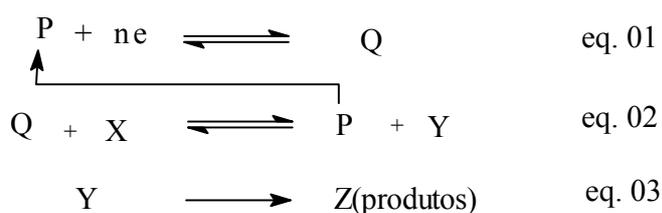
O processo de transferência de elétrons em solução ou na interface eletrodo solução é considerado em termos da superfície de energia potencial para todo o sistema⁰⁷ (no caso heterogêneo, metal+ substância + solvente). Tal superfície é plotada como uma função de todas as coordenadas do sistema. Estas coordenadas incluem comprimento de ligações dos reagentes, coordenadas de orientação das moléculas do solvente bem como suas distâncias de ligação e suas distâncias intermoleculares, distância entre as duas espécies reativas bem como entre cada uma delas e as outras moléculas, etc. As duas espécies reativas podem ser espécies em solução ou uma espécie em solução e um eletrodo.

1.2 - Redução de Compostos Halogenados

1.2.1 - Redução de Compostos Alquílicos Monoalogenados

A redução eletroquímica de haletos orgânicos pode ser realizada de maneira direta ou indireta, também chamada de redução catalítica. O método indireto ou catalítico basea-se na participação de um mediador que deve ser reduzido mais facilmente do que o haleto. De acordo com Andrieux et al.^{08, 09} devemos fazer uma distinção entre os termos catálise redox e catálise química.

O termo catálise redox é usado quando o par redox P/Q simplesmente serve para transportar o elétron a um dado substrato X a ser reduzido em fase homogênea e não se forma nenhum produto de reação entre o mediador na sua forma reduzida e o substrato. A transferência do elétron do mediador para o substrato ocorre exclusivamente pelo mecanismo de esfera externa (outer sphere mechanism). Esta transferência corresponde a eq. 02



Esquema 3: Catálise redox

Ânions radicais gerados eletroquimicamente a partir de mediadores apropriados têm sido utilizados para a redução de haletos alifáticos e aromáticos¹² com o objetivo de estudar seus mecanismos¹⁰ e realizar síntese¹¹. Observou-se que a velocidade da reação de transferência do elétron entre o mediador e o haleto aumenta à medida que a diferença entre os seus potenciais padrões de redução diminui. A figura 02 nos mostra simplificada como ocorre a redução indireta ou catalítica de um haleto.

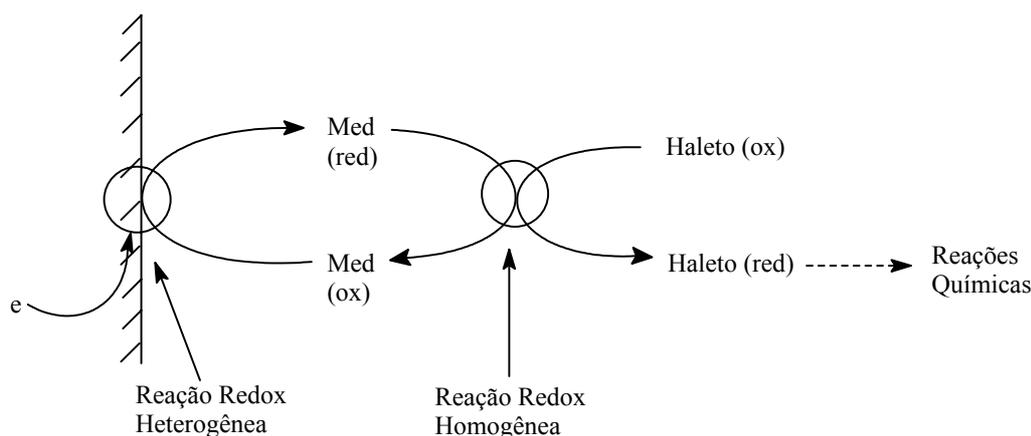
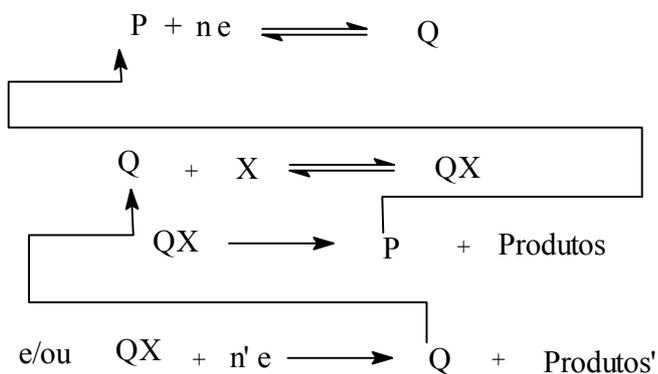


Figura 2: Redução de Haleto por um método indireto ou catalítico

O termo catálise química deve ser empregado quando o processo de regeneração for eletroquímico e proceder através da formação de um produto que se decompõe antes ou depois de uma transferência de elétron. O elétron pode ser transferido ou do eletrodo ou de um agente redutor (ou oxidante) em solução para regenerar um dos membros do par catalisador P/Q.



Esquema 4: Catálise química

Já na redução direta o próprio haleto precisa se aproximar do eletrodo e ser reduzido na sua superfície. Pode-se utilizar tanto eletrodos inertes quanto não inertes para se promover a redução de haleto. Geralmente a redução é facilitada, i. e., ocorre em potenciais menos negativos, quando são utilizados eletrodos não inertes; como exemplo de tais eletrodos podemos citar os seguintes: Hg, Pb, Sn.

Devido a sua acessibilidade, a polarografia, técnica que utiliza um eletrodo gotejante de mercúrio, foi vastamente explorada nos início do desenvolvimento da química eletroanalítica.

A figura 03 abaixo nos mostra simplificadamente como ocorre uma redução direta de um haleto. De uma maneira geral e simplificada a redução direta em um eletrodo inerte pode ser descrita através do mecanismo¹³ apresentado na esquema 05.

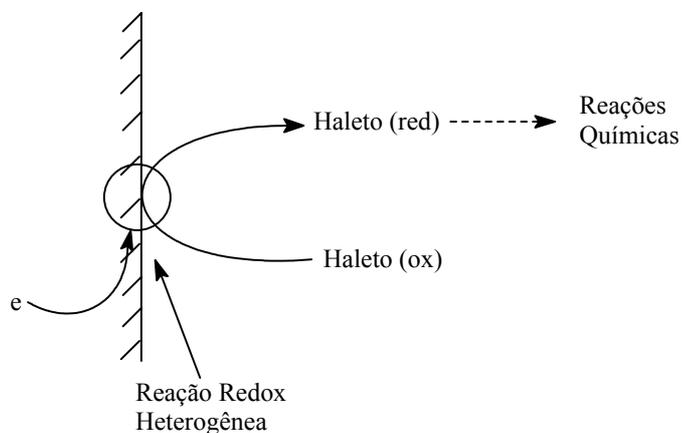
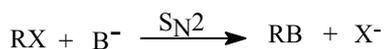
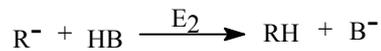
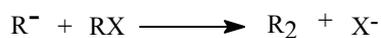
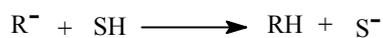
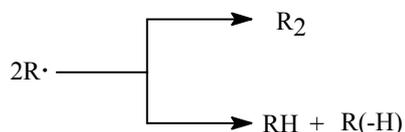
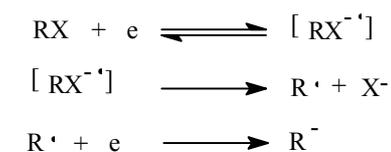
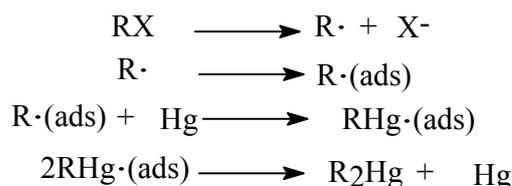


Figura 3: Redução direta de haletos



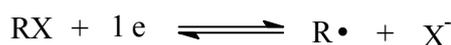
Esquema 5: Mecanismo de redução de haletos alquílicos¹³.

Quando se utilizam eletrodos não inertes geralmente são obtidos organometálicos. A formação de tais organometálicos tem sido explicada através da adsorção de radicais obtidos após a transferência do primeiro elétron, levando à formação de radicais organometálicos, e estes podem desproporcionar formando, por exemplo, compostos dialquilmercúrio. O mecanismo proposto¹³ para explicar a formação de organomercúrio está representado no esquema abaixo:



Esquema 6: Mecanismo de formação de dialquilmercúrio¹³.

De acordo com Andrieux, Savéant et al¹⁴ o mecanismo da clivagem redutiva da ligação carbono-halogênio em DMF com Bu_4NBF_4 0,1M como eletrólito de suporte em eletrodo de carbono vítreo é consistente com um mecanismo de transferência de elétrons dissociativa, isto é, um processo concertado; assim se espera que tais reduções não tenham um intermediário do $[\text{RX}^-]$ e sim que à medida que o primeiro elétron for transferido para o haleto ocorra a quebra da ligação carbono-halogênio levando à formação do ânion do halogênio e do radical alquílico, como esquematizado abaixo:



Esquema 7: Mecanismo de transferência de elétron dissociativa¹⁴.

A *facilidade* com que se reduz um haleto alquílico depende, entre outros fatores, principalmente da natureza do halogênio, sendo observada a seguinte ordem para redução: **RCI** < **RBr** < **RI**. As tabelas 01 e 02 contêm alguns exemplos desta tendência. A tabela 01 também mostra que cálculos teóricos da afinidade eletrônica¹⁶ concordam com a tendência observada experimentalmente para os potenciais de meia onda, descrita acima para a redução de haletos.

Tabela 1: Exemplos de potenciais de redução de haletos em dioxano¹⁵ e suas afinidades eletrônicas¹⁶ calculadas teoricamente

Haleto	Potencial de Meia-onda (V)	Afinidade Eletrônica (kcal/mol)
CH ₃ -Cl	-2,23	-13,0
CH ₃ -Br	-2,01	-7,3
CH ₃ -I	-1,63	-2,3

Tabela 2: Exemplos de potenciais de redução de haletos¹⁵ em DMF

Haleto	Potencial de Meia-onda (V)
t-BuCl	-2,60
t-BuBr	-2,51
t-BuI	-1,91

Dependendo do solvente, eletrólito de suporte, eletrodo de trabalho e potencial utilizados tem sido possível gerar radicais e ânions alquílicos eletroquimicamente¹⁷. De uma maneira geral verifica-se que a facilidade de redução de um dado haleto alquílico segue a seguinte ordem:

Haletos Terciários > Haletos Secundários > Haletos Primários.

A tabela 03 mostra como exemplo de verificação desta tendência os potenciais de pico, E_p (V) vs. SCE, para a redução de iodetos de butila em DMF.

Tabela 3: Exemplos de potenciais de redução de haletos¹⁷ em DMF

Haleto	E_p (V) vs. SCE
t-BuI	-0,91
sec-BuI	-2,05
n-BuI	-2,33

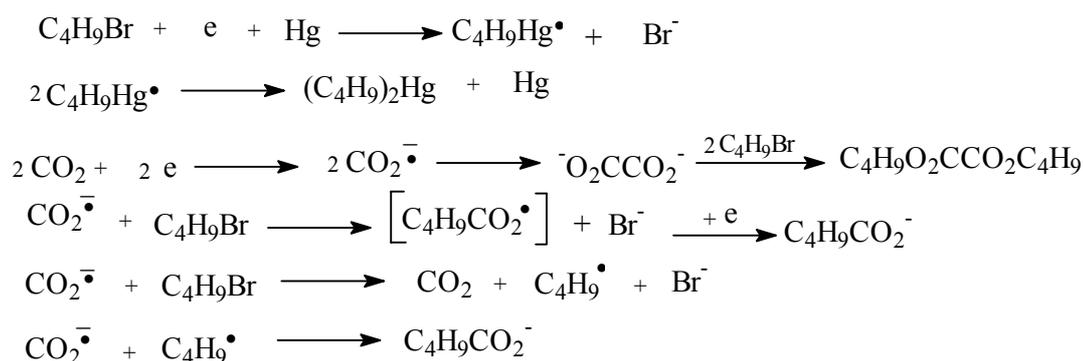
Já a *facilidade* de redução do radical alquílico, pelo menos para haletos de butila estudados por Andrieux, Savéant et al¹⁴, apresenta tendência contrária à redução do haleto alquílico:

Radical Terciário < Radical Secundário < Radical Primário.

É justamente a posição deste potencial de redução do radical alquílico em relação ao potencial de redução do haleto alquílico que vai determinar se o haleto será reduzido por um processo de dois passos envolvendo um elétron em cada, isto é, formação do radical e posterior

formação do ânion, ou num único passo envolvendo dois elétrons, i. e., formação do ânion via redução com dois elétrons.

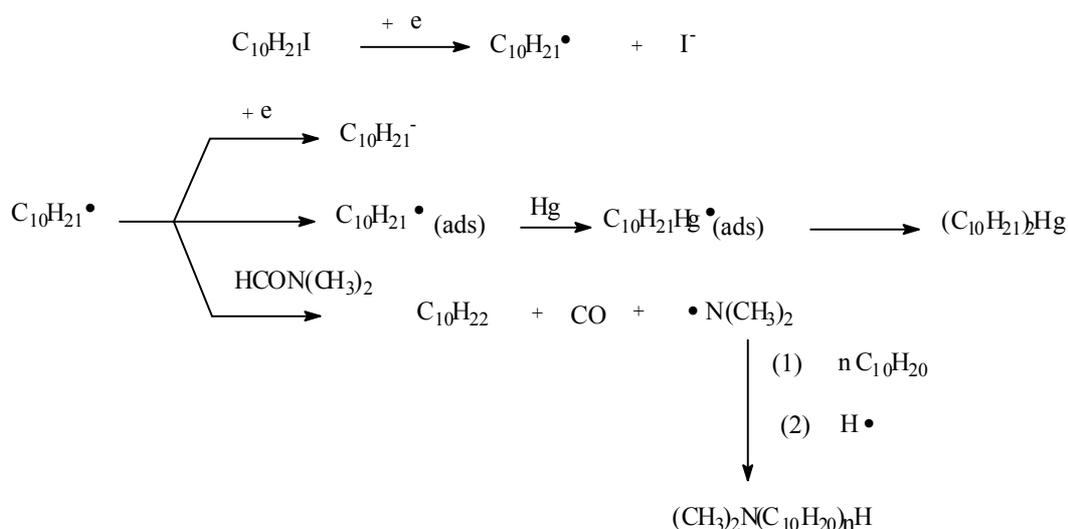
Geralmente os monobrometos alquílicos primários são reduzidos em um único passo envolvendo dois elétrons, levando-se então à formação de um ânion. No entanto exemplos como o da redução do bromoetano e do 1-bromobutano na presença de dióxido de carbono, em DMF contendo TEABr como eletrólito de suporte ocorrem envolvendo apenas um elétron como foi sugerido por Wagenknecht et al.^{18, 19} como mostra o esquema 08:



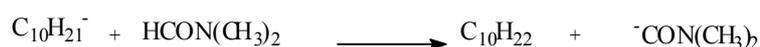
Esquema 8: Mecanismo da redução eletroquímica do bromobutano^{18, 19}.

Tal estudo sugeriu que apenas a formação do dibutilmercúrio é explicada a partir da redução do brometo de butila, enquanto que todos os outros produtos obtidos são explicados a partir da redução do CO₂ e da interação do ânion radical formado com o brometo de butila.

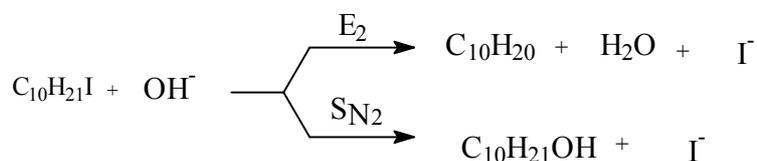
Já a redução de alguns iodetos de alquila, como por exemplo a redução do 1-iodododecano²⁰ em eletrodo de mercúrio em DMF contendo um pouco de água (0,05 M) e PTMA 0,1M ocorre por um mecanismo de dois passos onde o primeiro corresponde a redução com um elétron, formando assim o radical decila, e o segundo passo corresponde à segunda transferência eletrônica levando à formação do ânion decila. Tais autores discutem a participação do solvente DMF tanto por uma reação radicalar quanto aniônica; tal discussão é resumida através do esquema abaixo:



Na ausência de água:



Na presença de água:



Esquema 9: Redução do iododecano em diversas condições²⁰.

Diferentemente, quando se promove a redução em eletrodo de carbono vítreo, observa-se apenas uma onda envolvendo dois elétrons²¹; os autores deste trabalho alertam que o comportamento ciclo-voltamétrico de haletos alquílicos em DMF é intensamente dependente de algum pré-tratamento da superfície do eletrodo, da fonte de carbono vítreo do qual o eletrodo é fabricado e da quantidade de voltamogramas registrados após um dado pré-tratamento de um eletrodo.

Um dos poucos resultados da redução de cloretos de alquila em eletrodo de carbono vítreo foi apresentado por Frank Lambert e Glynnis Ingall²². Através de medidas coulométricas e de eletrólises eles tiveram evidências de que até mesmo no caso de cloretos, que geralmente são dificilmente reduzidos diretamente em eletrodos inertes, a redução parece ocorrer tanto por

um único passo envolvendo dois elétrons quanto por dois passos sequenciais envolvendo um elétron em cada.

1.2.2 - Redução Eletroquímica de Haletos de Alila

Haletos de alila são alcenos que apresentam a seguinte estrutura:

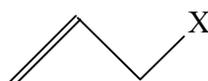


Figura 4: Fórmula geral dos derivados de haletos de alila

Como podemos verificar, o halogênio está ligado diretamente a um carbono saturado, sp^3 . No entanto também percebemos que vizinho a este carbono temos uma ligação dupla que torna a ligação carbono-halogênio mais ativa, isto é, mais fácil de ser quebrada do que a dos haletos completamente saturados. Lembremos que a redução eletroquímica da ligação C-X (onde X=halogênio), pode gerar ou um radical alílico ou um ânion alílico, dependendo apenas da quantidade de elétrons envolvidos nesta redução como já foi explicado na seção anterior. Devido ao efeito de ressonância, esperamos que tais radicais ou ânions sejam razoavelmente estabilizados (figura 05).

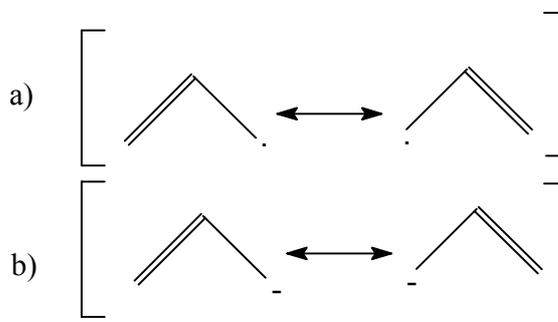
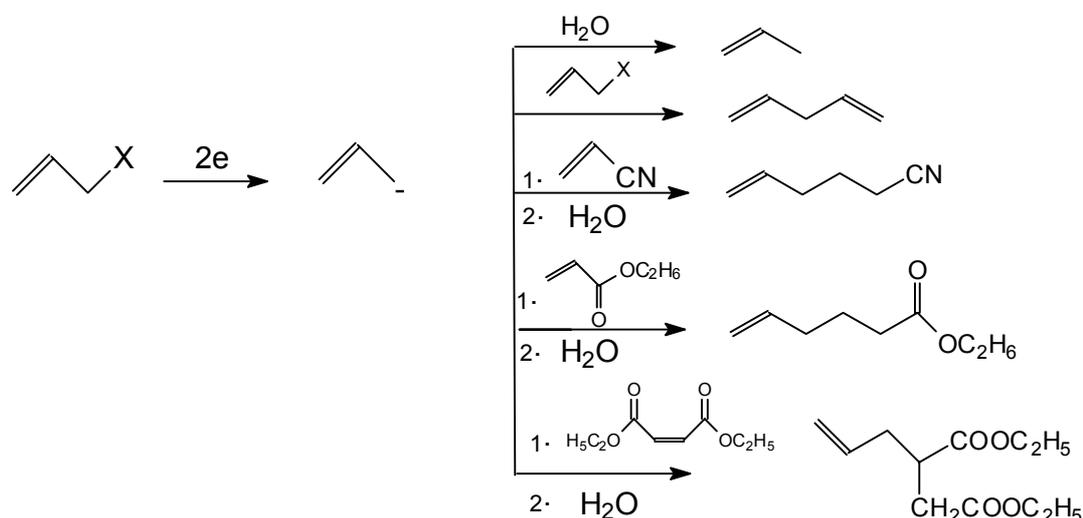


Figura 5: Estruturas de ressonância para o a) radical alílico e b) ânion alílico

Um estudo polarográfico do brometo e cloreto de alila e seus derivados 2-carbetoxi em DMF, DMSO e numa solução aquosa de etanol foi realizado por Petrovich e Baizer²³. Em DMSO e perclorato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte, enquanto o polarograma do *cloreto de alila* apresenta apenas *uma onda de redução* o do *brometo de alila* apresenta *duas*

ondas. De acordo com os autores a primeira onda do brometo de alila indubitavelmente corresponde à redução do haleto com um elétron levando à formação do radical alílico. Já a segunda onda corresponde à redução do radical ao ânion alílico. Observou-se também o efeito de aumento nas correntes de difusão das reduções dos haletos após a adição de fenol à solução. Os polarogramas para os mesmos haletos em DMF e mesmo eletrólito de suporte apresentaram apenas uma onda de redução. Analogamente em EtOH aquoso (80% em volume) e perclorato de tetra-n-butilamônio, os haletos apresentaram apenas uma onda.

Analogamente, Baizer e Chruma estudaram o comportamento polarográfico do brometo e cloreto de alila²⁴ (esquema 10). No entanto o enfoque de tal estudo foi o aspecto sintético. Enquanto o brometo de alila apresenta duas ondas em -1,29 V e -1,57 V (vs. SCE) em DMF anidro com o p-toluenosulfonato como eletrólito de suporte o cloreto apresenta apenas uma onda em -2.03 V nas mesmas condições. Estudaram a redução de brometo e cloreto de alila em eletrodo de mercúrio na presença de eletrófilos como acrilonitrila, acrilato de etila, fumarato de dietila, maleato de dietila, e o próprio haleto a fim de estudar suas reações eletroquímicas de acoplamento em DMF, sendo brometo, cloreto ou p-toluenosulfonato de tetraetilamônio e o cloreto de lítio usados como eletrólitos de suporte em diferentes experimentos; foram obtidos bons a excelentes rendimentos de dimerização (78% baseado na corrente), sendo o propeno o maior subproduto.



Esquema 10: Estudo do comportamento eletroquímico dos haletos alílicos na presença de diferentes eletrófilos²⁴

Durante o estudo da dimerização do brometo ou cloreto de alila foi verificado que, se o eletrólito de suporte contiver brometo, o dímero é formado tanto por um caminho radicalar quanto aniônico, neste caso via substituição nucleofílica do haleto. No entanto os autores propuseram que o caminho radicalar deve levar à formação de dialilmercúrio que se decompõe facilmente nas condições de análise tentando explicar assim os baixos rendimentos. Eletrólise do cloreto de alila a -1,35 V (Vs. SCE) em DMF levou à formação de 34% de dímero enquanto que a -1,845V levou à formação de 72%; em ambos os casos o eletrólito de suporte usado foi o p-toluenosulfonato de tetraetilamônio. Já a eletrólise do brometo de alila a -1,0V levou à 54% de dimerização usando o mesmo eletrólito de suporte, enquanto que a -1,80V a dimerização foi de 78% em DMF, usando cloreto de lítio como eletrólito de suporte. A utilização de eletrodo de platina levou a piores rendimentos de dimerização, 35%, em DMF como solvente e p-toluenosulfonato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte e traços em diclorometano como solvente e brometo de tetraetilamônio como eletrólito de suporte.

Tais autores também estudaram a influência da presença de água como fonte de prótons.

A redução do brometo de alila na presença de dietil maleato (eletrófilo) levou à formação de apenas traços do produto de acoplamento, dietil alilsuccinato quando se usou H₂O/DMF (1ml : 59ml) como solvente; no entanto quando se alterou a razão H₂O/DMF para 0,2ml:59,8 ml, i.e., diminuindo-se a quantidade de água, obteve-se o produto de acoplamento em 48,8%. Nota-se também que o polarograma do dietil maleato também apresenta uma redução em -1,52V (vs.SCE) em DMF e cloreto de lítio como eletrólito de suporte. A presença do dietil succinato nos produtos de eletrólise e a observação de uma corrente de fundo significativa antes da adição do haleto de alila sugerem a redução concomitantemente do dietil maleato durante a eletrólise.

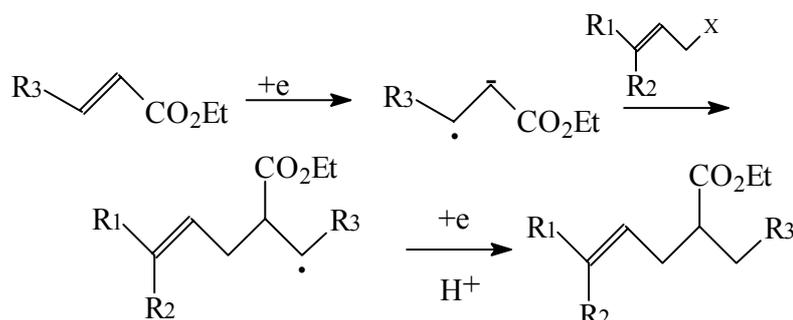
Já ao se estudar a influência da água na redução eletrolítica do brometo de alila em presença de acrilonitrila observou-se que quando se aumenta a quantidade de água de 0,2 : 59,8 ml H₂O/DMF para 1,0 ml : 59,0 H₂O/DMF, o rendimento do produto de acoplamento, 5-hexenonitrila (esquema 10), deixou de ser traços e passou a ser 18%. A acrilonitrila apresenta uma redução em -2,15V vs. SCE.

Ort e Baizer²⁵ realizaram eletrólises em meio aquoso de tautômeros alílicos comparando-as com as tautomerizações catalisadas por base e sugeriram que em tais eletrólises em meio aquoso uma região próxima ao catodo promove efetivamente uma catálise básica embora o meio da solução esteja neutro. Os solventes utilizados foram 19g de água aos quais

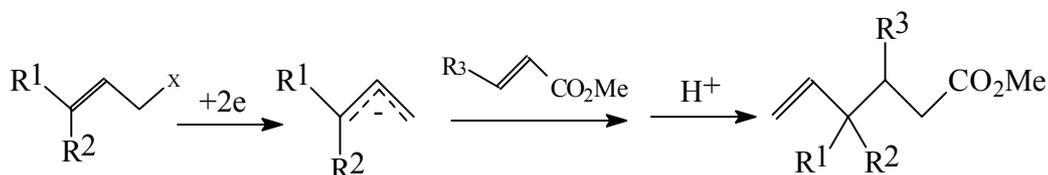
foram adicionados aos poucos 40 ml de acetonitrila; 20 g de água para 50g de acetonitrila e 10g de água para 57g de DMF.

Várias investigações sobre a quebra da ligação carbono-halogênio têm sido feitas tanto com fins sintéticos quanto analíticos^{26,27} utilizando-se derivados alílicos dialogenados. Eletrólises a corrente constante em eletrodo de platina em DMF e tosilato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte tem promovido a adição conjugada do grupo alílico à esteres α,β insaturados²⁸; os resultados com eletrodo de platina foram melhores do que com o eletrodo de mercúrio; também se observou adição conjugada²⁴ à acrilonitrila, acrilato de etila ou maleato de etila. Satoh et al.²⁸ propuseram um mecanismo de adição conjugada baseado nos potenciais de redução tanto dos haletos quanto dos ésteres utilizados, i. e. levando em consideração que o nucleófilo pode ser ou radical gerado após a redução do éster com um elétron ou o ânion gerado após a redução do haleto com dois elétrons. Se ocorre um ou outro mecanismo proposto, dependerá dos potenciais de redução do haleto e do éster envolvidos na reação. O esquema abaixo resume tal proposta:

(a)



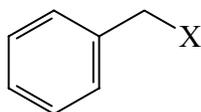
(b)



Esquema 11: Proposta de mecanismo de adição conjugada de haletos alílicos a ésteres α,β insaturados²⁸

1.2.3 - Redução Eletroquímica de Haletos de Benzila

A estrutura geral dos haletos de benzila é a seguinte:



X = Haletos

Figura 6: Fórmula estrutural de haletos de benzila

As estruturas de ressonância para o radical e o ânion benzílicos são as seguintes:

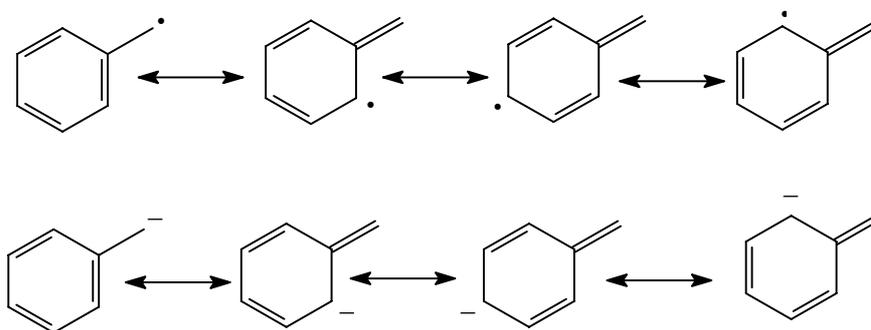
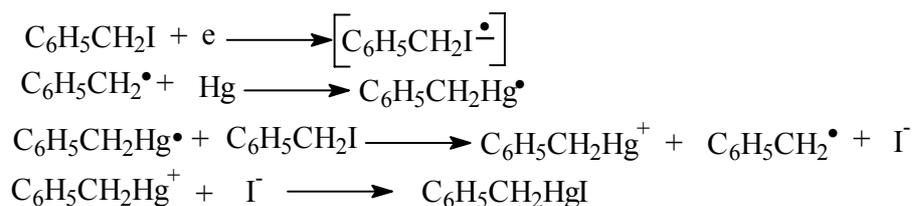


Figura 7: Estruturas de ressonância para o radical e ânion benzílicos

Semelhantemente aos outros haletos, a maioria dos estudos realizados com haletos de benzila utilizaram a polarografia como técnica eletroquímica para investigação. De uma maneira geral a superfície de mercúrio tem facilidade de adsorver espécies radicalares. Embora argumentos estereoquímicos sobre racemização indiquem a não participação de radicais livres, aceita-se que tais prováveis radicais tenham tempo de vida muito curto e o fato de estarem adsorvidos na superfície ou sujeitos aos efeitos de campo elétrico pode justificar a falta de racemização na maioria das vezes.

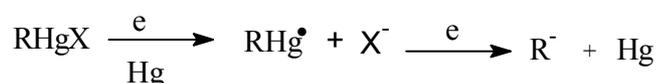
A redução do iodeto, brometo e cloreto de benzila em eletrodo de mercúrio ocorre inicialmente com um elétron levando à formação do radical. Em geral aceita-se um radical ânion como intermediário. Em catodos de mercúrio tal radical é facilmente adsorvido e pode reagir de diversas maneiras. No caso específico do iodeto foi sugerido o seguinte mecanismo ²⁹.



Esquema 12: Formação de organomercúrio a partir da redução eletroquímica de iodeto de benzila²⁹.

Brown, O. R. et al.³⁰ propuseram mecanismos compatíveis como o do esquema 04 e esquema acima para a redução de haletos de benzila em DMF e acetonitrila.

O potencial de meia onda do cloreto de benzila em DMF e fluorborato de tetra-n-propilamônio é de -2,25 V vs. SCE²⁴. Já o brometo de benzila apresenta potencial de meia onda em -1,22V³¹. No entanto publicações mais recentes³² indicam que enquanto a redução do cloreto de benzila ocorre em um único passo envolvendo dois elétrons a redução do brometo de benzila ocorre em dois passos envolvendo um elétron em cada; no entanto as suas ondas são próximas uma da outra. Ainda não parece estar bem certificado se o brometo de benzila é reduzido em um único passo envolvendo dois elétrons ou em dois passos envolvendo um elétron em cada. A partir de eletrólises realizadas por Baizer e Chruma²⁴ foram obtidos tanto produtos provavelmente provenientes de radicais benzílicos quanto de ânions benzílicos. Uma provável explicação para tal fato é que embora geralmente seja aceito que a formação de dímeros, R-R, bem como a de dibenzilmercúrio, R₂Hg, sejam provenientes de reações radiculares, um caminho alternativo via carbânion pode ser sugerido para explicá-los; a formação destes carbânions alternativamente pode ocorrer a partir de haletos de benzilmercúrio, que por sua vez podem ser obtidos a partir da adsorção de radicais benzílicos na superfície do eletrodo, como mostrado abaixo:

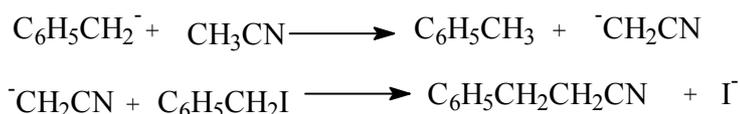


Esquema 13: Mecanismo alternativo para formação de ânions

R⁻ pode reagir com RX via S_N2 e formar o dímero; ele também pode reagir com RHgX deslocando o haleto, o que formaria R₂Hg sem a participação de radicais livre. Lembremos que,

como já mencionado, geralmente a redução de reagentes adsorvidos na superfície é bem mais fácil.

Koch et al.³³ estudaram a redução de haletos benzílicos em eletrodos de carbono e também de platina em acetonitrila com PTEA como eletrólito de suporte. Entre os produtos de eletrólise obtiveram um produto proveniente da reação do ânion benzílico com o solvente acetonitrila:



Esquema 14: Reação do ânion benzílico com a acetonitrila³³.

1.2.4 - Redução Eletroquímica de Haletos de Propargila

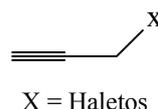


Figura 8: Estrutura dos haletos de propargila

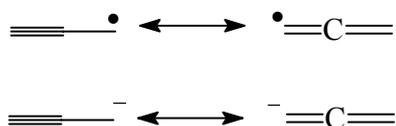


Figura 9: Estruturas de ressonância do radical e ânion propargílicos

A literatura relata apenas o comportamento eletroquímico de haletos acetilênicos, dos quais os haletos propargílicos representam uma pequena parte. A maioria dos trabalhos realizados até o momento trata da redução de tais haletos acetilênicos com suas consecutivas ciclizações intramoleculares³⁵⁻³⁷, i. e. ciclizações redutivas intramoleculares. Assim os haletos estudados apresentam uma distância do haleto à tripla ligação de cinco carbonos, sendo bem maior do que apenas um carbono metilênico presente nos haletos de propargila.

O comportamento polarográfico do 6-bromo ou 6-iodo-1-fenil-1-hexino é bastante complicado devido a presença de máximos polargráficos³⁴. Tal estudo foi realizado utilizando-se DMF como solvente e perclorato de tetra-*n*-butil ou tetrametilamônio como eletrólito de

suporte. A eletrólise de tais haletos em eletrodo de mercúrio leva a uma distribuição de produtos dependente do potencial. A figura abaixo mostra os produtos de eletrólise que predominam dependendo do potencial no qual se realiza a eletrólise.

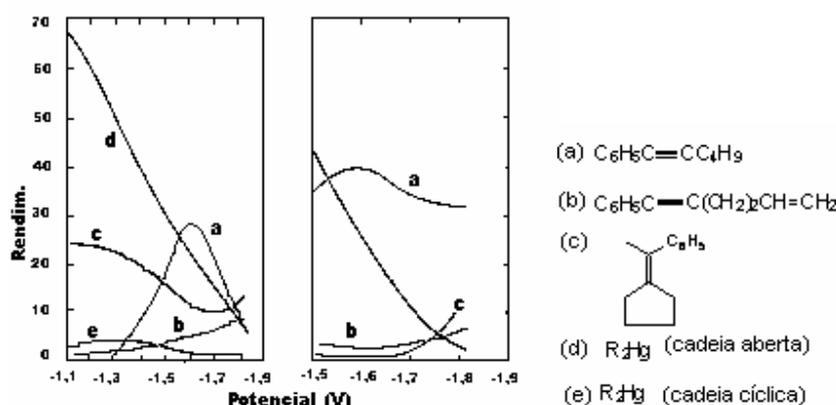


Figura 10: Distribuição dos produtos de eletrólise do 6-halo-1-fenil-1-hexino dependendo do potencial utilizado³⁴.

Através de estudos coulométricos foi verificado que tais haletos são reduzidos com apenas um elétron. O benzilidenociclopentano foi um dos produtos de ciclização formado em potenciais positivos em relação ao máximo polarográfico. Também se observa a formação de compostos diorganomercúrio que têm como intermediários precursores radicais organomercúrio adsorvidos. Tais radicais podem levar também a produtos de ciclização. Em potenciais mais negativos foram obtidos 1-fenil-1-hexino.

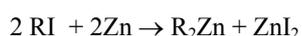
Shao et al. investigaram a redução de 1-iodo e 1-bromo-5-decino em eletrodo de mercúrio³⁶ e de carbono vítreo³⁷ em DMF com o perclorato de tetrametilamônio como eletrólito de suporte. Em mercúrio o 1-iodo-5-decino apresenta uma redução de dois passos envolvendo 1(um) elétron em cada, enquanto o 1-bromo-5-decino se reduz num único passo envolvendo dois elétrons. Eletrólises realizadas no potencial da primeira onda levaram à formação de di-5-decinilmercúrio e do produto de ciclização pentilidenociclopentano. Já a eletrólise do 1-bromo-5-decino não formou tal produto de ciclização. Em eletrodo de carbono vítreo ambos os haletos são reduzidos num único passo envolvendo dois elétrons. No entanto realizando eletrólises no potencial correspondente a parte inferior da onda, i. e. parte crescente, obtém-se o composto diorganomercúrio (>65%) e 1-decino (>17%). Já quando a eletrólise é realizada no patamar da onda leva à formação de, principalmente, 5-decino (>47%). A adição

de doadores de prótons como , malonato de dietila, água e álcool 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropildietílico foi importante para se inferir sobre a natureza dos intermediários (radicalares ou carbaniónicos). Em eletrodo de carbono vítreo o rendimento do produto pentilidenociclopentano aumentou bastante em relação ao eletrodo de mercúrio.

2.0 - Um Breve Histórico das Reações Organometálicas

2.1 - Surgimento das Reações Organometálicas

O uso de metais na síntese orgânica teve início em 1849 quando Frankland^{38a} sintetizou pela primeira vez compostos organometálicos a partir da reação de iodoalcanos com zinco metálico:



Estas reações foram realizadas a 150°C, em tubos de ensaio selados e sem a utilização de solventes.

L. Pébal^{38b}, introduziu um método no qual o metal, zinco em seu caso, era inicialmente ativado e a reação era feita em vidraria usual; já Rieth e Beilstein^{38c} usaram uma mistura de Zn/Na e realizaram a reação em atmosfera de CO₂.

Em relação às primeiras aplicações desses novos compostos organometálicos em síntese orgânica, Freund^{38d} os utilizou para síntese de cetonas a partir de reações com cloreto de acetila. Frankland^{38e} também utilizou organometálicos de zinco para sintetizar um éster do ácido 2-hidroxi-hexanóico a partir de sua reação com o oxalato etílico. Com o objetivo de otimização, Frankland e Duppa^{38f} introduziram o procedimento 'in situ', no qual não se preparava o composto organometálico antecipadamente, mas durante a reação.

A partir daí, a preparação de compostos organometálicos de zinco foi investigada, principalmente, pelo laboratório de Alexander Saytzeff na Rússia.

O ápice da utilização do zinco na química orgânica, surgiu com a contribuição de Reformatzky^{38g} em 1887, mostrando como ocorre a reação de um alfa haloéster com um reagente carbonílico na presença de zinco.

2.2 - A Vez do Magnésio

Barbier passou a utilizar o magnésio, em vez do zinco, para sintetizar álcoois terciários através de um procedimento de um único passo^{38h}. No entanto foi Grignard⁴⁶ⁱ, aluno de Barbier, que se tornou famoso pela utilização do magnésio para síntese em química orgânica através de

um procedimento de dois passos no qual primeiro se preparava um organometálico, reagente de Grignard, e sem isolá-lo nem purificá-lo, fazia-se a reação dele com o substrato.

Bem depois da introdução do magnésio por Barbier e Grignard, surgiram as primeiras aplicações deste metal nas reações de Reformatzky^{38j, 38k,, 38l}. Em algumas reações, o uso do magnésio fornecia melhores resultados, embora em outras reações fosse observado um rendimento inferior em comparação com o uso do zinco. Uma das vantagens do magnésio estava na reatividade de seu intermediário organometálico, obtendo-se melhores resultados com reagentes que apresentam algum impedimento estérico. Ao mesmo tempo mostrava a desvantagem do magnésio facilitar a saída do grupo éster, levando à formação de um β -ceto-ácido^{38m}.

2.3 - Reações com Haletos Alílicos

O primeiro a investigar as reações de haletos alílicos com compostos carbonílicos na presença de um metal (zinco) através de um procedimento de um único passo foi A. Saytzeff³⁸ⁿ em 1875; já as reações utilizando o magnésio foram feitas por J. Houben^{38o}. No entanto foi através de Jaworsky^{38p} que esse procedimento com magnésio se tornou importante para a síntese de álcoois homoalílicos.

Desde o início, diversas denominações foram utilizadas para as reações que utilizam um procedimento de um único passo; quando se utiliza um metal diferente do magnésio, em reações de um único passo, tal reação é chamada de *reação de Barbier*; também se denominam de *reações 'in situ'*.

Outras denominações tais como *reação modificada de Wagner-Saytzeff*, *reação de Saytzeff*, *reação de Barbier-Grignard*, *reação de Dreyfuss-Barbier*, *reação de Jaworsky*, *reação do tipo Grignard*, etc também são utilizadas.

2.4 - Aspectos Mecanísticos

A fim de se compreender melhor o mecanismo da reação de Barbier, que como já mencionado é uma reação que ocorre na interface metal-solução, i. e. heterogênea, iremos descrever brevemente como ocorre a interação entre haletos orgânico e a superfície metálica; em seguida descreveremos alguns mecanismos da formação dos reagentes de Grignard, já que estes têm sido vastamente estudados. De um modo geral a formação de organometálicos

utilizando-se outros metais como zinco, lítio, alumínio, etc tem sido aceita ocorrer de modo semelhante aos reagentes de Grignard³⁸. Em seguida será descrito o mecanismo da reação de Barbier.

Inicialmente a interação de haletos orgânicos com metais foi estudada utilizando-se vapores de metais como sódio^{38q}, potássio³⁹ zinco⁴⁰, magnésio⁴¹. Através da deposição de vapores de metais em superfícies resfriadas foram obtidas formas mais reativas de metais e a deposição destes metais com haletos orgânicos na ausência de solventes levaram à formação de reagentes organometálicos. Os estudos com magnésio mostraram que 'clusters' de magnésio poderiam estar envolvidos na interação com halometanos e que provavelmente ocorre uma aproximação da ligação C-X à superfície do metal antes da inserção oxidativa do metal. Esta proposta implica que a formação de reagentes de Grignard pode envolver 'clusters' e que espécies do tipo $R(Mg)_xX$ ($x > 2$) possam ser estáveis. Baseado nas forças de ligação para Mg-X vs. C-X, a reatividade esperada para a reação entre cálcio e magnésio metálicos e halometanos⁴² deve ser a seguinte: $CH_3I > CH_3F > CH_3Br > CH_3Cl$.

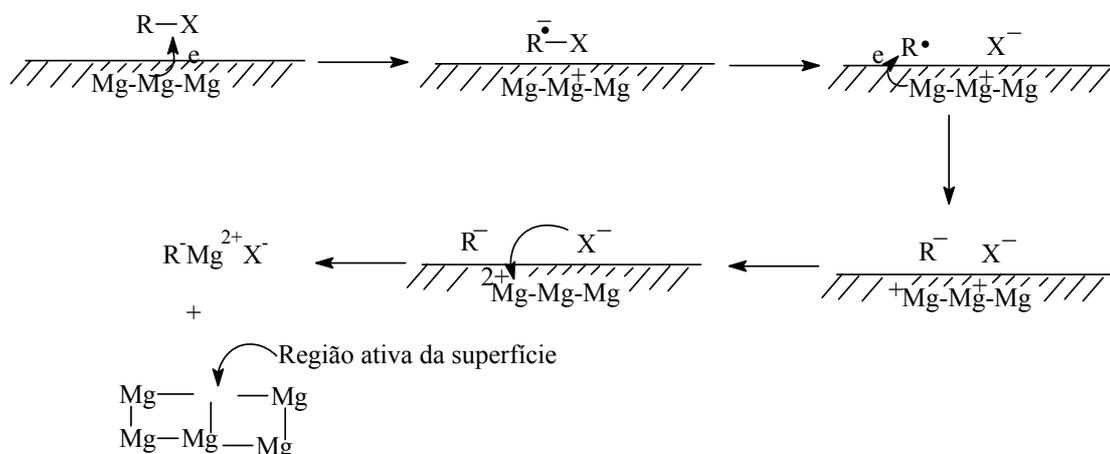
2.4.1 - Mecanismo de Formação de Reagentes de Grignard

Com o objetivo de evidenciar a formação de sais de metais do tipo MX (onde o metal se apresenta no estado formal de oxidação +1), sendo M um metal do grupo 2A, por exemplo, Gomberg e Bachman⁴³ estudaram a ação redutora destes sais sobre cetonas aromáticas. Tais sais eram obtidos a partir do aquecimento da mistura de sais do tipo MX_2 com o metal correspondente. Utilizando uma mistura de magnésio e iodeto de magnésio, já que muitos de seus sais são solúveis em solventes orgânicos, observaram a redução de compostos carbonílicos a compostos pinacólicos. Após terem certificado que o MgI_2 sozinho não é capaz de realizar tais reduções nem tampouco apenas o Mg, formularam que o reagente redutor ativo era na verdade o MgI formado através da seguinte reação:



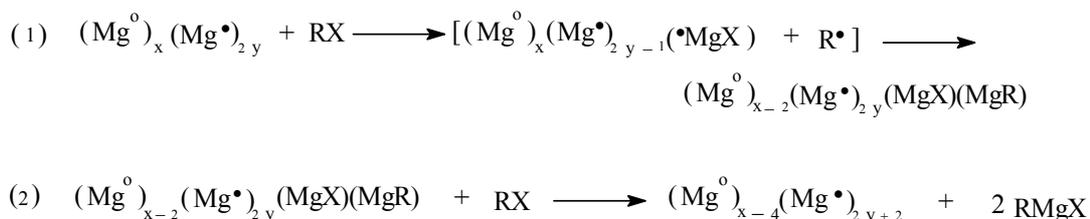
De acordo com os autores o elétron de valência desemparelhado no magnésio atua do mesmo modo que o elétron de valência no sódio metálico.

O mecanismo de formação do reagente de Grignard, embora ainda não seja uma questão definitivamente compreendida, geralmente é apresentado nos livros textos de química orgânica da seguinte maneira:



Esquema 15: Mecanismo de formação do reagente de Grignard normalmente encontrado em livro texto⁴⁴

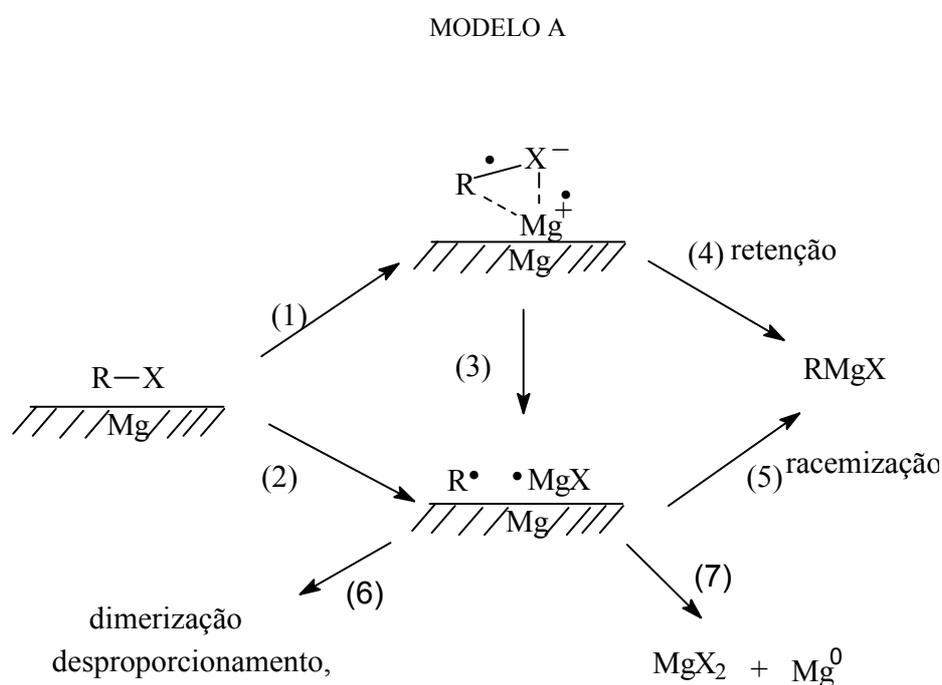
Segundo Walborsky⁴⁵, trabalhos realizados por Kharasch e Reinmuth levaram à especulações de que a reação de formação dos reagentes de Grignard envolvia radicais e que tais reações radicalares devem envolver, pelo menos em parte, adsorção na superfície dos metais. Estes pesquisadores fizeram tais especulações baseados nos trabalhos de Gomberg e Bachman⁴³ e na análise de produtos de reações conhecidos até 1954.



Esquema 16: Mecanismo proposto por Kharasch e Reinmuth⁴⁵

Os autores postularam que defeitos na estrutura cristalina do metal dão origem a pontos de insaturação; em termos mais modernos devem ser descritos como pontos de alta densidade eletrônica devido às irregularidades na rede cristalina⁴⁶; os radicais, bem como espécies do tipo MgX e MgR, devem ser formados nestes pontos de insaturação. Não havia suporte experimental para tais especulações, embora seus esquemas mecanísticos explicassem os

produtos formados. Outro mecanismo envolvendo radicais foi formulado para explicar a formação de reagentes de Grignard arílicos⁴⁷. À procura de mais detalhes mecanísticos Walborsky et al.⁴⁸ passou a utilizar tanto a análise de produtos como a estereoquímica para saber se a inserção do metal (Mg) na ligação carbono-halogênio levava a inversão, retenção de configuração ou racemização. Estudaram a formação de reagentes de Grignard a partir de haletos quirais como os haletos ciclopropílicos substituídos e também trabalharam com haletos vinílicos a fim de estudar a isomerização cis-trans. Baseados em evidências estereoquímicas propuseram o seguinte mecanismo que é conhecido como modelo A (Adsorção):



Esquema 17: Mecanismo proposto para formação do reagente de Grignard⁴⁸

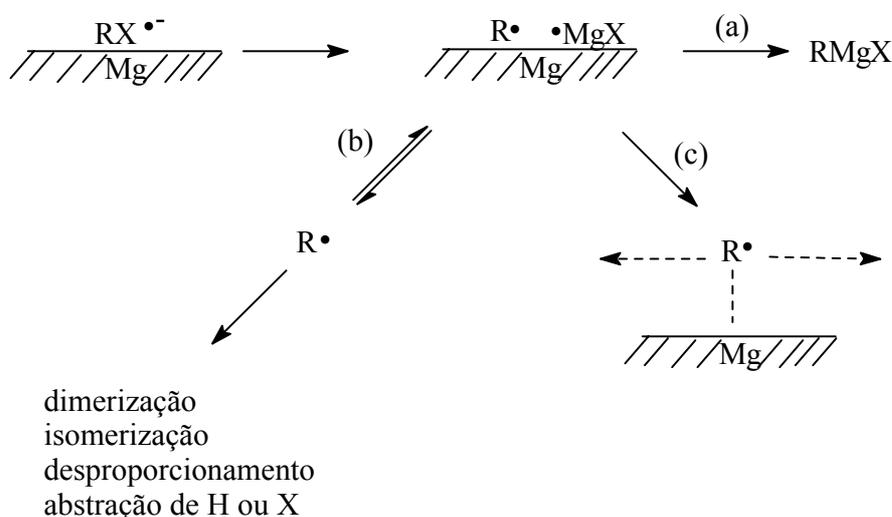
O haleto - neste caso, ciclopropílico ou vinílico- recebe um elétron no orbital antiligante da ligação carbono-halogênio (1) e forma-se então o ânion radical associado com um cátion Mg^+ (par radical ânion - radical cátion unido). O colapso desse intermediário leva à formação do reagente de Grignard que mantém completamente sua configuração (4). Alternativamente, o par radical ânion/radical cátion unido pode seguir o caminho (3) para formar um par *não* unido. Tal par *não* unido também pode se formar diretamente pelo caminho (2); acredita-se que é neste estágio, antes da formação do reagente de Grignard que pode ocorrer racemização.

Subprodutos são formados quando radicais escapam da captura pelo $\bullet\text{MgX}$ como representado pelos passos (6) e (7). Na década de 70 estudos de CIDNP^{46, 49, 50, 51} e de superfície⁵² evidenciaram a presença de radicais na formação de reagentes de Grignard.

Haleto vinílico também já foram estudados eletroquimicamente⁵³. Através da análise de produtos da redução eletroquímica do cis e trans 3-iodo-3-hexenos em DMF e brometo de tetraetilamônio como eletrólito de suporte, verificaram a redução ocorre por etapas e que a isomerização ocorre no radical vinílico.

Bodewitz, Blomberg e Bickelhaupt⁴⁹ através de estudos sobre a influência do solvente propuseram a formação de um ânion radical RX^- e do cátion Mg^+ como intermediários. Postularam que uma vez formado o intermediário RX^- este é adsorvido no sítio reativo da superfície do metal e rapidamente se dissocia a R^\cdot e X^- (que se combina com Mg^+ para formar MgX^\cdot). Então R^\cdot pode reagir imediatamente com MgX^\cdot para formar RMgX (caminho a), difundir da superfície para abstrair hidrogênio ou halogênio, disproportionar, dimerizar, isomerizar, ou retornar ao sítio reativo para formar RMgX (caminho b). De acordo com os autores ele também pode formar ligação σ fraca não localizada com a superfície o que lhe permite uma certa mobilidade na superfície. Essa proposta é conhecida como modelo D (difusional) e está resumida no esquema abaixo:

MODELO D



Esquema 18: Mecanismo de formação do reagente de Grignard proposto por Bodewitz et al.⁴⁹

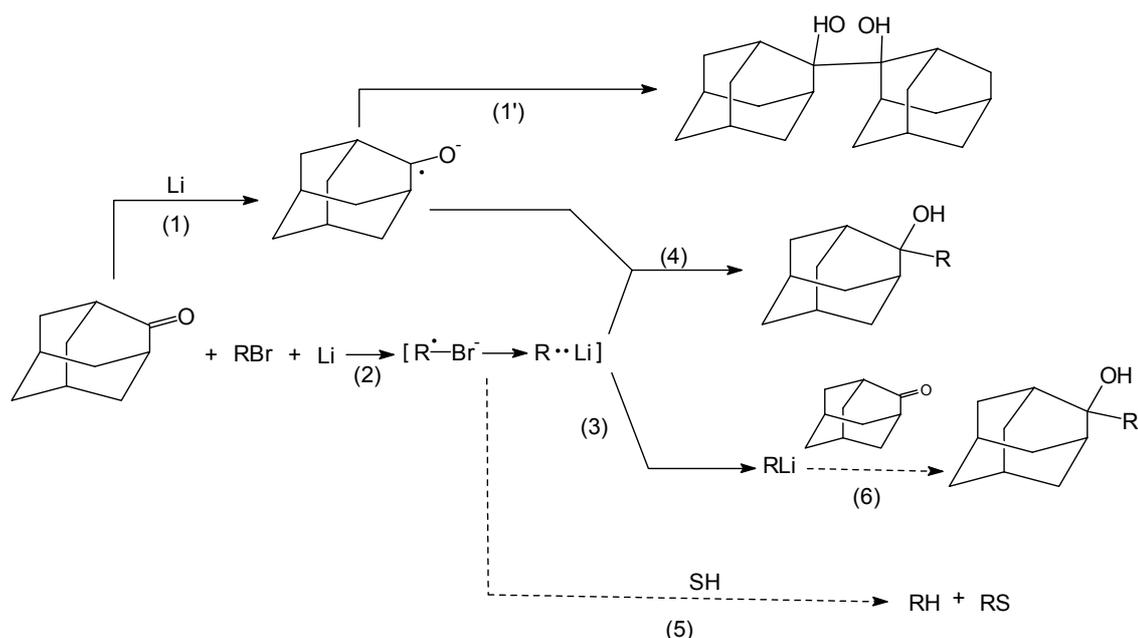
2.4.2 - Mecanismo da Reação de Barbier

A reação de Barbier é geralmente formulada em termos da formação de um intermediário organometálico seguida pela adição desta espécie ao composto carbonílico. No entanto há pouca evidência mecanística que certifique esta proposta.

Embora exista um número limitado de publicações sobre o mecanismo da reação, alguns trabalhos têm evidenciado a participação de radicais no mecanismo da reação^{54, 55}. Como já visto na seção anterior, a formação de reagentes de Grignard é compreendida através de um mecanismo que envolve um ânion radical $[\text{R-X}^{\bullet-}]$, formado após a transferência de um elétron do metal para o haleto, antes da formação do composto organometálico. De acordo com os modelos apresentados, este ânion radical é que gera os pares de radicais $\text{R}^{\bullet} \bullet\text{MgX}$ quando o metal é o Mg, ou $\text{R}^{\bullet} \bullet\text{Li}$ quando o metal é o Li. Aceita-se a extensão desta proposta para os outros metais. Estes pares de radicais levam à formação do organometálico RMgX ou R Li .

Molle e Bauer⁵⁴ mostraram que na reação de Barbier entre alguns haletos do adamantano, diamantano, outros haletos do tipo gaiola e hexametilacetona ou adamantanona há uma competição entre um mecanismo radicalar e um mecanismo aniônico, i.e. envolvendo um organometálico. O mecanismo radicalar ocorre quando o composto carbonílico ou seu radical

cetila reage com o radical $R\cdot$ do par de radicais antes que tal par de radicais forme o organometálico. Devido à presença de produtos pinacólicos entre os produtos finais da reação os autores sugerem que o mecanismo envolva a reação entre $R\cdot$ e o radical cetila. A preferência por um mecanismo radicalar ou aniônico parece estar diretamente relacionada com a estabilidade dos radicais gerados dos haletos. Radicais mais estáveis seguem um mecanismo radicalar enquanto que os menos estáveis seguem um mecanismo aniônico. A estabilidade na verdade altera o grau de adsorção de tais radicais.

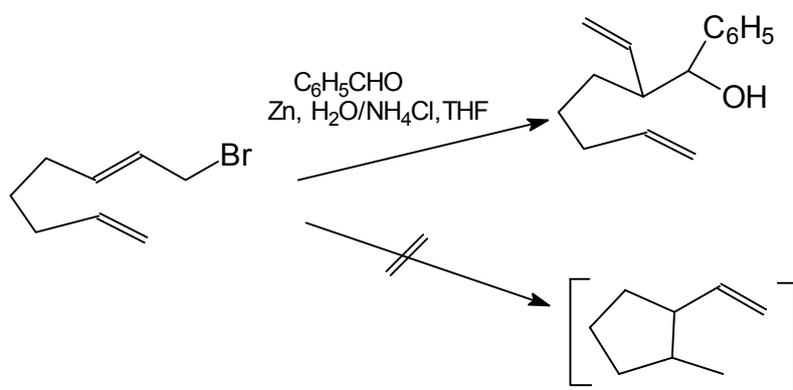


Esquema 19: Distribuição de reação na síntese de Barbier: (-----) reação no meio da solução; (_____) reação na superfície do metal⁵⁴.

2.5 - Reações Organometálicas em Meio Aquoso

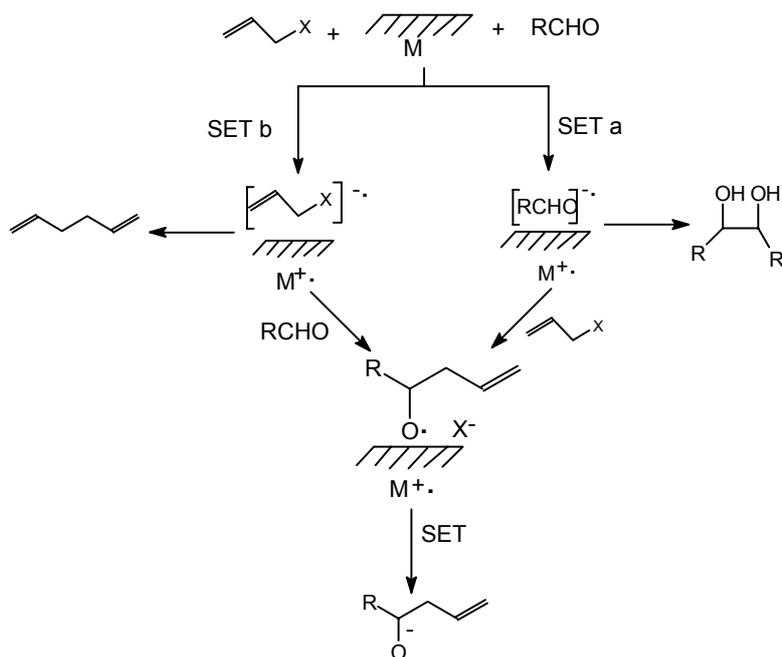
Desde aproximadamente o início da década de oitenta foi observado que algumas reações organometálicas em meio aquoso podem dar melhores rendimentos do que em condições anidras para alguns substratos. A utilização de um procedimento experimental consistindo de um único passo, ou seja, a formação 'in situ' do intermediário organometálico a partir do metal e haleto orgânico, apresenta a vantagem de não ser necessário se preparar o nucleófilo organometálico, evitando assim os esforços necessário para tal fim; outra vantagem é não ter de manipular solventes inflamáveis, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente.

Embora as reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso dêem bons e excelentes rendimentos, seu mecanismo é intrigante já que a basicidade de organometálicos do grupo principal os torna muito reativos em meio aquoso e em solventes que podem doar prótons. Luche et al.^{56a} propuseram um mecanismo envolvendo par de radical semelhante ao proposto por Molle e Bauer⁵⁴ para as reações de Barbier e que um radical^{56b} derivado do haleto se adiciona ao grupo carbonílico. Na tentativa de evidenciar tais radicais Wilson e Guazzaroni.⁵⁷ utilizaram um sistema adequado de reagentes (esquema 20); no entanto concluíram que, caso um intermediário radicalar se forme, este ou fica adsorvido na superfície metálica ou reage mais rapidamente do que um radical hexenil.



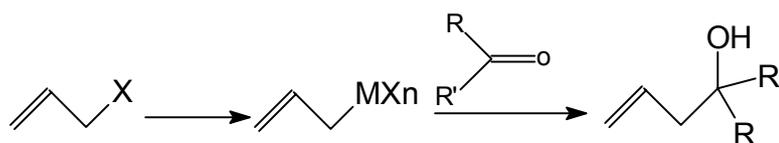
Esquema 20: Estudo mecanístico por Wilson e Guazzaroni⁵⁷

Chan e Li⁵⁸ propuseram um mecanismo que, semelhantemente à proposta de Bodewitz et al., bem como às propostas de redução eletroquímica de haletos, envolve a formação de um intermediário RX^- na superfície do metal através da transferência de um elétron. A decomposição deste intermediário leva à formação do radical R^\cdot e do haleto X^- . Tal radical pode se adicionar à carbonila do outro substrato levando à formação do precursor do produto de reação. Os mesmos autores também aceitam igualmente a possibilidade de que tal transferência de elétrons ocorra para o composto carbonílico, especificamente na carbonila, formando assim um ânion radical cetila como intermediário. O acoplamento deste radical com o haleto alquílico leva ao precursor do produto de reação. Assim também é possível explicar a formação de produtos pinacólicos a partir do acoplamento destes pressupostos intermediários. O esquema abaixo nos mostra o mecanismo proposto por Chan e Li bem como evidencia os produtos secundários.



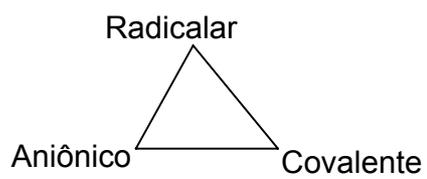
Esquema 21: Mecanismo de reações do tipo Grignard-Barbier proposto por Chan e Li⁵⁸

Por outro lado, trabalhos realizados por Whitesides⁵⁹, Grieco⁶⁰ e Marshall⁶¹ mostraram que é possível se realizar alquilações em água com reagentes organometálicos previamente formados. Tais resultados indicam uma terceira possibilidade de mecanismo envolvendo um intermediário organometálico (esquema 22).



Esquema 22: Mecanismo de reações de Barbier envolvendo intermediário organometálico

Todos os mecanismos discutidos apresentam uma certa validade. Possivelmente um mecanismo pode predominar aos outros, sendo isto muito dependente do metal utilizado, dos substratos e das condições de reação. Baseados nestas observações Li⁶² resumiu os mecanismos de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso como mostra o esquema abaixo:



Esquema 23: Generalização do mecanismo de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso⁶²

3.0 - Procedimento Experimental

3.1 - Eletrodos

3.1.1 - Eletrodo de Referência Ag/AgCl

Fez-se a deposição do AgCl sobre um fio de prata da seguinte maneira: inicialmente lavou-se o fio de prata com uma solução de ácido nítrico 3M e em seguida com bastante água destilada e deionizada. Calculou-se a área do fio a ser coberta com AgCl (mediu-se a altura e o diâmetro com um paquímetro). Após montagem da cela conforme a figura 11, imergiu-se o fio de prata na solução. Aplicou-se um potencial necessário para gerar uma densidade de corrente de $0,4\text{mA}/\text{cm}^2$. Utilizando-se a resistência de $10^3\Omega$ do aparelho, calculou-se o potencial necessário para se obter a densidade de corrente descrita acima. Realizou-se a eletrodeposição durante 2 horas.

Utilizando-se um tubo de vidro de aproximadamente 6 mm de diâmetro e com uma extremidade de 3 mm de diâmetro na qual foi acoplada uma membrana porosa de Vycor através de aquecimento na estufa, montou-se o eletrodo de referência como mostrado na figura 12. Preencheu-se o tubo com uma solução saturada de KCl; depositou-se um pouco de cristais de KCl na extremidade do eletrodo e fechou-se a outra extremidade com um septo de diâmetro adequado.

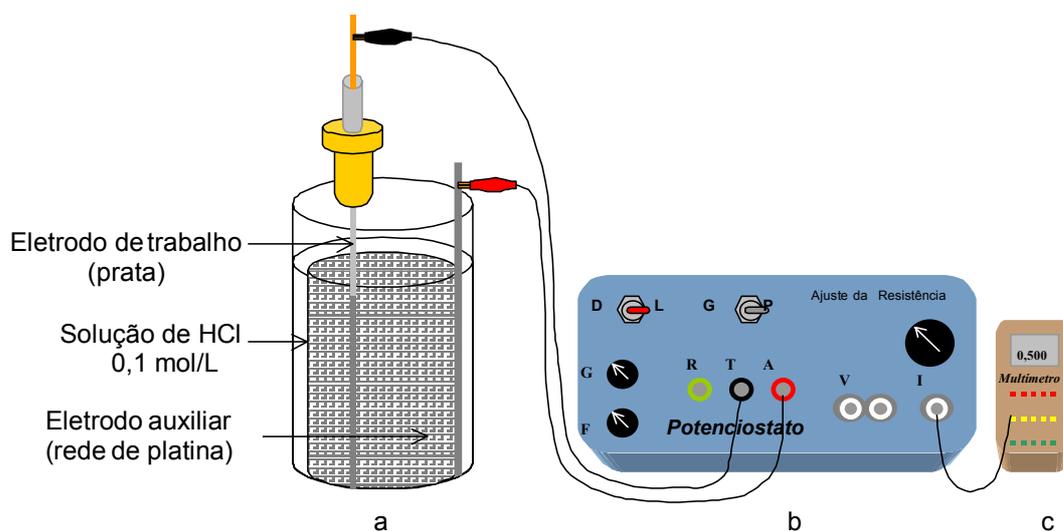


Figura 11: Deposição do AgCl sobre um fio de prata para confeccionar um eletrodo de referência Ag/AgCl.

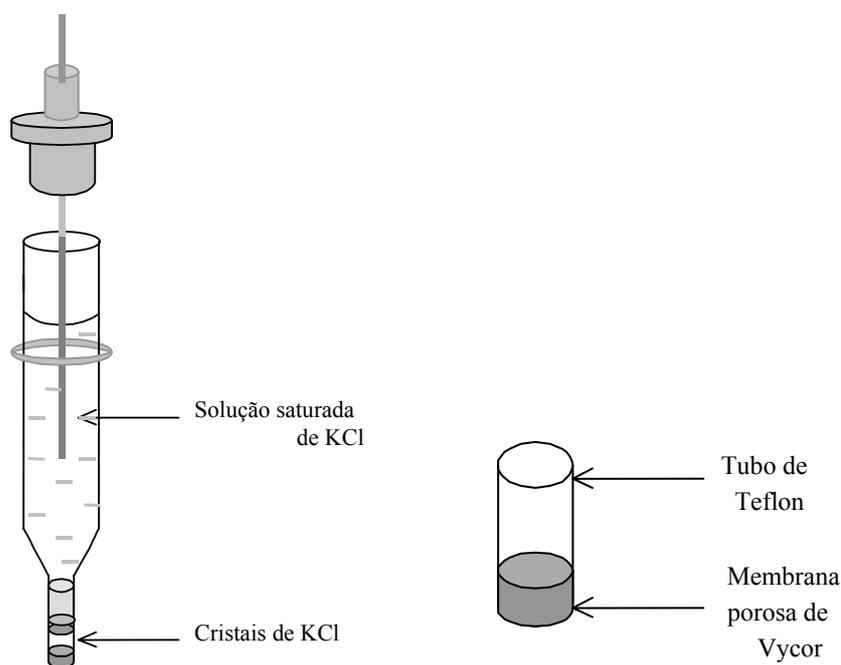


Figura 12: Montagem do eletrodo de referência

3.1.2 - Eletrodo de Trabalho de Prata.

Poliu-se a extremidade de um fio de prata de 2 mm de diâmetro. Utilizando-se um tubo de vidro de aproximadamente 6 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento fixou-se o fio de prata no centro deste tubo, tampou-se a extremidade inferior com parafilme e preencheu-se com uma mistura de cola araldite e fixador na proporção 9:1. Após endurecimento, poliu-se a extremidade do conjunto para se obter uma superfície mais regular.

3.1.3 - Eletrodos Utilizados em Eletrólise

- Fibra de carbono utilizada como eletrodo de trabalho
- Placa de carbono vítreo 2cm x 3cm. utilizada como eletrodo de trabalho.
- Placa de platina 3cm x 3cm utilizada como eletrodo auxiliar.
- Eletrodo de Ag/AgCl descrito acima utilizado como eletrodo de referência.

3.1.4 - Eletrodos Comerciais Utilizados nas Voltametrias

- a) Disco de Platina como eletrodo de trabalho – Modelo MF 2013 – BAS (Bioanalytical Systems, Inc.).
Diâmetro do Disco : 2 mm
- b) Fio de Platina como eletrodo auxiliar – Diâmetro de 2 mm.
- c) Disco de Carbono Vítreo como eletrodo de trabalho – Modelo MF 2063 – BAS (Bioanalytical Systems, Inc.). Diâmetro do Disco: 3 mm
- d) Disco de Ouro como eletrodo de trabalho – Modelo MF 2012 – BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) –Diâmetro: 2 mm.

3.2 - Celas Eletroquímicas

As voltametrias cíclicas foram realizadas em cela de compartimento único com capacidade de aproximadamente 23 ml de solução. Tais celas têm um compartimento para eletrodo de referência conectado por um capilar de Luggin-Harber. A tampa utilizada em tais celas contém 4 orifícios como mostrado na figura abaixo. Apenas algumas voltametrias foram realizadas em cela de dois compartimentos.

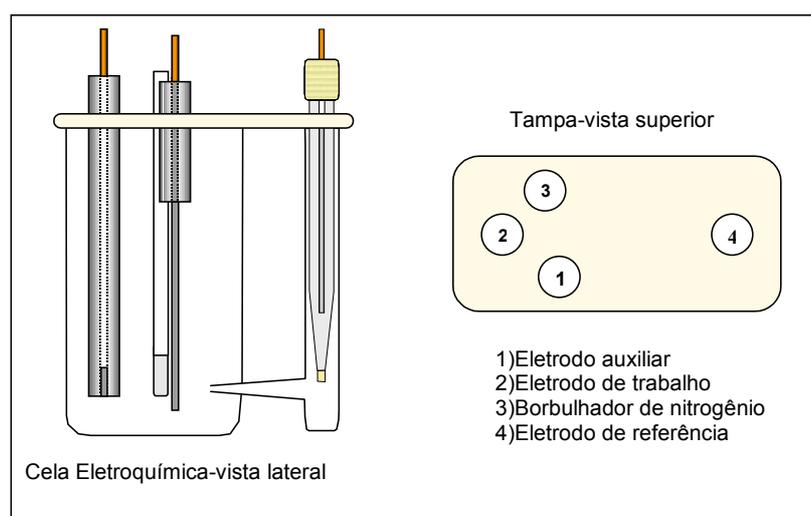


Figura 13: Cela eletroquímica utilizada nos experimentos de voltametria cíclica

3.3 - Utilização do Gás Nitrogênio para Deoxigenação.

Antes da obtenção dos voltamogramas borbulhou-se nitrogênio na solução por 15-20 min..O nitrogênio utilizado passou previamente por um tubo de vidro contendo cobre pulverizado Merck aquecido por uma resistência que atinge entre 250-300 °C e depois por um frasco contendo peneira molecular 3A Aldrich. Assim eliminou-se o oxigênio eventualmente presente no nitrogênio comercial.

3.4 - Eletrólito de Suporte

NH₄Cl PA Merck– Soluções 0,1 M.

KBr PA Merck – Soluções 0,1 M

3.5 - Instrumentos Utilizados

3.5.1 - Voltametrias Cíclicas :

Potenciostato Modelo AFRDE 4 Bi-Potentiostat – PINE Instrument Company.

Registrador XY – Equipamentos Científicos do Brasil – ECB RB – 400.

3.5.2 - Eletrólises :

Potentiostato/Galvanostato Modelo 273A – EG&G Princeton applied Research.

Registrador XY – Equipamentos Científicos do Brasil – ECB RB – 400.

3.5.3 - Tratamento da Água

Milli-Q Plus - Millipore S.A.: utilizado para fornecer a água que foi utilizada nos experimentos.

3.5.4 - Ressonância Magnética Nuclear:

Varian EM 390 (90 MHZ): utilizado na identificação do produto de reação bem como cálculo de rendimentos pelo método de padrão interno.

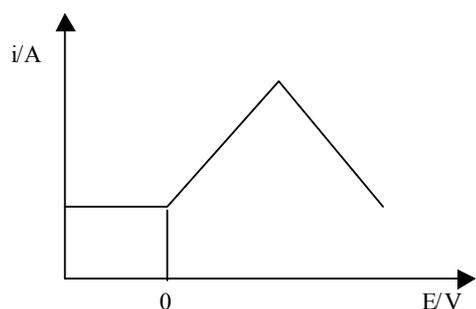
3.6 - Voltametria Cíclica

Voltametria cíclica é um método simples e direto para se medir o potencial formal de redução de uma semi-reação. Tal método consiste em se realizar uma varredura linear e cíclica de potencial entre dois limites pré-estabelecidos, registrando-se a variação de corrente obtida.

Existem vários livros textos que tratam a teoria e prática da voltametria com bastante detalhes⁶³⁻⁶⁵. Químicos orgânicos sintéticos têm aplicado a técnica da voltametria cíclica aos estudos de radicais livres gerados eletroquimicamente⁶⁶.

Nos experimentos de voltametria cíclica realizados neste trabalho foi feita a varredura de potencial do zero até potenciais negativos e voltou-se ao zero. O potencial de $-2,0$ V foi o valor limite escolhido, embora em vários casos o potencial catódico limite para o eletrólito observado tenha sido maior (menos negativo) do que este valor.

(a) Varredura de potencial



(b) Voltamograma

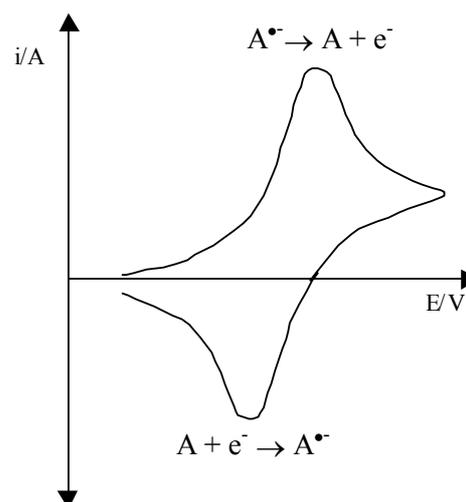


Figura 14: Ilustração da técnica de voltametria cíclica.

Os eletrodos utilizados para os experimentos de voltametria cíclica foram discriminados nos parágrafos 3.1.1-3.1.3.

3.7 - Reações do tipo Barbier-Grignard em Meio Aquoso

Foram utilizados 2 mL das seguintes misturas:

- 1) H₂O
- 2) H₂O/MeOH 9:1
- 3) H₂O/MeOH 1:1
- 4) H₂O/MeOH 1:9
- 5) MeOH

Adicionou-se 0,0238 g de KBr a cada uma das misturas acima, obtendo-se assim soluções 0,1 M deste sal. Também foram realizadas reações em NH₄Cl 0,1 M neste mesmo sistema de misturas. Já as reações utilizando-se K₂HPO₄ foram feitas em soluções saturadas deste sal. As reações foram realizadas em tubos de ensaio da seguinte maneira: às soluções de KBr 0,1 M descritas acima, adicionou-se 1 mmol de benzaldeído; adicionou-se em seguida 1,5 mmol do brometo de alila. Sob agitação foi adicionada uma porção de zinco em pó contendo 2 mmol deste metal. Deixou-se reagir por 1 hora sob agitação constante. Hidrolizou-se com uma solução HCl 2N. Fez-se a extração com 1 ml de CCl₄ contendo 0,05 mmol de cicloexano como padrão interno, ambos PA VETEC. Procedeu-se da mesma maneira para se fazer as reações em soluções NH₄Cl 0,1M nas misturas descritas acima e também na solução saturada de K₂HPO₄.

4.0 - Resultados e Discussões

4.1 - Comportamento Eletroquímico dos Haletos

Como apresentado na introdução a redução eletroquímica de haletos alílicos depende da natureza do eletrodo, do solvente e do eletrólito utilizado. Em DMSO e perclorato de tetraetilamônio 0,1M como ES, por exemplo, o polarograma do brometo de alila²⁹ mostra duas ondas, a primeira em $-1,24$ V vs SCE e a segunda em $-1,56$ V vs. SCE, ambas correspondendo a um processo envolvendo 1 (um) elétron, enquanto que o cloreto de alila²⁹ exibiu apenas uma onda nestas mesmas condições correspondente a um processo envolvendo 2 (dois) elétrons. Já numa mistura de dioxano e água (3:1) e brometo de tetraetilamônio 0,1M como ES⁷³ observou-se apenas uma onda em $-1,29$ V correspondente a um processo com 2 (dois) elétrons; numa solução aquosa de etanol (80%) e perclorato de tetrabutílamônio 0,1M como ES²³, o polarograma do brometo de alila apresenta apenas uma onda em $-1,35$ V vs. SCE também correspondente a 2 (dois) elétrons. Nas condições utilizadas neste trabalho, observou-se apenas uma onda de redução tanto para o cloreto quanto para o brometo de alila.

4.1.1 - Comportamento Eletroquímico do Brometo de Alila

As medidas de potenciais de pico para o brometo de alila numa mistura de H₂O/MeOH 1:9 e NH₄Cl 0,1M como eletrólito de suporte (ES) em diferentes eletrodos estão apresentadas na figura 15. No eixo da ordenada de tal figura está apresentado o valor negativo do potencial de pico ($-E_p$), i. e., o valor correspondente ao pico da onda verificada durante a redução do haleto, enquanto que no eixo da abscissa está apresentado o eletrodo no qual o haleto sofreu esse processo de redução eletroquímica. Assim, pode-se verificar que o brometo de alila foi reduzido em $-1,34$ V (vs. Ag/AgCl) no eletrodo de carbono vítreo quando se utilizou uma mistura de H₂O/MeOH 1:9 como solvente e NH₄Cl 0,1M como eletrólito de suporte (ES). Já no eletrodo de ouro, no mesmo solvente e ES, a redução do haleto ocorreu no potencial de $-0,96$ V (vs. Ag/AgCl), enquanto que num eletrodo de prata, tal redução ocorreu em $-0,72$ V (vs. Ag/AgCl).

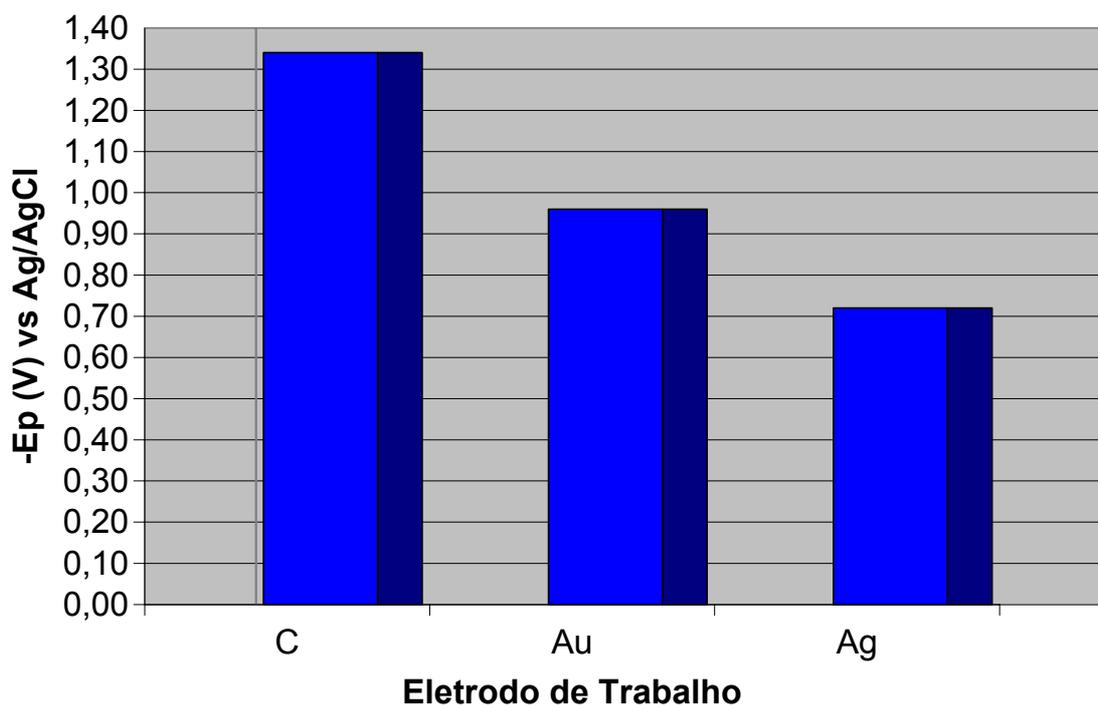


Figura 15: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1 M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Observa-se que os potenciais de pico obtidos utilizando-se carbono vítreo como eletrodo de trabalho são bem mais negativos do que quando se utiliza Au ou Ag. O eletrodo de platina também foi utilizado como eletrodo de trabalho, no entanto não foi observada redução do haleto em tal eletrodo. Provavelmente a redução neste tipo de superfície ocorra em potenciais muito negativos, saindo da janela de trabalho das nossas condições utilizadas. Assim percebemos que uma das desvantagens do meio aquoso é a diminuição da janela de trabalho. Como a platina é um metal que adsorve facilmente hidrogênio, uma outra possibilidade é que tal processo de adsorção de hidrogênio iniba a redução do composto orgânico.

Gráficos tridimensionais em forma de colunas também foram utilizados para apresentar os resultados das medidas de potenciais de pico das reduções dos haletos estudados. Embora tais gráficos não sejam usuais para apresentar medidas eletroquímicas, em nosso caso, são bastante adequados já que se torna possível observar simultaneamente tendências com a mudança de solvente e tendências com a mudança de eletrodo. Para se verificar, através dos

gráficos, o comportamento voltamétrico de um haleto, i. e., os potenciais de pico onde um haleto foi reduzido num determinado eletrodo e em diversos solventes, deve-se verificar a fileira correspondente a tal eletrodo. Analogamente, pode-se verificar o comportamento voltamétrico de um haleto num dado solvente em três eletrodos diferentes, simultaneamente. Para isso basta observar a fileira correspondente no eixo dos solventes. No eixo z (vertical) estão os valores negativos das medidas de potenciais de pico, [-Ep (V) vs. Ag/AgCl].

Os outros resultados para o brometo de alila em diferentes proporções de H₂O/MeOH e NH₄Cl 0,1M como ES estão apresentados na figura 16.

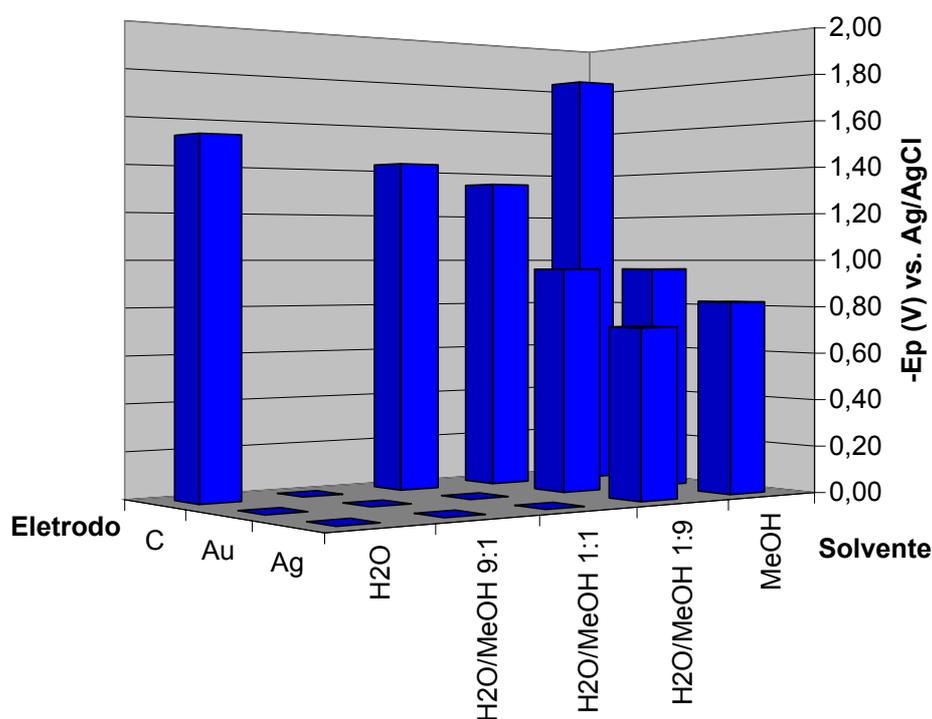


Figura 16: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H₂O/MeOH em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH₄Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

A presença de apenas a base de uma coluna corresponde a uma situação na qual foi realizado o experimento, mas não se observou redução do composto orgânico. Por outro lado, a ausência total de uma base de coluna corresponde a não realização de um experimento. Em alguns casos não se observou a redução do haleto. Nos casos onde o haleto se reduziu,

observou-se que nos eletrodos de ouro e de prata os potenciais de pico medidos foram menos negativos do que no eletrodo de carbono vítreo.

As medidas de potenciais de pico para o brometo de alila numa mistura de H₂O/MeOH 1:9 e KBr 0,1 M como eletrólito de suporte (ES) em diferentes eletrodos estão apresentadas na figura 17 abaixo. Comparando-se estes resultados com aqueles apresentados na figura 15 (obtidos com o NH₄Cl 0,1M como ES), observa-se o mesmo comportamento, ou seja, em KBr 0,1M como ES e em H₂O/MeOH 1:9 os potenciais de pico decrescem na seguinte ordem **Ag > Au > C**. Também foram realizados experimentos de voltametrias em eletrodo de platina, no entanto, não se observou a redução do haleto em tal eletrodo.

Em KBr 0,1M como ES, observou-se a redução com maior frequência do que com NH₄Cl 0,1M. Podemos tentar entender o efeito do ES através da comparação dos valores de potenciais de pico nos dois eletrólitos utilizados (tabela 04). Deve-se levar em consideração a variação do meio, pois isto altera a constante dielétrica.

Considerando os valores de potenciais de pico para os três primeiros solventes, observa-se que a mudança do ES de NH₄Cl para KBr favorece a redução do brometo de alila na maioria dos meios utilizados (potenciais obtidos são menos negativos). Em Au e Ag no meio H₂O/MeOH 9:1 a mudança do eletrólito não alterou os resultados. Também se observa que a variação do meio de H₂O para H₂O/MeOH 1:1 favoreceu a redução do haleto principalmente quando o ES foi KBr.

Tabela 4: Variação dos potenciais de pico, Ep (V) vs. Ag/AgCl, do brometo de alila (0,34 μM) com a mudança de ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05Vs^{-1}$.

Eletrodo→ ↓Solvente/Eletrólito→	C		Au		Ag	
	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr
H ₂ O	-1,52	-1,40	NO	NO	NO	-0,52
H ₂ O/MeOH 9:1	NO	-1,40	NO	NO	NO	-0,54
H ₂ O/MeOH 1:1	-1,42	-1,48	NO	-0,72	-0,54	-0,64
H ₂ O/MeOH 1:9	-1,34	-1,46	-0,96	-1,00	-0,72	-0,84
MeOH	-1,82	-1,64	-0,96	-1,16	-0,83	

NO = Não Observado.

É bem mais difícil perceber o efeito do eletrólito quando o solvente contém mais MeOH (os dois últimos solventes). Observando a variação dos valores quando se muda o solvente de

H₂O/MeOH 1:1 para H₂O/MeOH 1:9, percebe-se que o NH₄Cl favoreceu a redução em todos os eletrodos, enquanto que o KBr dificultou a redução em todos os eletrodos. Assim podemos resumir que o uso de KBr 0,1M como ES facilitou a redução do haleto quando o solvente utilizado continha mais água; já o NH₄Cl favoreceu mais a redução do haleto quando se utilizou um solvente contendo mais metanol.

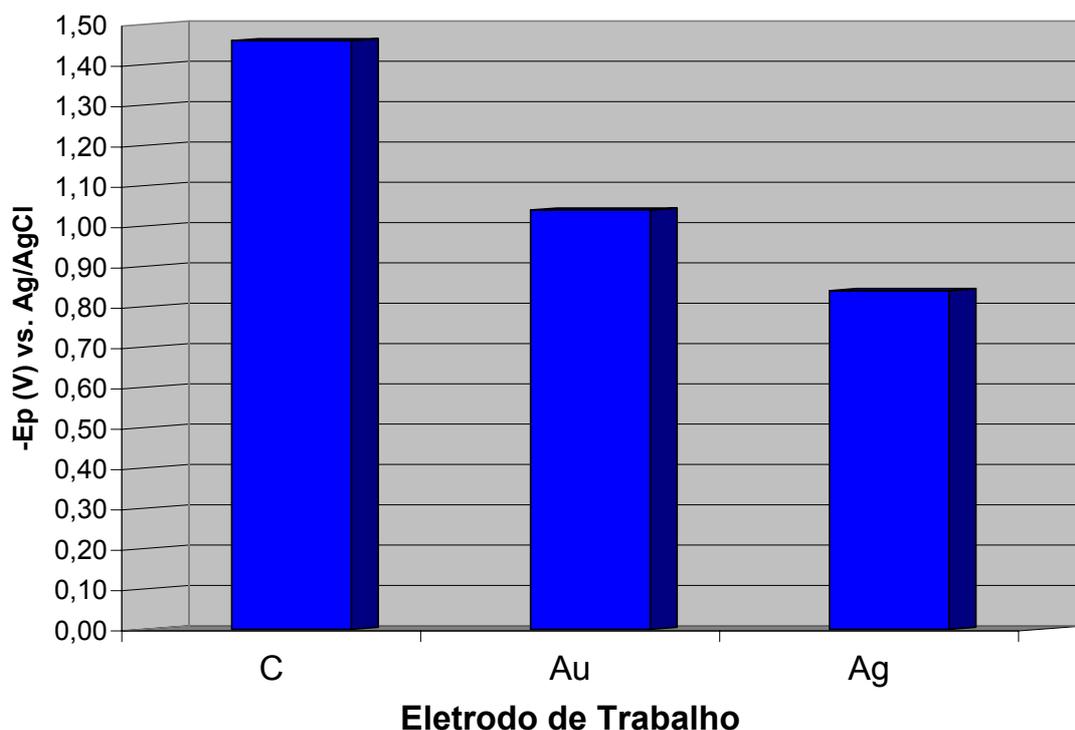


Figura 17: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H₂O/MeOH 1:9 à temperatura ambiente, KBr 0,1 M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Os potenciais de pico medidos para o brometo de alila com a mudança do ES obedeceu à mesma seqüência que a observada quando se utilizou o NH₄Cl como ES, ou seja, os potenciais de pico no eletrodo de carbono são os mais negativos, seguidos pelos potenciais de pico no eletrodo de ouro e de prata. Em ordem crescente temos:

Ag < Au < C.

Outras medidas de potenciais de pico do brometo de alila estão apresentadas na fig. 18. Com o uso do KBr 0,1M como ES também foi possível observar a redução do brometo de alila em condições mais aquosas, ou seja, com água predominando na mistura de solvente. Por

outro lado, o uso do NH_4Cl 0,1M como ES favoreceu a observação de redução do brometo de alila em condições com mais metanol no solvente.

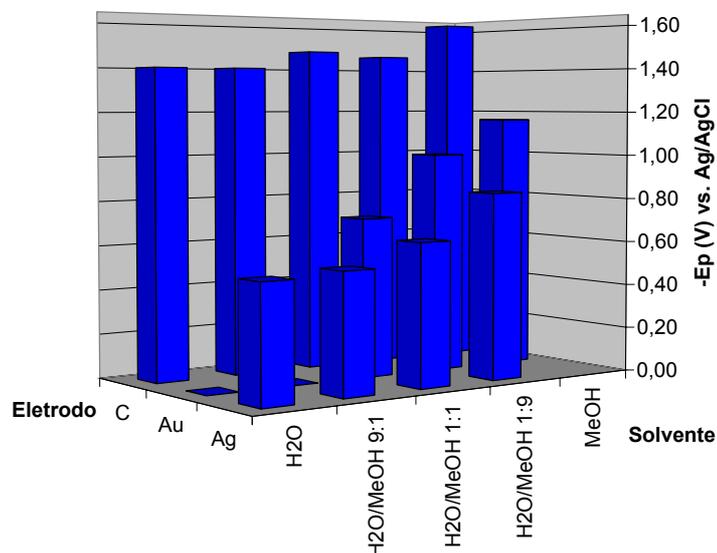


Figura 18: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de alila (0,34 μM) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Não é possível localizar o eletrodo de **Pt** relativamente aos outros (na ordem de facilidade de redução do haleto nos eletrodos descritos acima), pois não se observou redução do brometo de alila neste eletrodo de trabalho. No entanto, trabalhos realizados por Bard e Merz⁷⁴ indicam um potencial de pico em $-1,78\text{V}$ vs. ECS para a redução do brometo de alila em carbono vítreo. Neste mesmo trabalho eles também observaram duas ondas de redução para o brometo de alila no eletrodo de platina, sendo a primeira em $-1,4\text{V}$ vs. ECS e a segunda onda em $-2,30\text{V}$ vs. ECS. Os próprios autores deste trabalho certificaram que a primeira onda corresponde a uma redução catalisada pela adsorção de íons brometo na superfície do eletrodo e também pela própria interação característica de sistemas alílicos com a superfície. Já a segunda onda corresponde a um processo normal de redução do brometo de alila. Em ambos os casos utilizou-se acetonitrila como solvente e PTBA (perclorato de tetrabutilamônio) como eletrólito de suporte. Assim, percebemos que numa mesma condição de solvente (CH_3CN) e eletrólito de suporte (PTBA), onde se tem uma janela de trabalho razoavelmente grande, a redução em platina (ocorre em $-2,30\text{V}$ vs. ECS) é mais difícil do que em carbono vítreo (ocorre

em $-1,78\text{V}$ vs. ECS). É claro que estas condições são bem diferentes das nossas. No entanto o nosso potencial limite catódico quando se usou a platina como eletrodo de trabalho é em torno de $-1,0\text{ V}$ e o segundo potencial de pico da literatura para o brometo de alila é quase $1,0\text{ V}$ mais negativo do que o potencial limite catódico quando utilizamos o eletrodo de carbono vítreo em nossas condições aquosas. Assim é razoável esperar que a redução do brometo de alila em eletrodo de platina, caso pudesse ser observada nas nossas condições de trabalho, seria mais difícil do que em eletrodo de carbono vítreo. As figuras 19-24 correspondem a voltamogramas do brometo de alila selecionados. Observa-se que todos eles mostram processos irreversíveis. Também se verifica que as ondas de redução do haleto no eletrodo de prata e ouro ocorrem em potenciais bem menos negativos e por isso conseguem ser melhor definidas, enquanto que no eletrodo de carbono vítreo a redução do haleto ocorre próximo ao limite catódico tornando-se as ondas um pouco menos simétricas.

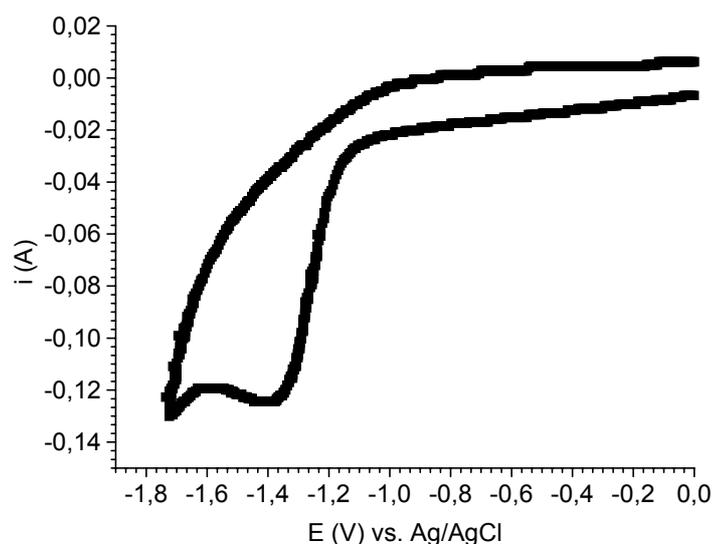


Figura 19: VC do brometo de alila ($0,34\ \mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução aquosa de KBr $0,1\text{M}$ à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

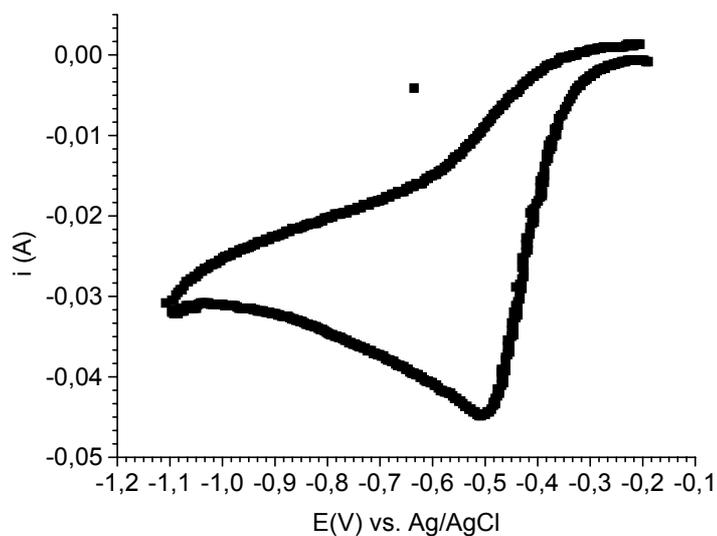


Figura 20: VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução aquosa de KBr $0,1\text{M}$ à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

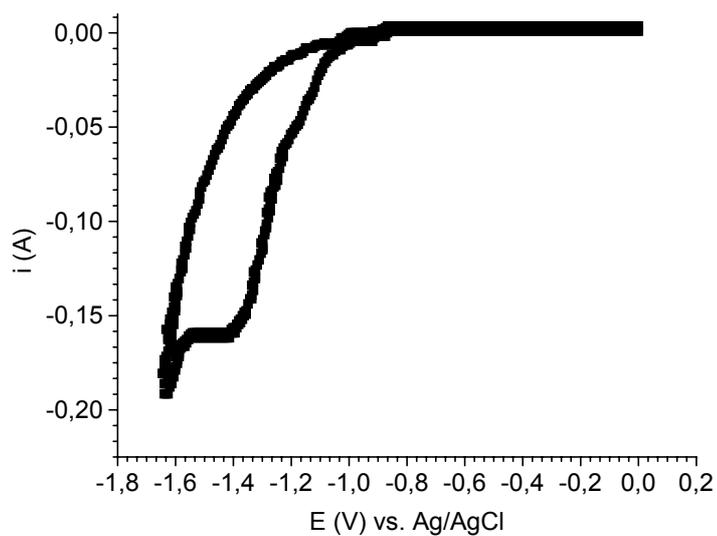


Figura 21: VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

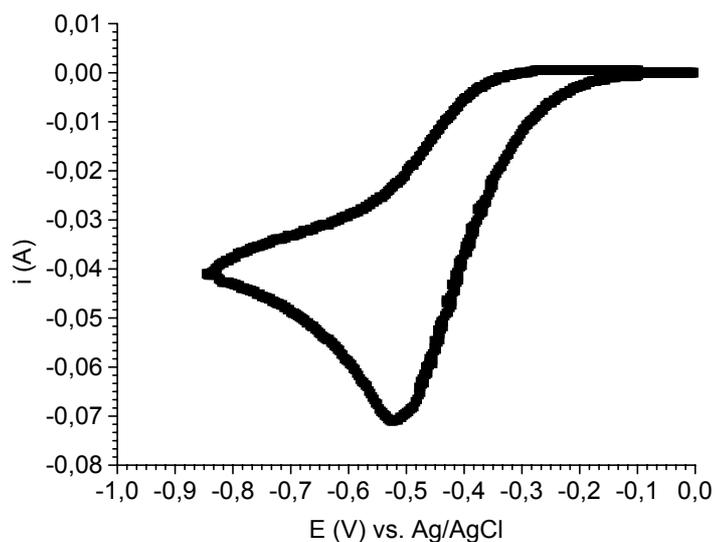


Figura 22: VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

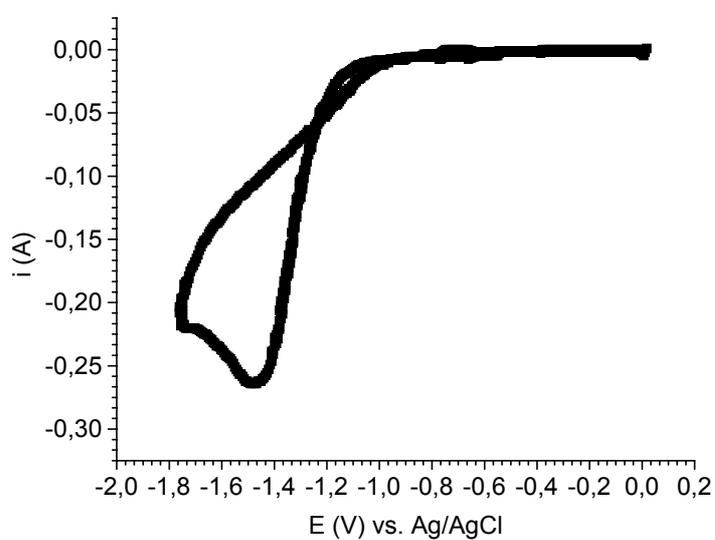


Figura 23: VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

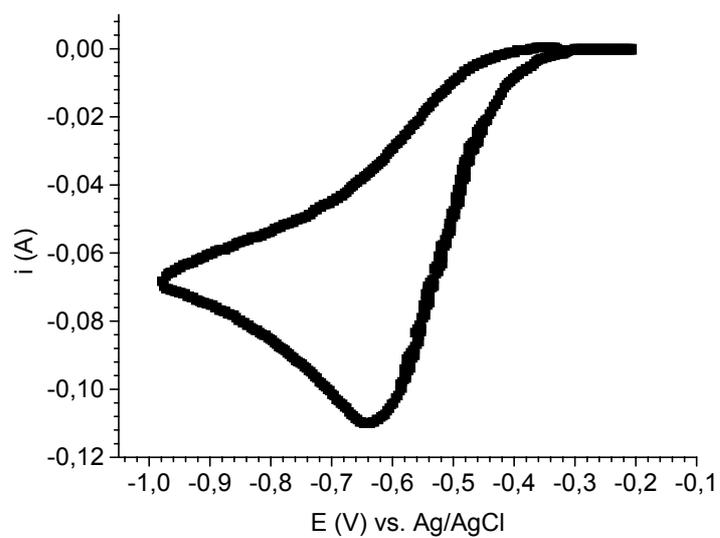


Figura 24: VC do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.1.2 - Comportamento Eletroquímico Cloreto de Alila

Os resultados das medidas de potenciais de pico para o cloreto de alila em diferentes proporções de H₂O/MeOH estão apresentados na figura 25. Observa-se que não houve redução do haleto na maioria dos solventes utilizados. A dificuldade de se reduzir cloretos alquílicos tem sido bastante comentada na literatura¹³.

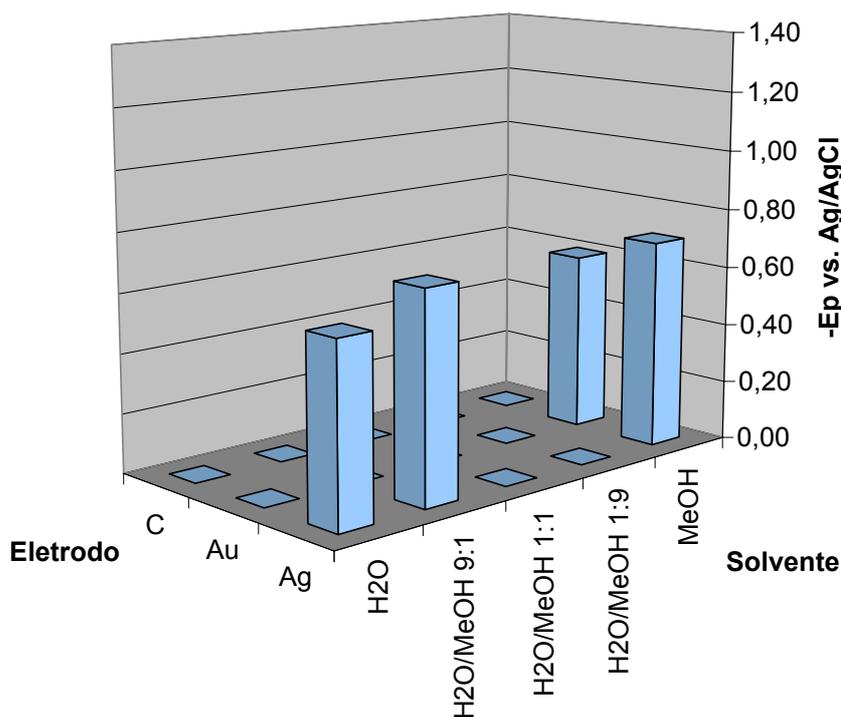


Figura 25: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de alila (0,36 μ M) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de H₂O/MeOH em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH₄Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Observa-se através da fig. 25 que no eletrodo de prata ocorreu redução do cloreto de alila tanto em condições com grande teor de água quanto em apenas metanol. Já no eletrodo de ouro só foi possível observar a redução do cloreto de alila em metanol. Também foram realizados experimentos com o eletrodo de platina e de carbono vítreo, no entanto, não se observou redução em tais eletrodos.

Lambert e Ingall²² observaram redução de diversos cloretos alquílicos e aromáticos em eletrodo de carbono vítreo utilizando DMF como solvente e perclorato de tetraetilamônio

0,01M (PTEA) como ES . Em tal solvente a janela de trabalho é bem maior do que em meio aquoso. Todos os cloretos estudados por esses autores mostraram potencial de pico superior a $-2,0$ V vs. ECS. Neste trabalho, o meio aquoso levou a um limite catódico inferior a $-2,0$ V. O meio aquoso parece tornar menos negativos os potenciais de redução dos haletos orgânicos relativamente aos meios anidros. No entanto traz a grande desvantagem da insolubilidade da maioria dos reagentes orgânicos. Em relação aos haletos de alila, a solubilização completa leva aproximadamente 5 minutos.

Outros resultados das medidas de potenciais de pico para o cloreto de alila em diferentes proporções de $H_2O/MeOH$ e utilizando-se KBr 0,1M como ES estão apresentados na fig. 26 abaixo.

Observa-se que com o KBr como ES ocorreu redução do cloreto de alila nos eletrodos de prata (Ag) e ouro (Au) e que o cloreto de alila apresentou o mesmo comportamento dos potenciais de pico nestes dois eletrodos. Analogamente ao brometo de alila, observou-se que a redução do cloreto de alila ocorreu em potenciais menos negativos em eletrodo de prata do que em eletrodo de ouro, ou seja, apresentou a mesma ordem de facilidade: $Ag < Au$. Por outro lado, contrariamente ao brometo de alila, não se observou redução do cloreto de alila em eletrodo de carbono vítreo. Também não se observou redução do cloreto de alila no eletrodo de platina.

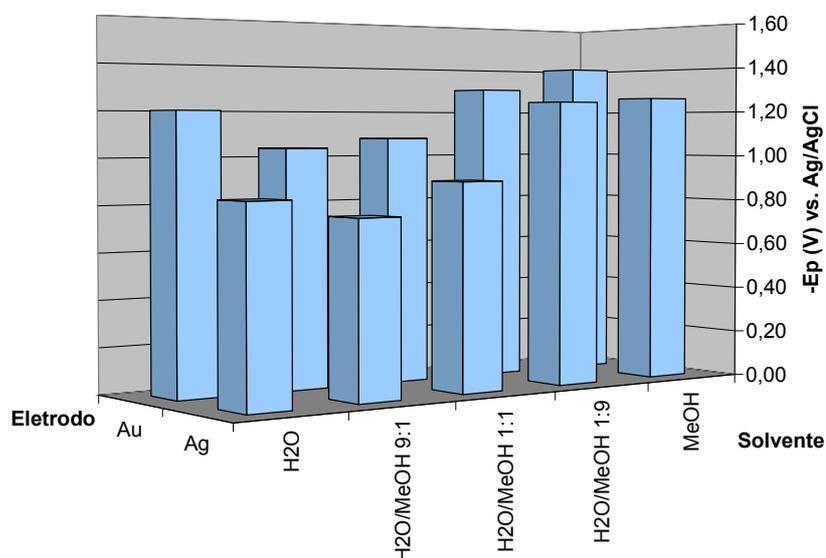


Figura 26: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de alila ($0,36 \mu M$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $H_2O/MeOH$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05Vs^{-1}$.

Quando se adicionou um pouco de metanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1), observou-se que o haleto se reduziu em potencial menos negativo. Aumentando-se a quantidade de metanol os potenciais de picos voltaram a se tornar mais negativos. Os potenciais observados quando se utilizou o eletrodo de prata foram um pouco menos negativos do que aqueles obtidos com o eletrodo de ouro, principalmente, quando se utilizou uma proporção maior de H_2O .

O efeito do ES pode ser melhor visualizado comparando-se os valores de potenciais de pico através da tabela 05. Observa-se que o uso de KBr 0,1M como ES favoreceu a redução do cloreto de alila na maioria dos meios. Por outro lado, analogamente ao brometo de alila, verifica-se que o uso de NH_4Cl como ES favoreceu a redução do cloreto de alila quando se utilizou metanol como solvente. A não observação de um processo de redução deve ser interpretada como um potencial de pico muito negativo, ou seja, fora de nossa janela de trabalho.

Tabela 5: Variação dos potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de alila ($0,36 \mu\text{M}$) com a mudança de ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Eletrodo→	Au		Ag	
	↓Solvente/Eletrólito→	NH_4Cl	KBr	NH_4Cl
H_2O	NO	-1,20	-0,60	-0,84
$\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1	NO	-1,04	-0,70	-0,76
$\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1	NO	-1,08	NO	-0,90
$\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9	NO	-1,30	NO	-1,24
MeOH	-0,60	-1,4	-0,70	-1,26

NO = Não Observado

Na fig. 26 podemos observar que o potencial de pico observado no eletrodo de prata em H_2O e KBr 0,1M como ES é apenas um pouco mais da metade do valor obtido quando se utilizou o ouro como eletrodo de trabalho. Também se observa que à medida que o teor de metanol no solvente aumenta, diminui-se a diferença entre os potenciais de pico nos eletrodos de ouro e de prata (exceto em MeOH), conforme nos mostra a tabela 06.

Tabela 6: Diferença entre os potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de alila ($0,36 \mu\text{M}$) em diversos solventes nos eletrodos de ouro e prata com KBr $0,1\text{M}$ como ES à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Eletrodo→	Au	Ag	$-\Delta E_p$
↓Solvente			
H ₂ O	-1,20	-0,84	0,36
H ₂ O/MeOH 9:1	-1,04	-0,76	0,28
H ₂ O/MeOH 1:1	-1,08	-0,90	0,18
H ₂ O/MeOH 1:9	-1,30	-1,24	0,06
MeOH	-1,40	-1,26	0,14

ES: KBr $0,1\text{M}$.

Os potenciais de pico obtidos em apenas metanol como solvente foram os mais negativos. A constante dielétrica do metanol é $32,63^{65}$ enquanto que a da água é $78,54^{65}$. O modo como os potenciais de pico se tornaram mais negativos com o aumento do teor de metanol com os valores das constantes dielétricas para água e para metanol nos sugerem que a solvatação das espécies intermediárias produzidas com a redução do cloreto de alila é uma etapa importante e que a redução deve, provavelmente, envolver espécies aniônicas e não radicalares.

A literatura⁰² sugere que a redução de um haleto de alquila pode levar à formação de um ânion radical como uma espécie intermediária. Baseados nisto, esperamos que quanto maior a estabilidade alcançada por tais espécies intermediárias maior a tendência de se observar a redução do haleto de alquila correspondente. Entre os fatores que influenciam na estabilização de tais intermediários podemos citar a formação de par iônico e também a solvatação de tais espécies. Assim esperamos que em meios com constante dielétrica alta, como a água, por exemplo, a formação de pares iônicos seja menos intensa do que em meios com constante dielétrica pequena e também se espera que isto favoreça o potencial de redução, tornando-o mais positivo. A estabilização provavelmente facilitaria a redução do haleto de alquila. No caso do cloreto de alila a solvatação de uma espécie aniônica parece ser mais provável já que a formação de par iônico que seria proveniente de uma interação com o ES deveria ser mais favorecida com o KBr e isto não se refletiu nas nossas medidas de potenciais de pico. Ao contrário, em metanol (constante dielétrica bem menor do que a da água) verificou-se que os

potenciais de pico tornaram-se mais negativos. As figuras 27-32 correspondem a alguns voltamogramas do cloreto de alila selecionados.

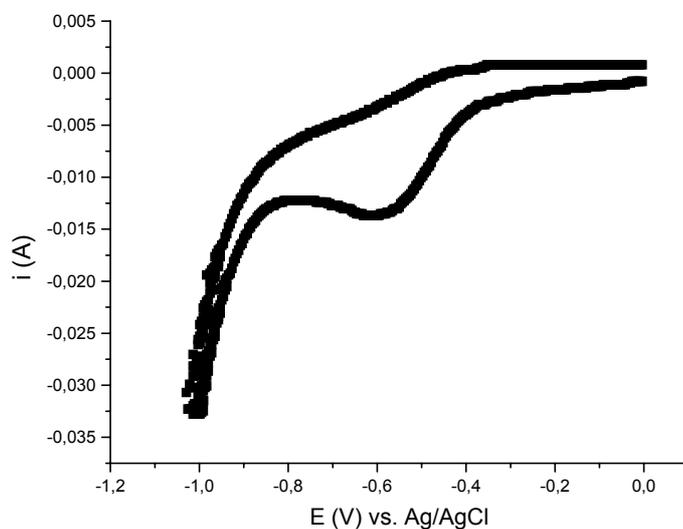


Figura 27: VC do cloreto de alila (0,36 μM) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em H_2O à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

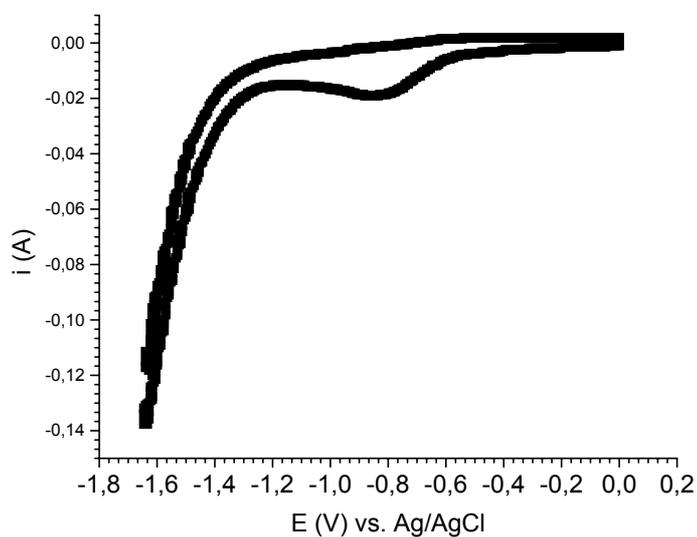


Figura 28: VC do cloreto de alila (0,36 μM) em eletrodo de prata numa solução de KBr 0,1M em H_2O à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

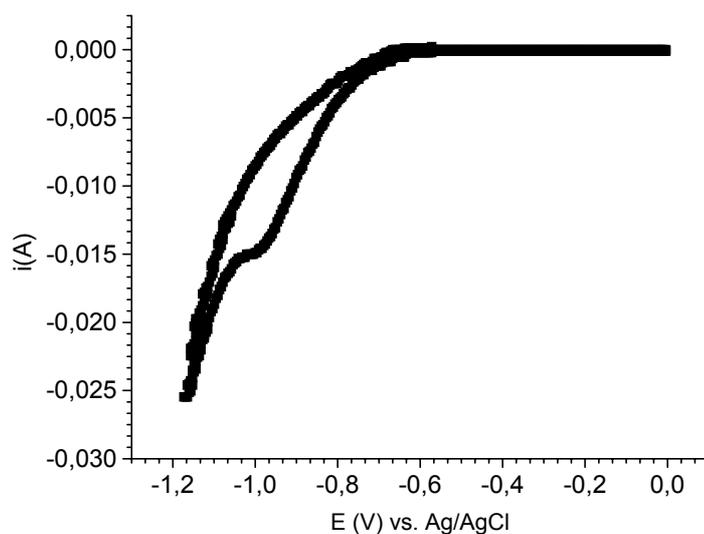


Figura 29: VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

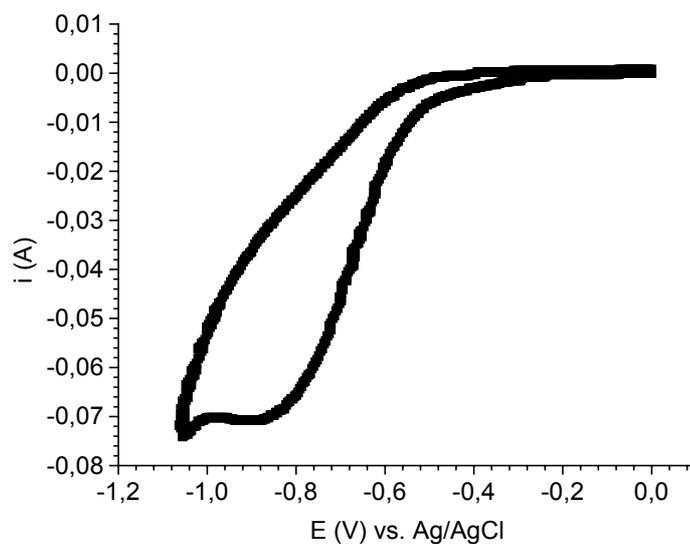


Figura 30: VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

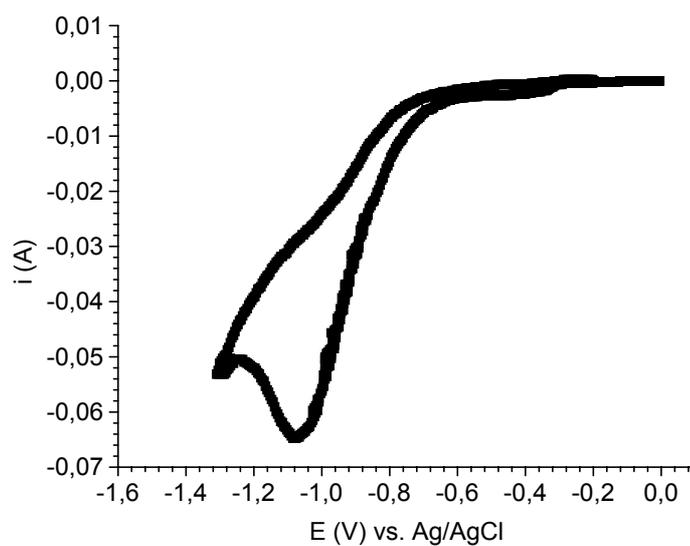


Figura 31: VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

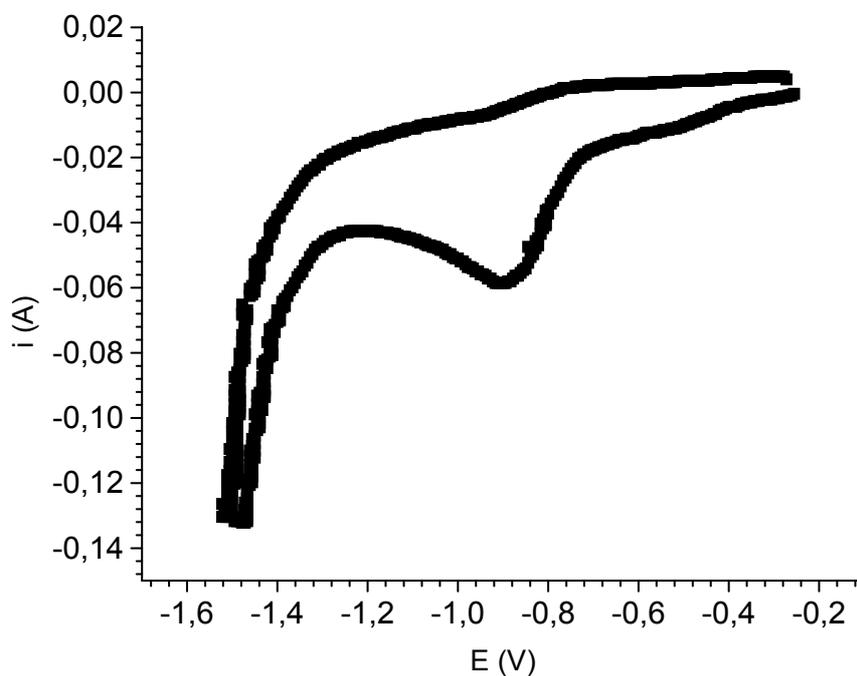


Figura 32: VC do cloreto de alila ($0,36\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.1.3 - Comportamento Eletroquímico do Brometo de Benzila

Os resultados das medidas de potenciais de pico para o brometo de benzila estão apresentados na figura 33 (NH_4Cl como ES). Observou-se que, analogamente aos haletos de alila, os resultados para o eletrodo de carbono vítreo foram os mais negativos. O eletrodo de ouro apresentou resultados menos negativos do que o de carbono vítreo no entanto mais negativos do que o eletrodo de prata. Foram realizadas voltametrias cíclicas do brometo de benzila no eletrodo de platina, no entanto não se observou redução em tal eletrodo. Assim, obteve-se a mesma ordem de facilidade de redução apresentada para os haletos de alila, a saber: **Ag < Au < C**.

Comparando-se com os haletos de alila, observa-se mais condições em que ocorre a redução do brometo de benzila. Koch et al.³³ observaram que a redução do brometo de benzila no eletrodo de platina em acetonitrila e PTEA como ES ocorre mais dificilmente do que em carbono vítreo nas mesmas condições: $E_p = -1,85\text{V}$ vs. SCE no eletrodo de platina e $E_p = -1,68\text{V}$ vs. SCE. Tal observação também é consistente com os resultados de Bard e Merz⁶⁸ para os haletos de alila.

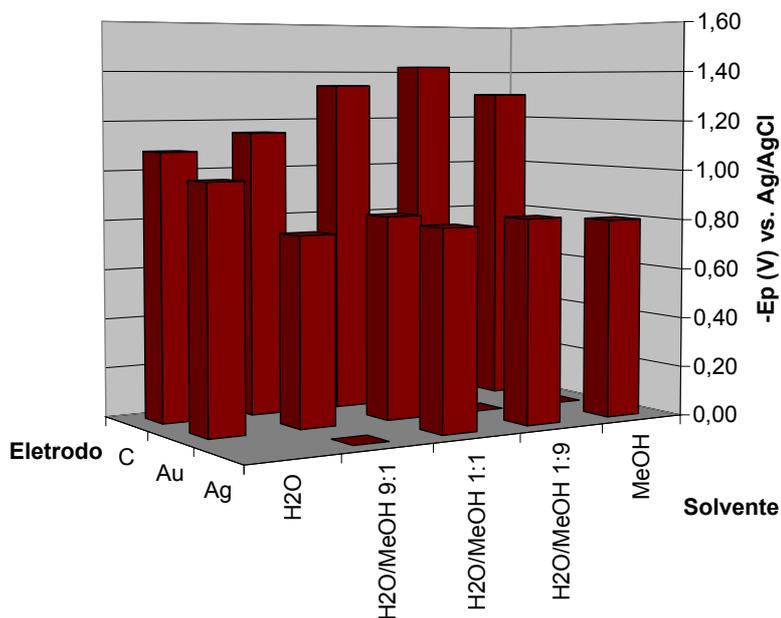


Figura 33: Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

A figura 34 mostra os resultados obtidos para as medidas de potenciais de pico para o brometo de benzila quando se mudou o eletrólito de suporte para KBr 0,1M.

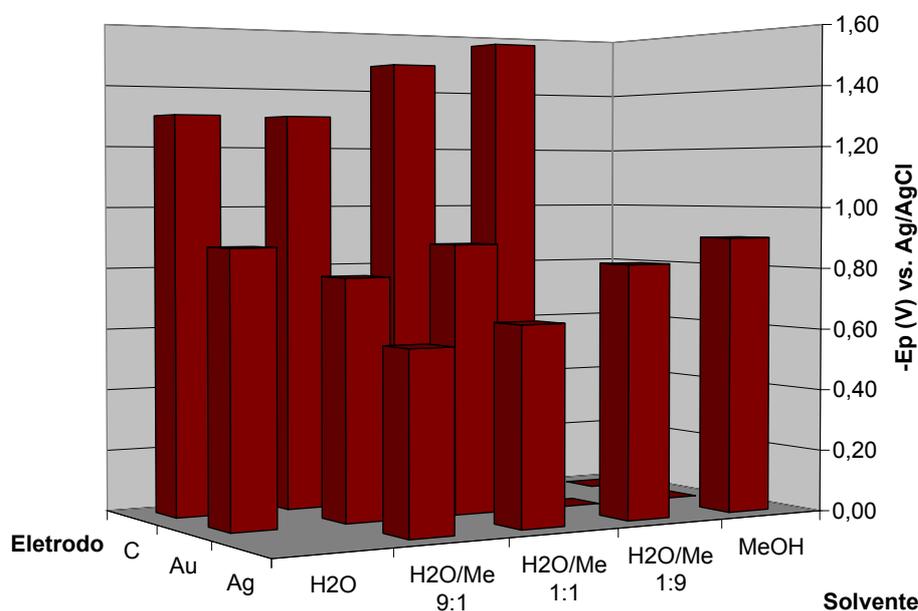


Figura 34: Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Podemos verificar o efeito da mudança de eletrólito de suporte mais facilmente através da tabela 07.

Tabela 7: Variação dos potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Solvente/Eletrólito	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr
	C ^a		Au ^a		Ag ^a	
H ₂ O	-1,08	-1,30	-0,98	-0,88	NO	
H ₂ O/MeOH 9:1	-1,15	-1,30	-0,76	-0,78	NO	-0,58
H ₂ O/MeOH 1:1	-1,34	-1,48	-0,82	-0,88	-0,80	-0,64
H ₂ O/MeOH 1:9	-1,42	-1,56	NO	NO	-0,82	-0,82
MeOH	-1,30	NO	NO	NO	-0,8	-0,90

^a Tipo de Eletrodo de trabalho utilizado NO = Não Observado

Observando-se a tabela acima, percebemos que a mudança do eletrólito de suporte de NH_4Cl para KBr dificultou a redução do brometo de benzila no eletrodo de carbono vítreo, principalmente em meio metanólico; Em relação ao eletrodo de ouro, apenas em água como solvente o ES KBr 0,1M favoreceu a redução do brometo de benzila, enquanto que nos outros meios não houve influência do ES. Em eletrodo de prata num meio com mais água do que metanol ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1) observou-se um favorecimento na redução com o uso de KBr 0,1M como ES. Logo, no eletrodo de carbono vítreo, o efeito do ES foi bastante diferente daquele mostrado para os haletos de alila, enquanto que nos eletrodos de ouro e prata ainda percebemos que em alguns meios contendo mais água do que metanol o ES KBr 0,1M favoreceu a redução do brometo de benzila analogamente à situação com os haletos de alila. Observa-se pela tabela 07 que em meios contendo mais metanol do água, não houve variação dos potenciais de pico em eletrodo de ouro com a mudança do ES de NH_4Cl 0,1M para KBr 0,1M. Logo, o brometo de benzila parece ser menos sensível ao eletrólito de suporte do que o brometo de alila.

Em relação ao efeito da variação do meio observou-se um comportamento semelhante aos haletos de alila na maioria dos casos. Para o eletrodo de ouro pode-se observar através da tabela 07 que um pouco de metanol, i.e., a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1, facilitou levemente a redução do brometo de benzila; tal fato também já tinha sido observado para os haletos de alila quando se utilizou o eletrodo de carbono vítreo e o NH_4Cl como ES. Analogamente ao cloreto de alila, com a adição de mais metanol à mistura de solvente, observou-se a diminuição dos potenciais de pico (tornaram-se mais negativos). Tal efeito não foi observado para o brometo de benzila quando se utilizou o eletrodo de prata com o NH_4Cl 0,1M como ES (a adição de mais metanol não alterou os valores dos potenciais de pico), mas foi observado quando o KBr 0,1M foi usado como ES. Assim, no eletrodo de prata o uso de KBr 0,1M como ES, analogamente a situação com os haletos de alila, parece favorecer a redução do brometo de benzila em condições com mais água no solvente. Por outro lado, neste mesmo eletrodo, o NH_4Cl 0,1M como ES não facilitou a redução deste haleto em condições com mais metanol no solvente. O favorecimento dos potenciais de pico em condições aquosas parece sugerir uma solvatação melhor de prováveis espécies aniônicas. Tais espécies aniônicas podem corresponder tanto a ânions radicais quanto a ânions.

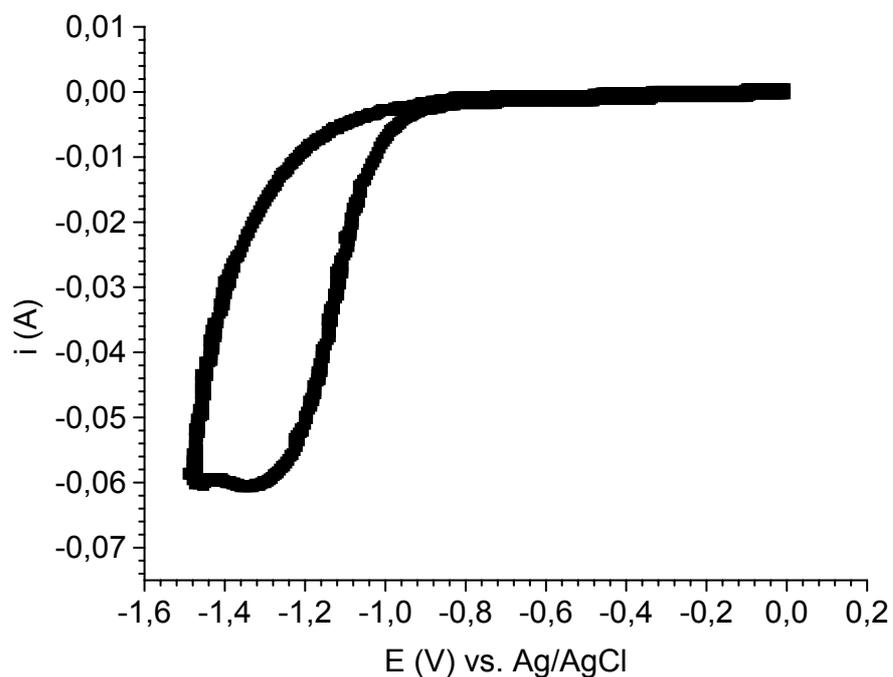


Figura 35: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

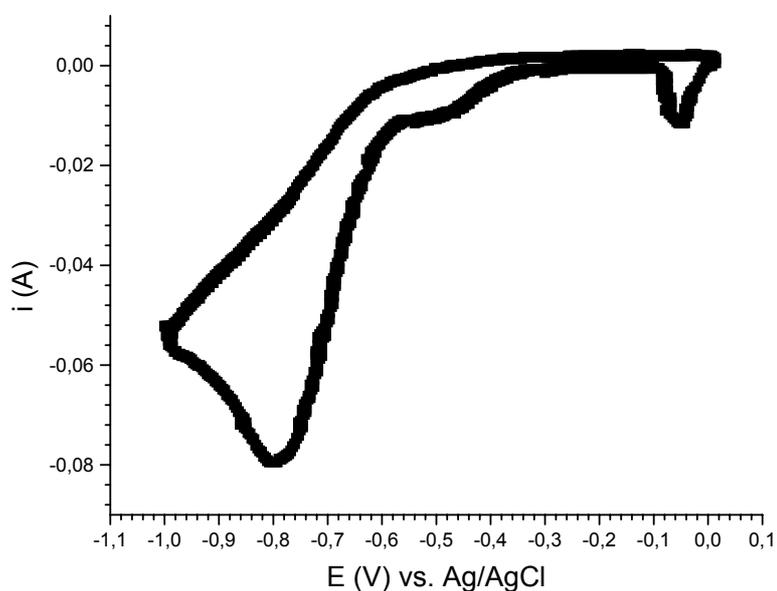


Figura 36: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

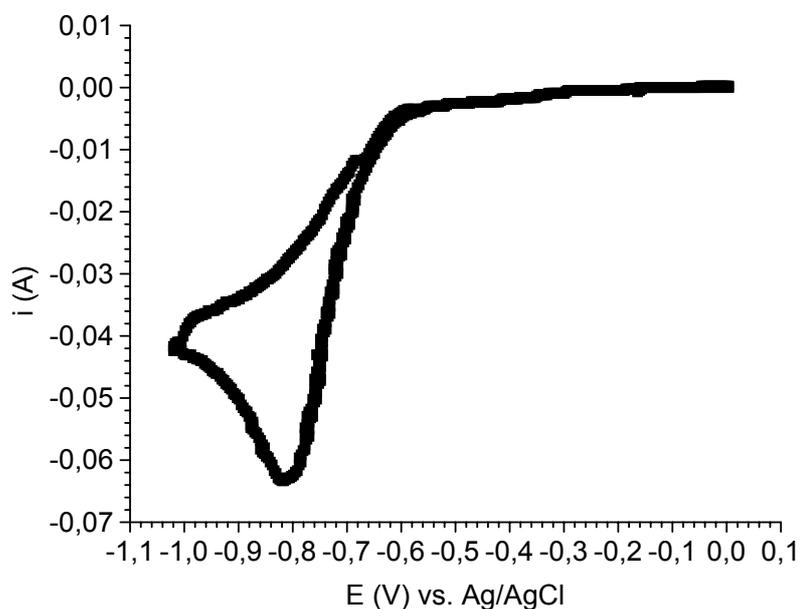


Figura 37: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

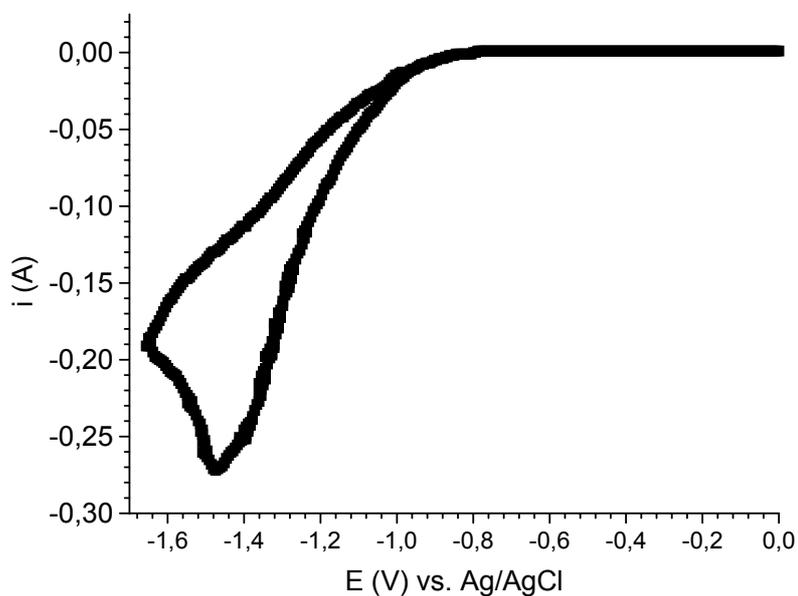


Figura 38: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

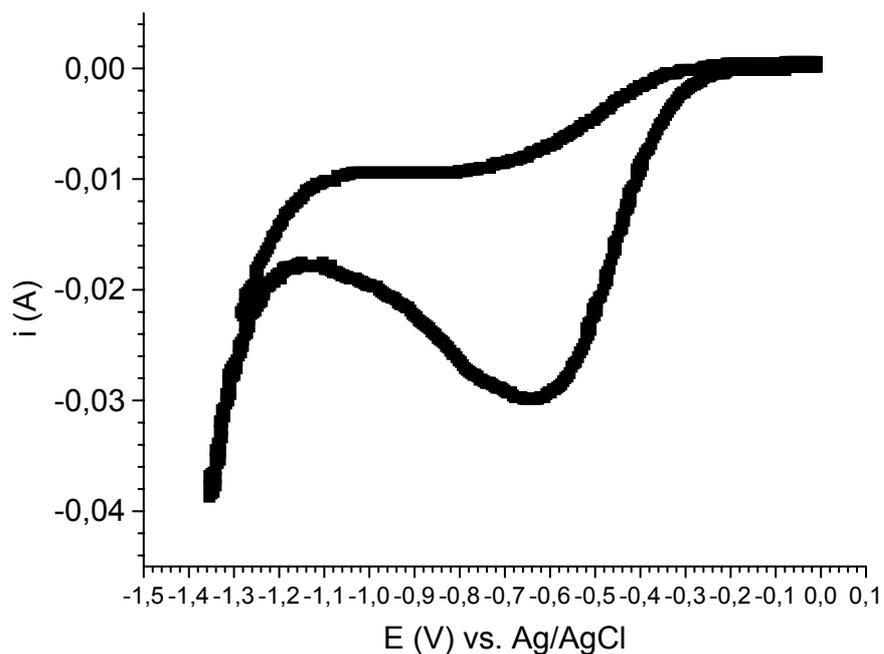
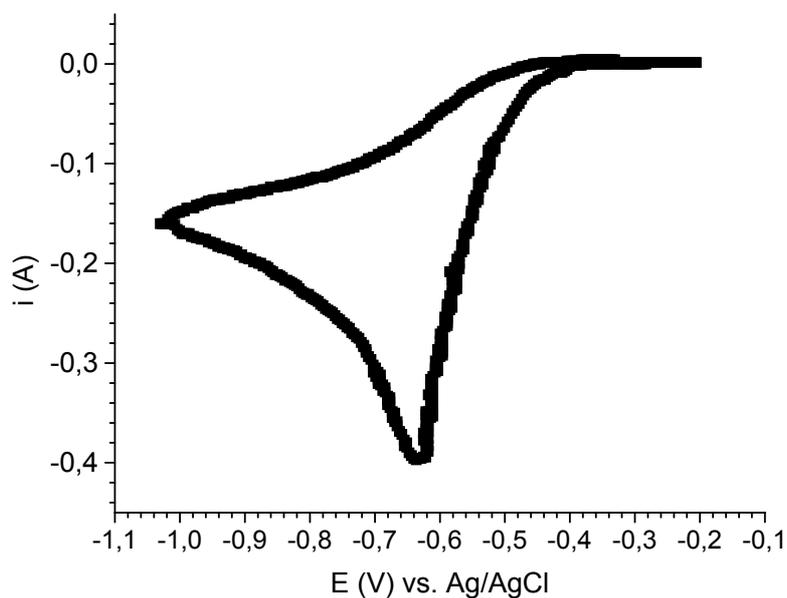


Figura 39: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu =$



$0,05\text{Vs}^{-1}$.

Figura 40: VC do brometo de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.1.4 Comportamento Eletroquímico do Cloreto de Benzila

Na figura 41 estão apresentados os resultados das medidas de potenciais de pico para o cloreto de benzila em diferentes eletrodos e meios. O ES utilizado foi o NH_4Cl 0,1M. Na maioria dos casos o cloreto de benzila foi reduzido em meio contendo maior teor de água (H_2O e $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1), enquanto que nos meios contendo mais metanol do que água ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 MeOH) na mistura do solvente não se observou pico de redução do cloreto de benzila em nenhum dos eletrodos de trabalho utilizados. Dentre os potenciais de pico observados, os mais negativos são em eletrodo de carbono vítreo, o que é compatível com as reduções dos haletos alquílicos até aqui apresentados. Por outro lado, não se verificou diferença entre os eletrodos de ouro e de prata em meio contendo mais água.

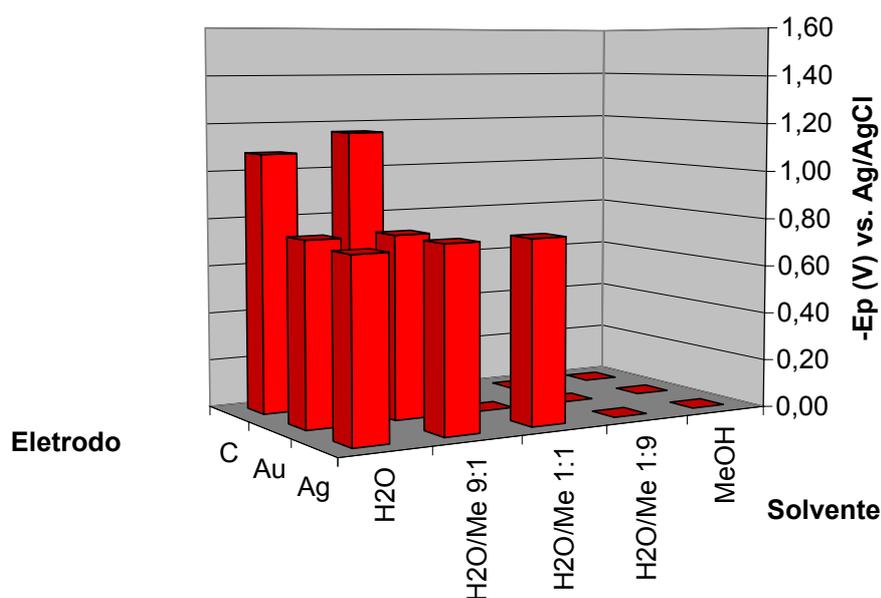


Figura 41: Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl 0,1M como ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Os resultados obtidos utilizando-se uma solução de KBr 0,1M como ES estão apresentados na figura 42.

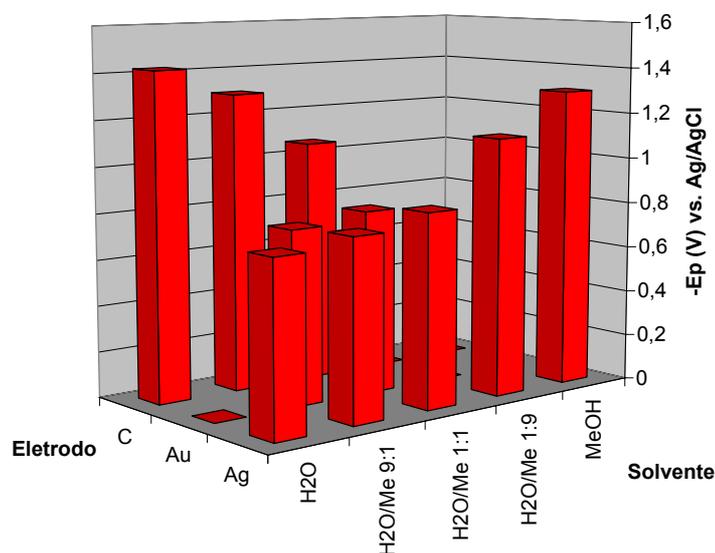


Figura 42: Potenciais de pico (vs Ag/AgCl) para cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr 0,1M como ES, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

A ordem de facilidade de redução do cloreto de benzila não é tão evidente principalmente devido a falta de observação de redução deste haleto em eletrodo de ouro. Por outro lado ainda observamos em algumas condições que a redução é mais difícil em eletrodo de carbono vítreo do que em eletrodo de ouro e de prata. Isso é compatível com a ordem de facilidade observada para os haletos de alila.

Analogamente aos resultados para os outros haletos já apresentados, não foi observada redução do cloreto de benzila no eletrodo de platina. Com a mudança de eletrólito de suporte para KBr 0,1M também se tornou possível observar redução do cloreto de benzila no eletrodo de prata em condições mais metanólicas ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 e MeOH). Efeito semelhante foi observado para os haletos de alila, sendo em condições aquosas para o brometo de alila e em condições metanólicas para o cloreto de alila. Com a observação de redução no eletrodo de prata em mais condições de solvente notamos a tendência dos potenciais se tornarem mais negativos com o aumento do teor de metanol.

Podemos observar melhor o efeito do ES através da tabela 08, abaixo:

Tabela 8: Variação dos potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl, do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Solvente/Eletrólito	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr
	C ^a		Au ^a		Ag ^a	
H ₂ O	-1,08	-1,42	-0,76	-0,76	-0,74	-0,74
H ₂ O/MeOH 9:1	-1,16	-1,30	-0,76	-0,80	-0,76	-0,78
H ₂ O/MeOH 1:1	NO	-1,06	NO	NO	-0,76	-0,84
H ₂ O/MeOH 1:9	NO	NO	NO	NO	NO	-1,12
MeOH	NO	NO	NO	NO	NO	-1,30

^a Tipo de Eletrodo de trabalho utilizado NO = Não Observado

O zero indica a situação em que o haleto não foi reduzido, pois sua redução deve ocorrer em potenciais muito negativos, ou seja, fora de nossa janela de trabalho. Quando H₂O foi o solvente verifica-se na tabela 08 que a mudança de eletrólito de NH₄Cl para KBr facilitou a redução do cloreto de benzila no eletrodo de prata. Por outro lado, não alterou a redução no eletrodo de carbono vítreo e dificultou a redução no eletrodo de ouro. Adicionando-se um pouco de metanol (H₂O/MeOH 9:1) dificultou-se a redução no eletrodo de carbono vítreo não alterou a redução nos eletrodos de ouro e prata. Verificou-se que em poucas situações a mudança do ES altera o potencial de pico do cloreto de benzila e que a maioria das reduções ocorreram em meios contendo mais água do metanol (H₂O a H₂O/MeOH1:1). Assim percebemos que o cloreto de benzila, analogamente ao brometo de benzila, é menos sensível à mudança do ES quando comparado aos haletos de alila.

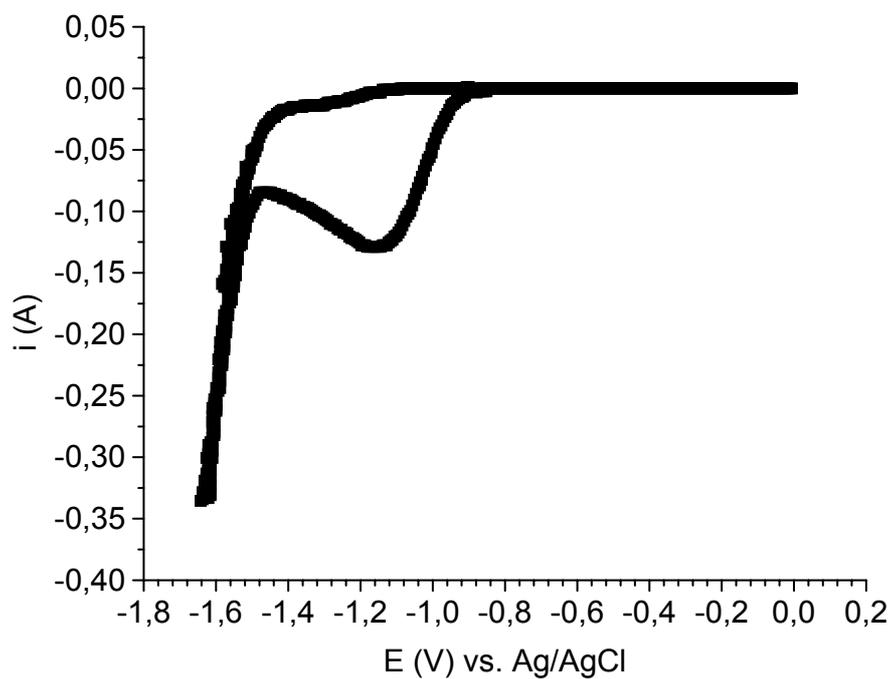


Figura 44: VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

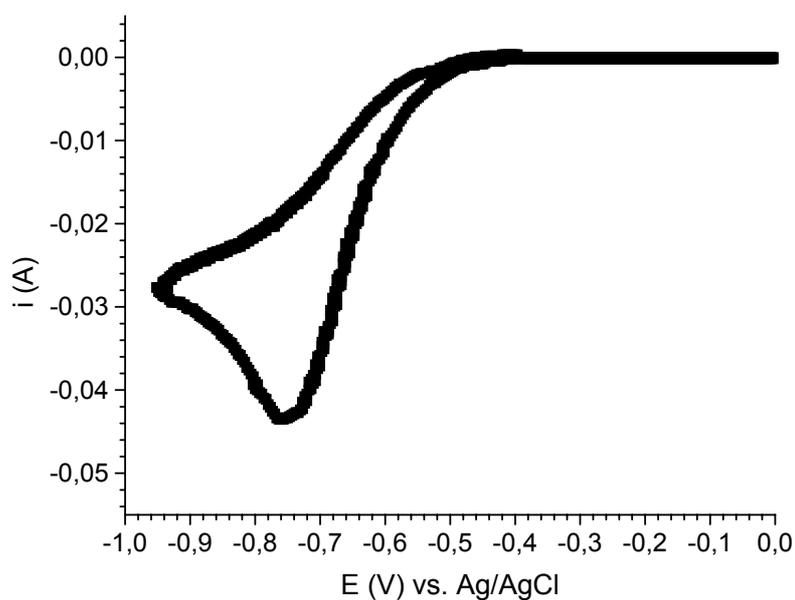


Figura 45: VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

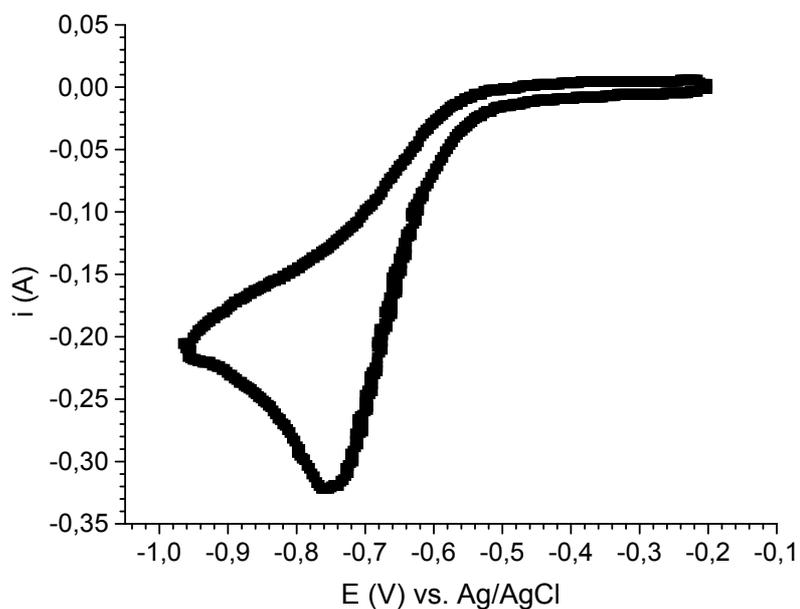
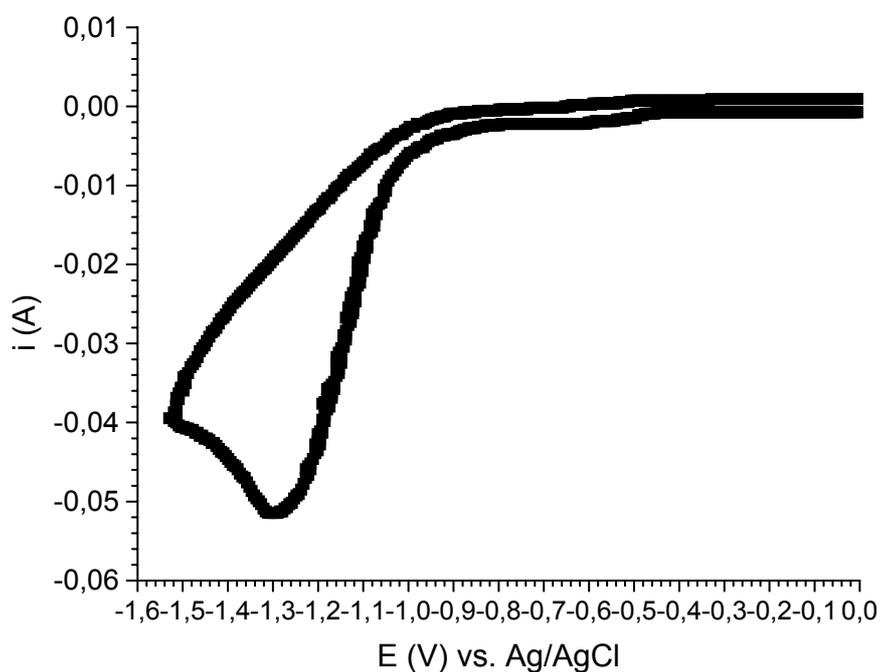


Figura 46: VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $\nu =$



$0,05\text{Vs}^{-1}$.

Figura 47: VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

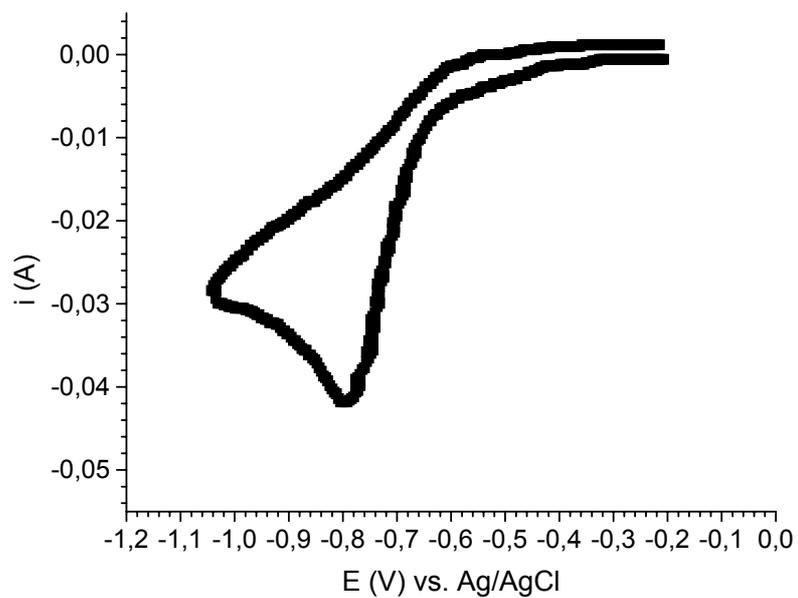


Figura 48: VC do cloreto de benzila ($0,25\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 à temperatura ambiente , $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.1.5 Comportamento Eletroquímico do Brometo de Propargila

Os resultados das medidas de potenciais de pico para o brometo de propargila em vários eletrodos e meios diferentes estão apresentados na figura 48. Observa-se que em água como solvente a redução em eletrodo de ouro ocorreu em potencial mais negativo do que em carbono vítreo. Esse comportamento é contrário ao apresentado pelos outros brometos de alquila até aqui discutidos. Por outro lado, nos meios de H₂O/MeOH nas proporções 9:1, 1:1 e 1:9 verifica-se novamente a mesma ordem de facilidade de redução dos outros haletos de alquila estudados, a saber: Ag < Au < C.

Através da figura 48, verifica-se que nos eletrodos de carbono vítreo e de ouro na mistura H₂O/MeOH nas proporções 9:1, 1:1 e 1:9, aquela com maior teor de metanol (1:9) apresenta potencial de pico mais positivo (redução mais fácil). Já no eletrodo de prata, a mistura nesta proporção (1:9) apresentou potencial de pico mais negativo (redução mais difícil) enquanto que a mistura com menos metanol (H₂O/MeOH 9:1) ocorreu em potencial mais positivo (mais fácil). Logo, em relação ao efeito do meio nos potenciais de pico, apenas o eletrodo de prata - neste intervalo de misturas - continuou apresentando a mesma tendência apresentada anteriormente pelos outros haletos estudados, enquanto que os eletrodos de carbono vítreo e de ouro apresentaram um comportamento diferente.

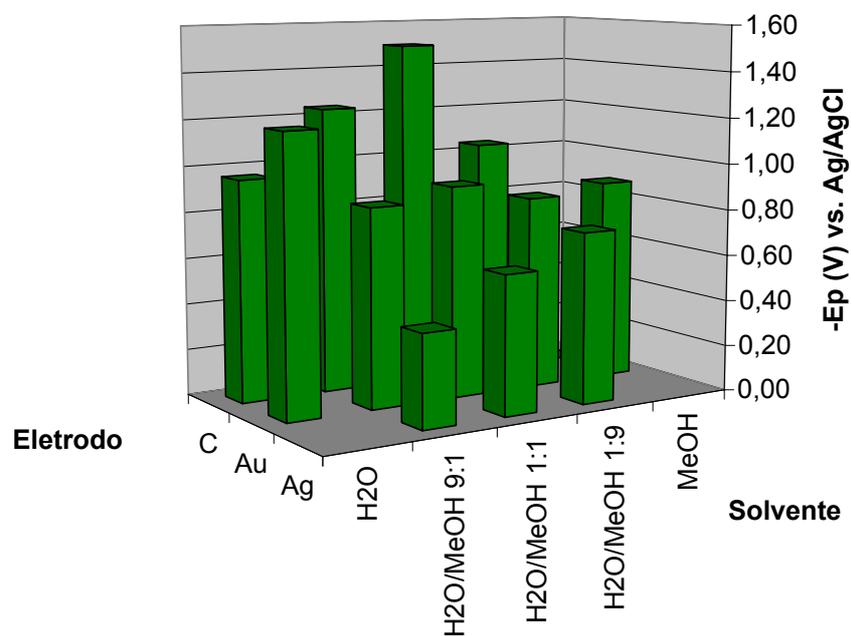


Figura 48: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

Os resultados dos potenciais de pico para o brometo de propargila obtidos com a mudança de ES para KBr estão apresentados na figura 49.

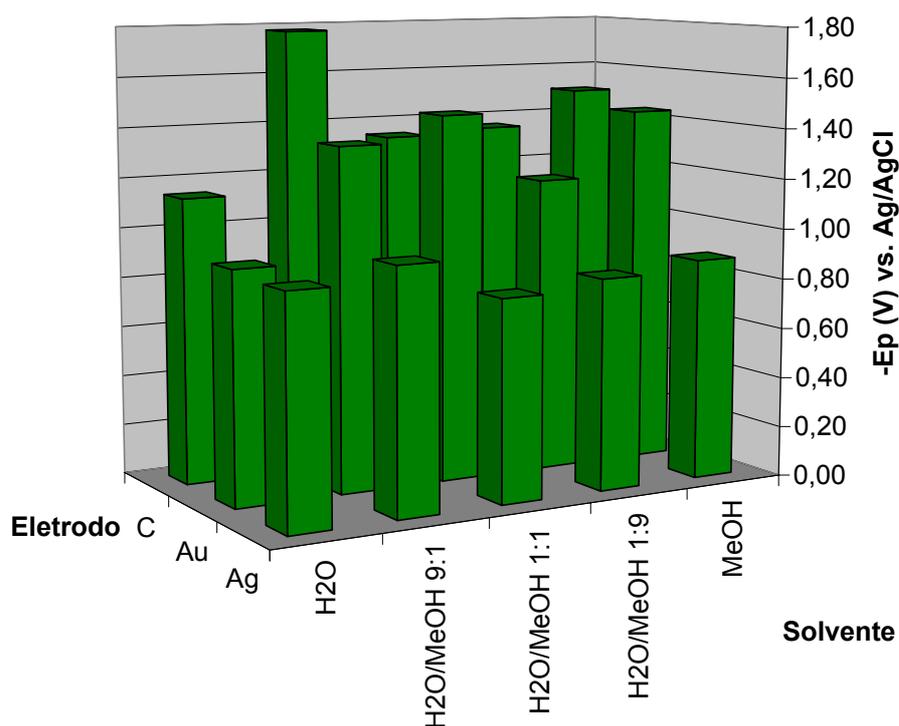


Figura 49: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, KBr $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

Podemos verificar mais facilmente o efeito do ES através da tabela 09. Quando o solvente é água, a mudança do eletrólito de suporte de NH_4Cl $0,1\text{M}$ para KBr $0,1\text{M}$ parece dificultar a redução do brometo de propargila em eletrodo de carbono vítreo e facilitar a redução nos eletrodos de ouro e de prata. Se não considerarmos o potencial de pico medido para a redução do haleto nos eletrodos utilizados em MeOH como solvente, os valores da tabela acima sugerem, analogamente aos haletos de benzila, que o uso de KBr como ES facilita a redução do haleto nos eletrodos de ouro e de prata em meio aquoso (H_2O) enquanto que o NH_4Cl parece facilitar a redução quando o metanol está presente no solvente. Já em relação ao eletrodo de carbono vítreo, o KBr só facilitou a redução no solvente $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1.

Tabela 9: Variação dos potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl, para o brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Solvente/Eletrólito	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr
	C ^a		Au ^a		Ag ^a	
H ₂ O	-0,96	-1,14	-1,2	-0,92	NO	-0,90
H ₂ O/MeOH 9:1	-1,24	-1,78	-0,86	-1,36	-0,40	-0,96
H ₂ O/MeOH 1:1	-1,50	-1,34	-0,92	-1,46	-0,60	-0,80
H ₂ O/MeOH 1:9	-1,04	-1,36	-0,84	-1,18	-0,74	-0,84
MeOH	NO	-1,50	-0,88	-1,44	NO	-0,88

^a Tipo de Eletrodo de trabalho utilizado NO = Não Observado

Alguns voltamogramas do brometo de alila estão apresentados na figuras 50 – 55, abaixo.

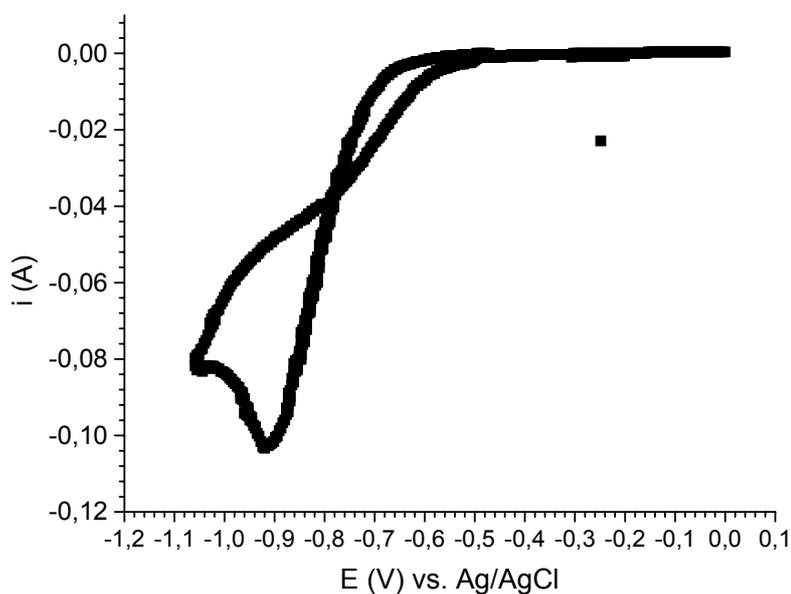


Figura 50: VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH₄Cl 0,1M em H₂O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

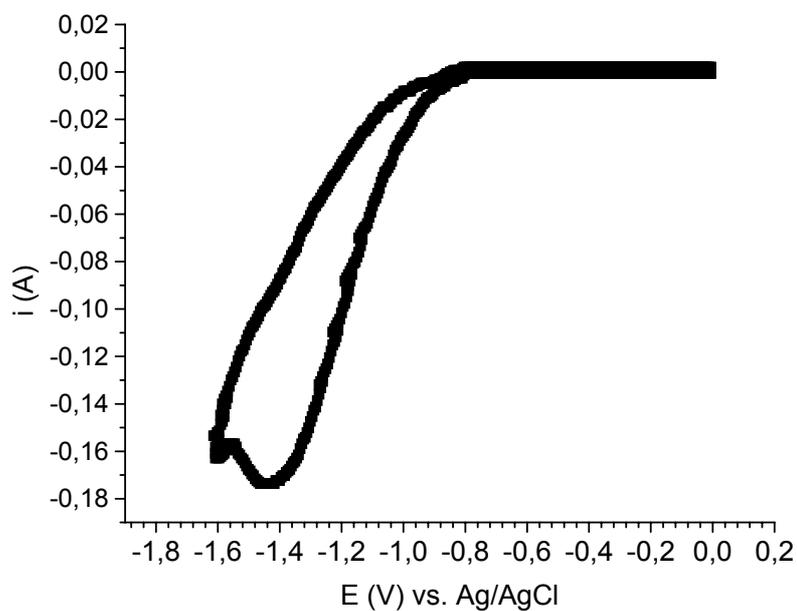


Figura 51: VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

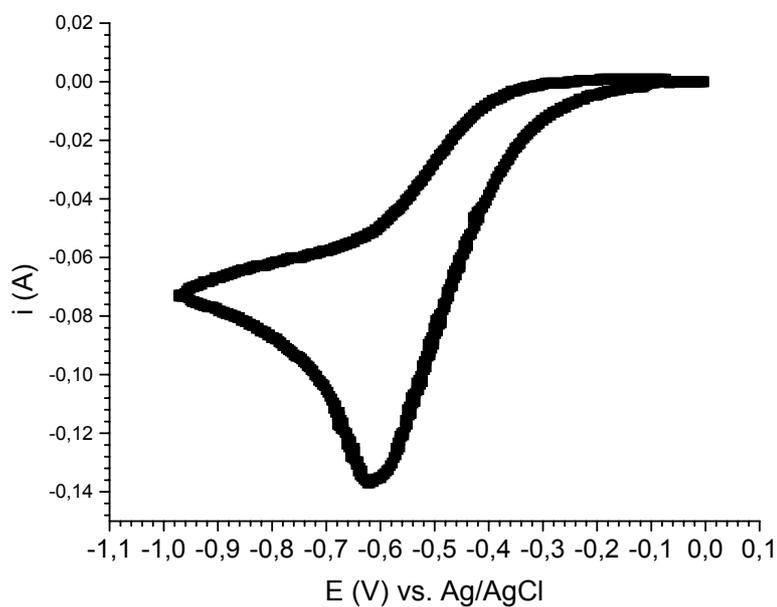


Figura 52: VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

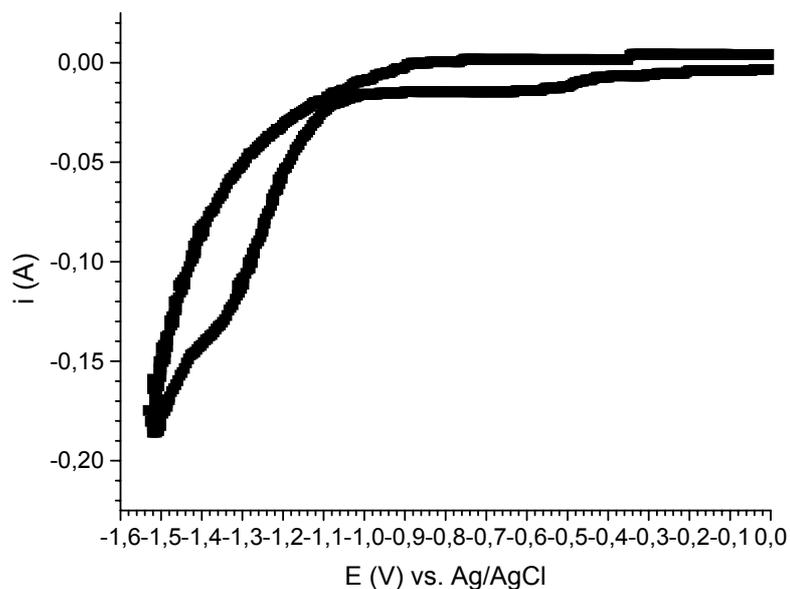


Figura 53: VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de carbono vítreo numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

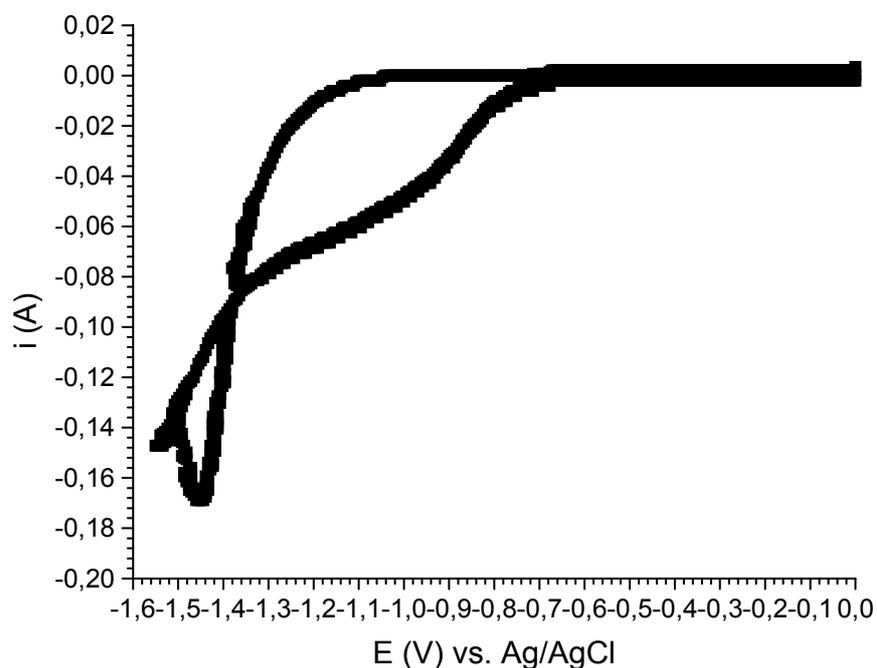


Figura 54 : VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

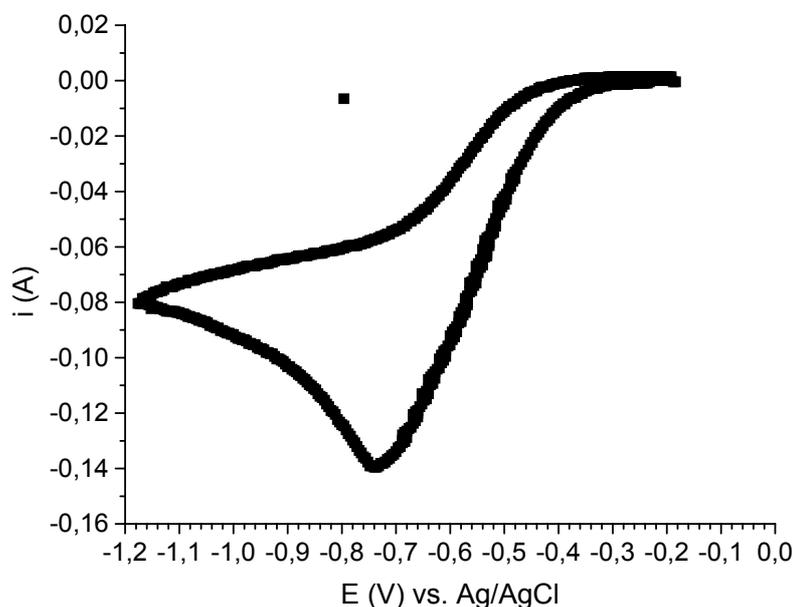


Figura 55: VC do brometo de propargila ($0,34\mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.1.6 Comportamento Eletroquímico do Cloreto de Propargila

Os resultados obtidos para cloreto de propargila estão apresentados na figura 56. Observa-se que entre todos os haletos estudados, o cloreto de propargila foi o que menos foi reduzido. Observaram-se reduções apenas nos eletrodos de ouro e de prata. Lembremos que tais eletrodos têm fornecido potenciais de pico menos negativos do que o eletrodo de carbono, que neste caso não mostrou nenhum processo de redução. Verifica-se que os potenciais de pico deste haleto em eletrodo de ouro é mais negativo do que em eletrodo de prata. Logo ainda se percebe uma ordem semelhante às anteriores para os outros haletos estudados. Comparando-se a variação dos potenciais de pico com a mudança do solvente verifica-se que, enquanto a proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 favoreceu a redução do cloreto de propargila em eletrodo, esta mesma proporção desfavoreceu a redução deste haleto em eletrodo de prata.

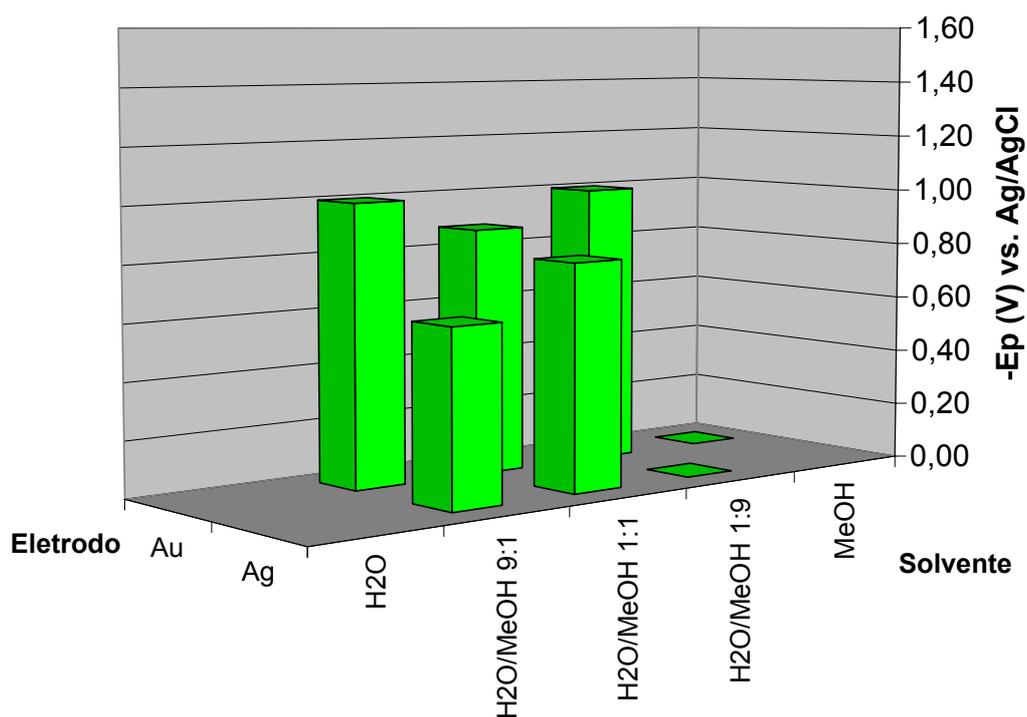


Figura 56: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH_4Cl $0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

Comparando-se estes potenciais com aqueles correspondentes ao brometo de propargila (fig. 48), verifica-se que o cloreto de propargila apresentou potencial de pico no eletrodo de prata menos negativo do que o cloreto de propargila nas duas condições de solvente enquanto que no eletrodo de ouro apenas em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 9:1 o potencial foi menos negativo para o brometo de propargila.

Já os resultados das medidas de potenciais de pico quando se mudou o ES para KBr $0,1\text{M}$ (fig. 57) mostram reduções do cloreto de propargila também noutras condições de solvente onde não se tinha observado com o NH_4Cl como ES.

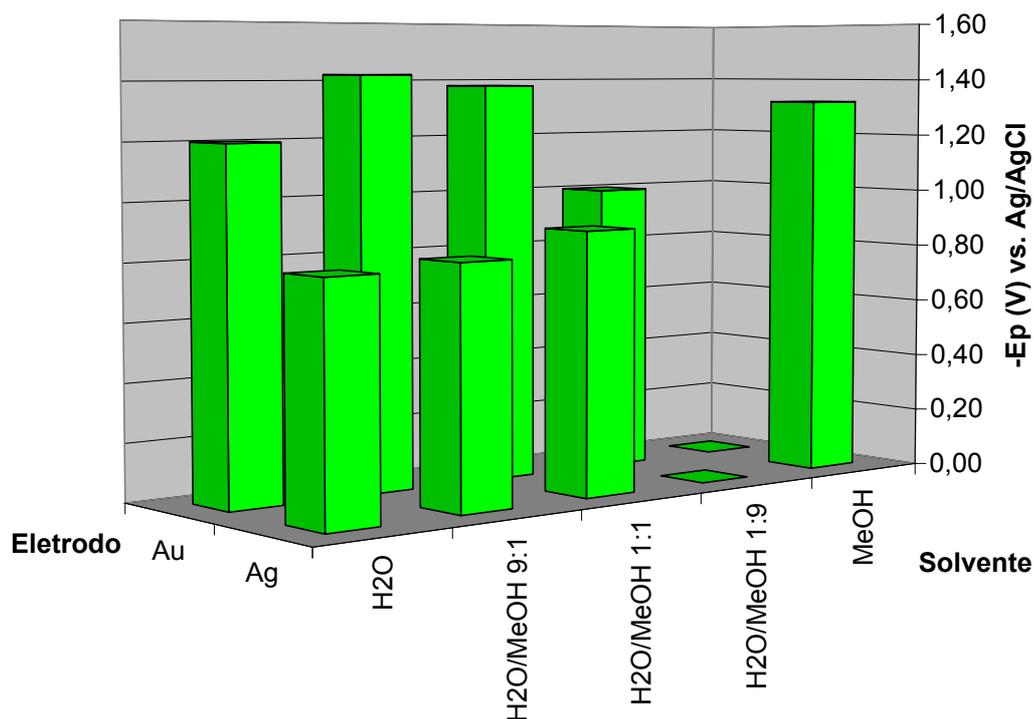


Figura 57: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em diferentes eletrodos de trabalho numa mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções à temperatura ambiente, $\text{KBr } 0,1\text{M}$ como ES, $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

Observa-se que a maioria das reduções ocorrem em eletrodo de ouro e de prata. Observou-se apenas uma redução no eletrodo de carbono vítreo em H_2O como solvente. Tal redução ocorreu em potencial mais negativo do que aquela correspondente ao brometo de propargila nas mesmas condições. Já as reduções em eletrodo de ouro apresentaram quase o mesmo comportamento daquelas para brometo de propargila. Contrariamente ao esperado, quando se utilizou o $\text{KBr } 0,1\text{M}$ como ES as reduções do cloreto de propargila em eletrodo de Au e nos meios $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:1 e 1:9), ocorreu em potenciais menos negativos do que aquelas do brometo de propargila. Já com o uso do NH_4Cl como ES as reduções do cloreto de propargila ocorreram em potenciais mais negativos do que as do brometo de propargila.

As reduções do cloreto de propargila no eletrodo de prata ocorreram em potenciais muito próximos quando se tinha água na mistura de solvente. Por outro lado, quando se utilizou metanol, a redução ocorreu em potencial mais negativo.

A mudança de eletrólito de suporte para $\text{KBr } 0,1\text{M}$ parece ter dificultado mais a redução do cloreto de propargila em eletrodo de ouro do que em eletrodo de prata, como podemos observar através da tabela 10 abaixo.

Tabela 10: Variação dos potenciais de pico, E_p (V) vs. Ag/AgCl, para o cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) com a mudança do ES e do solvente à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Solvente/Eletrólito	NH ₄ Cl	KBr	NH ₄ Cl	KBr
	Au ^a		Ag ^a	
H ₂ O		-1,2		-0,80
H ₂ O/MeOH 9:1	NO	-1,42	-0,62	-0,82
H ₂ O/MeOH 1:1	-0,88	-1,38	-0,80	-0,90
H ₂ O/MeOH 1:9	-1,00	-1,00	NO	NO
MeOH	NO	NO		-1,32

^a Tipo de Eletrodo de trabalho utilizado NO = Não Observado

As figuras 58-61 correspondem a alguns voltamogramas seleccionados do cloreto de propargila:

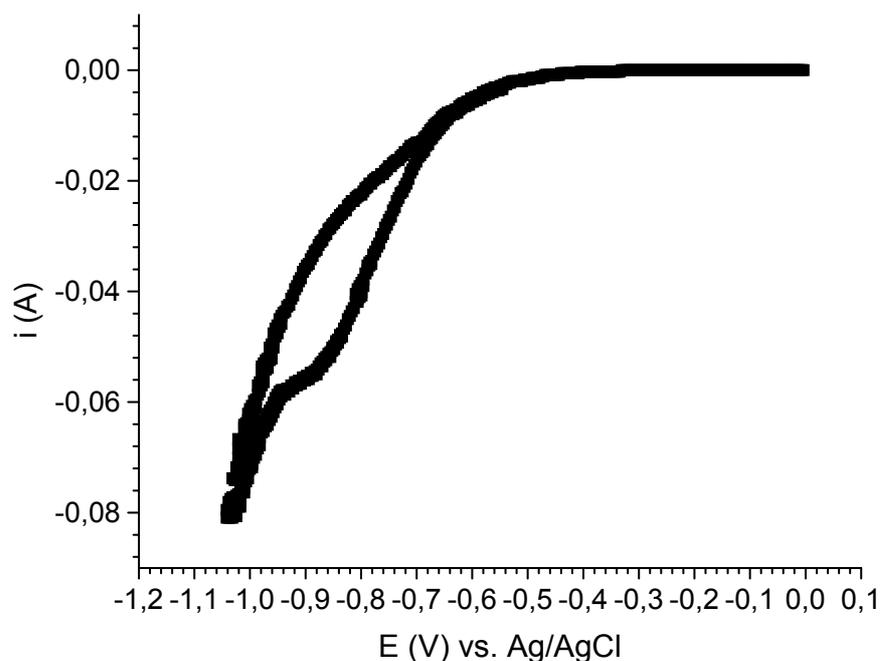


Figura 58: VC do cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de NH₄Cl 0,1M em H₂O/MeOH 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

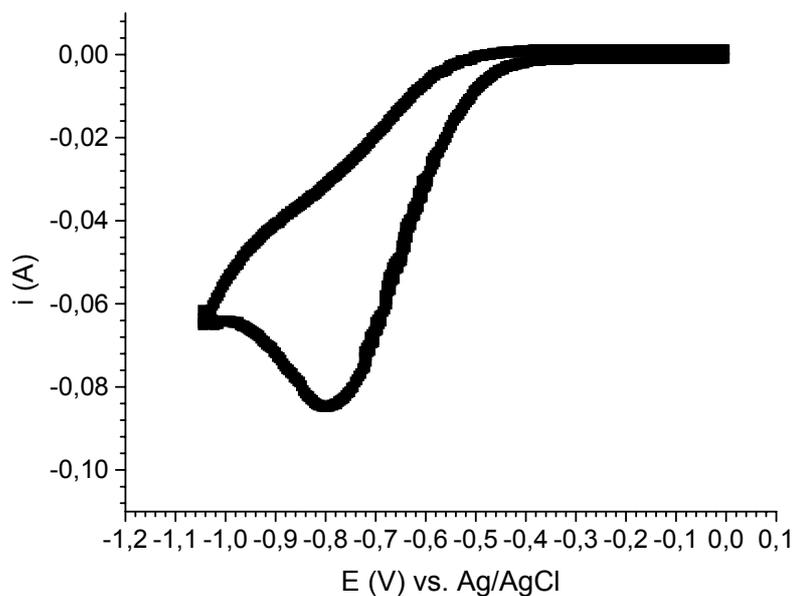


Figura 59: VC do cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de NH_4Cl $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

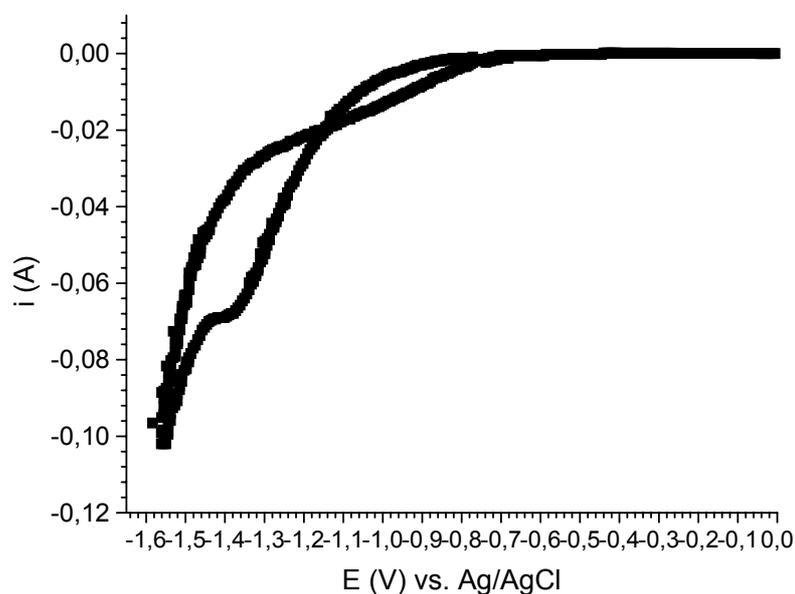


Figura 60: VC do cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em eletrodo de ouro numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

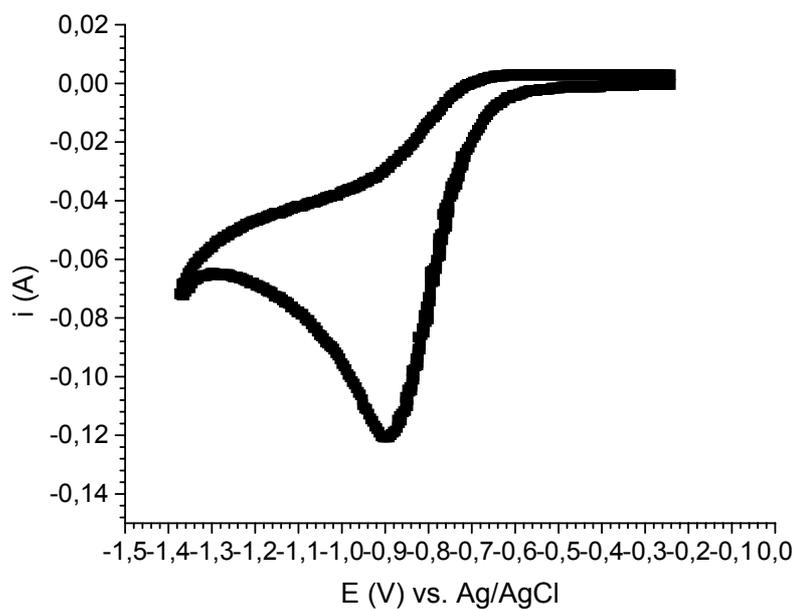
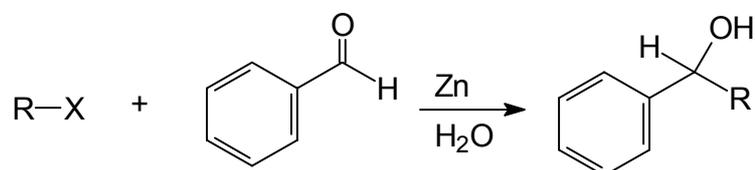


Figura 61: VC do cloreto de propargila ($0,42 \mu\text{M}$) em eletrodo de prata numa solução de KBr $0,1\text{M}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.2 - Reação do Tipo Barbier-Grignard em Meio Aquoso

Podemos resumir a reação do tipo Barbier-Grignard através da seguinte equação:



R = alila, benzila, propargila

X = Br, Cl

Esquema 24: reação do tipo Barbier-Grignard de haletos com o benzaldeído.

O meio geralmente é constituído de solução saturada de sais inorgânicos simples, como por exemplo, o NH_4Cl . Normalmente também são utilizados co-solventes orgânicos, como o THF, dioxano e outros. Diversos metais têm sido utilizados neste tipo de reação, sendo Zn um dos mais utilizados principalmente quando se trata de alilações do benzaldeído.

As condições nas quais foram feitas as reações químicas neste trabalho foram as seguintes: Solvente - solução aquosa saturada de K_2HPO_4 .

Metal - Zn em pó.

Tempo de reação - 1(uma) hora.

Extração - CCl_4 contendo cicloexano como padrão interno para cálculo de rendimento através de RMN.

4.3 - Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímico dos Haletos Utilizados

Os resultados de reações do tipo Barbier-Grignard em soluções saturadas de K_2HPO_4 para os haletos estudados estão apresentados na figura 62. Como os resultados para os haletos de propargila⁰⁴ e de benzila⁰⁵ já tinham sido obtidos nestas condições em trabalhos prévios, complementou-se com os haletos de alila de modo a se comparar com os resultados eletroquímicos. Como podemos observar os haletos de alila apresentaram os melhores rendimentos. Especificamente o cloreto de alila forneceu melhor resultado, seguido pelo brometo de alila. Analogamente o cloreto de benzila forneceu melhor resultado do que o brometo de alila. Já os haletos de propargila apresentam tendência contrária, i.e., o brometo apresentou melhor rendimento do que o cloreto.

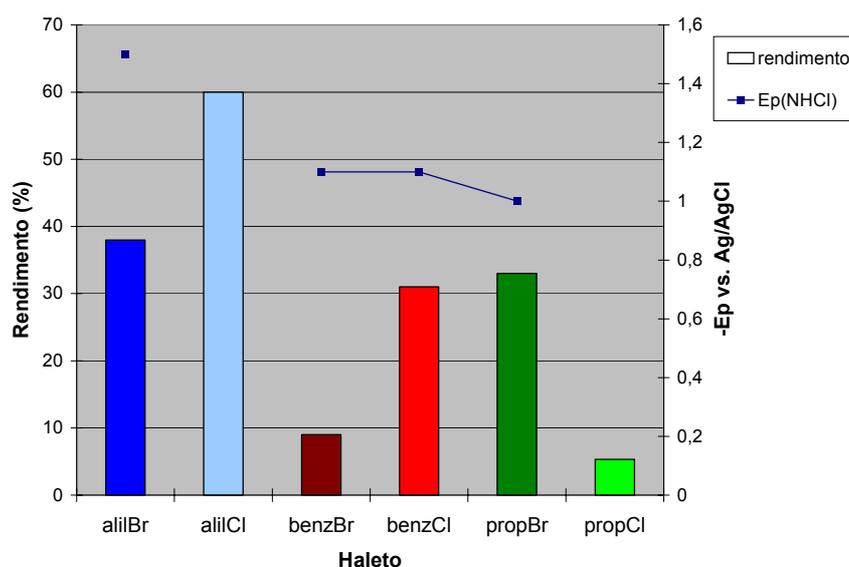


Figura 62: Rendimentos de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso [solução saturada de K_2HPO_4 (Haleto + Zn + benzaldeído)] e os potenciais de pico (-Ep) dos haletos utilizados no eletrodo de carbono vítreo e NH_4Cl 0,1M como ES.

Os resultados do comportamento eletroquímico em eletrodo de carbono vítreo dos haletos envolvidos nestas reações também estão apresentados nas figuras 62 e 63 (em forma de linha) juntamente com os rendimentos de reações do tipo Barbier-Grignard (em forma de colunas) destes haletos com o benzaldeído. Não foi observada

redução do cloreto de alila. O cloreto de propargila só foi reduzido quando se utilizou KBr 0,1M como ES. Tal fato é compatível com os relatos da literatura⁰² sobre a dificuldade de se reduzir eletroquimicamente cloretos de alquila. Como podemos observar os brometos de alquila são reduzidos em potenciais razoavelmente negativos nestas condições (acima de $-1,2V$ vs. Ag/AgCl). O fato de não se observar processo de redução dos cloretos de alila e de propargila utilizados provavelmente nos indica que tais reduções ocorram em potenciais muito negativos que estão fora de nossa janela de trabalho. Verificamos que um dos poucos trabalhos na literatura sobre redução eletroquímica de cloretos de alquila²² indica que tais processos ocorrem em potenciais mais negativos do que $-2,0V$ vs. SCE (em DMF e brometo de tetra-alquilamônio como ES).

O mecanismo das reações do tipo Barbier-Grignard envolve inicialmente a transferência de elétrons para um dos reagentes participantes da reação^{54, 70}. Existem evidências de que tal transferência ocorra tanto para o haleto quanto para o composto carbonílico^{54, 71}. Analisando paralelamente os rendimentos das reações químicas com o comportamento eletroquímico dos haletos envolvidos podemos obter informações qualitativas importantes para se compreender melhor tais reações. A ausência de redução eletroquímica dos cloretos de alila e de propargila parece sugerir uma transferência de elétrons principalmente para o aldeído. No entanto, observando que os resultados das reações químicas para os cloretos de propargila e de benzila, indicados também na figura 62 (representados pelas colunas), parece não serem suficientes para sugerir uma transferência exclusiva para o benzaldeído, pois os resultados são razoavelmente baixos. Não podemos esquecer que as condições das reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso são diferentes das condições das reduções eletroquímicas e que apenas procuramos verificar se existe alguma correlação nos rendimentos das reações com os potenciais nos quais os haletos são reduzidos eletroquimicamente.

A figura 63 mostra o comportamento eletroquímico dos mesmos haletos quando se utilizou apenas água como solvente e KBr 0,1M como ES.

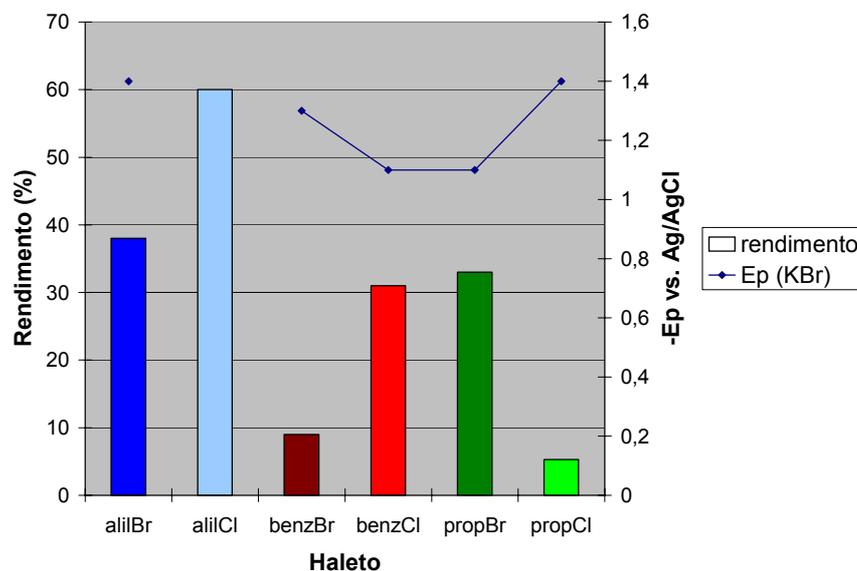


Figura 63: Rendimentos de reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso [solução saturada de K_2HPO_4 (Haleto + Zn + benzaldeído)] e os potenciais de pico

(-Ep) dos haletos utilizados no eletrodo de carbono vítreo e KBr 0,1M como ES.

Neste caso foi observada redução dos cloreto de propargila. Provavelmente tal fato seja devido a melhor solvatação de espécies intermediárias provenientes das reduções eletroquímicas do haletos de alquila quando o solvente é água. Desconsiderando os haletos de alila, e comparando-se os rendimentos mostrados na figura 63 (colunas) com os potenciais de pico apresentados na mesma figura (linha), observamos que tais resultados são bastante coerentes com uma transferência de elétron para o haleto nas reações do tipo Barbier-Grignard. Assim se observa que os haletos que apresentaram potenciais de redução mais negativos, i. e., foram reduzidos com mais dificuldade, especificamente o cloreto de propargila e brometo de benzila, forneceram menores rendimentos de reação química. Estranhamente o brometo de benzila foi reduzido em potencial mais negativo do que o cloreto de benzila. Já o cloreto de benzila e o brometo de propargila apresentaram potenciais de pico iguais e coerentemente levaram a rendimentos semelhantes. Tais fatos são compatíveis com uma transferência de elétrons para estes haletos nas reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso. No entanto o fato de não ter se observado redução eletroquímica do cloreto de alila, sendo este o que apresentou melhor rendimento químico, sugere uma participação maior do composto carbonílico, o que pode ser efetuada a partir de uma transferência de elétrons para o composto carbonílico. Na verdade para se inferir para quem provavelmente é o elétron transferido, devemos verificar em qual potencial o composto carbonílico é reduzido eletroquimicamente. Assim podemos comparar qual dos reagentes é mais facilmente reduzido. Mesmo assim devemos lembrar das diferentes condições de trabalho e também dos efeitos da agitação nas reações químicas e de efeitos do campo elétrico nas reduções eletroquímicas. A figura 64 nos mostra o comportamento eletroquímico do benzaldeído em três condições de solvente.

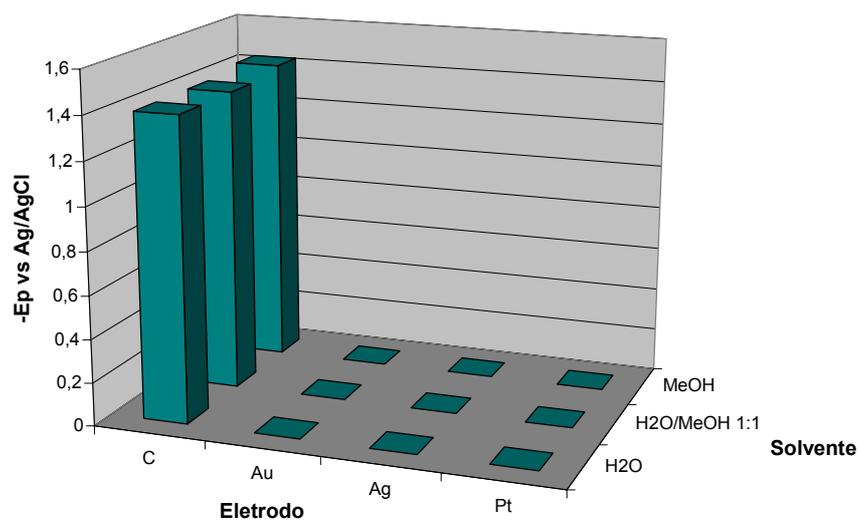


Figura 64: Potenciais de pico (vs. Ag/AgCl) para o benzaldeído em diferentes eletrodos numa mistura de H₂O/MeOH em diferentes proporções à temperatura ambiente, NH₄Cl 0,1M como ES, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Diferentemente dos haletos utilizados, a redução do benzaldeído só é observada em eletrodo de carbono vítreo. A variação do potencial de pico à medida que se aumenta o teor de metanol na mistura de solvente é bem menor que a observada para os haletos estudados.

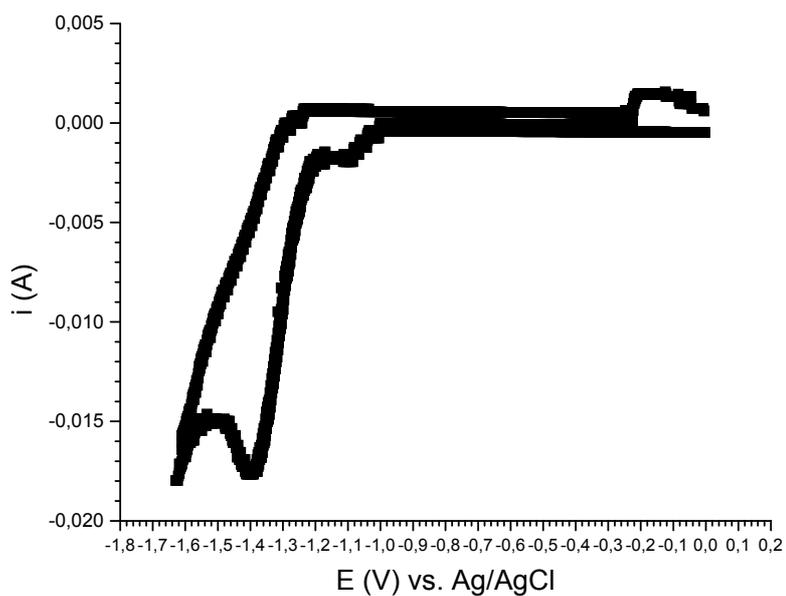


Figura 65: VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em H_2O à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

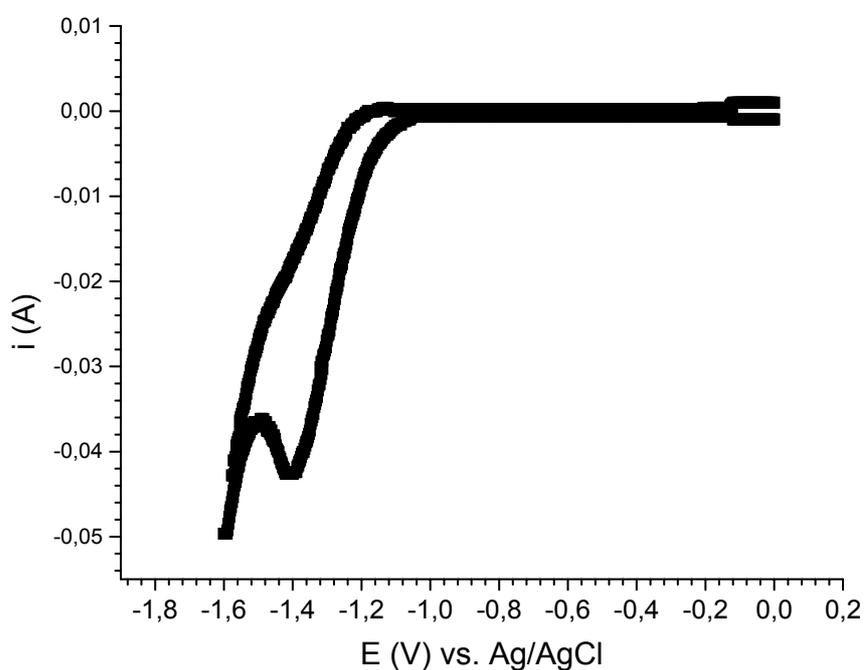


Figura 66: VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

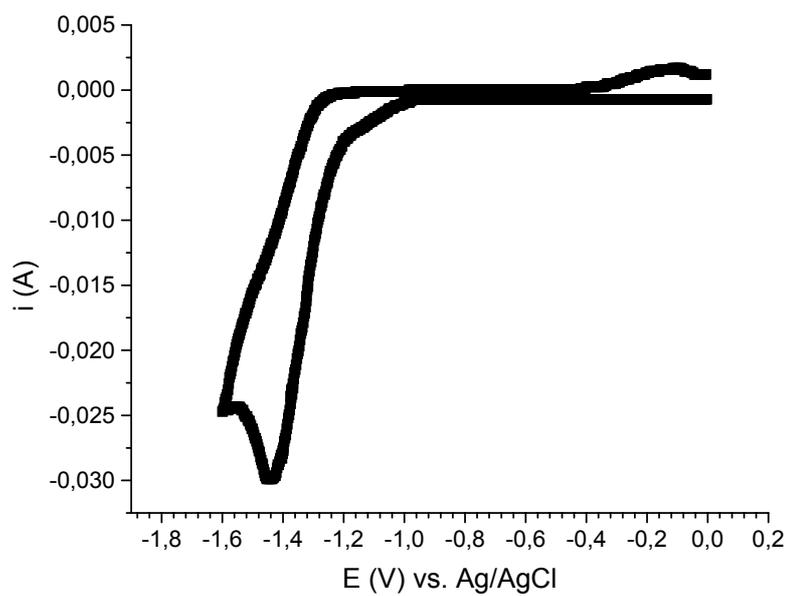


Figura 67: VC do benzaldeído em eletrodo de carbono vítreo numa solução de NH_4Cl 0,1M em MeOH à temperatura ambiente, $\nu = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

4.4 - Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímico do Brometo de Alila

Nesta seção apresentaremos e discutiremos os resultados de reações de alilações, i.e. do tipo Barbier-Grignard, do benzaldeído em meio aquoso usando-se zinco como metal. Também será mostrado novamente o comportamento eletroquímico dos brometo e cloreto de alila em diversos eletrodos de trabalho e em condições semelhantes de solvente e eletrólito de suporte com a finalidade de se comparar tais comportamentos com os rendimentos das reações químicas. Na figura 68 estão apresentados os resultados das reações do tipo Barbier-Grignard do benzaldeído com o brometo de alila resumidas no esquema 24 quando $X = \text{Br}$ e $R = \text{alila}$. Nesta reação utilizou-se como solvente uma solução de KBr 0,1M. O produto desta reação é um álcool homo-alílico. Geralmente não se obtém o co-produto de dimerização do haleto de alila nestas condições, por outro lado um outro produto geralmente formado quimicamente é o propeno. Observa-se que os rendimentos foram bons a excelentes, tendo sido obtidos os melhores em H_2O , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:9 e MeOH como solventes.

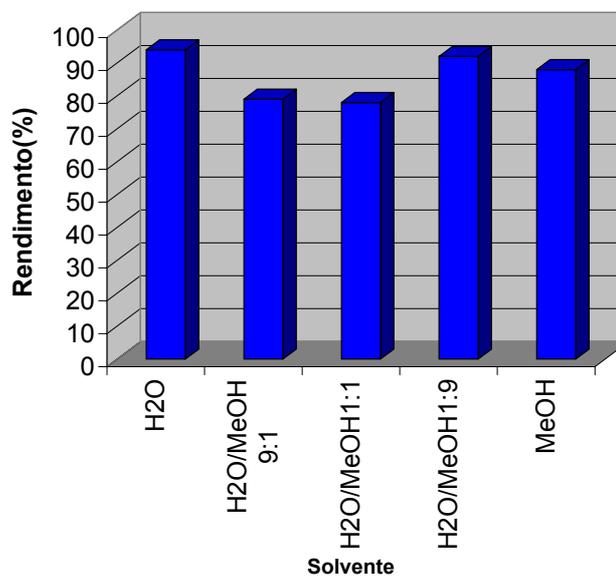


Figura 68: Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard numa solução KBr 0,1M em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ em diferentes proporções do brometo de alila com o benzaldeído e zinco.

Os resultados do comportamento eletroquímico do brometo de alila nas mesmas condições de solvente estão apresentados na figura 70.

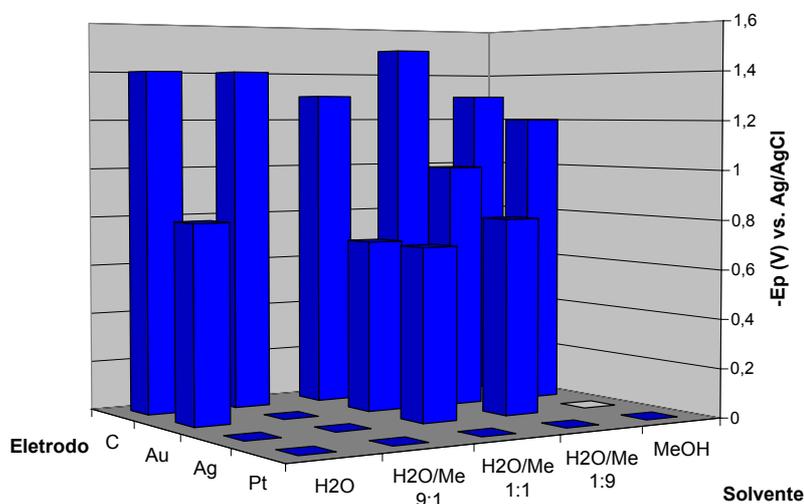


Figura 69: Comportamento eletroquímico do brometo de alila ($0,34 \mu\text{M}$) em diferentes ET em diferentes proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, sendo $\text{KBr } 0,1 \text{ M}$ o ES, $v = 0,05\text{Vs}^{-1}$.

Os potenciais de pico para a redução do brometo de alila no eletrodo de carbono vítreo variaram de $-1,3 \text{ V}$ a $-1,5\text{V}$. Tais potenciais não mostram uma tendência clara. Já os rendimentos das reações químicas estão no intervalo de 70 a 90%. Analogamente não se observa nenhuma tendência nos rendimentos das reações. Devemos nos lembrar que o efeito de interação dos reagentes com a superfície metálica é muito importante para as reações químicas e que neste caso, onde estamos estudando apenas o processo de transferência de elétrons de uma superfície para o haleto de alquila, i. e. uma redução eletroquímica de tais haletos, não podemos tirar muitas conclusões mecanísticas baseados apenas neste processo de redução eletroquímica. Uma outra diferença é que no processo eletroquímico os haletos estão na presença de campos elétricos muito provavelmente diferentes daqueles encontrados nas superfícies dos metais utilizados nas reações químicas.

Comparando-se o comportamento químico do brometo de alila no eletrodo de carbono vítreo e $\text{KBr } 0,1\text{M}$ como ES, observamos que enquanto o potencial de pico foi o mesmo em H_2O e $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH } 9:1$, o rendimento das reações nestas mesmas condições não se mantiveram próximos, mas diminuíram quando se adicionou o metanol à água como solvente. Quando se adicionou mais metanol ao solvente ($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH } 1:1$) o potencial de pico tornou-se menos

negativo, no entanto o rendimento da reação não foi alterado. Adicionando-se ainda mais metanol à água como solvente o potencial de pico se tornou mais negativo e o rendimento da reação aumentou. Estas observações nos levam a considerar que no mecanismo das reações o que deve ser importante é um passo envolvendo o benzaldeído e não o brometo de alila, já que as variações nos rendimentos não são coerentes com as variações nos potenciais de redução do brometo de alila.

Podemos comparar os potenciais de pico do brometo de alila (NH_4Cl 0,1M como ES) com os do benzaldeído e verificar como os rendimentos das reações químicas (fig.71) se comportam em relação a tais potenciais. Verifica-se através da figura 12 que o brometo de alila apresentou potencial de pico de $-1,5\text{V}$ e $-1,4\text{V}$ vs. Ag/AgCl em H_2O e $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1, respectivamente, comparável aos potenciais de pico para o benzaldeído. (figuras 65 - 67) nestas mesmas condições. No entanto em MeOH o brometo de alila apresentou potencial de pico bem mais negativo ($-1,8\text{V}$ vs. Ag/AgCl) do que o do benzaldeído. Já o rendimento das reações químicas foi menor em MeOH. Enquanto que a proximidade dos potenciais de pico nos sugere que a transferência do elétron pode ocorrer para qualquer um dos reagentes, o efeito do solvente sobre o potencial de pico do brometo de alila nos sugere a transferência de elétron para o brometo de alila.

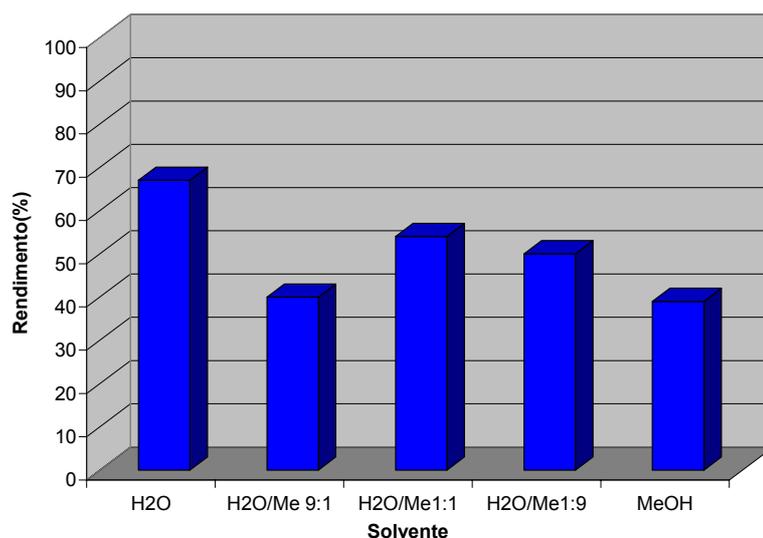


Figura 70: Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso (NH_4Cl 0,1M) do brometo de alila com o benzaldeído e zinco.

Assim, verifica-se um comportamento oposto ao anterior com KBr 0,1M como ES. Sendo os potenciais de pico do brometo de alila e do benzaldeído próximos nas condições aquosas, esperamos que uma mudança no eletrólito de suporte influencie facilmente os rendimentos das reações, pois dependerá da aproximação da espécie a receber o elétron à superfície metálica coberta com íons diferentes, dependendo do eletrólito que se utilize.

Quando o KBr é o ES, a influência nos rendimentos das reações foi bem maior do que quando se utilizou NH_4Cl como ES. Tais fatos são compatíveis com a aproximação mais fácil de um dos reagentes. Certamente será reduzido aquele que apresente maior facilidade de se aproximar à superfície. Estas observações são compatíveis com a redução do brometo de alila no mecanismo da reação.

4.5 - Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímico do Cloreto de Alila

Os resultados das reações do tipo Barbier-Grignard do benzaldeído com o *cloreto de alila* em meio aquoso estão apresentados nas figuras 71 e 72. Observa-se a desvantagem de se utilizar MeOH como solvente. Como já descrito em 4.1.2, observou-se que o cloreto de alila não foi reduzido em eletrodo de Cv em nenhuma das proporções $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ utilizadas. Tendo sido o benzaldeído reduzido em $-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, o que é observado através da figura 65, podemos sugerir que a reação de alilação do benzaldeído com o cloreto de alila deve envolver a transferência de elétron para o benzaldeído. No entanto não se pode esquecer que a superfície de zinco na reação química pode alterar esta situação, principalmente quando ocorrem fenômenos de adsorção do haleto que facilitem a sua redução.

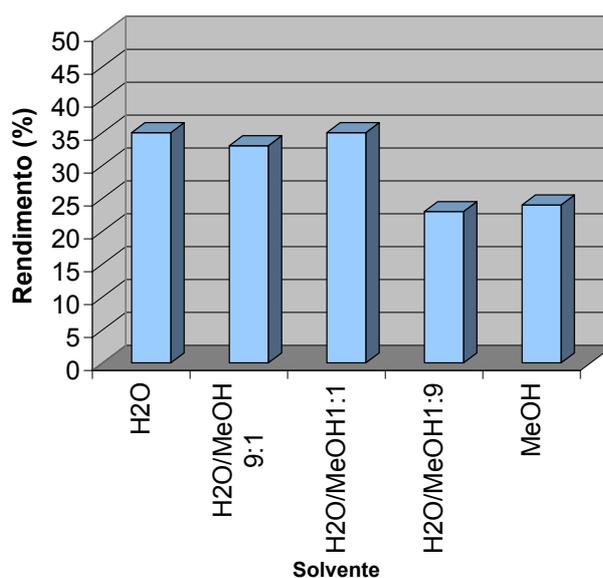


Figura 71: Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso (NH_4Cl 0,1M) do cloreto de alila com o benzaldeído e zinco.

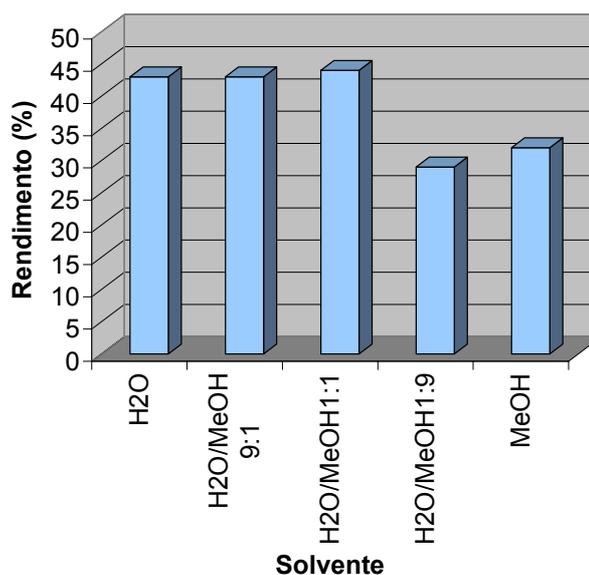


Figura 72: Rendimentos da reação do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso (KBr 0,1M) do cloreto de alila com o benzaldeído e zinco.

O comportamento das reações químicas do cloreto de alila foi bem mais reprodutível do que as do brometo de alila. Como o brometo de alila em condições aquosas apresentou potenciais de pico comparáveis com o benzaldeído e não observamos o mesmo comportamento

para as reações químicas, como já discutido, podemos esperar que a reprodutibilidade das reações químicas do cloreto de alila seja devido a participação apenas do benzaldeído na etapa de transferência de elétrons enquanto que com o brometo de alila parece ocorrer a participação de ambos os reagentes nesta etapa.

Através da figura 28 observa-se que o cloreto de alila foi reduzido em eletrodo de Ag e Au. Em tais eletrodos pode estar ocorrendo processo de adsorção que facilita a redução do cloreto de alila. Também se observa o efeito do aumento do teor de metanol na redução do cloreto de alila. Assim, com o KBr como eletrólito de suporte, temos evidência de transferência de elétrons para o cloreto de alila no mecanismo da reação, pois à medida que se aumentou o teor de metanol obteve-se menores rendimentos nas reações químicas.

5.0 - Conclusões

5.1 - Brometo e Cloreto de Alila

- Observou-se a seguinte ordem de facilidade de redução do brometo de alila :
 $Ag < Au < C$.
- Devido as condições aquosas de solvente, não foi possível se observar redução do brometo de alila no eletrodo de platina.

Esta mesma ordem foi observada para a quantidade de reduções que o haleto apresenta nestes eletrodos, i. e., o brometo de alila foi reduzido pouquíssimas vezes no eletrodo de prata e muito mais vezes no eletrodo de carbono. Assim podemos concluir que embora seja difícil ocorrer redução do brometo de alila no eletrodo de prata, quando a mesma ocorre isto acontece em potencial mais positivo do que em carbono vítreo.

- Meio aquoso tem como desvantagens a redução da janela de trabalho e a dificuldade de solubilização de reagentes orgânicos.
- A mudança de eletrólito de suporte (ES) apresentou efeito variado sobre as reduções dos haletos; tal mudança fez surgir picos de redução em algumas condições de solvente nas quais não foram observadas com o outro eletrólito. Ao mesmo tempo, em algumas condições, como por exemplo $H_2O/MeOH$ 1:9, foi observado que o uso de KBr como ES, tornou os potenciais de pico um pouco mais negativos.
- O uso do KBr 0,1M como ES foi mais vantajoso para o cloreto de alila, pois foi possível se observar mais processos de redução em diferentes condições de solvente nos eletrodos de Au e Ag. Não se observou reduções no eletrodo de carbono vítreo e de platina.
Também se observou que um pouco de metanol, $H_2O/MeOH$ 9:1, facilitou a redução do cloreto de alila e que à medida que se adicionava mais metanol a redução tornava-se mais difícil.

5.2 - Brometo e Cloreto de Benzila

- Tanto o brometo quanto o cloreto de benzila apresentaram potenciais de pico mais negativos no eletrodo de carbono vítreo em relação aos outros eletrodos. Em algumas condições de solvente observa-se a seguinte ordem de facilidade de redução do brometo de benzila: $Ag < Au < C$. O brometo de benzila não foi reduzido no eletrodo de platina.

- A mudança de eletrólito de suporte para KBr 0,1M tornou um pouco mais negativo os potenciais de pico do brometo de benzila.
- Embora não tenha sido observadas reduções em todas as condições de solvente, os aspectos das figuras apresentadas mostram que em metanol as reduções ocorrem em potenciais mais negativos. No entanto com pouca quantidade de metanol houve uma facilidade no processo de redução no eletrodo de ouro usando-se qualquer um dos eletrólitos de suporte estudados.
- A dificuldade de se promover redução de cloreto de benzila ficou evidenciada pela pouca quantidade de barras apresentadas nas figuras. A presença de uma grande quantidade de água no solvente facilita os processos de redução do cloreto de benzila o que provavelmente é devido a melhor solvatação de espécies intermediárias no processo de redução do haleto
- O eletrodo de platina parece facilitar a redução do cloreto de benzila em condições onde se tem grande quantidade de água no solvente.

5.3 - Brometo e Cloreto de Propargila

- O brometo e o cloreto de propargila apresentaram um comportamento bastante irregular em relação aos outros haletos. Com a presença de metanol no solvente ($H_2O/MeOH$ 9:1 a $H_2O/MeOH$ 1:9) a redução no eletrodo de carbono vítreo ocorre em potenciais mais negativos do que nos outros eletrodos, com apenas uma exceção quando se usou KBr como ES e a mistura $H_2O/MeOH$ 1:1 como solvente. Assim podemos concluir que embora tenha um comportamento irregular, observamos que no intervalo de misturas $H_2O/MeOH$ 9:1 a $H_2O/MeOH$ 1:9 como solvente, a ordem de facilidade de redução do brometo de propargila é a mesma observada para os outros haletos anteriormente apresentados, a saber: $Ag < Au < C$. No entanto não se observou o mesmo efeito da adição de metanol no solvente tornar mais difícil a redução do brometo de propargila nos três eletrodos indicados.
- A mudança do eletrólito de suporte de NH_4Cl para KBr desfavoreceu o processo de redução do brometo de propargila, i. e., tornou os potenciais de pico mais negativos.
- O uso de KBr 0,1M como ES também tornou mais negativos os potenciais de pico do cloreto de propargila, no entanto, analogamente aos outros haletos estudados, com este ES foi possível observar redução do haleto em outras condições de solvente não observado com o outro ES.

5.4 - Reações do Tipo Barbier-Grignard com Haletos Alílicos, Benzílicos e Propargílicos

- A partir dos rendimentos das reações químicas dos haletos utilizados com o benzaldeído, podemos concluir que nas condições utilizadas a seguinte ordem de reatividade é obedecida:
Haletos Alílicos > Haletos Benzílicos > Haletos Propargílicos

5.5 - Reações do Tipo Barbier-Grignard com Haletos Alílicos numa Mistura de $H_2O/MeOH$ em Diferentes Proporções

- Entre os haletos de alila utilizados o mais reativo é o cloreto de alila:
Cloreto de Alila > brometo de Alila
- A utilização do MeOH como cossolvente desfavorece a reação de alilação do benzaldeído.
- A solução de KBr 0,1M é um meio melhor do que a solução de NH_4Cl 0,1M para se fazer a reação de alilação do benzaldeído.

5.6 - Comparação dos Comportamentos Químico e Eletroquímico

- O comportamento químico dos haletos de benzila e de propargila, expressos através dos rendimentos das reações, são compatíveis com um mecanismo que envolva uma transferência de elétrons para tais haletos, pois à medida que o potencial de pico de um dado haleto é mais negativo, i. e., é mais difícil se transferir o elétron para tal haleto, o rendimento da reação diminui.
- Os rendimentos das reações químicas envolvendo o brometo de alila e o comportamento deste haleto nos leva a concluir que a transferência de elétrons pode ocorrer para o brometo de alila ou para o benzaldeído. Enquanto o brometo de alila é favorecido em condições aquosas de solvente, o benzaldeído é favorecido em metanol.
- Já no caso do cloreto de alila a transferência de elétrons parece ocorrer para o benzaldeído.

6.0 – Perspectivas Futuras

- Realizar um estudo sistemático de voltametrias com compostos carbonílicos e a partir da comparação dos potenciais de pico destes com os dos haletos certificar-se a respeito da importância ou não da redução dos dois reagentes envolvidos nas reações do tipo Barbier-Grignard em meio aquoso.
- Realizar experimentos eletroquímicos quantitativos para se contabilizar o número de elétrons envolvidos nas reduções destes compostos.
- Realizar eletrólises em condições otimizadas para se verificar a correlação entre potenciais de redução dos haletos e dos compostos carbonílicos com os rendimentos das eletrólises.
- Verificar o efeito do eletrodo de prata em eletrólises envolvendo os haletos e os compostos carbonílicos.

Referências

- 01** – Shono, T. *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*; Springer-Verlag: Berlin, 1984; p 01.
- 02** – Baizer, M. M. em *Organic Electrochemistry*; 3rd Ed.; Lund, H., Baizer, M. M. Eds.; Dekker: New York, 1991; p. 1.
- 03** – Bockris J.O'M.; Khan S. U. M. *Surface Electrochemistry A molecular Level Approach*; Plenum Press: New York, 1993; p 579.
- 04** – Bieber, L. W.; da Silva, M. F.; Costa, R. C.; Silva L. O. S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3655-3658.
- 05** – Bieber, L. W.; Storch, E. C.; Malvestiti, I.; da Silva M. F. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9393-9396.
- 06** – Bieber, L. W.; Costa, R. C.; da Silva, M. F. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4827-4830.
- 07** – (a) Marcus, R. A. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 679-701.
(b) Marcus, R. A. *Physical Reviews Annu. Rev. Phys. Chem.* **1965**, 15, 155-196.
- 08** – Andrieux C. P.; Dumas-Bouchiat J.-M.; Savént, J.-M. *J Electroanal. Chem.* **1978**, 87, 39-53.
- 09** – Andrieux C. P.; Dumas-Bouchiat J.-M.; Savént, J.-M. *J Electroanal. Chem.* **1978**, 87, 55-65.
- 10** – Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 638-647.
- 11** – Sease J.; Reed, C. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 393-396.
- 12** – Chamin, Z.; Gareil, M.; Pinson J.; Savéant, J.-M.; Thiebault, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 639-642.
- 13** – Peters, D. G. em *Organic Electrochemistry an Introduction and a Guide*; 4th Ed.; Lund, H., Baizer, M. M. Eds.; Dekker: New York, 2001; pp 341-377.
- 14** – Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 638-647.
- 15** – Stakelberg, M.V.; Strake W. *J. Electrochem. Soc.*, **1949**, 53, 118.
- 16** – Moyano, A.; Pericàs M. A.; Riera, A.; Luche, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 7619-7622.
- 17** – La Perriere, D. M.; Carroll, W. F.; Willett, B. C.; Torp, E. C.; Peters, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 25, 7561-7568.
- 18** – Tyssee, D. A.; Wagenknecht, J. H.; Baizer, M. M.; Chruma, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4809-4812.
- 19** – Wagenknecht, J. H. *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 52, 489.
- 20** – La Perriere, D. M.; Carroll Jr., W. F.; Willet B. C.; Torp, E. C.; Peters, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 25, 7561-7568.
- 21** – Cleary, J.A.; Mubarak, M. S.; Vieira, K. L.; Anderson, M. R.; Peters D.G. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 198, 107-124.
- 22** – Lambert F. L.; Ingall, G. B. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 36, 3231-3234.
- 23** – Petrovich, J. P.; Baizer, M. M. *Electrochimica Acta*, **1967**, 12, 1249-1254.
- 24** – Baizer, M. M.; Chruma, J. L. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1951-1960.
- 25** – Ort M. R.; Baizer M. M. *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1646-1648.
- 26** – Doupeux, H.; Simonet, J. *Bull Soc Chim. Fr.* **1972**, 1119-1224.
- 27** – Brillas, E.; Costa, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1976**, 69, 435-439.
- 28** – Satoh, S.; Suginome H.; Tokuda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3456-3459.
- 29** – Hush, N.S.; Oldham, K. B. *J. Electroanal. Chem.* **1963**, 6, 34.

- 30 – Brown, O. R.; Thrisk, H. R.; Thornton, B. *Electrochimica Acta* **1971**, 16, 495-503.
- 31 – Rifi, M. R.; Covitz F. H. *Introduction to Organic Electrochemistry*; Dekker ed.: New York, 1974; p 200.
- 32 – Fry, A. J.; Porter J. M.; Fry, P. F. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3191-3194.
- 33 – Koch, D. A.; Henne, B. J.; Bartak, D. E. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 3062- 3067.
- 34 – Willett, B. C.; Moore, W. M.; Salajegheh, A.; Peters, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1162-1567.
- 35 – Moore, W. M.; Peters, D. G. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5, 453-456.
- 36 – Shao, R.-L.; Cleary, J. A.; La Perriere, D. M.; Peters, D. G. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3289-3294.
- 37 – Shao, R.-L.; Peters, D. G. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 652-657.
- 38 – (a-q): Blomberg, C. *The Barbier Reaction and Related One-Step Processes*; Springer-Verlag: Berlin, **1993**; p 155 e referências citadas.
- 39 – skelll, Ph. S.; Wescott, Jr. L. D.; Golstein, J.-P.; Engel, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2829-2835.
- 40 – Klabunde, K. J.; Key, M. S.; Low, J. Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 999-1000.
- 41 – Tanaka, Y.; Davis, S. C.; Klabunde, K. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1013-1016.
- 42 – Klabunde, K. J.; Whetten A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6529-6534.
- 43 – Gombert, M.; Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 236-257.
- 44 – Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. *Introduction to Organic Chemistry*; 4th. Ed.; Macmillian Publishing Company: New York, 1992; p. 165.
- 45 – Walborsky, H. M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 286-293.
- 46 – Bodewitz H. W. H. J.; Blomberg, C.; Bickelhaupt F. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 281.
- 47 – Anteunis, M.; van Schoot, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1963**, 72, 787.
- 48 – Walborsky, H. M.; Young, A.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3288-3296.
- 49 – Bodewitz H. W. H. J.; Blomberg, C.; Bickelhaupt F. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 31, 1053-1063.
- 50 – Bodewitz H. W. H. J.; Blomberg, C.; Bickelhaupt F. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 29, 719-726.
- 51 – Bodewitz H. W. H. J.; Schaart, B. J.; van der Niet, J. D.; Blomberg, C.; Bickelhaupt F. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 34, 2523-2527.
- 52 – Dubois, J.-E.; Molle G.; Tourrillon, G.; Bauer P. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 52, 5069-5072.
- 53 – Fry, A. J.; Mitnick, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6207-6208.
- 54 – Molle, G.; Bauer, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3481-3487.
- 55 – Blomberg, C. *The Barbier Reaction and Related One-Step Processes*; Springer-Verlag: Berlin, 1993; p 155 e referências citadas.
- 56 – (a) Petrier, C.; Luche, J.-L. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 910-912;
(b) Einhorn, C.; Luche, J.-L. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 177-183.
- 57 – Wilson, S. R.; Guazzaroni, M. E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3087-3091.
- 58 – Chan, T. H.; Li, C. J.; Lee, M. C.; Wei, Z. Y. *Can. J. Chem* **1994**, 72, 1181-1192.
- 59 – Kim, E.; Gordon, D. M.; Schmid, W.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5500-5507.
- 60 – Grieco, P. A.; Bahsas, A. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1378-1380.
- 61 – Marshall, J. A.; Hinkle, K. W. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1920-1921.

- 62 – Li, C.-J. *Tetrahedron* **1996**, 52, 16, 5643-5668.
- 63 – Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: New York; 1980; Cap. 06, 11 e 12.
- 64 – MacDonald, D. D., *Transient Techniques in Electrochemistry*; Plenum Press: New York; 1977.
- 65 – Kinssinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; Marcel Dekker: New York; 1984; Cap . 03.
- 66 – Nelsen, S. , Kessel, C. R., Brien, D. J., Weinhold, F. *J.Org. Chem.* **1980**, 45, pp. 2116.
- 67 – York, Hawley, M. D. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; vol. XIV; Marcel Dekker: New York; 1980; p. 68.
- 68 - Bard, A. J.; Merz, A. J. *Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2959-2965.
- 69 – Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; 5th. Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994.
- 70 – Blomberg, C.; Mosher, H. S. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1968**, 13, 519-522.
- 71 – Garst, J. F.; Smith C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1520-1526.