



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Estudo Mecanístico de Reações Eletroquímicas de
Compostos Orgânicos Funcionalizados: Ácido 3-
Nitrobenzóico e α,α -Diclorotolueno

Rogério Tavares Ribeiro

Recife-PE Brasil

Junho / 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo Mecanístico de Reações Eletroquímicas de
Compostos Orgânicos Funcionalizados: Ácido 3-
Nitrobenzóico e α,α -Diclorotolueno

Rogério Tavares Ribeiro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Marcelo Navarro

Co-orientador: Prof. Ricardo Luiz Longo

Co-orientador: Prof. Jean-Yve Nédélec

Recife-PE Brasil

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Ribeiro, Rogério Tavares.

Estudo mecanístico de reações eletroquímicas de compostos orgânicos funcionalizados: ácido 3-nitrobenzóico e α,α -diclorotolueno / Rogério Tavares Ribeiro. - Recife: O Autor, 2010.
xxi, 167 folhas : il. fig. tab.

Orientador: Marcelo Navarro

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2010.

Inclui bibliografia e anexo.

1.Físico-química. 2.Eletroquímica orgânica.
3. Termodinâmica. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Título.

543.1 (22.ed.) FQ 2011-001

Tese 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 Doutor em Química.

Aprovada:



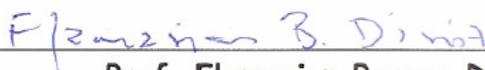
Prof. Marcelo Navarro
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Willian Ricardo Rocha
Departamento de Química
Universidade Federal de Minas Gerais



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



Prof. Flamarion Borges Diniz
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Madalena Carneiro da Cunha Areias
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

“Estudo Mecanístico de Reações Eletroquímicas de Compostos Orgânicos Funcionalizados: Ácido 3-nitrobenzóico e α,α -diclorotolueno”

por

Rogério Tavares Ribeiro

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

Dedico este trabalho as três Marias, A minha avó Rosa (*in memoriam*), a minha mãe Lêda e a minha esposa Vanja, pois sem elas eu não teria realizado nada.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para execução desta tese. Em especial, agradeço:

Ao meu orientador Prof. Marcelo pelas grandes discussões intelectuais e bestas que tivemos ao longo desse período. Hoje, posso dizer que o considero como um amigo.

Ao meu co-orientador Prof. Ricardo pelas conversas e planejamentos sobre meus projetos e tese. Eu confesso que me identifico muito com ele, não pelo conhecimento, mas pela forma que encara a vida.

Aos Profs. Nédélec e Leonel, juntamente aos Mestres de conferência Cachet-Vivier e Barhdadi pelas contribuições no trabalho da França.

A Madalena, Eric, Christine, Inez e Manuela pelo grande auxílio em minha adaptação na França.

Ao Prof. Tonholo por sua grande contribuição intelectual na evolução do trabalho, pois suas contribuições deram um rumo muito interessante ao desenvolvimento do trabalho referente ao estudo do grupo nitro aromático.

Ao Prof. Flamarion por seus eternos ensinamentos de moral e integridade científica, obrigado meu mestre.

Aos camaradas de trabalho, de conversa, de criação e de discussão. No Brasil, Ronny, Jack, Jéssica (Diego-computacional) e Suseanne, camaradas do laboratório de eletrossíntese orgânica. Ao Renaldo, Miguel, Gabriel, Carol e Victor, camaradas do laboratório de química computacional. Na França, aos amigos, que formei ao longo de minha estadia, Carol, Inez, Celine e Igor.

Ao CNPq, CAPES-COFECUB e FACEPE pelo financiamento.

A visão mais bela que tive de Paris foi a de uma ave voando livremente em um dia de chuva.

“...O historiador escrito, puro, a trabalhar somente conforme os dados, se assemelha a alguém que, desprovido de todo conhecimento matemático, busca por meios de medições obter as relações de figuras encontradas acidentalmente...”

O mundo como vontade e representação

.Arthur Schopenhauer

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XVI
LISTA DE SÍMBOLOS, VARIÁVEIS E ABREVIACÕES.....	XVIII
RESUMO.....	XX
ABSTRACT.....	XXI
CAPÍTULO 1: CONCEITOS BÁSICOS.....	1
I- INTRODUÇÃO.....	2
I.1- PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON.....	5
I.2- OBJETIVO E ESTRATÉGIAS.....	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	10
CAPITULO 2: Eletrorredução do ácido 3-nitrobenzóico.....	13
I- INTRODUÇÃO.....	14
I.1- ELETORREDUÇÃO DE NITRO-AROMÁTICOS.....	15
I.1.1– Solventes próticos.....	15
I.1.2– Solventes apróticos.....	20
I.1.2.1– Ausência de doadores de prótons.....	20
I.1.2.2– Presença de doadores de prótons.....	22
I.2– OBJETIVOS.....	27
II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL.....	29
II.1– PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
II.1.1– Tratamento do solvente e do eletrólito de suporte.....	29
II.1.2– Espécies eletroativas.....	29
II.1.3– Soluções.....	29
II.1.4– Instrumentação.....	30
II.1.4.1– Equipamentos eletrônicos e programas de aquisição de dados.....	30

III.2.1.1– Ácidos <i>meta</i> , <i>para</i> e 3,5-dinitrobenzóico.....	73
III.2.1.2– Derivados dos ácidos <i>meta</i> , <i>para</i> e 3,5-dinitrobenzóico.....	78
III.2.2– Efeito da TE sobre a estrutura molecular.....	80
III.2.2.1– Contaminação de <i>spin</i>	81
III.2.2.2– Descrição de sistemas com camada aberta.....	83
III.2.2.3– Efeito da TE para A3NB, A4NB e A35NB e seus respectivos derivados.....	89
III.3– ELETROQUÍMICA COMPUTACIONAL.....	96
III.3.1– Escolha da propriedade.....	97
III.3.2– Determinação do potencial de redução do A3AZOB e A3AZOXB.....	101
IV– CONCLUSÕES.....	105
V– PERSPECTIVAS.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
 CAPITULO 3: Reação de ciclopropanação do α,α -diclorotolueno com o diéster 2-metilenosuccinato de metila.....	 119
I- INTRODUÇÃO	120
I.1- REAÇÃO QUÍMICA DE CICLOPROPANAÇÃO.....	120
I.1.1- Reação de Ciclopropanação com Diazoalcanos.....	122
I.1.2- Reação de Ciclopropanação com halocompostos.....	124
I.2- REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CICLOPROPANAÇÃO.....	128
I.3– OBJETIVOS.....	131
II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	133
II.1– TRATAMENTO DO SOLVENTE E DO ELETRÓLITO DE SUPORTE.....	133
II.2– ESPÉCIES ELETROATIVAS.....	133
II.3– SOLUÇÕES.....	133
II.4– INSTRUMENTAÇÃO.....	134
II.4.1– Equipamentos eletrônicos e programas de aquisição de dados.....	134

II.4.2– Células eletroquímicas.....	134
II.5– EXPERIMENTOS.....	135
II.5.1 – Eletrossíntese.....	135
II.5.2– Voltametria cíclica.....	136
III- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	137
III.1- ELETRÓLISE.....	137
III.2- VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	139
III.2.1- Efeito do sal de CuBr e da pré-eletrolise.....	139
III.2.2- Efeito do contra-íon (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻) na redução do Fe ²⁺	142
III.2.3. Efeito da concentração do DMI e BC sobre a redução do Fe ²⁺	143
III.3. MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE CICLOPROPANAÇÃO.....	148
III.3.1. Consumo do BC e DMI.....	149
III.3.2. Formação de alguns produtos.....	152
III.4- PROPOSTA DE MECANISMO.....	153
IV– CONCLUSÕES.....	156
V– PERSPECTIVAS.....	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158
ANEXO.....	164

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2: Eletrorredução do ácido 3-nitrobenzóico

- Figura 1.** Estrutura da nimodipina. Adaptada da ref. [15]. 17
- Figura 2.** Estrutura da 2,2-dimetil-3-(3-nitro-fenilamino)-2,3-diidronafto[1,2- β] furano-4,5-diona. Adaptada da ref. [32]. 21
- Figura 3.** Estrutura proposta para a formação do complexo de ligação de hidrogênio entre o grupo nitro e o grupo doador de prótons. Adaptada da ref. [21]. 22
- Figura 4.** (a) Fotografia da montagem experimental, com a indicação dos eletrodos. (b) Fotografia do eletrodo de referência e do compartimento intermediário. 30
- Figura 5.** Voltamograma de 2,5 mmol L⁻¹ A3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C. 40
- Figura 6.** Voltamogramas de 2,5 mmol L⁻¹ A3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C. (- - -) $E_{\lambda,1} = -1,51 \text{ V}$; (•••) $E_{\lambda,1} = -1,06 \text{ V}$; (- • -) $E_{\lambda,1} = -0,95 \text{ V}$ e (—) $E_{\lambda,1} = -0,75 \text{ V}$. 40
- Figura 7.** Voltamograma de (a) 2,5 mmol L⁻¹ E3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C. 45
- Figura 8.** I_p vs. $\nu^{1/2}$ para 2 mmol L⁻¹ E3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com valores de $R^2 = 0,99488$ (I_c) e 0,99642 (I_a). 46
- Figura 9.** Voltamograma de 2,5 mmol L⁻¹ E3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF na presença de diferentes concentrações do AB, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a T = 25°C. 48
- Figura 10.** Relação da I_p com Eq. AB, sendo a curva (a) referente aos resultados para o primeiro par redox e (b) para o sistema quase-reversível. Com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a T = 25°C. 48
- Figura 11.** Voltamogramas de 2,5 mmol L⁻¹ (—) A3NSOB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF. Com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a T = 25°C. 50
- Figura 12.** Voltamograma cíclico do A3AZOB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, em 25°C na ausência e presença de dois equivalentes de ácido benzóico (2 Eq. AB). 54
- Figura 13.** I_p vs. $\nu^{1/2}$ para 2,5 mmol L⁻¹ A3AZOB mais 5 mmol L⁻¹ AB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com valores de $R^2 = 0,99953$. 56

- Figura 14.** (a) E_p vs. $\ln(v^{1/2})$ e (b) $\ln(I_p)$ vs. E_p para $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3AZOB mais 5 mmol L^{-1} AB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . Com valores de $R^2 = 0,9865$ (a) e $0,9858$ (b). Os potenciais são em relação ao Ag/AgCl (em solução saturada de KCl). 57
- Figura 15.** Voltamogramas cíclicos de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C , obtidos em diferentes velocidades de varredura. 59
- Figura 16.** (a) I_p vs. $v^{1/2}$ e (b) E_p vs. $\ln(v^{1/2})$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . Com parâmetro de ajuste: (a) $0,9927 < R^2 < 0,9967$ e (b) $0,1677 < R^2 < 0,7932$. Os potenciais são descritos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl). 60
- Figura 17.** E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/Fv)$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . Com parâmetro de ajuste: $R^2 = 0,9973$. As concentrações foram iguais a $1,0$ e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de A3NB. Os potenciais são descritos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl). 61
- Figura 18.** I_p vs. $v^{1/2}$ para duas C_{A3NB} diferentes, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . 62
- Figura 19.** E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/Fv)$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . Com parâmetro de ajuste: $R^2 = 0,9956$. Eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl). 63
- Figura 20.** Voltamograma cíclico de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A4NB e A35NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C . 67
- Figura 21.** Voltamograma cíclico de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A4NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C . 67
- Figura 22.** (a) Polarograma do A3NB $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C , em que o $\Delta E_{\text{passo}} = 1,5 \text{ mV}$; o $\tau = 0,5 \text{ s}$ e a $m^{2/3} \tau^{1/6} = 1,05 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$. (b) Resíduo deixado pelo ajuste não-linear. 70
- Figura 23.** (a) Polarograma do A35NB $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C , em que o $\Delta E_{\text{passo}} = 1,5 \text{ mV}$; o $\tau = 0,5 \text{ s}$ e a $m^{2/3} \tau^{1/6} = 1,05 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$. (b) Resíduo deixado pelo ajuste não-linear. 72
- Figura 24.** Ilustração da estrutura molecular do A3NB: (a) vista no plano especular da molécula e (b) a vista lateral da molécula. 74
- Figura 25.** Distâncias interatômicas para o A3NB obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p). 74
- Figura 26.** Ilustração da estrutura molecular do A4NB: (a) vista no plano especular da molécula e (b) vista lateral da molécula. 75
- Figura 27.** Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel para o A4NB. 76
- Figura 28.** Ilustração da estrutura molecular do A35NB: (a) visão do plano 77

especular da molécula e (b) a visão lateral da molécula.

- Figura 29.** Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel para o A3NB. 77
- Figura 30.** Distâncias interatômicas (Å) no anel para o E3NB (a), E4NB (b) e E35NB (c). 78
- Figura 31.** Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel para o A3NSOB (a), A4NSOB (b) e A35NSOB(c). 79
- Figura 32.** Distâncias interatômicas (Å) relevantes para o A3AZOXB. 79
- Figura 33.** Distâncias interatômicas (Å) de interesse no A3AZOB. 80
- Figura 34.** Vista lateral da estrutura do ânion radical do A35NB obtida com o método (a) UB3LYP/6-311++G(d,p) e (b) ROB3LYP/6-311++G(d,p). 81
- Figura 35.** Desvios relativos percentuais das distâncias interatômicas das estruturas do A35NB obtidas com os métodos UB3LYP/6-311++G(d,p) e ROB3LYP/6-311++G(d,p). 82
- Figura 36.** Desvios relativos percentuais dos ângulos de ligação das estruturas A35NB obtidas com os métodos UB3LYP/6-311++G(d,p) e ROB3LYP/6-311++G(d,p). 82
- Figura 37.** Distâncias interatômicas (Å) nas estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com os métodos UHF/6-31+G(d) e UB3LYP/6-31+G(d). 83
- Figura 38.** Distâncias (Å) entre os átomos de carbono e de nitrogênio adjacentes e entre os átomos de nitrogênio e oxigênio para as estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com três métodos diferentes e diferentes simetrias para as estruturas de partida. 85
- Figura 39.** (a) Vistas laterais das estruturas do nêutron e do ânion radical 2DNB e (b) distâncias interatômicas (Å) de interesse obtidas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p). 87
- Figura 40.** Estruturas e distâncias interatômicas (Å) das espécies E35NB neutra, ânion e diânion radicais obtidas com os método B3LYP/6-311++G(d,p) e UB3LYP/6-311++G(d,p), respectivamente. 88
- Figura 41.** Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados. 91
- Figura 42.** Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados. 92
- Figura 43.** Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados. 92
- Figura 44.** Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados. 93

Figura 45. Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados.	94
Figura 46. Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados.	94
Figura 47. Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.	95
Figura 48. Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.	95
Figura 49. Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.	96
Figura 50. Correlação entre a energia de reorganização interna, λ_{in} (+), e eletroafinidade adiabática, E_A (o), com o potencial de pico catódico, $E_{p,c}$, em acetonitrila, para as espécies 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB. As propriedades foram calculadas utilizando as equações (17) e (18) e os métodos (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no vácuo.	98
Figura 51. Correlação entre a eletroafinidade adiabática, E_A , e o potencial de redução, $E_{p,c}$, em acetonitrila, para as espécies 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB. Os cálculos foram realizados com os métodos (U)B3LYP/EPR-III/(U)B3LYP/6-311++G(d,p): (■) no vácuo e com a inclusão dos efeitos solvente (dielétrico contínuo) com os modelos (○) PCM e (+) C-PCM, e com o método (x) (U)B3LYP/6-311++G(d,p)-PCM.	100
Figure 52. Correlação entre a energia de reorganização interna, λ_{in} , com o potencial de redução, $E_{p,c}$, em DMF para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB. A propriedade foi calculada utilizando a equação 17 a partir dos valores obtidos com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no vácuo.	102
Figure 53. Correlação entre a eletroafinidade, E_A , com o potencial de redução, $E_{p,c}$, em DMF para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB. A propriedade foi calculada utilizando a equação (17) a partir dos valores obtidos com os métodos (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no (o) vácuo e com (+) efeito solvente. O valor de R^2 foi de 0,8214 para o ajuste linear (-----).	102
 Capítulo 3: reação de ciclopropanação do α,α -diclorotolueno com o diéster 2-metilenosuccinato de metila	
Figura 1. Estrutura do intermediário formado quando o reagente de Simmons-Smith reage com um sistema olefínico em que existe grupos contendo oxigênio que interagem com o zinco. Adaptada da ref. [21].	125
Figura 2. Voltamograma cíclico em 0,02 mol L ⁻¹ TBABF ₄ e 1,0 mol L ⁻¹ py em DMF, entre -5 e -10°C, $\nu = 0.1$ V s ⁻¹ , usando Au como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. (a) Sistema 1: 0,02 mol L ⁻¹ CuBr antes da PRE, (b) sistema 2: depois da PRE e (c) sistema 3: 0,02 mol L ⁻¹ FeBr ₂ . O tempo da pré-	140

eletrólise foi de 15 min.

Figura 3. Voltamograma cíclico em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, entre -5 e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. 142

Figura 4. Voltamograma cíclico de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ FeI₂ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, entre -5 e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. Experimentos com sucessivas adições de DMI. 144

Figura 5. Voltamograma cíclico de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ FeI₂ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, entre -5 e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. Experimentos com sucessivas adições de BC. 146

Figura 6. Voltamograma cíclico de diferentes concentrações do BC em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, entre -5 e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. 147

Figura 7. Consumo do (a) BC and (b) DMI durante a eletrolise para os experimentos: 3: sistema sem o sal de cobre (CuBr) ou o de ferro (FeCl₂); 7: sistema com o sal de cobre (CuBr) e na ausência do de ferro (FeCl₂) e 9: sistema sem o sal de cobre (CuBr) e com o de ferro (FeCl₂). Em todos os experimentos o ferro foi o anodo de sacrifício e a temperatura foi entre -5°C e -10°C . 149

Figura 8. Formação do (a) BZC and (b) ciclopropano durante a eletrolise para os experimentos: 3: sistema sem o sal de cobre (CuBr) ou o de ferro (FeCl₂); 7: sistema com o sal de cobre (CuBr) e na ausência do de ferro (FeCl₂) e 9: sistema sem o sal de cobre (CuBr) e com o de ferro (FeCl₂). Em todos os experimentos o ferro foi o anodo de sacrifício e a temperatura foi entre -5°C e -10°C . 152

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2: Eletrorredução do ácido 3-nitrobenzóico

Tabela 1. Condições experimentais para a realização da VC em função da espécie analisada em uma concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, com $t_c = 5 \text{ s}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.	31
Tabela 2. Condições experimentais para a realização da PG_{TAST} em função da espécie analisada em uma concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$.	32
Tabela 3. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 1º processo de TE.	36
Tabela 4. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 2º processo de TE.	37
Tabela 5. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 3º processo de TE.	38
Tabela 6. Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste da curva referente à onda I_a da Figura 10.a.	49
Tabela 7. Valores dos parâmetros A e B obtidos a partir do ajuste linear ($f(x)=A+Bx$) das curvas apresentadas na figura 14 (a) E_p vs $\ln(v^{1/2})$ e (b) $\ln(I_p)$ vs E_p .	57
Tabela 8. Valores dos parâmetros $y = A + Bx$ das retas obtidas a partir dos ajustes das curvas da Figura 17, em conjunto com as de outros processos da literatura.	62
Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir do ajuste não-linear utilizando a equação 16 sobre o resultado de PG_{TAST} do A3NB apresentada na figura 22.a.	70
Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir do ajuste não-linear utilizando a equação 16 sobre o resultado de PG_{TAST} do A35NB apresentada na figura 23.a.	72
Tabela 11. Distâncias interatômicas (Å) no anel do ânion radical 3DNB.	83
Tabela 12. Estruturas do ânion radical 3DNB, obtidas com os métodos UHF, UMP2 e UB3LYP partindo-se de estruturas iniciais com simetrias C_1 e C_{2v} .	84

Tabela 13: Comparações entre as energias das estruturas obtidas a partir de estruturas iniciais com diferentes simetrias do ânion radical 3DNB.	86
Tabela 14: Comparação entre as energias obtidas por diferentes métodos partindo de diferentes simetrias iniciais do ânion radical 4DNB.	86
Tabela 15. Constantes de acoplamento hiperfinas, HFCCs (a_{α}) experimentais e calculadas com o método UB3LYP/EPR-III//UB3LYP/6-311++G(d,p).	86
Tabela 16. Valores selecionados de energias (eV) calculados com o método PCM-(U)B3LYP/6-311++G(d,p).	100
Tabela 17. Resumo dos resultados E_A , λ_{in} e Δ_{solv} obtidos com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p) para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB, além dos intermediários A3AZOB e A3AZOXB.	103
Capítulo 3: reação de ciclopropanação do α,α -diclorotolueno com o diéster 2-metilenosuccinato de metila	
Tabela 1. Métodos mais comuns utilizados para gerar carbeno ^a .	121
Tabela 2. Condições experimentais da reação de ciclopropanação.	135
Tabela 3. Condições experimentais para a realização da VC em função do experimento em uma concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com $t_c = 5 \text{ s}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.	136
Table 4. Rendimentos da reação de ciclopropanação entre o DMI e BC relativos a variações de diversos parâmetros.	137

LISTA DE SÍMBOLOS, VARIÁVEIS E ABREVIÇÕES

SÍMBOLOS e VARIÁVEIS

Símbolo	Descrição	Unidade
$\int I(E)_c dE(t)$	Carga	C
Θ	Dupla camada de Helmholtz externa	Cm
δ	Dupla camada de Helmholtz interna	Cm
τ	Tempo de gotejamento	S
λ	Energia de reorganização	eV
ΔE_{passo}	Passos de potencial	V
λ_{in}	Energia de reorganização interna	eV
Φ_r	Potencial do plano de reação em função da solução	eV
a_α	Constantes de acoplamento hiperfinas, em que α é o tipo de átomo	Guass
A_e	Área do eletrodo	cm ²
A_r	Ângulo relativo	%
C_{A3NB}	Concentração do ácido 3-nitrobenzóico	Mol L ⁻¹
C_{AB}	Concentração do ácido benzóico	Mol L ⁻¹
C_e	Concentração da espécie e	Mol L ⁻¹
C_o	Concentração da espécie o	Mol L ⁻¹
D_e	Coefficiente de difusão da espécie o	cm ² s ⁻¹
D_r	Distância relativa	%
E	a) Reação eletroquímica b) Potencial aplicado	V
E°	Potencial padrão	V
$E^{\circ'}$	Potencial padrão formal	V
$E_{1/2}$	Potenciais de meia onda	V
E_a	Energia de ativação	kJ mol ⁻¹
E_A	Eletroafinidade	eV
EI^+	Eletrófilo	
E_p	Potenciais de pico	V
$E_{p,a}$	Potenciais de pico anódico	V
$E_{p,c}$	Potenciais de pico catódicos	V
$E_{p/2}$	Potenciais de meio pico	V
$E_{\lambda,1}$	Primeiro potencial de inversão	V
$E_{\lambda,2}$	Segundo potencial de inversão	V
F	Constante de Faraday	C mol ⁻¹
H	Constante de Planck	J s
I_L	Corrente limite	A
I_p	Corrente de pico	A
$I_{p,a}$	Correntes de pico anódico	A
$I_{p,c}$	Corrente de pico catódica	A
K	Constante de Boltzmann	J K ⁻¹
k°	Constante de troca	Cm s ⁻¹
K_i	Constante cinética da reação, em que i é o Número referente à etapa da reação	depende da ordem da reação
k_s	Constante de velocidade de transferência de elétron	Cm s ⁻¹

M	Massa da gota mercúrio	Mg
N	Número do elétron	
n_α	Número de elétrons envolvidos na etapa eletroquímica irreversível	
Q	a) Constante de equilíbrio b) Reação química	
Q^\ddagger	Constante de equilíbrio do estado de transição	
R	a) Constantes molar dos gases b) Grupo orgânico	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_Ω	queda ôhmica	Ω
T	Temperatura	K (ou °C)
t_c	Tempo de condicionamento	S
TE	Transferência de elétron	
V	Velocidade de varredura do potencial	V s^{-1}
X	Halogênio	
ΔG_{solv}	Energia de solvatação	eV
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico	V
$\Delta E_{p,c}$	Diferença entre potenciais de pico catódico	V
ΔG	Energia livre de Gibbs	kJ mol^{-1}
ΔH	Entalpia	kJ mol^{-1}
ΔS	Entropia	kJ mol^{-1}
α	Coeficiente de transferência	

ABREVIATÖES

Abreviação	Descrição
A35NB	Ácido 3,5-dinitrobenzóico
A3NB	Ácido 3-nitrobenzóico
A3NSOB	Ácido 3-nitrosobenzóico
A4NB	Ácido 4-nitrobenzóico
B3LYP	Funcional de Becke e Lee-Yang-Parr com três parâmetros
BC	α,α -diclorotolueno
DFT	<i>Density-functional theory</i>
DISP	Disproporcionamento
DMF	N,N-dimetilformamida
DMI	Diéster 2-metilenosuccinato de metila
E3NB	Éster 3-nitrobenzoato de metila
EGM	Eletrodo gotejante de mercúrio
EQEQ	Mecanismo de eletrorredução com reação homogênea acoplada
ESR	<i>Electron spin resonance</i>
HF	Hartree-Fock
PG_{TAST}	Polarografia de <i>tast</i>
PZC	<i>Point of zero charge</i> ou <i>zero charge potential</i> , em V
SERS	<i>Surface enhanced Raman spectroscopy</i>
TBABF₄	Tetrafluoroborato de tetrabutilamônio
UMP	<i>Method perturbation unrestricted</i>
VC	Voltametria cíclica

RESUMO

Neste trabalho, foram abordados dois sistemas reacionais envolvendo processos de redução eletroquímica em N,N-dimetilformamida (DMF). No primeiro foi estudada a redução do ácido 3-nitrobenzóico com as técnicas de voltametria cíclica e polarografia, cálculos quânticos, e síntese de alguns dos intermediários envolvidos na proposta mecanística. No segundo, a reação de ciclopropanação eletroquímica entre o α,α -diclorotolueno e o éster 2-metileno-succinato de dimetila (DMI) foi investigada utilizando a eletrólise acompanhada por cromatografia gasosa, além da voltametria cíclica.

Na redução do ácido 3-nitrobenzóico observamos que as duas primeiras ondas catódicas estão associadas à presença do próton do grupo ácido, que promove reações químicas acopladas (mecanismo de auto-protonação). Com o estudo da variação da velocidade de varredura observamos que o regime é controlado pela cinética, em que velocidade de varredura do potencial não foi suficiente para suprimir as reações químicas acopladas observadas no processo de redução. A comparação entre os voltamogramas do ácido 3-nitrobenzóico (A3NB) com os intermediários de redução sintetizados quimicamente: ácidos 3-nitrosobenzóico (A3NSOB) e 3,3'-azodibenzóico (A3AZOB), sugere que os produtos da redução do A3NB são os ácidos 3-hidroxiaminobenzóico e o A3AZOB para a primeira onda catódica, enquanto que a segunda é referente à redução do A3AZOB para o ácido 3,3'-hidrazodibenzóico. Com os cálculos quânticos observamos que a formação do A3AZOB deve se dar através do acoplamento entre os ânions radicais formados durante o processo de redução eletroquímica do A3NSOB. Determinamos também que os potenciais de redução dos ácidos 3,3'-azodibenzóico e 3,3'-azoxidibenzóico são próximos e localizados na mesma região de potencial da segunda onda catódica.

No estudo da reação de ciclopropanação eletroquímica foi observado que o cobre não tem efeito catalítico sobre a reação. Entretanto, os íons ferro apresentam um efeito sinérgico. Estes íons controlam o potencial de redução do sistema como um todo levando às condições reacionais que permitem gerar o radical α -clorotolueno e o ânion radical DMI, viabilizando assim o hetero-acoplamento, seguido pela etapa lenta de ciclização.

Palavras-chave: eletrorredução, nitrocompostos, ciclopropanação, eletroquímica computacional.

ABSTRACT

Two systems involving electrochemical reduction processes were investigated in N,N-dimethylformamide (DMF). The first system involved the reduction of 3-nitrobenzoic acid and was analyzed by cyclic voltammetric and polarographic techniques, by quantum chemical calculations, and synthesis of the main intermediates in the proposed mechanism. The second consisted of the electrochemical cyclopropanation reaction between α,α -dichlorotoluene and dimethyl 2-methylenesuccinate ester (DMI), which was investigated using electrolyses followed by gas chromatography, and cyclic voltammetry analysis.

In the reduction of the 3-nitrobenzoic acid, it was observed that the first two cathodic waves were associated with proton from the acid group (self-protonation mechanism). By varying the potential scan rates it was also observed that the system is controlled by kinetics, however the scan rate was not fast enough to suppress the coupled chemical reactions observed in the reduction process. The comparison of the 3-nitrobenzoic acid (A3NB) cyclic voltammograms with those of reduction intermediates chemically synthesized: 3-nitrosobenzoic (A3NSOB) and 3,3'-azodibenzoic acids (A3AZOB), suggests that A3NB reduction products are the 3-hydroxyaminobenzoic acid and A3AZOB for the first cathodic wave, while the second wave can be assigned to the reduction of the A3AZOB to 3,3'-hydrazodibenzoic acid. Quantum chemical calculations indicated that the formation of A3AZOB should occur through the anion radicals coupling, which are formed during the electrochemical reduction of the A3NSOB. It was also estimated that the reduction potentials of 3,3'-azodibenzoic and 3,3'-azoxydibenzoic acids are near the potential region of the second cathodic wave.

In the study of the electrochemical cyclopropanation reaction it was observed that copper has no catalytic effect, whereas, iron ions have a synergistic effect. These ions control the reduction potential of the system as a whole leading to reaction conditions that can generate the α -chlorotoluene radical and DMI anion radical, thus enabling the hetero-coupling, followed by the cyclization slow step.

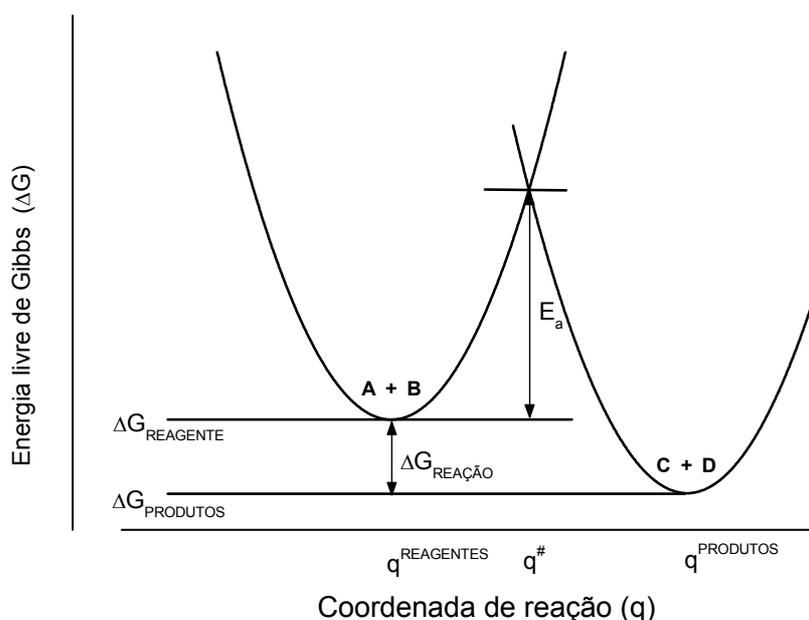
Keywords: electroreduction, nitrocompound, cyclopropanation, computational electrochemistry.

CAPÍTULO 1:

CONCEITOS BÁSICOS

I- INTRODUÇÃO

A compreensão dos fenômenos físico-químicos (de natureza termodinâmica e cinética) envolvidos no consumo de compostos (reagentes A + B, ver esquema 1) que levam a formação de substâncias diferentes das iniciais (produtos C + D, ver esquema 1) auxilia na interpretação dos eventos que favorecem tais processos^{1,2}. Estas interpretações podem ser denominadas de mecanismo de reação, em que são propostos os possíveis “caminhos” que a reação possa seguir de acordo com os observáveis experimentais. Estes “caminhos” são propostos a partir de informações de natureza termodinâmica, estado de equilíbrio entre as espécies quantificados através da energia livre de Gibbs (ΔG), e, principalmente, por dados cinética, que são quantificados através da energia de ativação (E_a) do sistema em questão (esquema 1).



Esquema 1. Ilustração do diagrama de energia livre de Gibbs dos reagentes (A + B) e produtos (C + D) para uma dada reação. Adaptada da ref. [1].

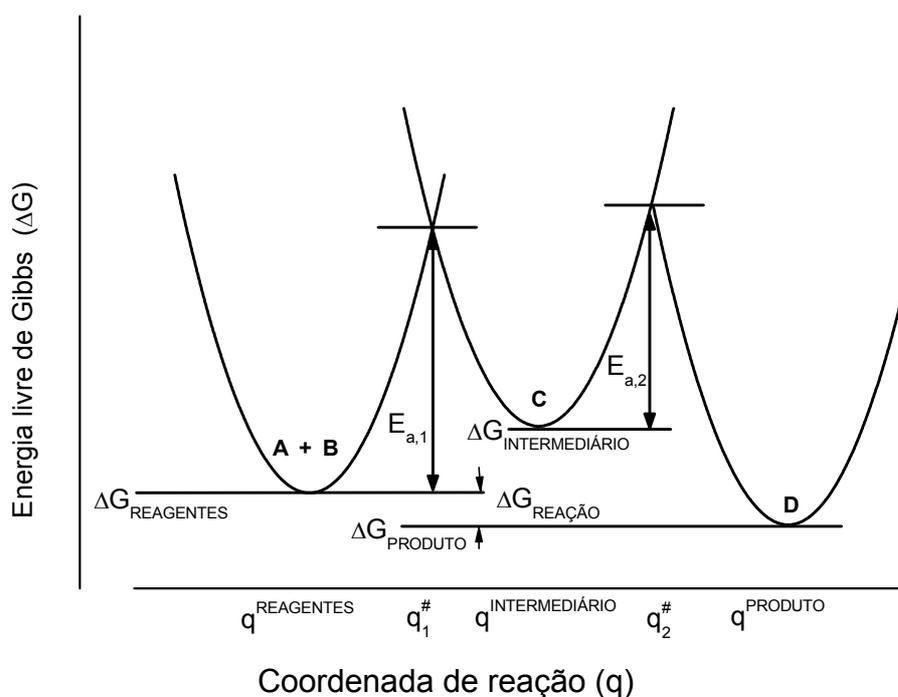
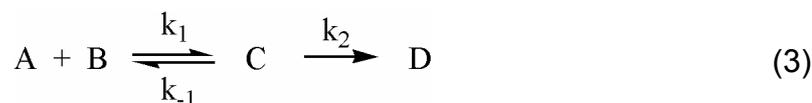
Quanto as propriedades termodinâmicas é possível determinar os valores de ΔG através da equação 1 e a partir do mesmo estimar o da constante de equilíbrio (Q) com a equação 2. Deste modo, é possível afirmar se uma determinada reação é um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou não ($\Delta G > 0$). Quanto ao valor de ΔG , este pode ser determinado através de medidas experimentais ou computacionais da contribuição da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS)^{1,3-5}.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$Q = \text{EXP}\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (2)$$

onde R é a constantes molar dos gases, que é igual a $8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e T é a temperatura em K. Estas propriedades podem ser determinadas através de medidas experimentais ou computacionais, em que geralmente é determinado os valores de ΔH e $T\Delta S$.

Entretanto, apenas a utilização destas propriedades não permite propor o mecanismo para uma dada reação, sendo necessário utilizar estudos cinéticos para complementar as interpretações assumidas para explicar o sistema estudado¹. Isto devido ao fato das constantes cinéticas serem associadas aos intermediários através dos valores de E_a , além do produto final da reação (caso da termodinâmica). Por exemplo, dada a reação da equação 3 e o diagrama do esquema 2, nós podemos dizer que a reação é favorecida por uma situação de equilíbrio entre os reagentes (A + B) e um intermediário (C, ver equação 3) que leva ao produto final (D, ver equação 3) através de uma reação irreversível.



Esquema 2. Ilustração do diagrama de energia livre de Gibbs para uma reação que ocorre em duas etapas (equação 3), sendo a primeira um estado de equilíbrio e a segunda uma reação irreversível. Adaptada da ref. [1].

Deste modo, a relação entre uma proposta mecanística (equação 3) e as expressões cinéticas pode ser apresentada na forma de velocidade de consumo dos reagentes e formação dos intermediários e produtos, como demonstrado nas equações 4 e 5.

$$\text{Etapa 1:} \quad \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] \quad (4)$$

$$\text{Etapa 2:} \quad \frac{d[D]}{dt} = k_2[C] \quad (5)$$

Podemos imaginar, para este sistema, que a etapa 1 é a determinante da reação global ($k_1 \ll k_2$), ou seja a formação do intermediário C é lenta e limita a formação da espécie D. Além disto, a etapa 1 é um estado de equilíbrio em que $d[C]/dt$ é igual a zero, deste modo, podemos dizer que:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C] \therefore \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]} = Q \quad (6)$$

Através da definição de [C] obtida pelo rearranjo da equação 6 aplicada na equação 5, podemos escrever $d[D]/dt$ como:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] \therefore k_{\text{obs}} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (7)$$

em que k_{obs} é a constante cinética observada.

Experimentalmente é possível determinar a ordem de uma reação através das curvas da variação da concentração dos reagentes com o tempo⁶, em que, por exemplo, o tipo de cinética pode ser determinado segundo as equações 8 e 9. desta forma, se o consumo dos reagentes A e B tiver um comportamento linear para a curva gerada pela equação 8, podemos dizer que o sistema segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Implicando que a reação depende apenas da concentração de uma das espécies, no caso, a espécie A, enquanto que a espécie B tem pouco efeito sobre a cinética da reação. Um exemplo para este comportamento são sistemas em que um dos reagentes está em excesso.

$$\text{Reação de primeira ordem: } k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{[A_0]}{[A]} \right) \quad (8)$$

$$\text{Reação de segunda ordem: } k = \frac{1}{t([A_0] - [B_0])} \ln \left(\frac{[B_0][A]}{[A_0][B]} \right) \quad (9)$$

Computacionalmente, os valores de k podem ser determinados através da teoria do estado de transição (representado aqui por \ddagger)^{1,7}. Desta forma, dada a reação apresentada no esquema 2, podemos definir Q^\ddagger em termos de $E_{a,1}$ e da concentração da espécie no estado de transição [ET], como:

$$Q^\ddagger = \text{EXP}\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) = \frac{[\text{ET}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad (10)$$

Aplicando a equação 10 na equação do complexo ativado (equação 11) e assumindo que a concentração do complexo ativado [CA] é igual a da espécie no estado de transição, nós chegamos à equação 12.

$$\text{Velocidade de reação} = \frac{\varphi kT}{h} [\text{ET}] \quad (11)$$

$$\text{Velocidade de reação} = \frac{\varphi kT}{h} \text{EXP}\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) [\text{A}][\text{B}] \quad (12)$$

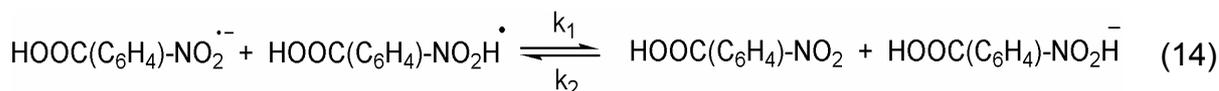
em que φ é coeficiente de transmissão, o qual é usualmente 1, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e T é a temperatura. Da equação 12 chegamos que a definição de k é:

$$k = \frac{kT}{h} \text{EXP}\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right) \quad (13)$$

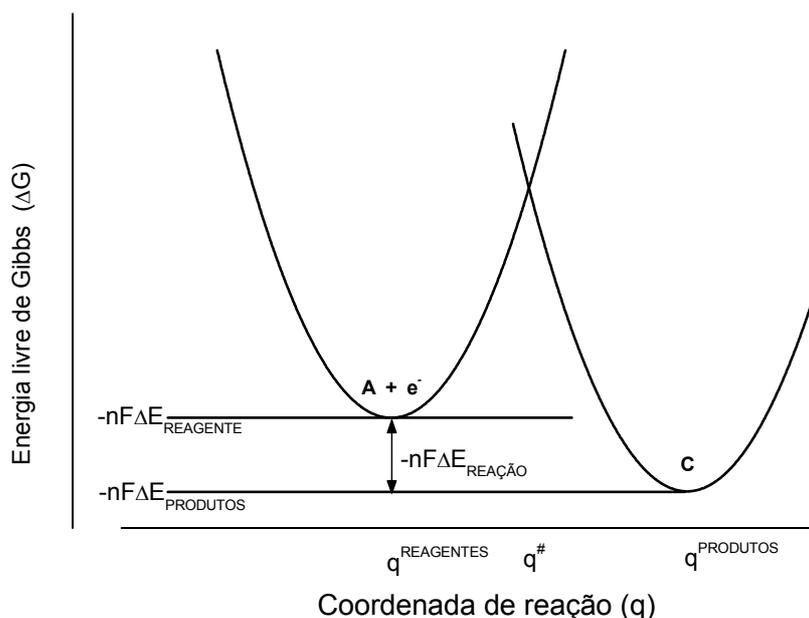
Em conclusão, estudos mecanísticos podem ser realizados por uma gama de técnicas e que suas escolhas vão depender da natureza do processo investigado. Um caso particular deste tipo de estudo é o associado a processo de transferência de elétron (TE), que pode ocorrer química (sistema homogêneo) ou eletroquimicamente (sistema heterogêneo), como discutido adiante, onde é dado um enfoque maior aos processos de TE de caráter eletroquímico.

I.1- PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON

O processo TE pode ser interpretado como a “saída” do elétron de um dado sistema para outro⁸. Deste modo, é possível imaginar, por exemplo, um processo de redução entre um ânion radical e um radical que ocorre em um meio homogêneo (equação 14). Entretanto, processos TE são mais comuns quanto ocorrem entre um eletrodo com um dado composto, podendo este ser reduzido ou oxidado dependendo do processo.



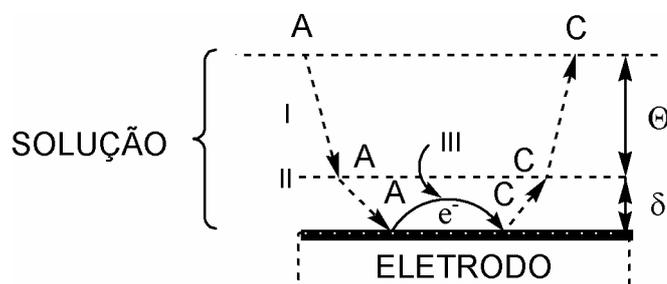
De uma maneira geral, o diagrama de energia de Gibbs para um suposto processo TE pode ser descrito segundo o esquema 3, em que n é o número do elétron envolvido no processo e F é a constante de Faraday, que é igual a 96485,3 C mol⁻¹. Por exemplo, em um processo TE heterogêneo considera que a espécie A vai receber um e⁻ do metal (M) gerando C, porém, o metal não entra como reagente uma vez que o mesmo não sofre modificações.



Esquema 3. Ilustração do diagrama de energia livre de Gibbs para um processo de transferência de elétron, em que os reagentes aqui são a espécie A e o e⁻, gerando o produto C. Adaptada da ref. [7].

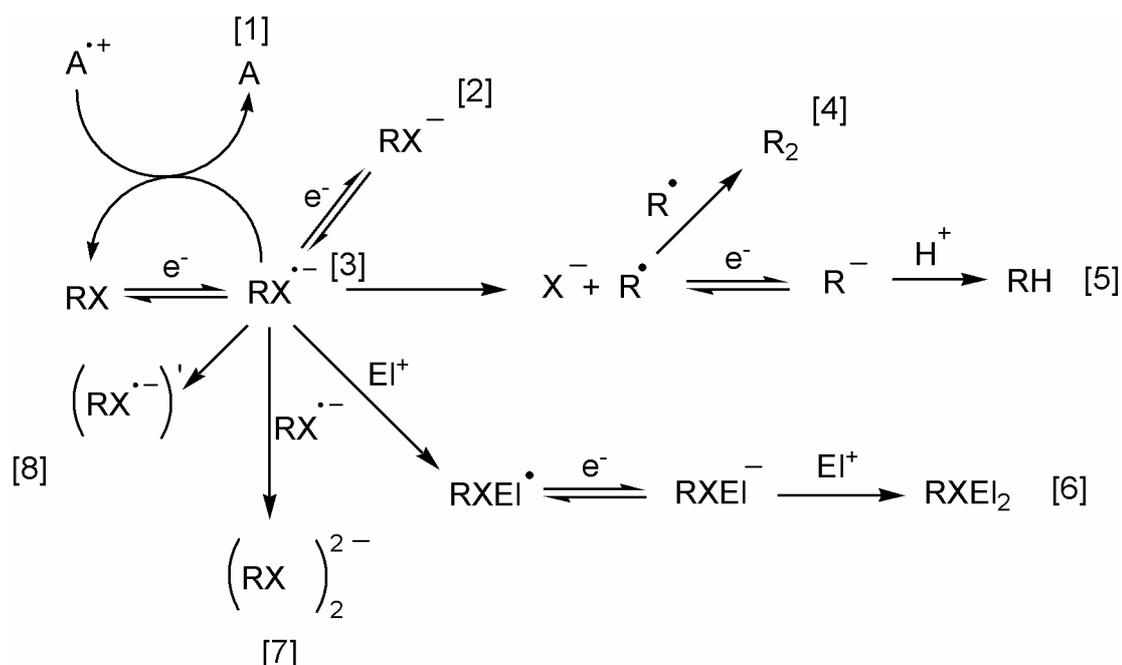
Os processos TE em sistemas heterogêneos nem sempre são tão simples como o exemplo acima, podendo ocorrer um conjunto de processos derivados do processo TE⁸⁻¹². Estes podem ser reações químicas e/ou eletroquímicas que dificultam nas interpretações mecanísticas. Além, do efeito do solvente (aquoso ou orgânico) sobre a reatividade da espécie após o processo TE, que podem levar a diferentes “caminhos” de reação. Uma forma global de esquematizar tais processos é através do esquema 4⁶, em que o processo pode ser dividido em duas regiões: 1) na dupla camada difusa mais a de Helmholtz externa (Θ) e 2) dupla camada de Helmholtz interna (δ). No esquema 4, a etapa I ocorre na região Θ e está associado a processo de difusão das espécies antes (A) e após (C) o processo TE. A etapa II é a adsorção (no caso de A) e dessorção (no caso B) das espécies envolvidas na

reação, em que esta pode ou não ocorrer dependendo da natureza da interação entre superfície e a espécie estudada. E, por fim, na etapa III ocorre a TE, em que podem existir reações químicas acopladas a processos TE ou várias etapas de TE consecutivas entre si.



Esquema 4. Ilustração de um sistema heterogêneo para um processo de transferência de elétron, em que o reagente A difunde por Θ para δ e nesta região “reage” com o e^- gerando o produto C, que difunde para a solução. Adaptada da ref. [6].

Processos TE com reações químicas acopladas vêm sendo estudados desde da década de 60 por voltametria e de 40 por polarografia^{9,12-13}. Estas reações podem ser bem variadas e em muitos casos o mecanismo pode não ser claro. Estas possibilidades são muito dependentes de parâmetros como, tipo de solvente (aprótico e prótico), de eletrodo, reatividade dos intermediários, entre outras. Por exemplo, se imaginarmos a redução de uma espécie RX, com X podendo ser H, OH, Cl, Br, NH₂, NO₂ entre outros e com R podendo ser um alcano ou aromático, os caminhos que podem ser seguidos após a TE devido à reatividade da espécie reduzida são apresentados no esquema 5⁸. De maneira detalhada, após a formação da espécie [3], esta pode sofrer processos que o levam a formação de diferentes espécies, como no caso da espécie [4], que é o dímero (R₂) gerado devido ao radical R[•] formado a partir da quebra da ligação entre X (halogênio) e o grupo R. Também, pode ocorrer uma reação entre [3] e um eletrófilo (Ei⁺) gerando um radical RXEi[•]. Este radical pode ser reduzido eletroquimicamente formando o ânion (RXEi⁻) que ao reagir com o Ei⁺ gera o produto final RXEi₂ [6]. Estes vários caminhos podem ser denominados em termos da seqüência de processo, em que uma etapa química é escrita como Q e a eletroquímica como E. Ou seja, na formação de [4] o mecanismo pode ser denominado de EQQ' (Q' para representar a dimerização), enquanto que para a formação de [6] é utilizado um mecanismo EQEQ.



Esquema 5. Ilustração de um processo TE heterogêneo considerando varias possibilidades reacionais em que a espécie: [1] foi gerada por uma reação de TE homogênea (Q^{TE}) e pode ser explicado por um mecanismo EQ^{TE} ; [2] foi formado a partir de dois processos TE consecutivos (mecanismo EE); [3] é formado por uma TE (mecanismo E); [4] é formado por uma reação de dimerização, segundo um mecanismo EQQ'; [5] e [6] são explicados por um mecanismo EQEQ, em que para [5] a primeira etapa Q é a clivagem da ligação R-X e a segunda é a protonação do ânion, enquanto que para [6] são reações com eletrófilo e para explicar [7] e [8] é utilizado um mecanismo EQ, que para [7] Q é uma dimerização e para [8] é um rearranjo. Adaptada da ref. [6].

Processos TE podem ser estudados através de técnicas eletroquímicas, em particular, por voltametria cíclica^{12,14}. Esta técnica é uma ferramenta forte, uma vez que, por exemplo, permite compreender fenômeno catalítico similar à formação de [1] (esquema 5), como, também, reações que seguem mecanismos EQEQ. Um outro caso, é quando existem reações com processos TE de caráter homogêneo e heterogêneo ocorrendo simultaneamente. Entretanto, neste último caso se faz necessário à utilização de técnicas complementares como ressonância do *spin* do elétron (ESR, do inglês *electron spin resonance*), entre outras como, espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS, do inglês *Surface enhanced Raman Spectroscopy*)¹⁵.

Dois casos particulares para reações similares ao caminho seguido para formação de [6] e de [4] ou [5] são, respectivamente, reações de auto-protonação,

envolvendo grupos nitro, e reações de ciclopropanação eletroquímica, envolvendo halocompostos^{16,17}. O estudo destes sistemas é interessante devido à possibilidade de interação entre áreas como eletroquímica e computacional (nitro-compostos), que permite interpretações quanto às modificações estruturais da molécula reduzida¹⁸. Também, permite combinar diferentes técnicas como cromatografia gasosa e eletrossíntese (reação de ciclopropanação) com o intuito de acompanhar o consumo e formação das espécies.

I.2- OBJETIVO E ESTRATÉGIAS

Baseados nos dois últimos casos comentados acima, foram estudados dois sistemas eletroquímicos:

- 1- Redução do ácido 3-nitrobenzóico (caminho [6], esquema 5).
- 2- Reação de ciclopropanação (caminho [4] ou [5], esquema 5).

Estes dois sistemas, devido á diferença no meio reacional, foram estudados de maneira diferentes. No primeiro caso, foram realizados estudos voltamétricos em associação com a síntese de supostos intermediários, além do uso de ferramentas computacionais. Já no segundo, as informações voltamétricas foram complementadas por estudos cromatográficos, que permitiam o monitoramento do consumo e formação de espécies envolvidas no processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- CAREY, F. C., SUNDBERG, R. J. Chapter 4: Study and Description of Organic Reaction Mechanisms. In: **Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and mechanisms**. New York: Springer, 2000, 4ª edição, p 187-261.
- 2- AKHMETOV, B., NOVICHENKO, Yu., CHAPURIN, V. **Physical and Colloid Chemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1986 2ª edição, tradução para o inglês da edição russa de 1989 por G. Leib. Capítulos 1, 2 e 3, p. 16-198.
- 3- MOORE, Walter J. Entropia e Energia Livre. In: **Físico-química**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1991 3ª reimpressão, tradução da 4ª edição americana sob a supervisão de Ivo Jordan. Volume 1, capítulo 3, p. 70-105.
- 4- ATKINS, Peter, PAULA, Julio de. Chemical Equilibrium. In: **Atkins' Physical Chemistry**. New York: Oxford, 2002 7ª edição. Capítulo 9, 222-250.
- 5- AKHMETOV, B., NOVICHENKO, Yu., CHAPURIN, V. Chemical Thermodynamics. In: **Physical and Colloid Chemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1986 2ª edição, tradução para o inglês da edição russa de 1989 por G. Leib. Capítulo 2, p. 51-159.
- 6- AKHMETOV, B., NOVICHENKO, Yu., CHAPURIN, V. Chemical Kinetics. In: **Physical and Colloid Chemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1986 2ª edição, tradução para o inglês da edição russa de 1989 por G. Leib. Capítulo 3, p. 160-198.
- 7- BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Chapter 3: Kinetics of Electrode Reactions. In: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001, p 87-136.
- 8- LUND, H. Chapter 1: Cathodic Reduction of Nitro and Related Compounds. In: **Organic Electrochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1991, editado por M. M. Baizer e H. Lund., p. 401-461.

- 9- NICHOLSON, R. S., SHAIN, I. Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of *p*-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography. **Analytical Chemistry**, 37 (1965) 190-195.
- 10-SMITH, W. H., BARD, A. J. Electrochemical Reactions of Organic Compounds in Liquid Ammonia. II. Nitrobenzene and Nitrosobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, 97 (1975) 5203-5210.
- 11-EVANS, D. H., GILICINSKI, A. G. Comparison of Heterogeneous and Homogeneous Electron-Transfer Rates for Some Nitroalkanes and Diketones. **The Journal of Physical Chemistry**, 96 (1992) 2528-2533.
- 12-SAVEANT, J-M., TESSLER, D. Potencial Dependence of the Electrochemical Transfer Coefficient. Reduction of Some Nitro Compounds in Aprotic Media. **The Journal of Physical Chemistry**, 81 (1977) 2192-2197.
- 13-BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Chapter 12: Electrode reaction with Coupled Homogeneous Chemical Reactions. In: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001, p 471-528.
- 14-AMATORE, C., CAPOBIANCO, G., FARNIA, G., SANDONA, G., SAVÉANT, Jean-M., SEVERIN, M. G., VIANELLO, E. Kinetics and Mechanism of Self-Protonation Reactions in Organic Electrochemical Processes. **Journal of the American Chemical Society**, 107 (1985) 1815-1824.
- 15-SHI, C. , ZHANG, W. , BIRKE, R. L. , GOOSER Jr., D. K., LOMBARDI, J. R. Time-Resolved SERS, Cyclic Voltametry, and Digital Simulation of the Electroreduction of *p*-Nitrobenzoic Acid. **The Journal of Physical Chemistry**, 95 (1991) 6276-6285.
- 16-BRILLAS, E., FARNIA, G., SEVERIN, M. G., VIANELLO, E. Self Protonation Effects in the Electrochemical Reduction Mechanism of *p*-Nitrobezoic Acid. **Electrochimica Acta**, 31 (1985) 759-766.

- 17-LÉONEL, E., PAUGAM, J. P., CONDON-GUEUGNOT, S., NÉDÉLEC, J-Y. Cyclopropane Formation by Electroreductive Coupling of Activated Olefins and *gem*-Polyhalo Compunds. **Tetrahedron**, 54 (1998), 3207-3218.
- 18-KRAIYA, C., SINGH, P., EVANS, D. H. Revisiting the Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics of Nitro Compounds. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 563 (2004) 203-212.

CAPÍTULO 2:

ELETORREDUÇÃO DO ÁCIDO 3-NITROBENZÓICO

I- INTRODUÇÃO

Estudos sobre a redução eletroquímica de grupos nitro em compostos orgânicos alifáticos e aromáticos são descritos há mais de 150 anos¹⁻⁴. Durante o período inicial as investigações eram realizadas em meio aquoso. Isso permitiu a verificação do efeito do pH ou pH aparente, dependendo do meio, sobre a natureza do produto formado durante os processos de síntese eletroquímica. Com o passar do tempo e desenvolvimentos tecnológicos, esses sistemas ou derivados (grupo nitroso, por exemplo) foram utilizados para auxiliar no desenvolvimento de técnicas, tais como a voltametria cíclica e a espectroscopia eletroquímica de ressonância do *spin* do elétron (ESR, do inglês *electron spin resonance*)⁵⁻⁹. Com a nova natureza de informações obtidas foi possível dividir os estudos, não apenas quanto ao tipo de solvente e à disponibilidade de prótons no meio, mas também quanto à estabilidade e reatividade dos intermediários formados durante os processos de redução¹⁰⁻¹⁴. Nesse novo contexto, os trabalhos passaram a ter importância na área farmacológica através de sua aplicação em fármacos que possuíam o grupo nitro em suas estruturas¹⁴⁻¹⁷. Deste modo, torna-se possível a predição de subprodutos que possam ser gerados durante a utilização do medicamento e, conseqüentemente, a toxicidade do mesmo.

Quanto às propostas mecanísticas, com a utilização de sistemas que permitiram a realização de voltametria cíclica em altas velocidades de varredura de potencial, foi possível detectar intermediários presentes durante os processos, fornecendo estimativas da reatividade dos intermediários^{5,6,18-20}. Isto permitiu interpretar os processos envolvidos na formação dos produtos, sendo observada a importância do próton no meio reacional, em que o mesmo tem como fonte o solvente, compostos presentes em solução ou até na própria substância estudada^{11,18-21}. Neste último exemplo, a proposta foi denominada de mecanismo de auto-protonação, por pesquisadores como Jean-M. Savéant, C. Amatore e E. Vianello, entre outros¹⁸. No contexto atual, também é possível realizar estudo mecanístico com o auxílio de métodos computacionais, como apresentado na literatura^{20,22}. Nessa abordagem, é possível realizar uma investigação sobre o efeito da transferência de elétron nas estruturas dos compostos, verificando a consequência do processo de transferência de elétron (TE) sobre as estruturas molecular e eletrônica do composto. Desta forma, estudos sobre mecanismos

podem ser realizados por três técnicas básicas: a voltametria cíclica em alta velocidade de varredura, o ESR e os métodos de química computacional.

Em resumo, os estudos da redução eletroquímica de nitro-compostos contribuíram, não apenas para os estudos mecanísticos de reações¹⁻⁴, como também para o desenvolvimento de fundamentos teóricos de técnicas instrumentais, como no caso da voltametria cíclica em alta velocidade de varredura e ESR^{6,7}. Na atualidade, o conhecimento acumulado sobre este tema vem contribuindo bastante na área farmacológica, pois permite testes preliminares em medicamentos que contenham o grupo nitro em suas estruturas¹⁴⁻¹⁷. No caso da síntese, tais processos são vantajosos devido à possibilidade do controle de seletividade em reações eletroquímicas (eletrorredução em potencial controlado - EPC).

I.1– ELETORREDUÇÃO DE NITROAROMÁTICOS

Diferentemente dos nitroalifáticos, os processos de redução eletroquímica de sistemas aromáticos levam a uma quantidade maior de produtos²⁶⁻²⁸. Estas diferenças são devidas ao fato do grupo nitro ligar-se diretamente ao anel aromático da molécula, o que afeta diretamente a estabilidade do grupo nitro reduzido. Dentro deste contexto, na seqüência são apresentados os estudos em meio prótico e aprótico da redução de nitroaromáticos.

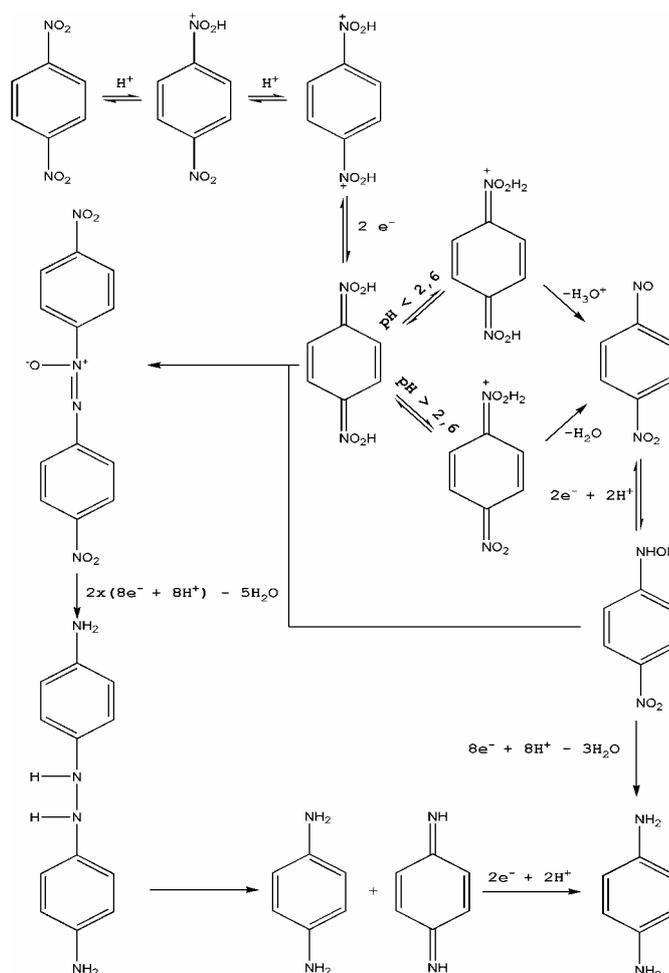
I.1.1– Solventes próticos

Estes sistemas foram inicialmente estudados por autores como Häussermann e Elbs que investigaram compostos como 2-nitrotolueno e 2-nitrofenol em meio ácido e alcalino e com eletrodos de zinco e platina, como citado em Walther². Eles observaram que as diferentes condições reacionais levavam aos produtos: azoxi, azo e amina, além da hidroxilamina. Com isto os autores concluíram que existe um forte efeito do meio e da natureza do eletrodo sobre os produtos da reação.

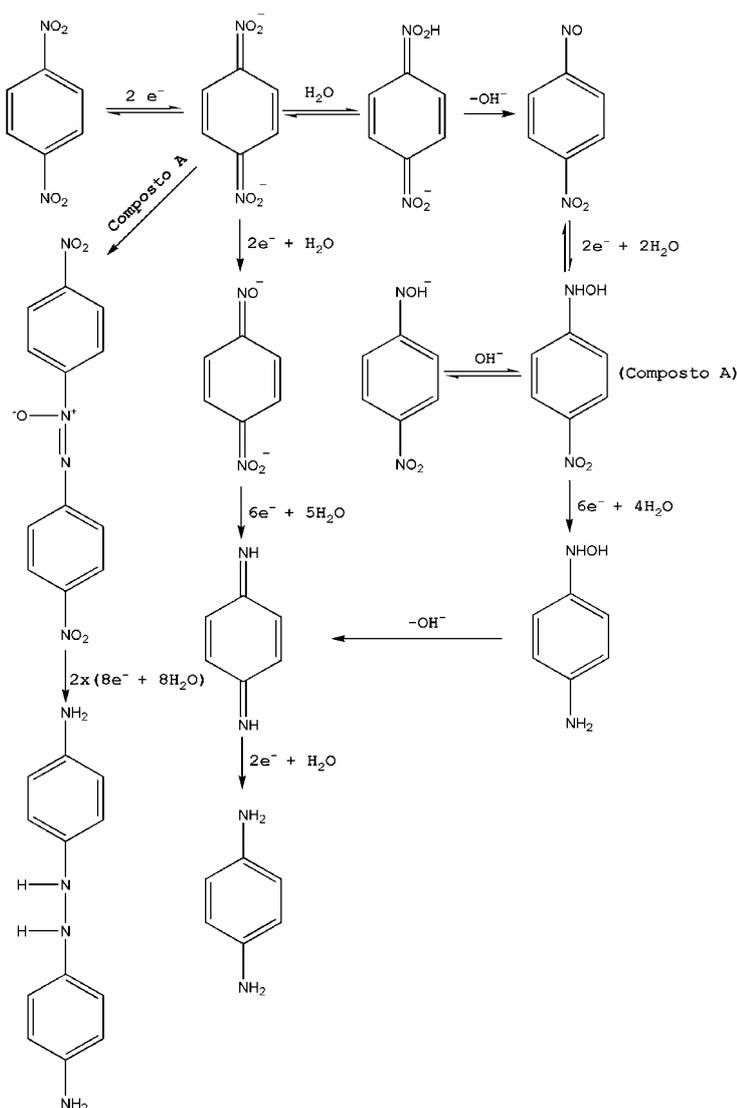
Em estudos mais detalhados realizados por M. Heyrovsky, S. Vavricka e L. Holleck²⁶, em que a polarografia foi aplicada à eletrorredução de 4-dinitrobenzeno e investigou-se o efeito do pH sobre o produto final do processo e o número de elétrons consumidos durante o processo. Estes autores encontraram como produto para as reações em meio ácido e básico, além de amina e hidroxilamina, o 4,4'-

dinitroazobenzeno e 4,4'-diaminahidrazobenzeno. Também, observaram uma diferença no número de elétrons consumidos nas ondas, e que esta diferença variava com o pH do meio. Isto levou aos autores a proporem três diferentes mecanismos, os quais dependem da acidez do meio. Em meio ácido o resultado deve ser explicado através de uma reação entre um intermediário quinonoídico e a hidroxilamina (esquema 1). Em meio básico, o intermediário seria o diânion do intermediário quinonoídico, com as estruturas de equilíbrio entre a hidroxilamina e a base gerada por desprotonação (esquema 2). No último caso, a reação ocorrerá de um modo clássico, tendo como produto apenas a hidroxilamina.

Sendo assim, os autores explicaram o número de elétrons encontrados experimentalmente, além de justificarem a detecção dos outros produtos. Estes compostos (grupos azoxi e hidrazina) também foram detectados como produtos de reações químicas, em trabalhos descritos por Fry e Cameron²⁹. Neste sistema a reação foi realizada em metanol e o metóxido de sódio.



Esquema 1. Mecanismo de redução eletroquímica do 1,4-dinitrobenzeno levando à formação do 1,1'-azoxi-di(4-nitrobenzeno), do 1,1'-hidrazi-di(4-aminobenzeno) e do 4-nitro-1-hidroxiaminobenzeno, em pH aparente ácido. Adaptada da ref. [26].



Esquema 2. Mecanismo de redução eletroquímica do 1,4-dinitrobenzeno levando à formação do 1,1'-azoxi-di(4-nitrobenzeno), do 1,1'-hidrazo-di(4-aminobenzeno) e do 4-nitro-1-hidroxi-aminobenzeno em pH aparente básico. Adaptada da ref. [26].

L. J. Núñez-Vergara *et al.*¹⁵ estudaram o processo de redução eletroquímica (DMF/H₂O) do grupo nitro da nimodipina (isopropil-2-metoxietil-1,4-dihidro-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)piridina-3,5-dicarboxilato, figura 1), que é um medicamento de uso terapêutico. Como resultado, os autores observaram que há um desdobramento da onda catódica numa faixa de pH entre 6-10. Em uma análise quantitativa, os autores observaram, respectivamente para cada onda uma razão de 1 e 3 elétrons por molécula. Estes resultados foram interpretados como pela estabilidade do ânion radical para valores de pH aparente maiores que 6, ou seja, a transferência do segundo elétron ocorre em potenciais mais negativos. Com a formação do diânion é possível a abstração do hidrogênio da água, justificando o consumo dos outros dois elétrons por equivalente da segunda onda. Comparado aos

sistemas descritos anteriormente, este sistema difere tanto na detecção do ânion radical quanto no produto final, que é a hidroxilamina.

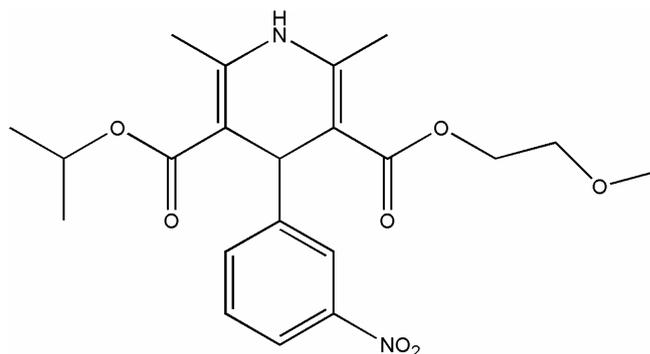
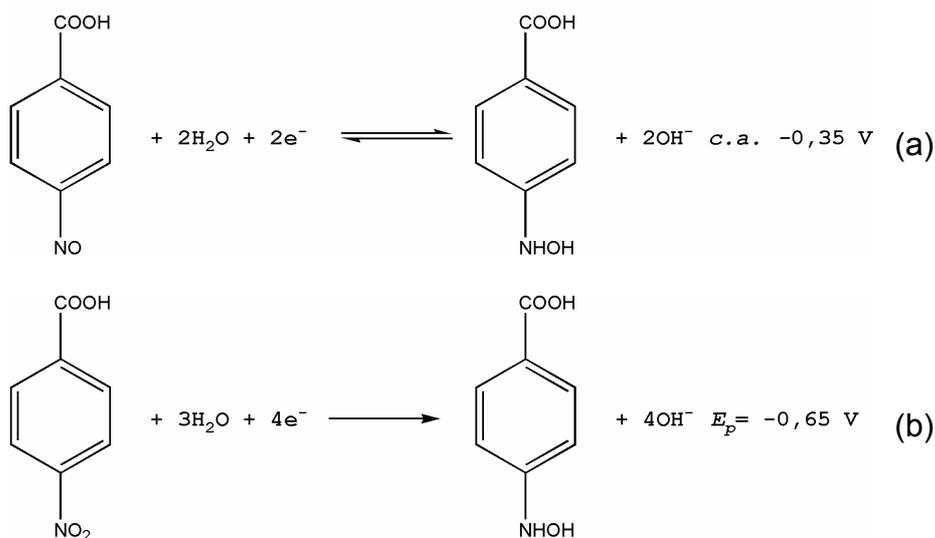


Figura 1. Estrutura da nimodipina. Adaptada da ref. [15].

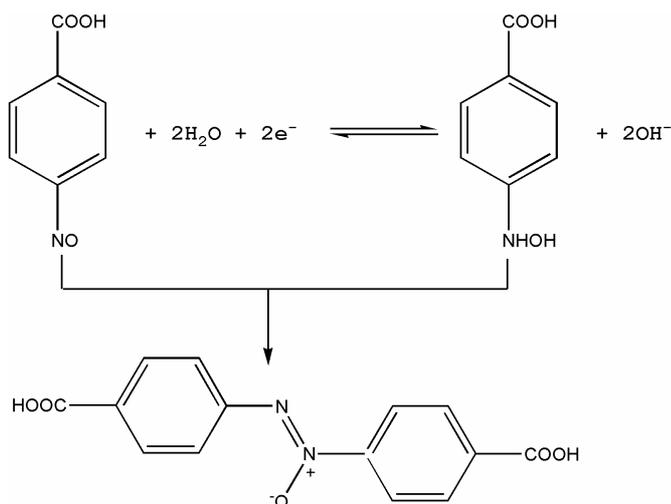
Os resultados apresentados acima são similares às observações feitas pelo grupo do L. J. Núñez-Vergara³⁰ ao estudar a redução do éster 3-nitrobenzoato de etila em uma mistura água-DMF numa faixa de pH entre 8 e 10. Novamente, os autores observaram duas ondas catódicas com transferência de 1 elétron, para a primeira, e de 3 elétrons para a segunda. Também, demonstraram que o aumento do pH aparente aumenta a estabilidade do ânion radical. Nestes dois últimos casos os autores não comentaram sobre a formação ou não de compostos com grupos azoxi, azo ou hidrazo.

Por outro lado, utilizando espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS, do inglês *Surface enhanced Raman Spectroscopy*) associada à voltametria cíclica, Shi e colaboradores³¹ estudaram o processo de redução do ácido 4-nitrobenzóico (A4NB) sobre eletrodo de Ag. Neste trabalho, foi observado que após a redução do grupo nitro para hidroxilamina em um potencial de pico (E_p) de -0,65 V vs. SCE (do inglês, saturated calomel electrode), para superfície da Ag polida, e -0,5 V vs. SCE, para a Ag rugosa, surgem duas novas ondas em torno de -0,35 V vs. SCE. Essas ondas foram atribuídas a um processo reversível entre a oxidação do grupo hidroxilamina para nitroso e a redução deste último restabelecendo a hidroxilamina (esquema 3). Isso foi possível devido aos autores monitorarem a variação da intensidade da banda espectroscópica em função do tempo de aplicação do potencial para uma solução de ácido 4-nitrobenzóico e com pH igual a 11, em que os valores dos potenciais foram referentes às ondas observadas no voltamograma para este ácido.



Esquema 3. Mecanismo proposto para explicar a primeira (a) e a segunda (b) onda observada durante os experimentos em solução básica. Adaptada da ref. [31].

No caso do sistema nitroso/hidroxilamina, os autores verificaram que as intensidades da onda catódica e anódica não são similares. Baseados nesta informação e nas obtidas por SERS, propuseram que durante o processo associado ao potencial de $-0,35\text{ V}$ ocorreria a formação de um subproduto, que neste caso, seria o ácido 4,4'-azoxidibenzóico. Quanto à explicação de sua formação, os autores sugeriram uma reação entre o ácido 4-nitrosobenzóico e o 4-hidroxilaminabenzóico (esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo proposto para explicar a detecção do ácido 4,4'-azoxidibenzóico em solução com pH aparente básico. Adaptada da ref. [31].

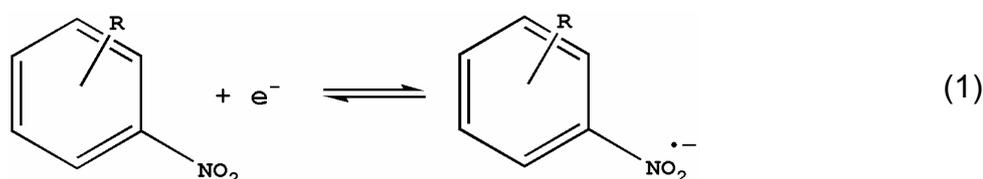
Os processos de redução de compostos nitroaromáticos levam a uma variedade maior de produtos que as de nitroalifáticos. Isso é atribuído à diferença de reatividade dos intermediários gerados a partir dos aromáticos. Esta variedade justifica a quantidade de trabalhos referentes aos nitroaromáticos em relação aos alifáticos, pois existem muitos fármacos com grupos nitro em sua estrutura.

I.1.2– Solventes apróticos

Quando o meio é aprótico, a possibilidade de o solvente ser o doador de prótons na maioria dos casos, pode ser desconsiderada. Isto nos leva a dividir esta seção em duas partes, em que na primeira é estudada a redução dos compostos nitroaromáticos na ausência de doadores de prótons. Enquanto que, na segunda parte, foi abordado este processo diante de doadores de prótons, em que a fonte pode ser outra ou a própria molécula estudada.

I.1.2.1– Ausência de doadores de prótons

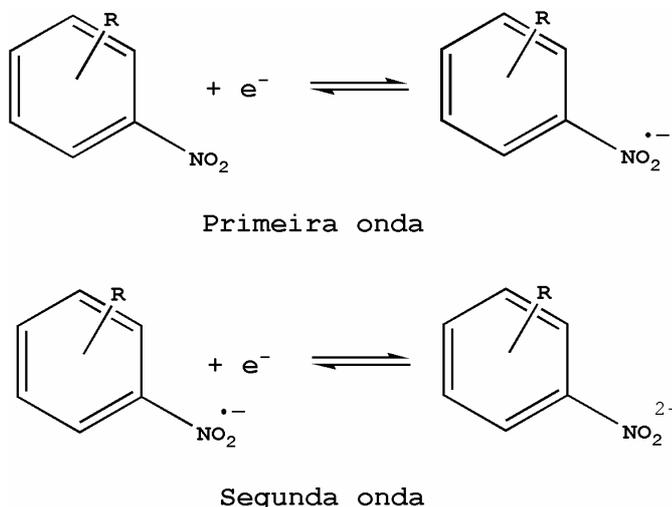
Uma grande gama de compostos nitroaromáticos foi estudada por polarografia, voltametria cíclica de corrente contínua e alternada em que a redução destes compostos na maioria dos casos era de caráter reversível^{7,9,11}. Neste contexto, Geske e colaboradores estudaram por ESR os efeitos dos substituintes metila e amina em compostos nitro aromáticos⁷. O caráter reversível foi determinado através da diferença entre os potenciais de três quartos de onda com os de um quarto, ($E_{3/4} - E_{1/4}$), em que na maioria dos casos era em torno de 56 mV. Com isto, os autores sugeriram que quase todos os compostos estudados faziam parte de um sistema reversível que envolvia a transferência de um elétron (equação 1).



com R = CH₃; NH₂; N(CH₃)₂; C(CH₃)₃ e/ou NO₂.

Em outro trabalho, realizado por Smith e Bard, foi testado, por voltametria cíclica e voltametria de corrente alternada, o uso da amônia líquida como solvente de compostos nitroaromáticos¹¹. Os autores observaram duas ondas de caráter reversível com transferência de um elétron cada, as quais foram relacionadas com a

formação do ânion radical (primeira onda) e com a do diânion a partir do ânion radical (segunda onda) (esquema 5). Estas observações e conclusões são similares às de Maki e Geske, que estudaram isômeros do dinitrobenzeno por ESR e polarografia⁹.



Esquema 5. Mecanismo proposto para explicar as duas ondas observadas para os nitrocompostos, com R = NO₂ (Adaptada da ref. [9]) e H (Adaptada da ref. [11]).

Um outro caso interessante é o estudo sobre o 2,2-dimetil-3-(3-nitrofenilamina)-2,3-diidronafto[1,2-β]furano-4,5-diona (figura 2), em que neste sistema existe um grupo quinona, que se reduz em um potencial menos negativo que o grupo nitro³². Deste modo, na primeira TE é formado o ânion radical do grupo quinona e durante a segunda TE ocorre uma competição entre a formação do diânion (redução da quinona) e do diânion radical (redução do grupo nitro). Este resultado mostra que apesar do meio influenciar na redução dos nitroaromáticos a estrutura dos mesmos também podem ter uma forte influência sobre os intermediários e os produtos formados.

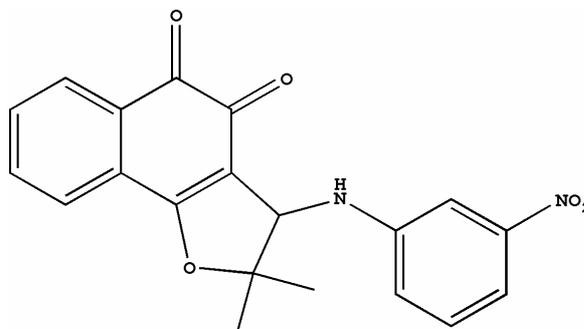


Figura 2. Estrutura da 2,2-dimetil-3-(3-nitro-fenilamino)-2,3-diidronafto[1,2-β]furano-4,5-diona. Adaptada da ref. [32].

Ainda neste trabalho, os autores utilizaram ferramentas computacionais, além das experimentais, para estimar da energia de reorganização interna da molécula e no auxílio nas interpretações dos resultados experimentais.

Essa nova ferramenta, apesar de inicialmente não ter sido usada em sistemas nitroaromáticos, mas em sistema heterocíclicos, permitiu estimar o termo de Marcus da energia de reorganização interna dos sistemas pesquisados³³. Shalev e Evans relacionaram os valores de eletroafinidade (E_A) para vários sistemas nitroaromáticos, além de outras moléculas, com os valores dos seus respectivos potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), em que foram considerados diferentes solventes apróticos e um solvente prótico (metanol)³⁴. A partir das informações de energia de solvatação, os autores puderam verificar o efeito do solvente sobre o processo de transferência de carga. Isto implica que após a transferência do elétron a molécula pode sofrer mudanças estruturais, que se refletem na reatividade da mesma. Desse modo, os autores demonstraram o efeito do solvente sobre o processo de redução das espécies estudadas e estabilidade das mesmas. Uma vez que a E_A pode ser determinada computacionalmente³⁵ é criada mais uma correlação entre técnicas computacionais e experimentais.

Outro trabalho, ainda do grupo do Evans³⁶, utilizando métodos computacionais B3LYP (teoria do funcional densidade - DFT, do inglês Density Functional Theory) e AM1 (semi-empírico - Austin Model 1), foi o estudo de um conjunto de derivados de compostos nitroaromáticos, enfocando os efeitos da energia de reorganização externa (solvatação) e dimensão do cátion sobre a constante de transferência de elétrons. Um dos aspectos relevantes foi a bem sucedida utilização de métodos computacionais para tais processos.

I.1.2.2– Presença de doadores de prótons

O estudo do processo de redução eletroquímica em meio aprótico, na presença de doadores de prótons, também apresenta uma variedade de compostos formados, em que os mesmos são os derivados hidroxilamina, azoxi e nitrosoaromático^{21,27}. Além disso, existe uma relação entre o deslocamento do potencial de pico (nos voltamogramas) e a acidez do doador de prótons. Tais observações estão bem descritas em um estudo realizado por Cadle *et al.*²¹. Nesse trabalho foram estudados os processos de redução do 4-cloronitrobenzeno,

nitrobenzeno, 4-nitroanilina e 4-nitrobenzaléido na presença de vários doadores de prótons e em diferentes solventes apróticos, como: acetonitrila, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Técnicas eletroquímicas de voltametria e cronopotenciometria foram utilizadas em associação com espectrometria de massa e espectroscopia na região do ultravioleta. Foi observado um sistema reversível característico do processo de redução similar aos estudos descritos acima, na ausência de doador de prótons. Esse sistema tende a desaparecer com a adição da fonte de prótons; simultaneamente é observado o surgimento de um novo sistema, no qual não se observa a respectiva onda de oxidação, isto caracteriza um processo com reação química acoplada³⁷ devido à presença do doador de prótons. Outra observação importante, é que a redução do novo sistema ocorre em potencial menos negativo, a justificativa dos autores está associada à formação de um dímero entre o grupo nitro e o grupo ácido (figura 3).

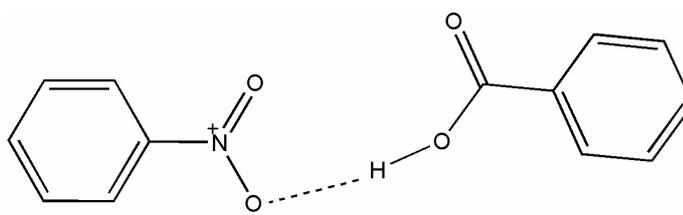


Figura 3. Estrutura proposta para a formação do complexo de ligação de hidrogênio entre o grupo nitro e o grupo doador de prótons. Adaptada da ref. [21].

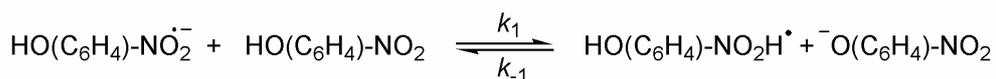
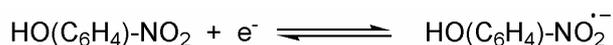
Nas análises de cronopotenciometria, observou-se que durante o processo de eletrorredução são consumidos uma razão de quatro mols do doador de prótons para cada mol do 4-cloro-nitrobenzeno. Esta proporção promoveu um aumento na corrente de pico catódica ($I_{p,c}$) em torno de 3,3 vezes o valor de $I_{p,c}$ sem doador de prótons. Com o uso da espectrometria e espectroscopia foi detectada a presença da 4-cloroidroxilaminafenil e a 4,4'-dicloroazoxidibenzeno, mostrando uma tendência de formar outro produto, além do convencional.

Outro sistema interessante estudado foi a eletrossíntese de um composto nitrosoaromático partindo da redução do nitrobenzeno²⁷. Neste estudo, Gard *et al.* realizaram a redução do grupo nitro em tetraidrofurano (THF) na presença do ácido benzóico, como fonte de prótons, e obtiveram como produto o hidroxilaminobenzeno, o qual foi oxidado em potenciais menos negativos e a uma temperatura de -30°C , o que permitiu isolar o nitrosobenzeno. Similarmente aos

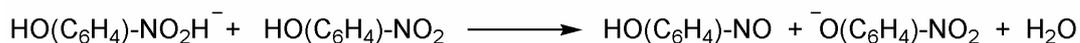
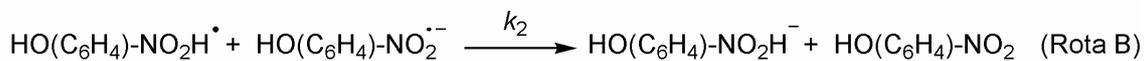
estudos anteriores os autores comentam sobre a presença de azoxidibenzeno durante o processo de redução.

O processo de redução de nitro-compostos contendo um ou mais grupos doadores de prótons tem sido bastante abordado por diversos pesquisadores^{16,18-21,38}. Foi observado que sistemas similares apresentam uma característica interessante quanto à estequiometria. A proporção de elétrons transferidos por mol do composto nitroaromático é fracionária. Esta observação é associada ao fato da espécie reduzida abstrair prótons de moléculas da própria espécie, sendo o mecanismo desse processo denominado auto-protonação. Para explicar tal observação, Amatore e colaboradores utilizaram análises quantitativas de resultados de voltametria cíclica em altas velocidades de varredura de potencial para diferentes concentrações¹⁸, cuja metodologia foi discutida anteriormente para compostos halogenados³⁹. Esse tipo de estudo aplicado aos isômeros do nitrofenol permitiu aos autores propor um mecanismo de auto-protonação que explicasse o processo de eletrorredução. Nesta proposta, foi considerado que a espécie eletroquimicamente reduzida gera um ânion radical, o qual pode abstrair um próton do nitrofenol não reduzido gerando assim o respectivo radical (esquema 6).

Após a formação do radical, o mesmo pode ser reduzido eletroquimicamente (rota A) e/ou quimicamente (rota B), para gerar o respectivo ânion. No caso da rota A, o processo pode ser classificado como eletroquímico-químico-eletroquímico (EQE), para a rota B ocorre um processo de desproporcionamento (DISP). Neste último caso, o sistema depende dos parâmetros cinéticos (k_1 , k_{-1} e k_2) fazendo com que exista uma subdivisão quanto à etapa determinante da velocidade. Neste trabalho os autores consideraram duas subdivisões, na qual uma tinha como etapa determinante da velocidade a reação de protonação ($k_1 \ll k_2$, para DISP₁) e a outra a etapa de transferência de carga homogênea ($k_{-1} \gg k_2$, para DISP₂). Quanto à redução dos respectivos isômeros do nitrosobenzeno os autores consideraram que a redução da hidroxiaminobenzeno é rápida e que não promove efeitos cinéticos no processo. O argumento utilizado pelos autores foi de que o grupo nitroso se reduz em potencial menos negativo que o grupo nitro. Como conclusão deste trabalho, os autores propuseram que o *para*-nitrofenol segue um mecanismo EQE, enquanto que o *orto*- e o *meta*-nitrofenol seguem um mecanismo DISP₂.



e/ou



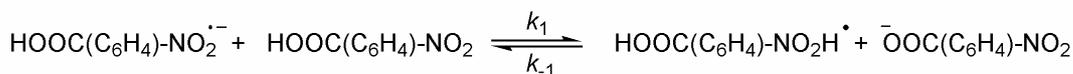
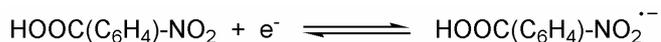
Esquema 6. Mecanismo de eletrorredução do nitrofenol, considerando que a etapa de protonação tem efeito sobre a cinética do sistema, além da possibilidade de ocorrer uma transferência de carga homogênea (DISP, rota B) competindo com a eletroquímica (EQE, rota A). Adaptada da ref. [18].

Estas conclusões foram possíveis através de ajustes sobre as curvas da razão entre as correntes de pico anódico e catódico ($I_{p,a}/I_{p,c}$) e E_p ambas vs. $\log(C_e RT/Fv)$, ou seja em função da razão entre a concentração (C_e) e a velocidade de varredura do potencial (v). Contudo, para realizar tais análises é necessário trabalhar a valores de $v \gg 0$, pois caso contrário não será possível utilizar a curva de $I_{p,a}/I_{p,c}$, uma vez que a corrente de oxidação só é observada após a superação da protonação associada à constante k_1 . Deste modo, o valor de k_1 é determinado através do surgimento do pico anódico, enquanto que o tipo de mecanismo é determinado através da inclinação da curva do E_p vs. $\log(C_e RT/Fv)$, e também através de uma curva entre o valor de $\log(k_1)$ vs. $\log(k_1 C_e RT/Fv)$.

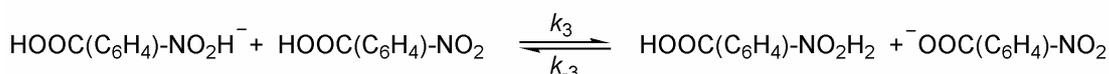
Brillas *et al.*¹⁹, utilizando a metodologia acima, estudaram a eletrorredução do ácido 4-nitrobenzóico em dimetilformamida. Neste trabalho os autores propuseram a consideração de mais de uma subdivisão do mecanismo DISP, em que foi considerado também o efeito do processo de protonação do ânion formado após a segunda transferência de elétrons (DISP₃, esquema 7). Similarmente ao trabalho anterior, também foram desconsiderados os efeitos dos processos que estão associados ao grupo nitroso formado durante processo de redução do grupo nitro.

Neste contexto, os autores propõem que as condições cinéticas das subdivisões dos mecanismos DISP sejam: DISP₁ com $K_{-1} \ll k_2/(1+(k_{-2}/k_3))$; DISP₂ com $k_{-2} \ll k_3$ e $k_{-1} \gg k_2$ e, por fim, DISP₃ com $k_{-2} \gg k_3$ e $K_{-1} \gg k_2/(1+(k_{-2}/k_3))$. Com

esta nova subdivisão, os autores demonstraram que a redução do ácido 4-nitrobenzóico pode ser explicada através da consideração de um mecanismo DISP₃.



e/ou



Esquema 7. Mecanismo de eletrorredução do ácido 4-nitrobenzóico, considerando que as duas etapas de auto-protonação têm efeito sobre a cinética do sistema. Adaptada da ref. [19].

Em outro trabalho, Brillas e colaboradores estudaram o processo de redução do ácido 2-nitrobenzóico em dimetilformamida²⁰. Neste trabalho, os autores deram enfoque à estabilidade do ânion radical formado, pois nesta estrutura existe a possibilidade de uma interação intramolecular do hidrogênio do grupo ácido com o oxigênio do grupo nitro. Em outras palavras, essa interação dificulta o processo de protonação. Eles observaram que o processo de formação do ácido 2-hidroxiaminobenzóico ocorre em 25°C e que com a diminuição da temperatura essa reação deixa de ser favorecida. Essas considerações são fundamentadas nos resultados ciclovoltamétricos, em que foi observada uma nova onda entre o potencial de redução do grupo nitro (para hidroxilamina) e o potencial de redução da base conjugada, formada durante o processo de protonação. O novo sistema observado foi associado à redução do ânion radical formado na onda anterior. Ainda neste trabalho, foi estudado o efeito da transferência de carga sobre a estrutura da molécula, em que os autores utilizaram o método AM1 (método semi-empírico).

Nosso grupo de pesquisa vem estudando compostos nitroaromáticos já há uma década. Em particular a N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicina,⁴⁰⁻⁴⁷ substância quiral que apresenta propriedades diversas: seletor quiral⁴⁸ quando imobilizado em sílica ou funcionalizado em pirrol⁴⁵ ou tiofeno⁴² para obtenção de polímeros com

atividade óptica e eletrocromática⁴¹, além disso, na forma de sal, essa substância é fotossensível à luz ultravioleta, que apresenta transferência de elétron simples (SET, single electron transfer) intramolecular entre os grupos carboxilato e dinitrobenzoil⁴⁶. Portanto, o estudo detalhado do processo de redução eletroquímica de compostos nitroaromáticos, foco desta tese, será de grande importância para melhor compreensão de processos envolvendo a transferência de elétrons nestas moléculas, tanto do ponto de vista eletroquímico, quanto do fotoquímico.

I.2- OBJETIVOS

Dentro do contexto de estudo de compostos nitroaromáticos em meio aprótico (DMF), este trabalho tem como objetivo estudar a redução eletroquímica do ácido 3-nitrobenzóico (A3NB), ácido 3,5-dinitrobenzóico (A35NB) e do éster 3,5-dinitrobenzoato de metila (E35NB). Nos dois primeiros casos o enfoque do trabalho está na elucidação do mecanismo de redução envolvendo a segunda onda catódica desses compostos. No caso do E35NB o enfoque é a elucidação das estruturas moleculares dos intermediários reduzidos na primeira e na segunda transferência de elétrons, utilizando medidas de ESR e cálculos computacionais das respectivas estruturas moleculares.

Objetivos específicos para o estudo do A3NB:

- 1- Verificar o efeito do próton sobre o processo de eletrorredução do A3NB através da utilização do sistema éster 3-nitrobenzoato de metila (E3NB)/ácido benzóico (AB).
- 2- Sintetizar e estudar o comportamento voltamétrico do ácido 3-nitrosobenzóico e do 3,3'-azodibenzóico.
- 3- Estudar o efeito da variação da velocidade de varredura de potencial e da concentração do A3NB sobre o processo de eletrorredução.
- 4- Determinar através de polarografia o número de elétrons por mol de A3NB envolvidos nas respectivas ondas catódicas observadas.
- 5- Comparar os resultados obtidos para o A3NB com os resultados dos estudos ciclovoltagemétricos dos ácidos 4-nitrobenzóico e 3,5-dinitrobenzóico.
- 6- Determinar a estrutura mais adequada para representar os intermediários sugeridos em nossa proposta mecanística, utilizando cálculos computacionais

dos derivados do dinitrobenzeno, juntamente os resultados experimentais do éster 3,5-dinitrobenzoato de metila (E35NB).

- 7– Compreender qual a estrutura formada no segundo processo de transferência de elétron durante a redução do E35NB.
- 8– Determinar computacionalmente as propriedades moleculares e energéticas dos intermediários neutros e ânions radicais para dar apoio às análises experimentais e à proposta mecanística.
- 9– Correlacionar os resultados eletroquímicos ($E_{p,c}$) com as propriedades moleculares calculadas para prever os valores dos potenciais de redução de intermediários relevantes para a proposta mecanística.

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL

II.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1.1- Tratamento do solvente e do eletrólito de suporte

Foi utilizado como solvente a N,N-dimetilformamida (DMF - *Vetec* ou *J. T. Baker*). Este solvente foi seco usando uma modificação do procedimento descrito na literatura⁴⁹, que consistiu na adição de hidreto de cálcio (*Aldrich*) ao DMF, seguido da destilação sob vácuo à temperatura em torno de 90°C (banho de óleo). O solvente foi armazenado em um recipiente contendo peneira molecular tipo 4 *mesh* (*Aldrich*).

Como eletrólito de suporte, foi utilizado o tetrafluoroborato de tetrabutylamônio (TBABF₄) adquirido junto à *Aldrich*. Este sal foi seco utilizando um forno de secagem horizontal modelo *Büchi Glass Oven B-580*, conectado a uma bomba de vácuo *Boc Edwards* modelo RV3. A temperatura de aquecimento foi mantida em 80°C e a velocidade de rotação de 40 rpm.

II.1.2- Espécies eletroativas

O ácido 3-nitrosobenzóico (A3NSOB) foi sintetizado e purificado de acordo com procedimento descrito na literatura⁵⁰, utilizando como reagentes de partida o ácido 3-aminobenzóico (*Vetec*) e a oxona (*Aldrich*). Os ésteres 3-nitrobenzoato de metila (E3NB) e 3,5-dinitrobenzoato de metila (E35NB) foram sintetizados e purificados de acordo com procedimento descrito na literatura⁵¹. O ácido 3,3'-azodibenzóico (A3AZOB) foi sintetizado e purificado segundo adaptação do procedimento descrito na literatura para a síntese do ácido 4,4'-azodibenzóico⁵². Os ácidos benzóico (AB), 3-nitrobenzóico (A3NB), 4-nitrobenzóico (A4NB) e 3,5-dinitrobenzóico (A35NB), adquiridos junto à *Acros* e *Vetec*, no último caso, foram utilizados como recebidos, sem tratamento prévio.

II.1.3- Soluções

Nas técnicas voltametria cíclica (VC) e polarografia *Tast* (PG_{TAST}), foram utilizadas soluções de 0,1 mol L⁻¹ de TBABF₄ em DMF e 2,5 mmol L⁻¹ da espécie

analisada (A3NSOB, E3NB, A3AZOB, A4MB, A3NB ou A35NB). Durante os experimentos eletroquímicos foi utilizado um sistema de *trap* com DMF seco.

II.1.4– Instrumentação

II.1.4.1– Equipamentos eletrônicos e programas de aquisição de dados

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT30 (*Autolab*). Em experimentos com a técnica PG_{TAST} foi usado um sistema modelo 663 VA *Stand* (*Metrohm*) para controlar o eletrodo de gota de mercúrio (EGM). Este equipamento foi conectado ao PGSTA30 por uma interface modelo IME663 (*Autolab*). Os resultados foram coletados utilizando o programa *General Purpose Electrochemical System* (GPES) versão 4.9, desenvolvido pela *Eco Chemie*.

II.1.4.2– Células eletroquímicas

Nos experimentos de VC foi utilizado como eletrodo de trabalho o carbono vítreo fabricado pela *Metrohm*, modelo 6.1204.300, com diâmetro de 3 mm. Antes dos experimentos, o eletrodo foi polido por cinco minutos, sendo utilizado como abrasivo uma pasta de diamante de granulação 2 μm , fabricada pela *Presi*. Na seqüência, o eletrodo foi lavado durante 15 minutos em acetona (Cinética) em um banho ultrassom da marca *Branson*, modelo 1510.

O EGM modelo 6.1246.020 (*Metrohon*) foi utilizado como eletrodo de trabalho na técnica PG_{TAST} . Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina, com uma área de aproximadamente 3,14 cm^2 , utilizado em todos os experimentos eletroquímicos.

Todos os potenciais aplicados neste trabalho foram referentes ao eletrodo de prata/cloreto de prata em solução saturada de cloreto de potássio (Ag/AgCl, KCl saturado), construído em nosso laboratório. Este eletrodo foi utilizado na célula eletroquímica através de um compartimento intermediário contendo a solução analisada, como ilustrado na figura 4.b. Este compartimento foi confeccionado de maneira similar ao compartimento do eletrodo de referência, pois foi utilizada na ponta do mesmo uma membrana porosa, denominada de *Vycor*[®], sendo esta fabricada pela *Bioanalytical Systems* (BAS), modelo MF-2064.

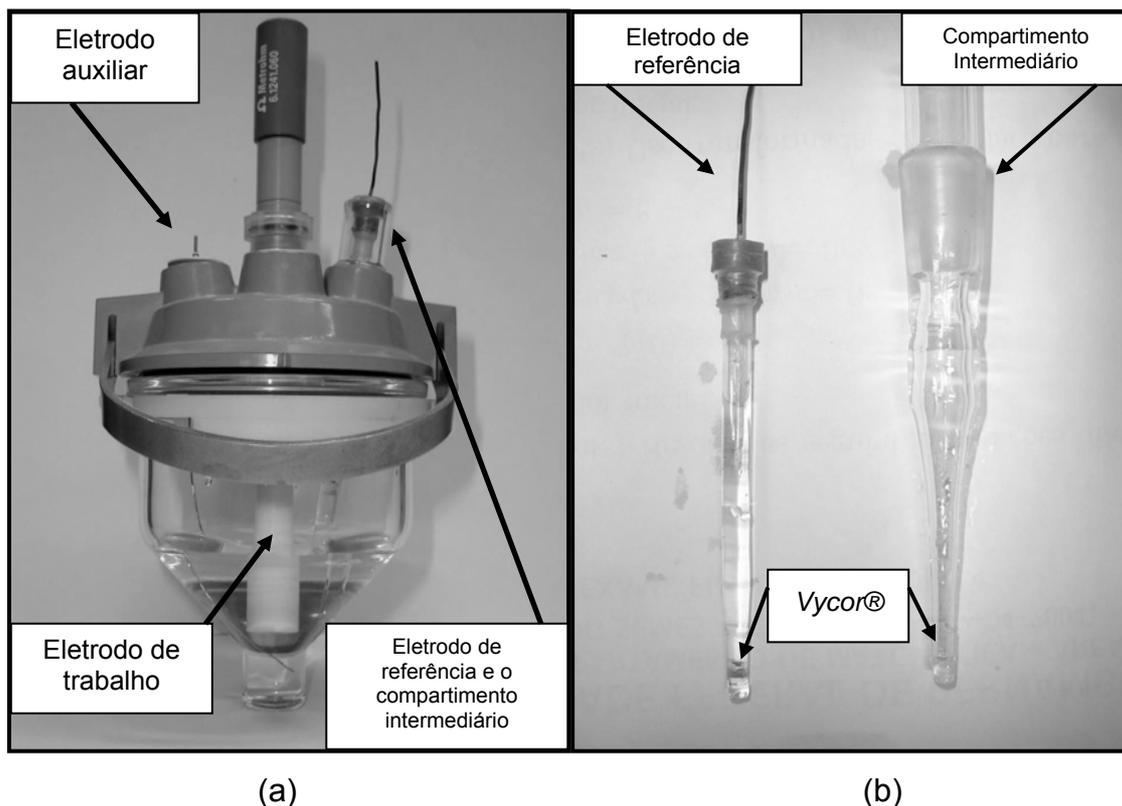


Figura 4. (a) Fotografia da montagem experimental, com a indicação dos eletrodos. (b) fotografia do eletrodo de referência e do compartimento intermediário.

Foram usados dois tipos de recipientes *Metrohm* na montagem das células eletroquímicas. O utilizado na voltametria modelo 6.1415.110 (Figura 4), e o utilizado na polarografia modelo 6.1415.150.

II.1.5– Experimentos

II.1.5.1– Voltametria cíclica (VC)

Todos os experimentos de VC foram realizados na ausência de oxigênio; para tal, a solução foi borbulhada com argônio (*White Martins*) de pureza 99,999%, durante 15 minutos, seguida da manutenção da atmosfera de Ar.

A região de varredura do potencial variou conforme o tipo da espécie analisada (tabela 1). Os demais parâmetros como, por exemplo, os valores do tempo de condicionamento (t_c) no potencial inicial foram os mesmos para todas as espécies estudadas. A temperatura do ambiente variou entre 25°C e 28°C.

Tabela 1. Condições experimentais para a realização da VC em função da espécie analisada em uma concentração de 2,5 mmol L⁻¹, com $t_c = 5$ s e $v = 0,1$ V s⁻¹.

Espécie eletroativa	E_i (V)	E_{λ,1} (V)	E_{λ,2} (V)
A3NB	-0,4	-1,51, -1,06, -0,95 ou -0,75	+0,6
E3NB	-0,4	-1,51	+0,5
A3NSOB	0,0	-1,30; -1,05; -0,80 ou -0,45	+0,6
A3AZOB	0,0	-1,35	+0,5
A4NB	-0,5	-1,40	+0,6
A35NB	-0,4	-1,16	+0,6

Nos experimentos de VC em que foram utilizados diferentes valores de v (A3NB, E3NB e o sistema A3AZOB mais AB), os valores foram: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1 e 2 V s⁻¹. Os valores dos demais parâmetros foram os apresentados na tabela 1, sendo os valores de E_{λ,1} foram: (1) -1,51 V para o A3NB, juntamente com o E3NB + AB e -1,35 V para o A3AZOB + AB. Nos experimentos da adição de AB à solução do E3NB foram utilizados os parâmetros experimentais descritos na tabela 1. Quanto às quantidades do AB adicionadas foram variadas de 1 a 6 equivalentes do ácido em relação ao E3NB. No caso do A3AZOB foi utilizado o estudo do sistema com e sem AB.

II.1.5.2– Polarografia *Tast* (PG_{TAST})

Todos os experimentos de PG_{TAST} foram realizados na ausência de oxigênio; para tal, foi borbulhado argônio (*White Martins*) de pureza 99,999%, e o meio mantido sob atmosfera de Ar.

A região de varredura do potencial variou conforme o tipo da espécie analisada (tabela 2). A temperatura do ambiente variou entre 25°C e 28°C. Enquanto que os valores do tempo de gotejamento (τ) foram de 0,5 s e os passos de potencial (ΔE_{passo}) forem de 1,5 mV.

Tabela 2. Condições experimentais para a realização da PG_{TAST} em função da espécie analisada em uma concentração de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Espécie eletroativa	E_i (V)	E_f (V)
A3NB	0,0	-1,51
A35NB	0,0	-1,20

Foi realizado um experimento para estimar $m^{2/3}\tau^{1/6}$, que foi de $1,05 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$. Este consistiu no monitoramento da massa de mercúrio gotejada em função do tempo. O intervalo do monitoramento foi de 20 a 240 s com incremento de 20 s. O meio utilizado foi uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBABF_4 em DMF e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de A3NB.

II.2– PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

II.2.1– Instrumentação

Foram utilizadas estações de trabalho com sistema operacional Linux assim como microcomputadores com sistema operacional Windows. Computadores com processadores Quad core, 8 GB de memória RAM e 500 GB de HD.

II.2.1.1– Programas utilizados

Os programas utilizados para execução dos cálculos, construção e visualização das moléculas e dos resultados foram:

- 1- *HyperChem® Professional* versão 7, desenvolvido pela *Hypercube*.
- 2- *GaussView* versão 3.07, desenvolvido pela *Gaussian*.
- 3- *Gaussian03*, revisão E.01, desenvolvido pela *Gaussian*.
- 4- ADF2009.1, desenvolvido pela Scientific Computing & Modelling NV.

II.2.2– Experimentos

II.2.2.1– Descrições gerais

II.2.2.1.a– Notação utilizada para os métodos *ab initio* e DFT

- 1- Os métodos *ab initio* e DFT (do inglês *Density Functional Theory*) utilizados nos cálculos foram definidos como:

função de onda/base ou funcional/base

- 2- A natureza do cálculo foi definida como:

energia_k//geometria_j,

ou melhor, na forma:

função de onda_k/base_k//função de onda_j/base_j

ou

funcional_k/base_k//funcional_j/base_j

em que os índices k e j são utilizados para diferenciar as funções de onda (funcionais) e as bases utilizadas.

II.2.2.1.b– Procedimento geral

- 1) B3LYP/6-31+G(d): utilizado na determinação prévia das estruturas moleculares neutras.
- 2) B3LYP/6-311++G(d,p): utilizado na determinação das estruturas moleculares neutras. Para as espécies com camada aberta foi utilizado o formalismo irrestrito (prefixo U, por exemplo, UB3LYP/6-311++G(d,p)) com orbitais distintos para *spins* diferentes.

II.2.2.2– Descrições detalhadas

II.2.2.2.a– Estruturas moleculares neutras

As coordenadas iniciais do A35NB foram geradas com o programa *Hyperchem*® e utilizadas na determinação da sua estrutura com o método B3LYP/6-31+G(d), a qual serviu como geometria inicial para a determinação da estrutura com o método B3LYP/6-311++G(d,p). Entretanto, antes do início do processo de

obtenção da estrutura, os átomos de oxigênios dos grupos NO₂ foram retirados do plano do anel fornecendo uma estrutura inicial com simetria C₁. A estrutura final da espécie A35NB foi utilizada para gerar a estrutura do A3NB através da substituição de um dos grupos nitro por um átomo de hidrogênio, a qual serviu como estrutura inicial para a otimização com o método B3LYP/6-31+G(d). Partindo-se desta última estrutura foi obtida uma estrutura final com o método B3LYP/6-311++G(d,p), novamente, retirando os grupos NO₂ do plano do anel.

A estrutura inicial para o ácido 4-nitrobenzóico (A4NB) foi uma modificação da estrutura final da espécie A35NB. Esta modificação consistiu na substituição do átomo de hidrogênio na posição *para* por um grupo nitro e na substituição dos dois grupos nitro por respectivos átomos de hidrogênio, a qual foi otimizada com o método B3LYP/6-31+G(d). A estrutura A4NB/B3LYP/6-31+G(d) foi utilizada para fornecer a estrutura final A4NB/B3LYP/6-311++G(d,p).

Para os cálculos dos ésteres partimos da geometria do respectivo ácido, seguindo o procedimento acima. O mesmo foi aplicado ao composto azo e azoxi, com exceção da simetria inicial, que nestes casos foi C_s.

Todos os cálculos foram realizados com o programa *Guassian03* e tiveram como opção *opt=tight*, que tem os seguintes valores (em unidades atômicas):

- 1- Para o critério de convergência do valor máximo da força igual a 0.000450.
- 2- Para o critério de convergência da raiz da média quadrática (RMS, do inglês, *root mean square*) do gradiente das forças igual a 0.000300.
- 3- Para o critério de convergência do valor máximo do deslocamento igual a 0.001800.
- 4- Para o critério de convergência do RMS dos deslocamentos é igual a 0.001200.

Os outros critérios de convergência e precisão foram os padrões (*default*) do programa.

II.2.2.2.b– Efeito da contaminação de *spin* em estruturas de camada aberta

Utilizando a estrutura de partida obtida para o íon radical do A35NB com os átomos oxigênio dos grupos nitro fora do plano do anel foram obtidas duas estruturas:

- 1 – utilizando o método UB3LYP/6-311++G(d,p).
- 2 – utilizando o método ROB3LYP/6-311++G(d,p).

O prefixo RO indica que foi utilizado o formalismo restrito, isto é, mesmos orbitais para *spins* α e β .

II.2.2.2.c– Estruturas moleculares de camada aberta

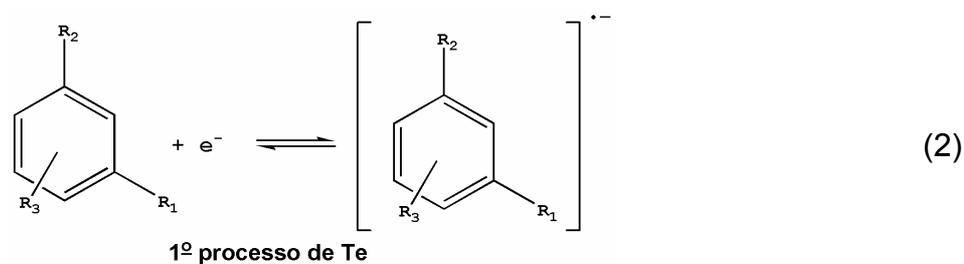
Para analisar a qualidade do método aplicado ao estudo das estruturas de camada aberta, estudamos o efeito da transferência de elétron em três sistemas clássicos⁸: orto (2DN), meta (3DN) e para-dinitrobenzeno (4DN) e o E35NB. Em tal análise utilizamos a comparação entre as constantes de acoplamento hiperfina (HFCC, hyperfine coupling constants, ou tensor-a) previstas pelos métodos computacionais e as determinadas experimentalmente pelo grupo do prof. Carlos Frontana. Também, verificaremos a viabilidade de correlacionar afinidade eletrônica calculada (E_A) com potenciais de pico catódico ($E_{p,c}$) em acetonitrila.

As estruturas neutras (2DN, 3DN e 4DN) foram obtidas a partir da modificação da estrutura ácida do 3 ou 4-nitrobenzóico e otimizadas com o método B3LYP/6-311++G(d,p), em que no caso do E35NB a obtenção da estrutura foi a comentada acima. No caso dos sistemas de camada aberta (ânion radical dessas espécies) utilizamos o formalismo de spin irrestrito (UB3LYP). As estruturas de partida tinham baixa simetria ou alta simetria, obtidas das estruturas da espécie neutra correspondente. Os métodos testados foram: UB3LYP/6-311++G(d,p), UHF/6-311++G(d,p) e UMP2/6-311++G(d,p).

Os cálculos das propriedades foram realizados com as geometrias determinadas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p). Os valores do tensor-a foram obtidos usando o método UB3LYP/EPR-III no vácuo e considerando o efeito solvente (acetonitrila, $\epsilon = 36.64$) com os modelos PCM⁵³ e C-PCM⁵⁴.

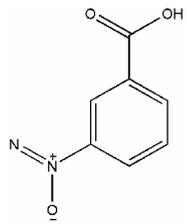
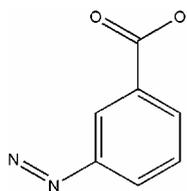
II.2.2.2.d– Efeito do processo TE sobre a estrutura e propriedades moleculares

Todas as estruturas foram obtidas com o método B3LYP/6-311++G(d,p) implementado no programa *Guassian03*. Dentro desta observação e baseados no esquema 7 estudamos o efeito do 1º processo de Te, isto é, a formação do ânion radical, em várias espécies nitroaromáticas conforme a equação 2,

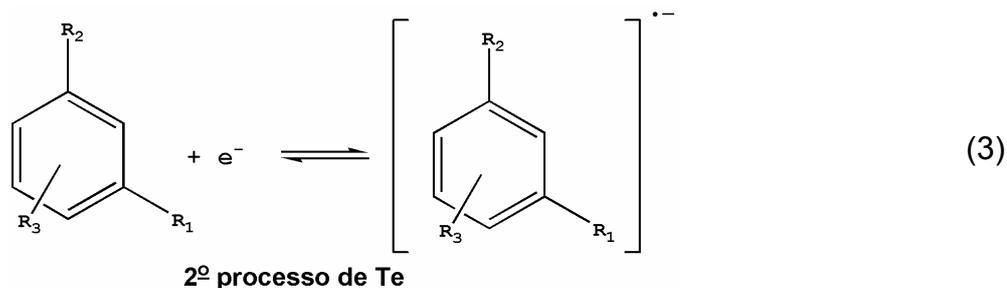


em que R₁, R₂ e R₃ estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 1º processo de TE.

Espécie	R ₁	R ₂	R ₃
A3NB	H	COOH	NO ₂
A4NB	H	COOH	NO ₂
A35NB	NO ₂	COOH	NO ₂
E3NB	H	COOMe	NO ₂
E4NB	H	COOMe	NO ₂
E35NB	NO ₂	COOMe	NO ₂
3NB⁻	H	COO ⁻	NO ₂
4NB⁻	H	COO ⁻	NO ₂
35NB⁻	NO ₂	COO ⁻	NO ₂
A3AZOXB	H	COOH	
A3AZOB	H	COOH	

No caso dos ácidos (A3NB, A4NB e A35NB), estudamos também dois outros processos de TE, em que no primeiro ocorre a redução do grupo NO levando à formação do respectivo ânion radical (A3NSOB^{*-}, A4NSOB^{*-} e A35NSOB^{*-}) descrito na equação 3,

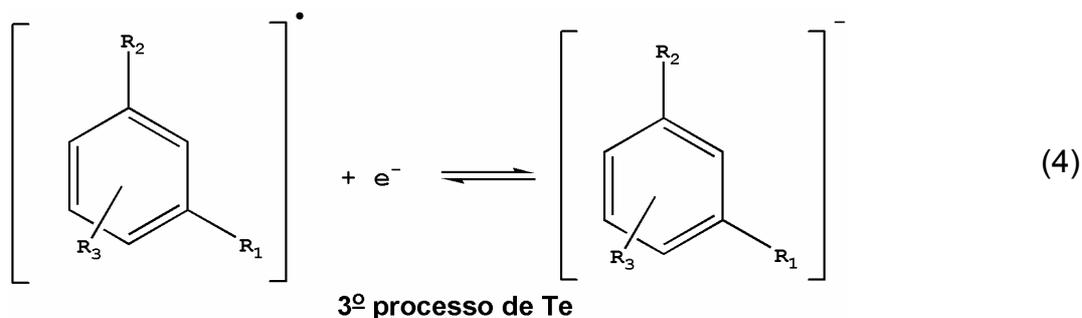


em que, R₁, R₂ e R₃ estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 2º processo de TE.

Espécie eletroativa	R ₁	R ₂	R ₃
A3NSOB	H	COOH	NO
A4NSOB	H	COOH	NO
A35NSOB	NO ₂	COOH	NO

O segundo processo está relacionado à redução do radical referente ao grupo NOH, que é gerado a partir da protonação do seu respectivo ânion radical do grupo nitroso, conforme a equação 4,



em que R₁, R₂ e R₃ estão na tabela 5.

Tabela 5. Natureza dos substituintes em relação às espécies estudadas no 3º processo de TE.

Espécie	R ₁	R ₂	R ₃
A3NSOHB	H	COOH	NOH
A4NSOHB	H	COOH	NOH
A35NSOHB	NO ₂	COOH	NOH

III– RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor compreensão do texto este capítulo foi dividido em três partes: 1 – estudos eletroquímicos; 2 – estudos computacionais e 3 – estudos de eletroquímica computacional. Na primeira parte, são apresentados os estudos ciclovoltagemétricos para os ácidos A3NB, A3NSOB, A3AZOB, A4NB e A35NB, além do éster E3NB. Também são apresentados os resultados de polarografia para o ácido A3NB. Na segunda parte, é dado enfoque aos resultados computacionais obtidos com o método B3LYP (camada fechada) ou UB3LYP (camada aberta) relativos aos efeitos da transferência de elétron sobre a estrutura molecular e eletrônica das espécies eletroativas mencionadas anteriormente. Na última parte, são apresentadas correlações entre as propriedades eletroquímicas e computacionais, sendo enfatizada as estimativas dos valores dos potenciais de pico catódicos ($E_{p,c}$) dos intermediários que não foram detectados diretamente durante os processos eletroquímicos, mas que são relevantes para a proposta mecanística.

III.1– INVESTIGAÇÕES ELETROQUÍMICAS

III.1.1– Voltametria cíclica

III.1.1.1– Ácido 3-nitrobenzóico (A3NB)

Na Figura 5 é apresentado o voltamograma cíclico referente ao A3NB em DMF. Ao longo do sentido de varredura, indicado no gráfico, observam-se três ondas catódicas I_c , II_c e III_c , com os valores de potencial de pico (E_p) iguais a $-0,868 \pm 0,004$; $-1,040 \pm 0,007$ e $-1,203 \pm 0,004$ V, respectivamente; após o primeiro potencial de inversão ($E_{\lambda,1}$) são registradas duas ondas anódicas III_a e IV_a , cujos valores de $E_{p,a}$ são $-1,110 \pm 0,002$ e $-0,008 \pm 0,001$ V, respectivamente; por fim, após $E_{\lambda,2}$, é observada uma onda catódica IV_c com $E_{p,c}$ igual a $-0,228 \pm 0,004$ V.

Na Figura 6 são apresentados os voltamogramas cíclicos do mesmo sistema para diferentes valores de $E_{\lambda,1}$. Nestes resultados, observa-se uma relação entre as ondas III_c e III_a caracterizando um par redox. Também foi constatado que a onda IV_a depende da onda I_c e não da onda II_c , pois foi observada apenas uma pequena variação entre os voltamogramas do sistema antes ($E_{\lambda,1} = -0,95$ V) e depois

da onda II_c ($E_{\lambda,1} = -1,06$ V). Outra informação é que as ondas IV_a e IV_c estão relacionadas entre si, pois a onda IV_c só é observada posteriormente ao $E_{\lambda,2}$.

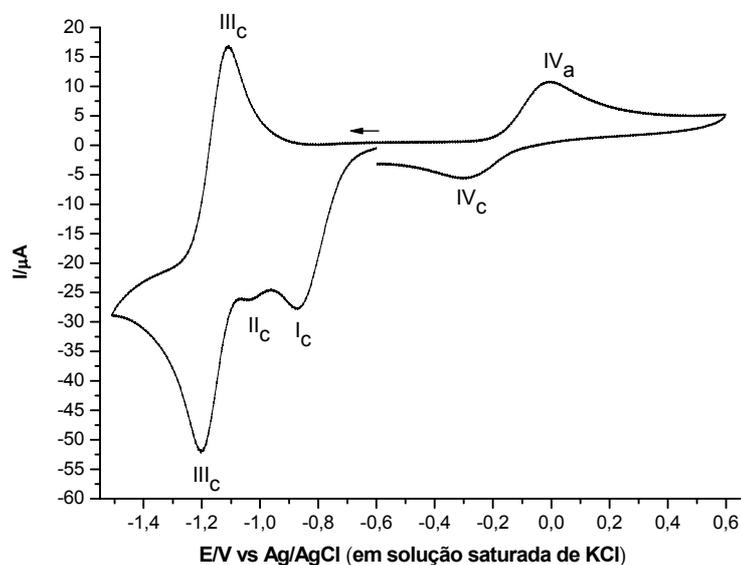


Figura 5. Voltamograma de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, com $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C .

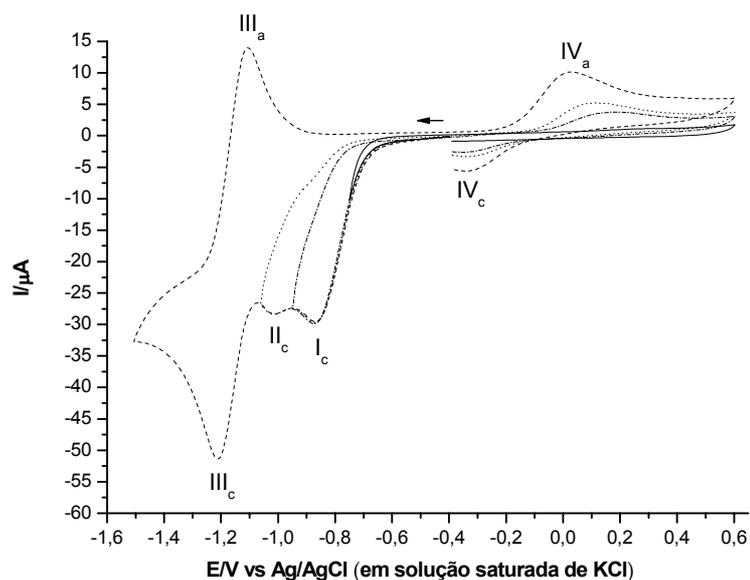


Figura 6. Voltamogramas de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, com $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C . (---) $E_{\lambda,1} = -1,51$ V; (•••) $E_{\lambda,1} = -1,06$ V; (-•-) $E_{\lambda,1} = -0,95$ V e (—) $E_{\lambda,1} = -0,75$ V.

Baseados em dados da literatura^{19,20}, as ondas I_c e II_c (Figuras 5 e 6) podem ser associadas a processos de transferência de elétron (TE) acoplados a reações químicas (Q), as quais, aparentemente, dependem da disponibilidade de prótons no meio. Esta hipótese foi levantada decorrente das conclusões feitas nos

trabalhos de Brillas *et al.*, que estudaram a redução eletroquímica dos ácidos A2NB e A4NB^{19,20}. Nos dois casos, os autores consideraram que ocorre uma reação Q acoplada aos processos TE, em que o processo total leva à formação da hidroxilamina como produto final (esquema 7). Nesta proposta foi considerado que o processo de TE pode ocorrer de maneira homogênea (desproporcionamento-DISP) e/ou heterogênea, eliminando a possibilidade de um mecanismo eletroquímico-químico-eletroquímico (EQE). No entanto, a etapa Q associada à liberação de H₂O, para formar o grupo nitroso, não é a determinante em ambos os mecanismos, sendo o processo de protonação a etapa limitante.

Quanto à natureza da fonte de prótons, a própria molécula funciona como tal (mecanismo de auto-protonação)¹⁸. Esta consideração é baseada no fato do meio ser aprótico, o que não levaria a um perfil voltamétrico similar ao observado, ou seja, deveriam ser detectadas as ondas de oxidação associadas às ondas I_c e II_c. Outra fundamentação está baseada no estudo do grupo de Amatore, que estudou um conjunto de moléculas aromáticas com grupos nitro e grupos funcionais (com hidrogênio de caráter ácido), além dos trabalhos de Brillas sobre A2NB e A4NB^{19,20}. As interpretações referentes ao efeito do próton sobre as ondas I_c (Figuras 5 e 6) neste trabalho foram confirmadas através dos estudos voltamétricos do éster 3-nitrobenzoato de metila (E3NB), na ausência e presença do ácido benzóico (AB); estes resultados são mostrados na seção III.1.1.2.

Apesar dos trabalhos referentes aos ácidos A2NB e A4NB fornecerem uma direção para explicar o processo de eletrorredução do grupo nitro do A3NB, os mesmos não permitem explicar o processo de formação da onda II_c. Isto leva a crer que existe a possibilidade da formação, por via química, de um outro intermediário, além do ácido 3-nitrosobenzóico (A3NSOB), que forma o ácido 3-hidroxilaminobenzóico (A3NHOHB). Quanto à hipótese sobre a natureza de um outro intermediário, baseado nos trabalhos de M. Heyrovsky *et al.*²⁶, de J-C Gard²⁷, de Smith com Bard¹¹ e Núñez-Vergara *et al.*¹⁴, foi considerada a possibilidade da formação do ácido 3,3'-azoxidibenzóico (A3AZOXB) e/ou 3,3'-azodibenzóico (A3AZOB). Como teste de tal hipótese, foi estudado, por voltametria cíclica, o A3AZOB, seguido da comparação com o voltamograma cíclico do A3NB (seção III.1.1.4).

Quanto a análise dos resultados das Figuras 5 e 6, dando ênfase as ondas III_c e III_a, que caracterizam um par redox, como já mencionado: inicialmente, é verificada a possibilidade de um processo TE reversível. Para tal, foi analisada a

diferença entre $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$ (ΔE_p), sendo este valor de $0,093 \pm 0,004$ V, diferentemente do valor observado por Brillas *et al.* para o sistema do A4NB, que foi em torno de 60 mV¹⁹. No entanto, esta fuga da idealidade em nosso sistema pode ser associada à natureza do sistema orgânico estudado, pois a estrutura da dupla camada pode ter um efeito sobre o coeficiente de transferência de elétron heterogênea (α) (equação 5)²⁵.

$$\alpha = \frac{\partial E_a}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F}{4\lambda} (E - E^\circ - \Phi_r) \quad (5)$$

em que E_a é a energia de ativação do processo, E é o potencial aplicado, F é a constante de Faraday, λ é a energia de reorganização, E° é o potencial padrão da espécie e Φ_r é o potencial associado a interface do eletrodo e a solução.

Segundo a equação 5, α pode variar em função da definição de Φ_r , em que os valores do mesmo podem estar entre 0,44 e 0,52 para $\Phi_r = 0$ ou numa faixa de 0,40 a 0,47 para Φ_r igual ao potencial de carga zero (PZC, do inglês *point of zero charge* ou *zero charge potential*)²⁵. O outro parâmetro λ para espécies orgânicas é bastante dependente da sua natureza química, uma vez que podem ou não sofrer grandes modificações estruturais com a adição do elétron promovendo, levando a valores elevados de λ . Deste modo, sistemas que promovam modificações significativas no valor de Φ_r e λ podem gerar mudanças no valor de α , levando a valores de ΔE_p diferentes do valor ideal (57 mV por elétron transferido)⁵⁵.

Uma propriedade que promove modificação em Φ_r é o tamanho dos cátions do eletrólito de suporte, sendo que, em meios orgânicos estas modificações são mais expressivas que em meios aquosos. Este efeito pode ser observado na variação dos valores do logaritmo das constantes de velocidade de transferência de elétron (k_s) decrescem linearmente com o aumento do diâmetro do cátion e do reagente, além de ser bastante acentuada, pois k_s pode variar até duas ordens de grandeza^{34,25}.

Já a grandeza λ pode ser fortemente influenciada pela solvatação do reagente antes e após o processo de transferência de elétron. Alguns estudos têm relacionado λ à energia de solvatação (ΔG_{solv}) do sistema, a qual está associada ao ΔE° através da equação 6³⁴.

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta(\Delta G_{solv})}{F} \quad (6)$$

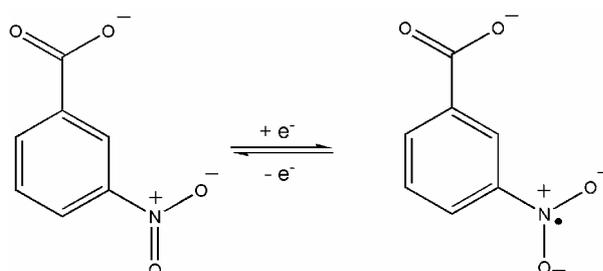
Dentro destas argumentações, acreditamos que para sistemas orgânicos (substrato e solvente) existe um forte efeito do tamanho do cátion e do tipo de solvente sobre ΔE_p , dada a sua dependência com α e E° . Esta consideração é reforçada por observações realizadas por Tsierkezos⁵⁶, que estudou o ferroceno ($[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$) em diversos solventes orgânicos, como acetronitrila (ACN) e DMF, e em diferentes temperaturas. O autor observou que ΔE_p pode variar de 58 a 100 mV, dependendo do solvente e da temperatura; contudo, de maneira geral os valores oscilam por volta de 80 mV com uma flutuação de 10 mV.

O valor da razão entre as correntes de pico anódico ($I_{p,a}$) e de pico catódico ($I_{p,c}$), que foi determinada utilizando a equação 7⁵⁷, é de $0,90 \pm 0,03$, que difere do valor esperado em 10%, isto pode estar associado a uma forte influência da onda II_c sobre a onda III_a , pois os E_p 's são próximos.

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = \frac{(I_{p,a})_0}{I_{p,c}} + 0,485 \frac{(I_\lambda)_0}{I_{p,c}} + 0,086 \quad (7)$$

em que, $(I_{p,a})_0$ é a corrente de pico em relação ao eixo de corrente zero e $(I_\lambda)_0$ é a corrente associada ao $E_{\lambda,1}$ em relação à mesma linha de base.

Outro parâmetro analisado foi a diferença entre E_p e o potencial de meio pico ($E_{p/2}$): $E_p - E_{p/2}$. Este deve ter um valor de $0,0565/n$ V para sistemas reversíveis⁵⁵, onde n é o número de elétrons transferidos. Desta análise, foram observados os valores de $0,057 \pm 0,002$ V, para a onda III_c , e $0,065 \pm 0,006$ V, para a onda III_a . Neste último caso foi observado um erro de 15%, que também pode estar associado à proximidade entre os E_p 's das ondas II_c e III_a . Deste modo, através das análises acima comentadas e dentro dos erros mostrados, acredita-se que o processo relativo ao par redox é reversível e com transferência de um elétron por equivalente da respectiva espécie. Este sistema reversível é similar a trabalhos descritos na literatura^{19,20}, pode estar associado ao processo de redução da base conjugada (3NB^-) do A3NB (ver esquema 8).



Esquema 8. Processo TE para o 3NB^- , que é gerado durante um provável processo de auto-protonação envolvendo o A3NB.

Quanto às duas últimas ondas (IV_a e IV_c), acredita-se que as mesmas sejam, respectivamente, a oxidação do produto formado na onda I_c e a redução do produto de oxidação da onda IV_a . Além disso, as mesmas caracterizam um par redox de um sistema quase-reversível, pois o valor de ΔE_p é de $0,220 \pm 0,005$ V e o valor de $E_p - E_{p/2}$ é de $0,087 \pm 0,003$ V, para a onda IV_a , e de $-0,111 \pm 0,002$ V, para a onda IV_c , valores estes que diferem bastante de um sistema reversível. Outra observação, já mencionada acima, é que o valor de $E_{p,a}$ é deslocado (c.a. 0,1 V) para valores mais positivos, quando o $E_{\lambda,1}$ passa de -1,51 para -1,06 V. Este deslocamento, segundo Gard *et al.*²⁷, está associado ao fato do potencial de oxidação do grupo hidroxilamina ser influenciado pela quantidade de base no meio. Isto implica que quanto mais base presente no processo de oxidação, mais fácil a oxidação da molécula. Dentro desta consideração, acredita-se que a onda IV_a possa ser relacionada a oxidação do grupo hidroxilamina, supostamente formado na onda I_c e, por decorrência, a onda IV_c está associada à redução do grupo nitroso, que, provavelmente, é gerado na onda IV_a . Para confirmarmos as suposições, aqui propostas, nós realizamos a síntese e estudos voltamétricos do ácido 3-nitrosobenzóico (A3SONB), como mostrado adiante na seção III.1.1.3.

III.1.1.2– Éster 3-nitrobenzoato de metila (E3NB)

Para verificar a relação das ondas I_c e/ou II_c , IV_a e IV_c (figuras 5 e 6) com o próton existente no grupo ácido do A3NB, realizou-se o estudo do E3NB através de voltametria cíclica em DMF (figura 7). As caracterizações do composto encontram-se no anexo A, pois esse tipo de discussão foge do escopo do trabalho. Quanto aos resultados, foi observado um par redox, em que, para a onda I_c , $E_{p,c}$ é $-0,973 \pm 0,003$ V e, para a onda I_a , $E_{p,a}$ é $-0,881 \pm 0,003$ V. Quando comparamos o valor de $E_{p,c}$ do E3NB com o do A3NB, notamos que é mais fácil reduzir o ácido do que o éster. Observações similares foram feitas por Brillas *et al.* para o A4NB¹⁹, e a explicação pode estar associada à interação existente entre o grupo nitro e o ácido, como previamente comentado por Cadle *et al.*²¹.

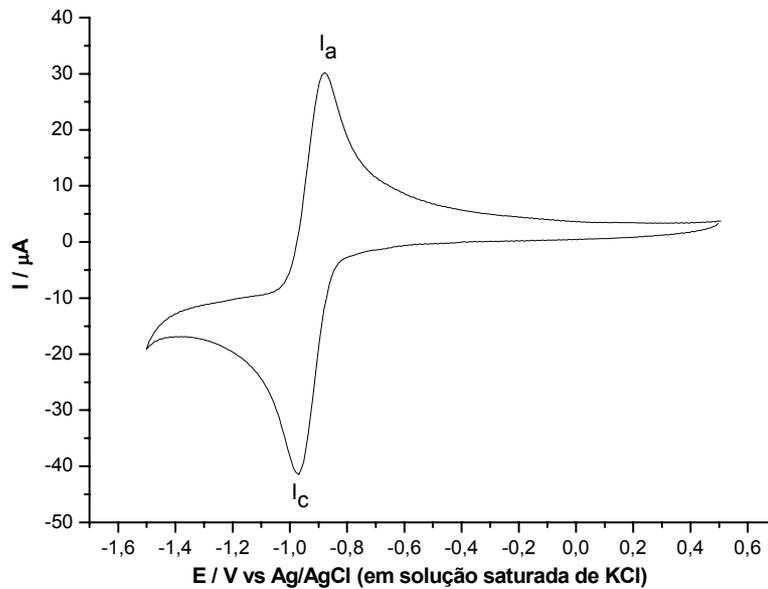


Figura 7. Voltamograma de (a) $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ E3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C .

Com o intuito de caracterizar o par redox quanto à sua reversibilidade, verificamos os parâmetros que definem um sistema reversível, que no sistema estudado foram:

- 1- $\Delta E_p = 0,093 \pm 0,005 \text{ V}$, com um desvio de 39% em relação ao valor esperado⁵⁵.
- 2- $E_p - E_{p/2} = 0,061 \pm 0,001 \text{ V}$ (I_c) e $0,066 \pm 0,002 \text{ V}$ (I_a), com um erro de 6% e 14%, respectivamente, em relação ao valor esperado⁵⁵.
- 3- $\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,c}} \right| = 0,9433$, com um erro de 6% em relação ao valor esperado⁵⁵.
- 4- $I_{p,c}$ e $I_{p,a}$ dependem linearmente do raiz quadrada da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$) (figura 8).
- 5- $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$ independem de ν , e seus valores médios, $\bar{E}_{p,c}$ e $\bar{E}_{p,a}$, respectivamente, são:
 - a- $\bar{E}_{p,c} = -0,971 \pm 0,005 \text{ e V}$ ($\nu \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$) e $-0,99 \pm 0,03 \text{ V}$ ($\nu \leq 2 \text{ V s}^{-1}$).
Média entre os diferentes valores de ν .

b- $\bar{E}_{p,a} = -0,882 \pm 0,004$ e V ($v \leq 0,5$ V s⁻¹) e $-0,87 \pm 0,02$ V ($v \leq 2$ V s⁻¹).
Média entre os diferentes valores de v .

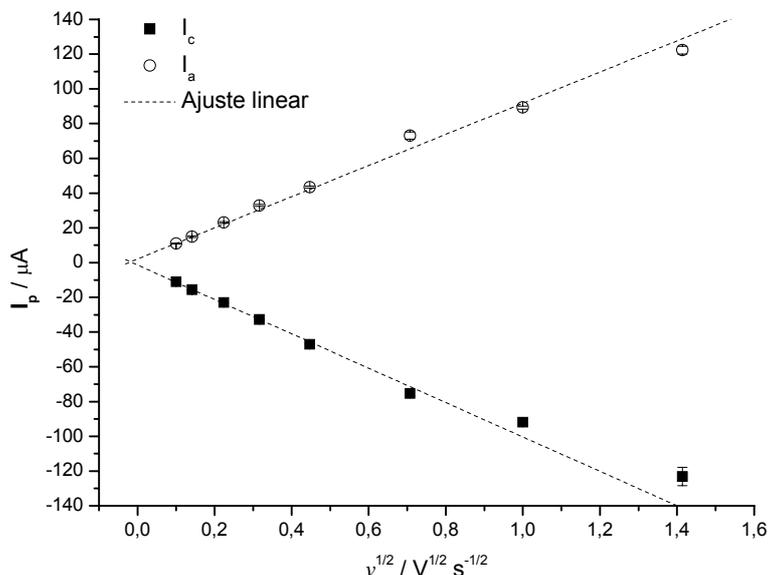


Figura 8. I_p vs. $v^{1/2}$ para 2 mmol L⁻¹ E3NB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com valores de $R^2 = 0,99488$ (I_c) e 0,99642 (I_a).

Dentro das explicações anteriormente comentadas para as ondas III_c e III_a (Figuras 5 e 6), nós acreditamos que o valor do item 1 seja aceitável apesar do elevado erro encontrado, referente ao previsto para sistema aquoso. A mesma explanação vale para o item 2, que tem erros em torno de 10%; isto também pode ser um efeito das variações de α promovendo pequenas variações na inclinação de $I(E)$, sendo o efeito maior para a onda I_a . Relativo ao erro observado no item 3, outros pesquisadores observaram a mesma faixa de erro em seus resultados⁵⁵, o que nos leva a crer que este seja um erro tolerável. Quanto ao argumento 5, observamos que para valores de $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$, em velocidade de varredura acima de 0,5 V s⁻¹, foram observadas variações em seus valores, que podem ser associadas à queda ôhmica⁵⁶. Deste modo, para não utilizarmos compensação ôhmica, iremos trabalhar na faixa de v entre 0,01 a 0,5 V s⁻¹.

Na análise do argumento 4, Podemos verificar que I_p depende linearmente de $v^{1/2}$, o que leva a crer que no processo de redução do E3NB não ocorre adsorção, além do mesmo ser controlado por difusão^{11,14}. Destes resultados, determinamos o valor do coeficiente de difusão (D_o) do E3NB, para tal, foi utilizada à equação de Randles-Sevick (equação 8)⁵⁶ aplicada a curva referente a onda I_c (figura 8). Com este procedimento, determinamos que D_o vale $(6,77 \pm 0,05) 10^{-6}$ cm²

s⁻¹. Este valor, quando comparado aos valores da literatura^{25,56,58}, que estão em torno de 0,68 a 3,1 10⁻⁵ cm² s⁻¹ dependendo do solvente, é bastante satisfatório, principalmente no caso do éster do 2-nitrobenzoato de metila (E2NB)²⁰ que é de 6,8 x10⁻⁶ cm² s⁻¹.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A_e D_o^{1/2} n^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (8)$$

em que, A_e é a área geometria do eletrodo e vale 0,0707 cm²; n é igual 1, devido ao item 2; C_o é a concentração de E3NB, igual a 2,5 mmol L⁻¹.

Portanto, dentro das considerações acima mencionadas, podemos considerar que o sistema E3NB seja reversível. Isto implica que na consideração do sistema (III_c e III_a, Figuras 5 e 6), é razoável e que o mesmo deve ser associado à espécie 3NB⁻. Deste modo, acreditamos que as observações (Figura 7) confirmam o forte efeito da presença do próton sobre a onda I_c (Figuras 5 e 6), além de deixar claro que as ondas II_c e IV_a são derivadas de processos que ocorrem na onda I_c.

Um outro experimento que demonstra a importância do próton no processo de redução do A3NB foi realizado através da adição do ácido benzóico (AB) em diferentes concentrações (figura 9) ao sistema do E3NB. Na análise qualitativa deste resultado, foi observado um decréscimo na onda I_a, enquanto que para a onda I_c ocorre um aumento. Outra observação é o surgimento de um sistema quase-reversível com E_{p,a} c.a. 0,10 V, para onda II_a, e E_{p,c} c.a. -0,47 V, para a onda II_c; são valores comparáveis aos do sistema da Figura 6 (E_{λ,1} = -0,95 V) considerando que ocorra o efeito da quantidade de base formada no meio sobre o processo de oxi-redução dos grupos envolvidos²⁷. No entanto, não foi observado um sistema similar ao da onda II_c (figuras 5 e 6), mesmo para valores de potencial mais negativos. Este fenômeno pode ser associado ao fato do valor de E_{p,c} (c.a. 1 V) do E3NB estar localizado na mesma região que o da onda II_c (figuras 5 e 6), ou seja, os dois processos podem ocorrer simultaneamente na onda atual (I_a - figura 10). Nas figuras 10.a e b são apresentadas as variações dos valores do I_{p,c} e I_{p,a} em função da razão da concentração (Eq. AB) do AB (C_{AB}) com a do E3NB, com o intuito de determinar em que concentração a curva atinge um platô.

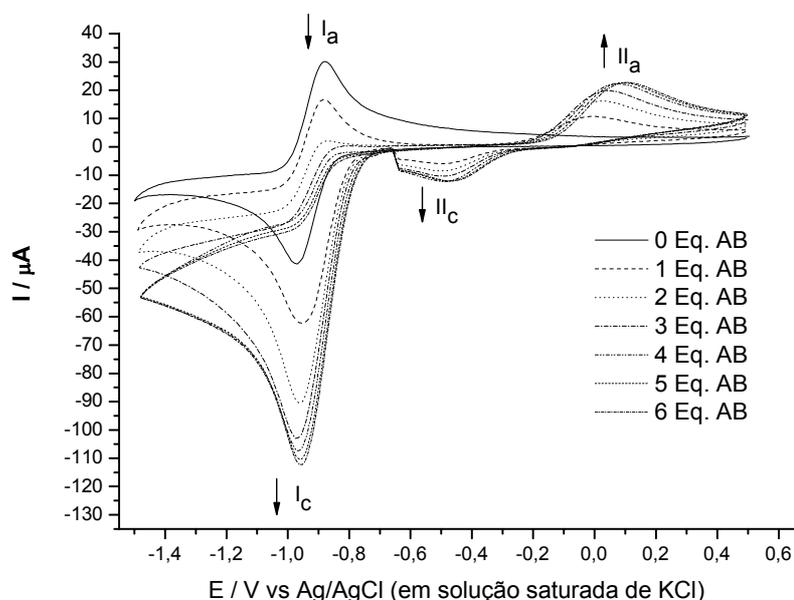


Figura 9. Voltamograma de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ E3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF na presença de diferentes concentrações do AB, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a $T = 25^\circ\text{C}$.

Nos resultados da figura 10, pode ser observado que as ondas I_c, II_a e II_c atingem um platô para Eq. AB igual a 4, que corresponde a C_{AB} aproximadamente igual a 10 mmol L^{-1} ; em outras palavras, o valor de I_p deixa de variar a partir da proporção de 4:1 do AB para o E3NB. Já no caso da onda I_a, a mesma deixa de ser observada para a proporção igual a 3:1. Para verificar se esta observação pode ser interpretada como indício da ocorrência de diferentes processos entre as ondas I_c e I_a (figura 10.a), foi utilizada uma modificação da equação de Randles-Sevick⁵⁶, equação 9, para ajustar a curva da onda I_a da figura 10.a (ver tabela 6).

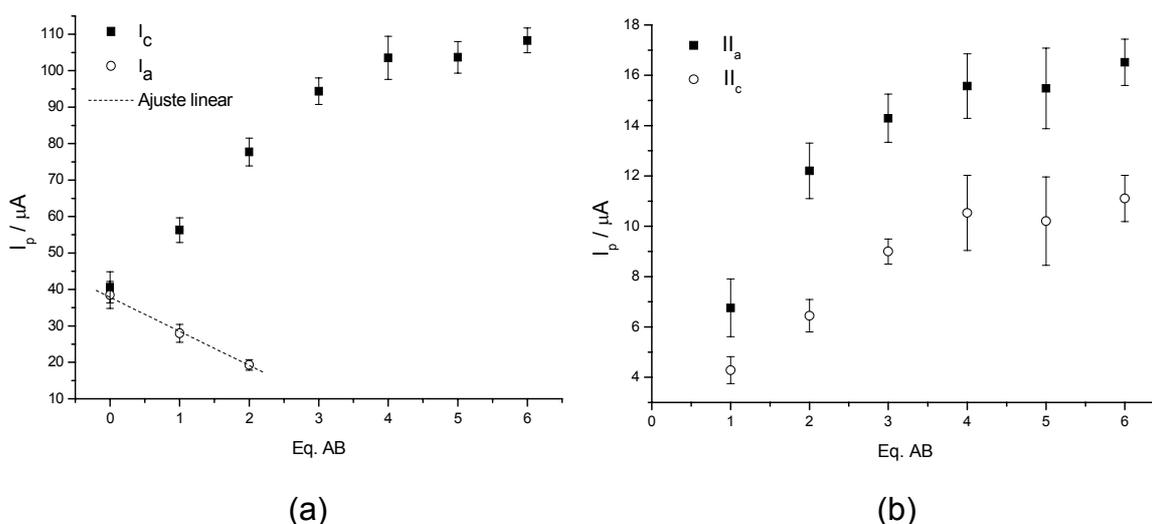


Figura 10. Relação da I_p com Eq. AB, sendo a curva (a) referente aos resultados para o primeiro par redox e (b) para o sistema quase-reversível. Com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ e a $T = 25^\circ\text{C}$.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A_e D_o^{1/2} n^{1/2} C_o v^{1/2} \left(1 - \frac{C_e}{C_o} \right) \quad (9)$$

em que, $C_o = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_e = AC_{AB}$ é a concentração da espécie eletroativa formada na onda I_c sob a influência do C_{AB} e que não participa do processo de oxidação em I_a e A é o fator de correlação entre a grandeza C_{AB} e a C_e .

Tabela 6. Valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste da curva referente à onda I_a da Figura 10.a.

Parâmetros	Onda I_a
$2,69 \times 10^5 A_e D_o^{1/2} n^{1/2} C_o v^{1/2} / \mu\text{A}$	$38,2 \pm 0,6$
A	$0,25 \pm 0,01$
R^2	0,9969

Ajuste da média de 3 réplicas do experimento apresentado na Figura 10.

Quando utilizados os parâmetros da tabela 6, foi observado que $I_{p,a}$ é zero, quando $C_{AB} = 10,0 \pm 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$. Portanto, o desaparecimento antecipado da onda I_a deve ser relativo à má definição do voltamograma cíclico da figura 10, impedindo a determinação da mesma. Decorrente desta informação pode-se inferir que todas as ondas deixam de variar quando a proporção de AB para E3NB é de aproximadamente 4:1; isto implica que o processo de redução da onda I_c e II_c (figura 5 e 6) necessita de quatro equivalentes de prótons. Isto nos leva a considerar a possibilidade de um mecanismo diferente do apresentado no esquema 7, pois, ainda que a espécie reduzida em II_c (figuras 5 e 6) não consumisse prótons para ser gerada nem para ser reduzida, a proporção aqui encontrada deveria ser outra. Outra informação que pode ser retirada da tabela 6 é o valor de D_o igual a $(6,4 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Quando este valor é comparado com o determinado anteriormente, nós validamos as modificações apresentadas na equação 9.

Em resumo, a presença do próton tem uma forte influência sobre a onda I_c , que é um processo TE reversível sem a presença do mesmo. Em comparação ao sistema do A3NB (Figuras 5 e 6), acreditamos que o sistema seria reversível se não fosse a presença do próton do grupo ácido do A3NB. Deste modo, acreditamos que para o sistema A3NB ocorre um processo de auto protonação. Também, foi

verificado, nesta seção, que a onda IV_a , vista no sistema A3NB (Figuras 5 e 6), está diretamente associada aos processos que ocorrem na onda I_c (Figuras 5 e 6).

III.1.1.3– Ácido 3-nitrosobenzóico (A3SONB)

Como comentado anteriormente, o A3NSOB foi utilizado para atribuir sua redução à onda IV_c observada durante a redução do A3NB (figura 5 e 6). A voltametria cíclica do A3NSOB está apresentada na figura 11, com diferentes valores de $E_{\lambda,1}$, em DMF. No sentido catódico de varredura do voltamograma do A3NSOB, foram observadas quatro ondas catódicas I_c , II_c , III_c e IV_c , com os respectivos valores de $E_{p,c}$ c.a. -0,33; -0,65; -0,90 e -1,16 V. Após o maior valor de $E_{\lambda,1}$ (-1,3 V) são registradas quatro ondas anódicas IV_a , III_a , III_a' e I_a , com os valores de $E_{p,a}$ c.a. -1,08; -0,81; -0,70 e 0,10 (para $E_{\lambda,1} = -1,3$ V) ou 0,22 V (para $E_{\lambda,1} = -0,46$ V), respectivamente.

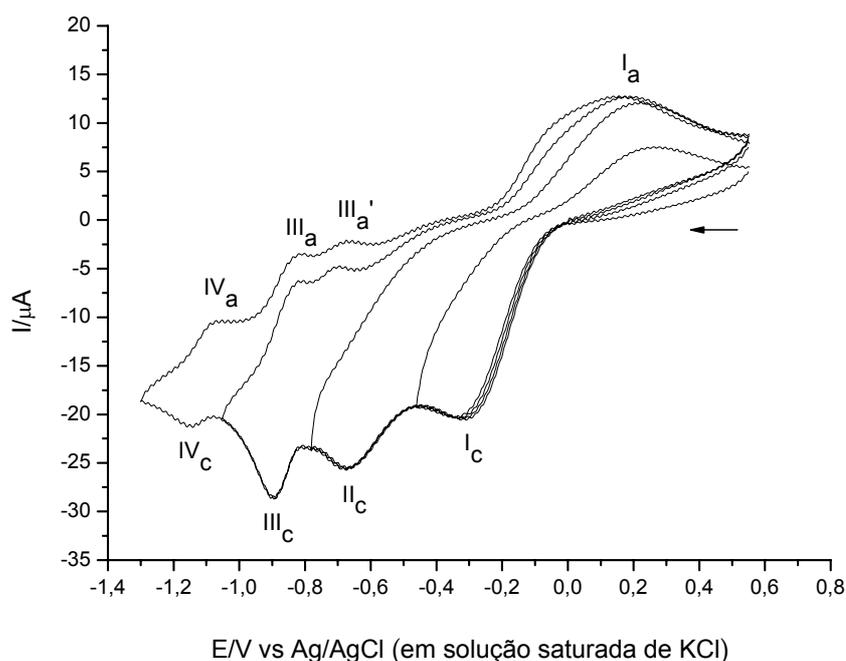


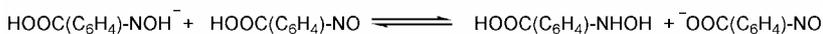
Figura 11. Voltamogramas de 2,5 mmol L⁻¹ (—) A3NSOB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF. Com $\nu = 0,1$ V s⁻¹ e a T = 25°C.

No resultado acima, o sistema quase-reversível (IV_a e IV_c , figuras 5 e 6) é um processo associado aos processos de oxidação e redução dos ácidos A3NHOHB e A3NSOB, respectivamente. Como o grupo ácido também está presente nessas moléculas, o processo de auto protonação também ocorre nesse sistema, levando à formação da base conjugada do A3NSOB, cuja redução pode estar associada às ondas II_c ou III_c .

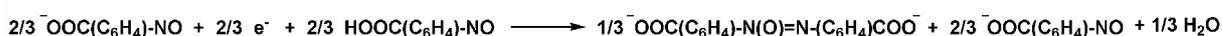
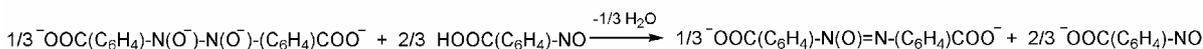
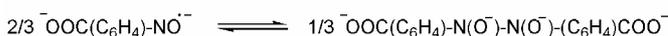
Uma outra observação é sobre as cargas ($\int I(E) dE(t)$) correspondentes às ondas I_c e I_a que são de 54,44 μC e 32,76 μC , respectivamente, representando que somente uma proporção de 60% da carga envolvida na onda I_c corresponde à carga para formação da onda I_a de oxidação do A3NHOHB (esquema 9). Isto implica que durante o processo de redução do A3NSOB existe algum outro processo eletroquímico ou químico que ocorre simultaneamente à formação do A3NHOHB. De forma contrária, nos sistemas em que o A3NHOHB é gerado à partir do A3NB, a proporção da onda de oxidação da hidroxilamina é maior que a onda de redução do grupo nitroso, sendo assim, a mesma análise aplicada às ondas IV_a e IV_c do sistema A3NB (figura 5), com cargas de 21,59 μC e 8,885 μC , respectivamente, implicam que, no processo eletroquímico da onda IV_a , apenas uma parcela de 41% leva à formação do A3NSOB. Da mesma forma, na redução do E3NB as ondas II_a e II_c (Figura 9 – para Eq. AB igual a 6), apresentam cargas de 66,00 μC e 32,33 μC , respectivamente, e que portanto 51% da carga envolvida na redução da onda II_c não corresponde à formação da onda I_c . Portanto, quando se parte da redução do A3NB (gerando-se hidroxilamina produzida eletroquimicamente, ver Figura 5, por exemplo) e não da redução do A3NSOB (figura 11), a proporção da carga relativa à oxidação da hidroxilamina gerada (A3NHOHB) em relação à carga da onda de redução do composto nitroso A3NSOB passa a ser $\int I(E)_c dE(t) < \int I(E)_c dE(t)$. Isto nos leva a crer que ocorre uma reação química entre uma ou mais substâncias que estão presentes em ambos os processos de redução e oxidação, a qual está associada às concentrações das espécies em solução.

O processo mais simples que pode estar associado à onda II_c da figura 11 é exatamente a redução da base conjugada do 3NSOB^- , formada devido ao processo de auto protonação (esquema 9) que ocorre após o processo eletroquímico da onda I_c , de forma similar ao sistema do A4NB (esquema 7)¹⁹. No entanto, a redução da base conjugada 3NSOB^- não apresentaria a mesma reversibilidade observada na redução da base conjugada 4NB^{-19} . Isto pode ser devido a redução da base conjugada 3NSOB^- leva à formação de um diânion radical mais reativo que o diânion radical formado a partir da base conjugada 4NB^- .

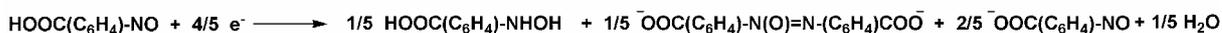
Sistema referente as ondas I_c e I_a:



Onda II_c:



Reação Global referente as ondas I_c e II_c:

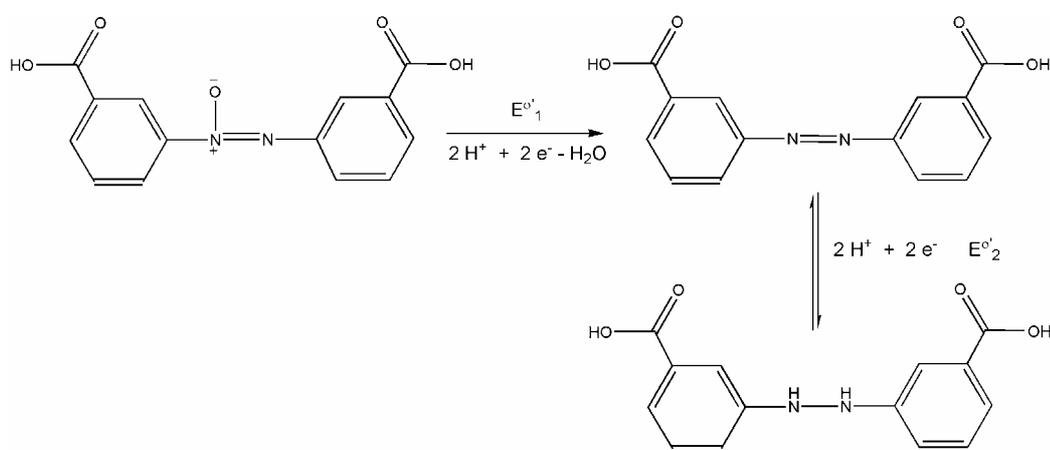


Esquema 9. Processo de formação do grupo Azoxi (onda II_c) a partir da base conjugada do A3NSOB, que é formada durante o processo de auto protonação do A3NSOB (sistema da onda I_c e I_a).

A reação que envolve o diânion radical gerado a partir da 3NSOB⁻ pode ser uma reação de dimerização seguida ou não uma protonação, em que nos baseamos em relatos da literatura⁵⁹⁻⁶¹. Caso ocorra a dimerização, o dímero sofre perda de água para formar o composto com grupo azoxi A3AZOXB. Fazendo uma análise da carga das ondas ($\int I(E)dE(t)$) I_c mais II_c verificamos que o valor é de 130,6 μC, e para a onda I_a é de 59,88 μC, como citado anteriormente a carga relativa somente à onda I_c é de 54,44 μC, significando que o número de elétrons envolvidos em todas as ondas são os mesmos, lembrando que para a onda II_c o número de equivalentes de espécies reduzidas é igual a 2, logo temos a passagem de 1e⁻ por espécie, quando comparado com os processos envolvidos nas ondas I_c e I_a (2e⁻, 2 H⁺). Esses dados estão em perfeito acordo com o esquema 9.

Em relação à onda III_a (figura 11), observamos que a mesma ocorre em uma região de potencial entre as ondas I_c e II_c da figura 5. A carga relativa a esta onda é de 56,17 μC, implicando que tal processo, assim como descrito acima para as ondas I_c, I_a e II_c, deve envolver a transferência de 2 elétrons por equivalente de A3AZOXB reduzido. Contudo, as interpretações para esta onda podem ser mais complexas que a simples consideração da redução do A3AZOXB, pois, segundo

alguns trabalhos publicados^{28,62}, a redução do A3AZOXB ocorre em potenciais muito próximos ao A3AZOB; consta ainda que esta última espécie é reduzida em região de potenciais menos negativa que a do A3AZOXB. Esta última observação também foi feita por Chuang *et al.*⁶³, que estudaram a redução e os comportamentos do azoxibenzeno e azobenzeno em uma solução de etanol 1:1. Assim como Steudel *et al.*¹³, encontraram potenciais de redução muito próximos para o azoxibenzeno ($E_{p/2} = -1,26$ V vs. Ag/AgCl) e o azobenzeno ($E_{p/2} = -1,27$ V vs. Ag/AgCl). Baseado nestas observações, nós consideramos a possibilidade da redução do A3AZOXB formar o A3AZOB, que logo é reduzido para formar o ácido 3,3'-hidrazobenzóico (A3HAZOB) de maneira similar à do esquema 10.



Esquema 10. Processo de redução do A3AZOXB formando o A3AZOB, que em seguida forma o A3HAZOB, considerando que $-E^{\circ'}_2 \geq -E^{\circ'}_1$.

Duas ondas de oxidação são observadas (III_a e III_{a'}, figura 11), que, provavelmente, estão associadas à onda III_c. Como última observação (IV_c e IV_a, figura 11), foi verificado que existem possivelmente traços do A3NB, que pode ser gerado durante a síntese do A3NSOB. De fato, Bard *et al.*¹¹, que trabalharam com nitrosobenzeno, comentam que as impurezas podem ser nitro, azo e azoxibenzeno. Entretanto, com os dados apresentados não foi possível propor uma explicação para tais ondas, e como objetivo era a associar as ondas IV_c e IV_a (figura 5) com o processo de oxi-redução do A3NSOB, esta região do voltamograma não foi estudada em detalhes.

III.1.1.4– Ácido 3,3'-azodibenzóico (A3AZOB)

Com o intuito de explicar a onda II_c observada durante a redução do A3NB (figura 5), partimos da hipótese que ela está associada aos processos que

envolvem o A3AZOB. Deste modo, este composto foi sintetizado (vide caracterização em anexo) e utilizado em estudos voltamétricos apresentados na figura 12. Estudamos dois sistemas em que no primeiro (a) foi realizada a voltametria cíclica do A3AZOB e no segundo (b) foi realizada sua voltametria na presença de dois equivalentes de ácido benzóico, todos os experimentos foram em DMF. Na análise dos resultados da figura 12, no sentido de varredura indicado, foi observada uma onda catódica I_c , cujos valores de E_p dependem do tipo do sistema, sendo estes iguais a: (—) $-1,184 \pm 0,009$ V e (-----) $-0,973 \pm 0,008$ V. Após o $E_{\lambda,1}$ foram registrados sinais com baixa definição na região em torno de 0,2 V. Outra observação é quanto aos valores de $E_p - E_{p/2}$ que são de 393 mV, no caso (a), e 200 mV, no caso (b).

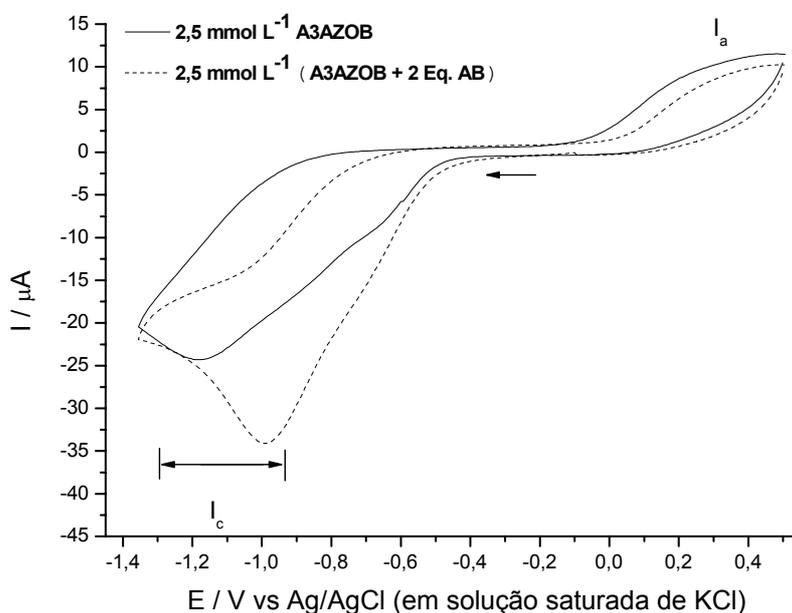
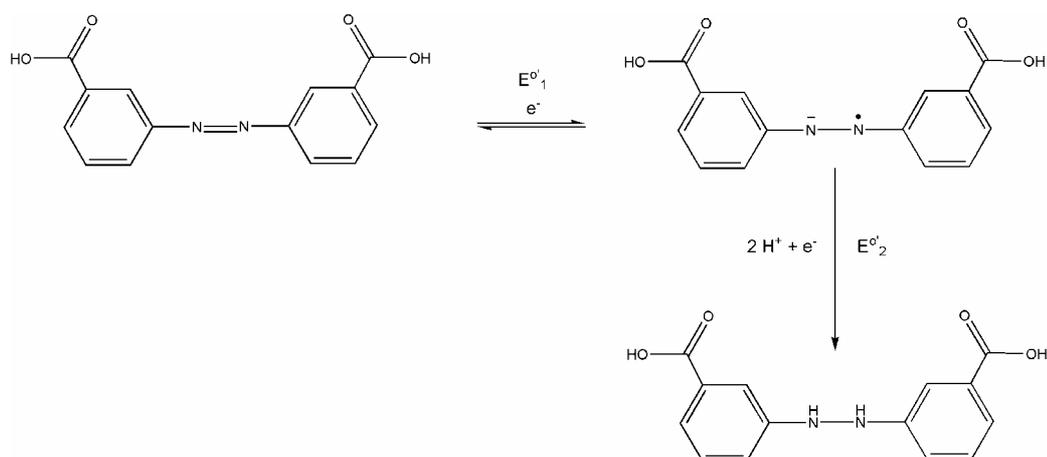


Figura 12. Voltamograma cíclico do A3AZOB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, com $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ em 25°C na ausência e presença de dois equivalentes de ácido benzóico (2 Eq. AB).

No voltamograma do A3AZOB (figura 12), acreditamos que a onda I_c seja uma combinação de dois processos de TE (esquema 11), pois é possível observar um “ombro” em torno de $-0,7$ V, além, de uma mudança na inclinação da curva após esta região de potencial. Dentro da proposta do esquema 11, acreditamos que os valores dos E° 's de cada etapa de TE são diferentes entre si, entretanto, são próximos o suficiente pra gerar uma onda larga, provavelmente associada a outros fatores como, por exemplo, adsorção das espécies envolvidas no processo, ou mesmo devido à etapa química de transferência de prótons. Também, foi observado que para o E°_1 o comportamento é mais acentuado do que para o sistema E°_2 ; esta

observação nos levou a levantar a hipótese de que a TE para $E^{\circ\prime}_1$ é reversível, enquanto, para $E^{\circ\prime}_2$ é irreversível, mas, os resultados apresentados não são suficientes para confirmar esta hipótese.



Esquema 11. Nossa proposta mecanística para explicar a redução do A3AZOB na ausência e presença de uma fonte externa de próton (AB), sendo considerado que o processo de TE ocorre em duas etapas $E^{\circ\prime}_1$ (reversível) e $E^{\circ\prime}_2$ (irreversível).

Quanto à onda observada em torno de 0,2 V, acreditamos que esta possa ser associada à oxidação do A3HAZOB. Esta atribuição também foi feita por Bard *et al.*, que estudaram um conjunto de compostos azo⁶⁴, entre eles, o azobenzeno e o 3,3'-azotolueno. Entretanto, mesmo no caso deste sistema não ser a oxidação do A3HAZOB, a sua interferência no resultado apresentado anteriormente (Figuras 5 e 6) deve ser pouco expressivo, uma vez que a intensidade da onda II_c é baixa quando comparada às demais. As observações comentadas acima valem para o voltamograma do A3AZOB mais AB (Figura 12), além de ser observado para este sistema um deslocamento no valor do $E^{\circ\prime}_2$ para valores menos negativos e um aumento no valor de I_p . Esse comportamento pode estar associado à transferência de prótons, que ocorre apenas durante o segundo processo de TE, pois as mudanças com a adição do AB só são observadas para a onda associada ao $E^{\circ\prime}_2$. Por fim, esta proposta permite explicar os elevados valores de $E_p - E_{p/2}$ que foram observados para estes dois sistemas. Quando comparamos os valores de E_p do sistema A3AZOB mais AB, que vale $-0,973 \pm 0,008$ V, com a onda II_c do A3NB (Figura 5), que vale $-1,040 \pm 0,008$ V, nós acreditamos que a redução do A3AZOB na presença do AB possa ser associada à onda II_c do sistema A3NB dentro de um erro de 6%. Este erro é razoável, uma vez que a presença do ácido promove

deslocamentos em torno de 0,2 V para potenciais menos negativos, o que indica um forte efeito da natureza do ácido sobre o processo.

Quanto à possibilidade da diferença entre $E^{0'}_1$ e $E^{0'}_2$ (esquema 11) ser associada a um processo de adsorção, nós desconsideramos uma vez que foi observada uma relação linear do I_p ($E^{0'}_1$ mais $E^{0'}_2$) com $v^{1/2}$ (figura 13). Uma informação adicional obtida através da inclinação da curva (figura 13), que foi de $(98,6 \pm 0,6) 10^{-6} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$, de acordo com a equação 10 (sistema irreversível)⁵⁵ é o valor de $(\alpha n_\alpha D_o)^{1/2}$ igual a $(9,33 \pm 0,06) 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2}$, que usaremos mais adiante, em que n_α é o número de elétrons envolvidos na etapa de TE irreversível.

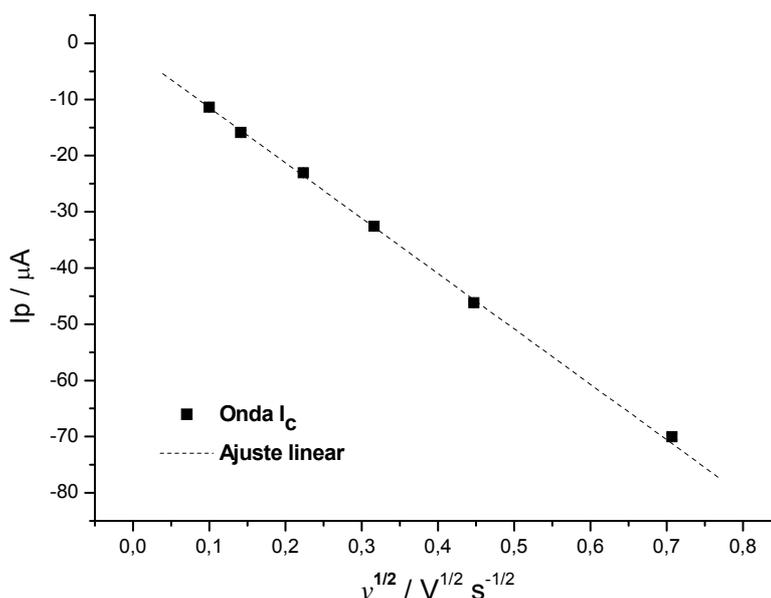


Figura 13. I_p vs. $v^{1/2}$ para 2,5 mmol L⁻¹ A3AZOB mais 5,0 mmol L⁻¹ AB em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com valores de $R^2 = 0,99953$.

$$I_p = 2,99 \times 10^5 A_e D_o^{1/2} n(\alpha n_\alpha)^{1/2} C_o v^{1/2} \quad (10)$$

A reversibilidade do sistema, foi avaliada através das curvas do E_p vs $\ln(v^{1/2})$ (Figura 14.a) e do $\ln(I_p)$ vs E_p (Figuras 14.b) e observamos que em ambos os casos o comportamento foi linear, confirmando que o processo de TE é irreversível. Através do ajuste linear das curvas em questão⁶⁵, obtivemos os valores dos parâmetros experimentais (tabela 7) que permitem a determinação do valor de αn_α e da constante de troca (k°) por utilização das equações 11 e 12, em que, para determinar o valor de k° , o $E^{0'}$ deve ser conhecido.

$$E_{p,c} = E^{0'} - \left(0,780 + \ln \left(D_o \alpha n_\alpha \frac{F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} - \ln(k^\circ) \right) \left(\frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \right) - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \left(\frac{1}{v^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (11)$$

$$\ln(I_{p,c}) = \ln(0,227nA_eFC_0k^0) + \alpha n_\alpha \frac{F}{RT} E^{\circ'} - \alpha n_\alpha \frac{F}{RT} E_{p,c} \quad (12)$$

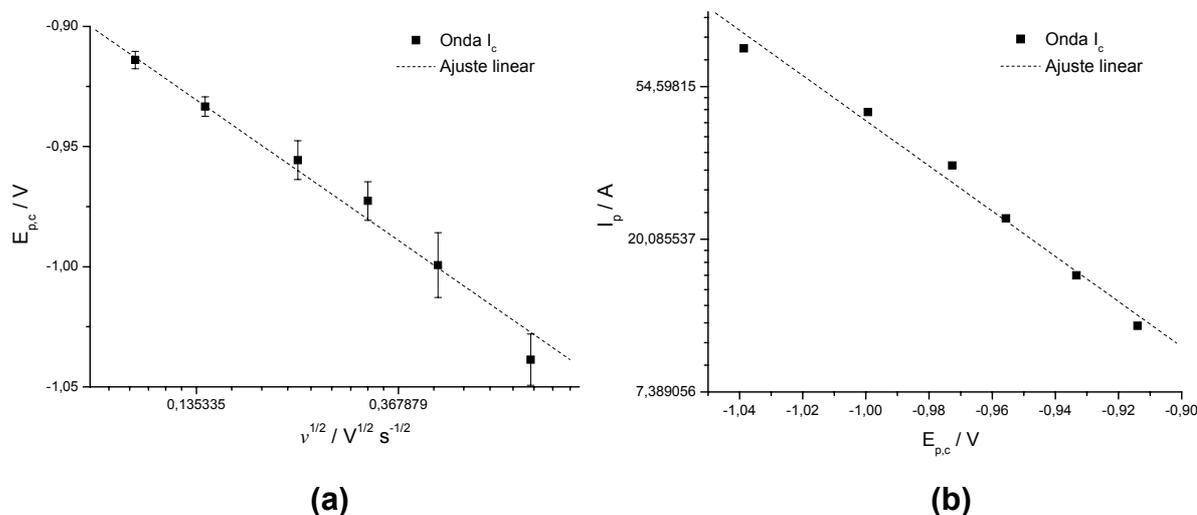


Figura 14. (a) E_p vs. $\ln(v^{1/2})$ e (b) $\ln(I_p)$ vs. E_p para $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3AZOB mais $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ AB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C . Com valores de $R^2 = 0,9865$ (a) e $0,9858$ (b). Os potenciais são em relação ao Ag/AgCl (em solução saturada de KCl).

Tabela 7. Valores dos parâmetros A e B obtidos a partir do ajuste linear, $f(x) = A + Bx$, das curvas apresentadas na figura 14 (a) E_p vs $\ln(v^{1/2})$ e (b) $\ln(I_p)$ vs E_p .

Tipo de curva	A	B	αn_α
E_p vs $\ln(v^{1/2})$	$(-1,048 \pm 0,009) \text{ V}$	$(-0,058 \pm 0,004) \text{ V}$	$0,443 \pm 0,009^*$
$\ln(I_p)$ vs E_p	$-11,0 \pm 0,9$	$-14,8 \pm 0,9$	$0,38 \pm 0,02^{**}$

Ajuste da media de 3 replicas do experimento apresentado na Figura 13.

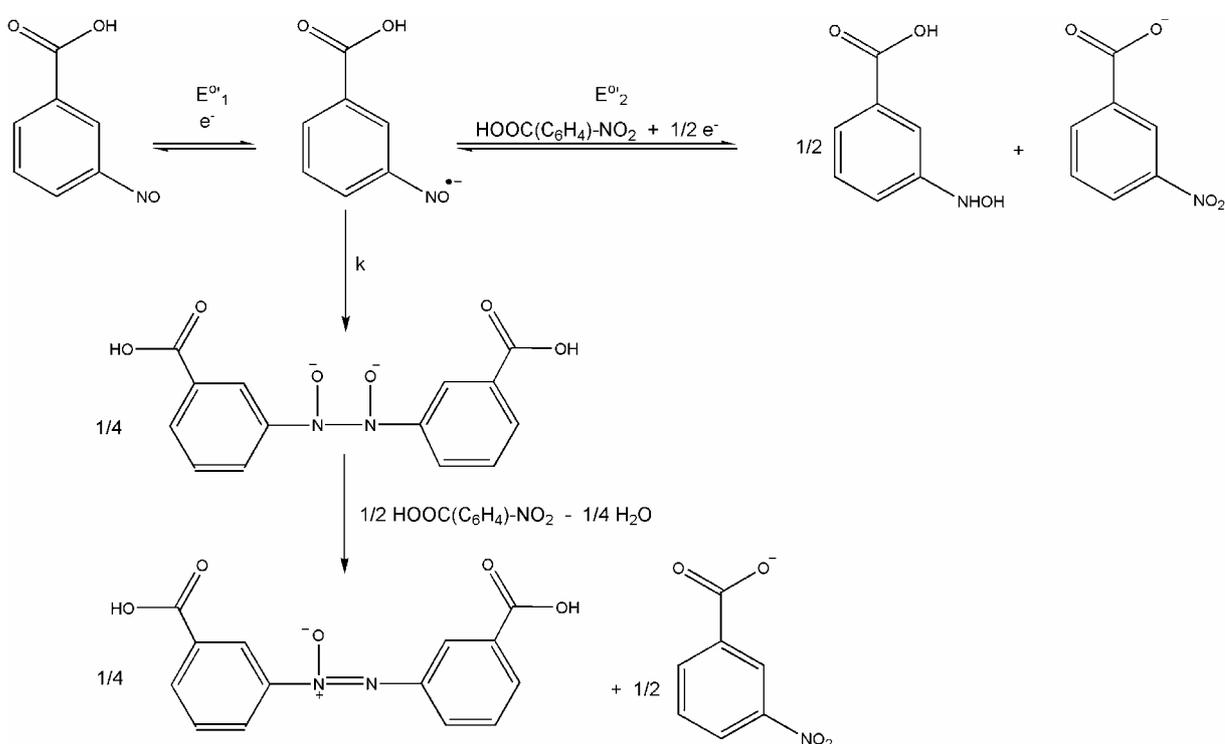
* Valor obtido através da equação 11.

** Valor obtido através da equação 12.

Na análise do valor de αn_α , foi observado que existe uma discrepância entre o valor determinado pela equação 11 e 12, que é em torno de 14%. Isto pode ser associado ao fato da curva do E_p vs. $\ln(v^{1/2})$ ter unicamente os valores de E_p como fonte de erro, enquanto que, no segundo caso, temos I_p como uma fonte adicional. Uma outra informação que condiz com esta possibilidade é o fato do erro de αn_α para a curva $\ln(I_p)$ vs E_p ser uma ordem de grandeza superior ao sistema de E_p vs. $\ln(v^{1/2})$. Dentro desta consideração, nós assumimos que o melhor resultado de αn_α é obtido através da curva do E_p vs. $\ln(v^{1/2})$. Utilizamos os valores de αn_α , obtidos através das equações 11 e 12, em conjunto com o valor de $(\alpha n_\alpha D_o)^{1/2}$ (equação 10) para estimarmos os valores do D_o , em que obtivemos valores de $(1,965 \pm 0,004) 10^{-6}$

$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (equação 11) e $2,29 \pm 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (equação 12). Estes valores são inferiores ao calculado para o E3NB, o que é de se esperar, uma vez que o composto A3AZOB é superior em massa e dimensão. Deste modo, acreditamos que o procedimento aqui adotado tem uma coerência quando associado a outros dados.

Em resumo, nesta seção tentamos demonstrar que a redução do A3AZOB na presença de uma outra fonte de prótons (AB) ocorre em uma região de potencial próxima a da onda I_c (Figura 5), e que isto pode ser interpretado como o A3AZOB sendo um dos produtos gerados na redução do A3NB (I_c , Figura 5) e sendo detectado na onda I_c (Figura 5), em que a fonte de prótons é o A3NB. Quanto ao mecanismo, acreditamos que o A3AZOB deve ser formado de maneira similar ao da proposta do esquema 10, onde este é o produto da redução do A3AZOXB. Quanto à formação deste último composto, acreditamos que seja gerado a partir de uma reação de dimerização favorecida a partir do ânion radical do A3NSOB (esquema 12). Esta possibilidade é uma rota competitiva com a formação do A3NHOHB, diferentemente da consideração da formação unicamente do A3NHOHB como proposto por Brillas *et al.*¹⁹.



Esquema 12. Proposta mecanística que considera a formação de um dímero a partir do ânion radical do A3NSOB, em que este dímero se rearranja perdendo água para gerar o A3AZOB. Nesta proposta o processo de dimerização é competitivo com a formação do A3NHOHB.

III.1.1.5– Variação da ν e C_{A3NB} na redução do A3NB

Como comentado até então, acreditamos que o mecanismo mais provável para explicar a redução do A3NB seja o apresentado no esquema 12, em que é considerada a formação do A3AZOB, em paralelo a formação do ANHOHB. Com o intuito de obter alguma informação termodinâmica e/ou cinética foi estudado o efeito da ν e da concentração do A3NB (C_{A3NB}) sobre o processo de redução do A3NB. O voltamograma cíclico do A3NB em função da variação de ν é apresentado na figura 15, sendo verificado visualmente que os valores de E_p 's do sistema reversível (ondas III_c e III_a) não sofrem variações com ν , mas, as demais ondas sofrem uma variação nos seus respectivos valores de E_p . Uma outra observação é que a onda II_c passa a perder sua definição para valores de $\nu \geq 0.5 \text{ V s}^{-1}$, em que este fenômeno pode ser associado ao deslocamento da onda que promove uma mistura de sinais. Também foi observado que para valores de $\nu > 0.5 \text{ V s}^{-1}$, como já comentado, ocorre efeito de queda ôhmica (R_Ω). Deste modo, as análises foram feitas para valores de $\nu: \leq 0,5 \text{ V s}^{-1}$, para onda I_c e $\leq 0,2 \text{ V s}^{-1}$, para as demais ondas.

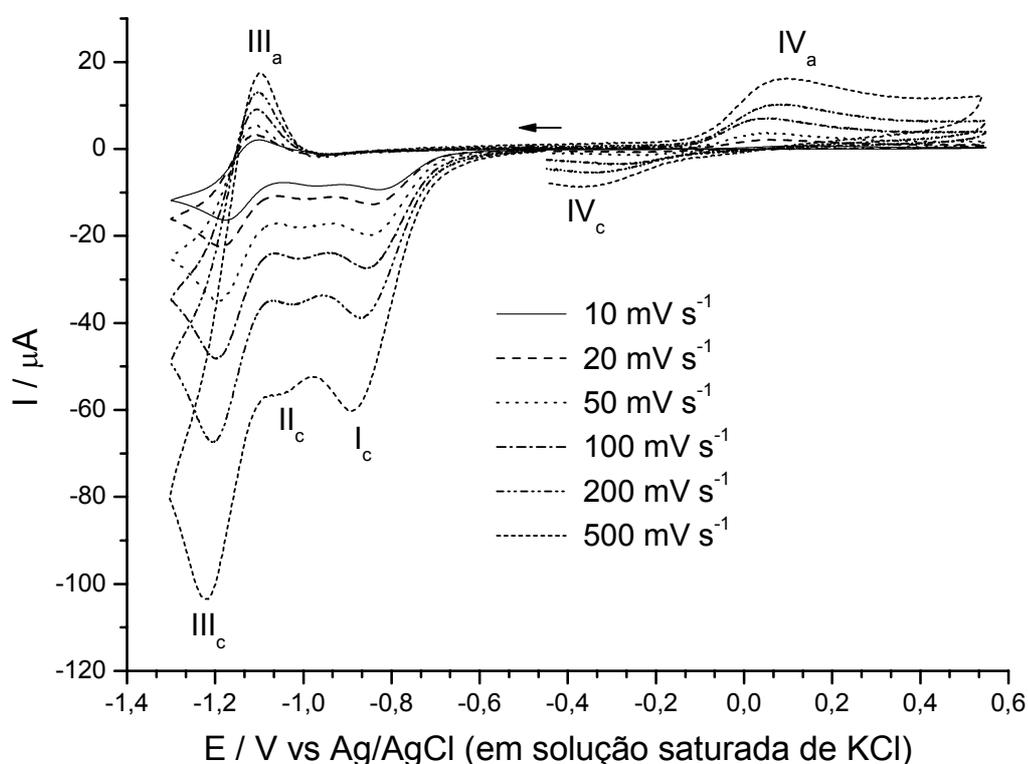


Figura 15. Voltamogramas cíclicos de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A3NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C , obtidos em diferentes velocidades de varredura.

Com ênfase na análise de I_p (figura 16.a) e E_p (figura 16.b) em função de $v^{1/2}$ para ondas III_c e III_a da figura 15 em dois diferentes valores de C_{A3NB} , reforçamos as considerações anteriores quanto à reversibilidade deste sistema. Foi possível observar que I_p tem um comportamento linear com $v^{1/2}$, mesmo variando-se a concentração, enquanto que E_p independe de C_{A3NB} e $\ln(v^{1/2})$. Contudo, neste último caso, observamos que há uma tendência linear nos valores de E_p , porém, esta dependência foi descartada devido à inclinação da curva (Figura 16.b) ser $c.a. 0,003 \pm 0,02$, que é um valor inferior ao seu próprio erro experimental.

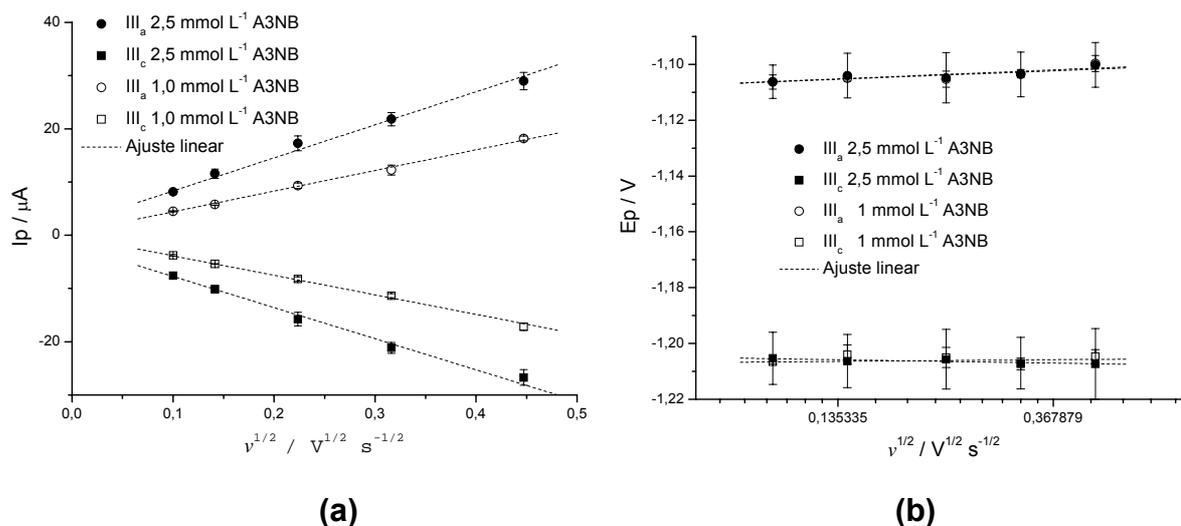


Figura 16. (a) I_p vs. $v^{1/2}$ e (b) E_p vs. $\ln(v^{1/2})$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com parâmetro de ajuste: (a) $0,9927 < R^2 < 0,9967$ e (b) $0,1677 < R^2 < 0,7932$. Os potenciais são descritos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl).

Foi realizada a análise da curva de E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/Fv)$ para a onda I_c da figura 15, em que esta análise é apresentada na figura 17. Neste resultado observou-se que E_p depende linearmente da razão entre as grandezas C_{A3NB} e v (figura 17). Este fato implica que o sistema é regido por um ou mais processos cinéticos, ou seja, existe um ou mais processos químicos envolvidos na onda I_c , além do processo de transferência de elétrons. Isto ocorre devido ao fato de E_p variar com C_{A3NB} o que indica que não é simplesmente um processo de transferência de elétrons irreversível, uma vez que em tais situações não existe esta dependência da concentração⁶⁵.

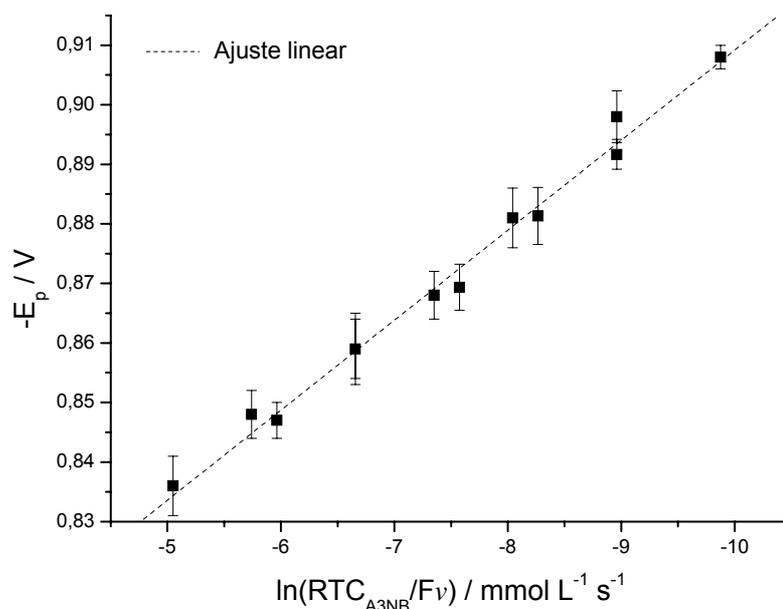


Figura 17. E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/Fv)$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C . Parâmetro de ajuste $R^2 = 0,9973$. As concentrações foram iguais a $1,0$ e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de A3NB. Os potenciais são descritos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl).

Quanto à natureza da etapa química podemos citar alguns possíveis processos: o mecanismo de auto protonação, EQE⁶⁷; o processo de transferência de carga homogênea, DISP¹⁸ e competição entre essas possibilidades³⁹. Uma outra consideração é a reação de dimerização que ocorre em paralelo e leva à formação do A3AZOXB (EQ_i)⁶⁶, a qual acreditamos que deva ocorrer em nosso sistema (esquema 12). Na tabela 8 são apresentados os dados relativos às inclinações das curvas da figura 17, juntamente com vários valores de inclinações para E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/Fv)$ de diferentes considerações de mecanismos estudados na literatura. A partir dos resultados da tabela 8, observamos que o parâmetro A independe do valor de C_{A3NB} , o que indica que E_p varia igualmente para os dois valores dessa grandeza, em outras palavras, o processo existente na onda I_c é o mesmo para diferentes concentrações. Quanto ao parâmetro B, o valor encontrado difere dos da literatura^{19,66}, reforçando a proposta de que existe uma reação de dimerização em paralelo. Olhando apenas para a inclinação, levantamos a hipótese de que o processo envolvido seja explicado por uma combinação entre a proposta de mecanismos EQ_i (formação de dímero) e DISP₂ (processo de protonação). Isso justificaria a inclinação observada para o sistema A3NB que é *c.a.* 15 mV, com um erro de 12% em relação ao valor teórico, que é de $17 \text{ mV} \left(\frac{2}{3} \frac{RT}{F} \right)$. Entretanto, neste trabalho, devido à limitação na variação dos valores de v não foi possível realizar tais

estudo e testar tal hipótese. Contudo, na análise da curva de I_p vs. $v^{1/2}$ (figura 18), verificamos uma relação linear entre as grandezas indicando que o sistema está em um regime puro (podendo ou não ser difusional), além de não existir adsorção. Quanto à natureza deste regime, acreditamos que o mesmo seja controlado por cinética, uma vez que, E_p varia com $C_{A_{3NB}}/v$ e não observamos um pico anódico, implicando em um processo com reação química acoplada.

Tabela 8. Valores dos parâmetros $y = A + Bx$ das retas obtidas a partir dos ajustes das curvas da Figura 17, em conjunto com as de outros processos da literatura.

Tipo de sistema	A / mV	B / mv
A3NB	758 ± 5	15 ± 1
¹ EQ _i	$nE_{1/2} - 19,7 + 8,5 \ln(k_D/n)$	8,5
² EQE _r	$E^\circ - 15,7 + 12,8 \ln(k_1^2/k_{-1})$	12,8
² EQE _i	$-1,3 + 12,8 \ln(k_1)$	12,8
² DISP ₁	$E^\circ - 10,3 + 12,8 \ln(k_1)$	12,8
² DISP ₂	$E^\circ - 16,4 + 8,5 \ln(k_2 k_1 / k_{-1})$	8,5

Ajuste da media de 3 replicas do experimento apresentado na figura 17.

¹ Ref. [66].

² Ref. [19].

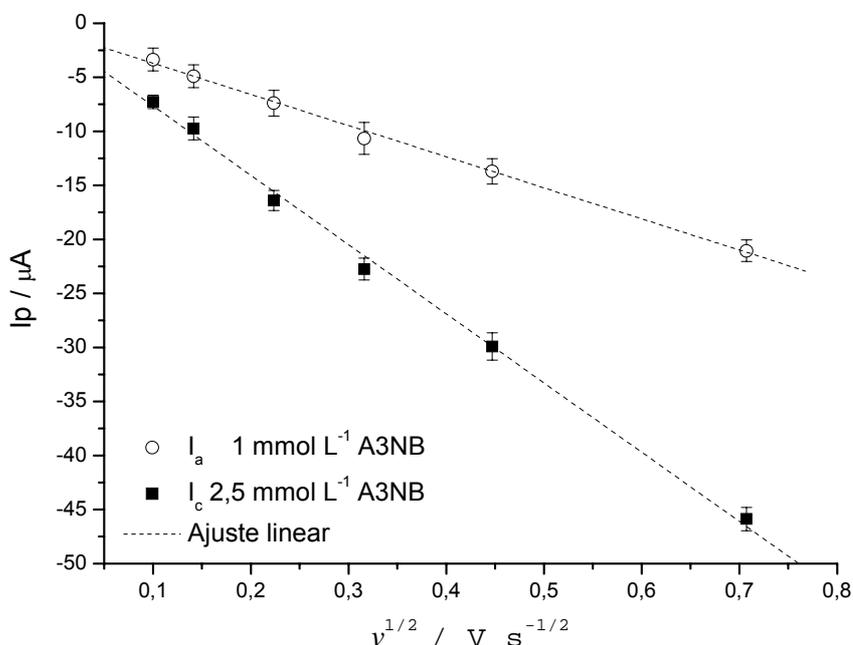


Figura 18. I_p vs. $v^{1/2}$ para duas $C_{A_{3NB}}$ diferentes, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C.

Na Figura 19 é apresentado o resultado da variação de E_p com $C_{A_{3NB}}/v$ para a onda II_c. Estes resultados são relativos ao sistema com $C_{A_{3NB}} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$,

pois os resultados em que $C_{A3NB} = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a definição da onda é perdida para valores de $\nu \geq 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

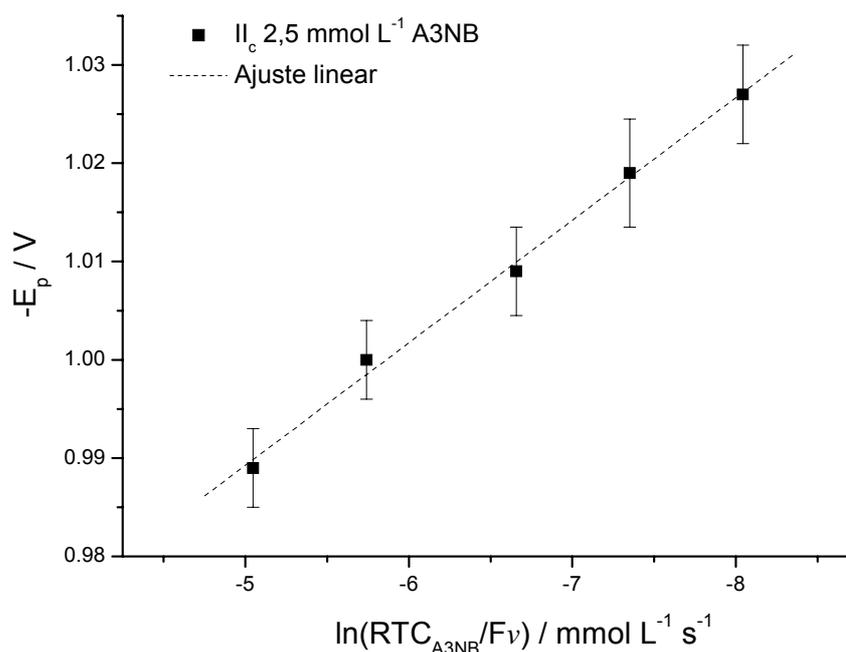
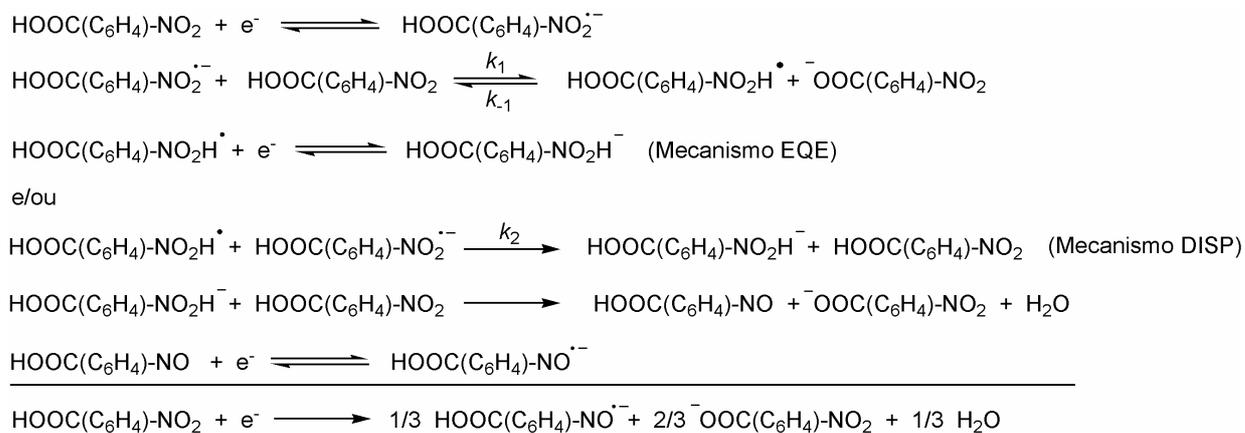


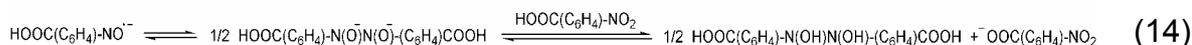
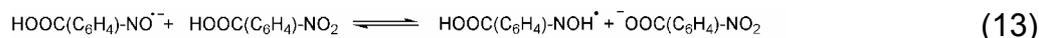
Figura 19. E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/F\nu)$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, em 25°C. Com parâmetro de ajuste: $R^2 = 0,9956$. Eletrodo de referência Ag/AgCl (em solução saturada de KCl).

Quanto ao valor do parâmetro B obtido do ajuste da curva de E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/F\nu)$ (Figura 19), encontramos uma inclinação de $(12 \pm 2) \text{ mV}$, cujo valor é similar aos descritos na literatura para sistemas EQE_r, EQE_i e DISP₁. Quando comparamos este resultado ao obtido $((29 \pm 2) \text{ mV}, R^2 = 0,9946)$ para o A3AZOB (E_p vs. $\ln(RTC_{A3NB}/F\nu)$, seção III.1.1.4), observamos uma grande diferença na inclinação. Este fenômeno pode estar associado ao fato do doador de prótons no caso anterior ser o AB e não a própria molécula envolvida. Deste modo, acreditamos que o estudo sobre o A3AZOB permite encontrarmos a região de redução da espécie e compreender o processo eletroquímico envolvido, porém, quanto ao mecanismo existem restrições. Quanto à natureza do processo envolvido na onda II_c (figura 15), nós acreditamos que a consideração de uma TE irreversível auxilie na escolha do mecanismo, pois como visto anteriormente o segundo processo de TE é irreversível para o A3AZOB (seção III.1.1.4). Deste modo, nós propomos que na onda II_c ocorra o processo que pode ser explicado por um mecanismo EQE_i. Dentro desta nova consideração, vemos que o composto A3AZOXB deve reduzir ainda na primeira onda, pois, caso contrário, o valor da inclinação deveria ser outro. Contudo, ainda se faz necessário um estudo da variação de ν para valores mais elevados.

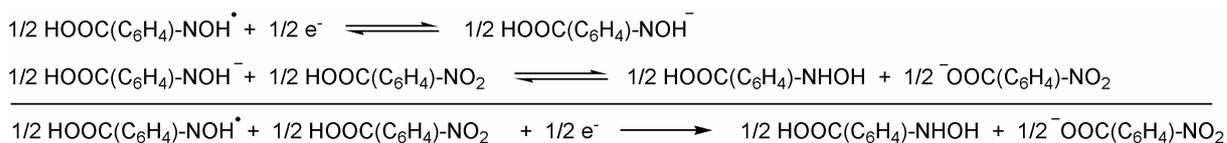
Estes resultados, em conjunto com os apresentados nas seções anteriores, sugerem que durante o processo de redução do A3NB deve ocorrer a formação do ânion radical gerado a partir da redução do A3NSOB (esquema 13) e que esta espécie, dependendo do caminho reacional, pode levar aos dois diferentes produtos conforme as equações 13 e 14.



Esquema 13. Proposta de mecanismo DISP₂ para o processo associado à onda I_c observada durante a redução do A3NB (figura 5 ou 15), em que o produto final é o ânion radical gerado a partir da redução do A3NSOB.

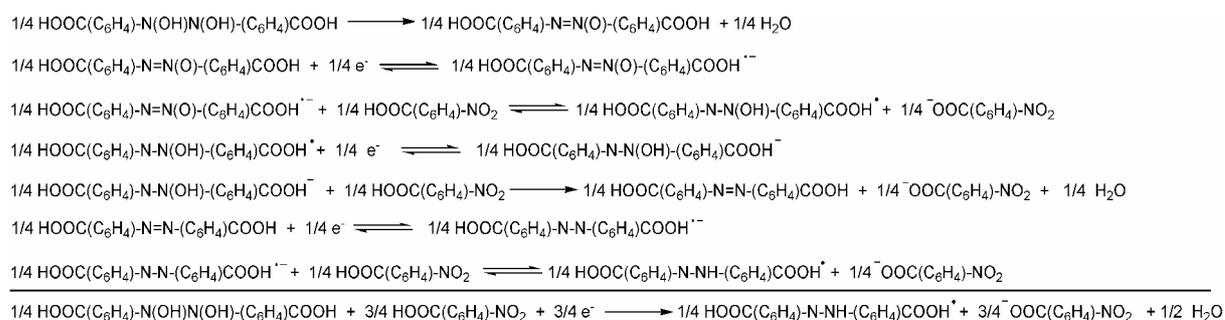


De maneira detalhada, a formação do respectivo ânion do A3NSOB deve ser similar ao mecanismo DISP₂ (esquema 13) implicando que a etapa determinante é a de TE homogênea. Quanto às espécies geradas a partir do ânion radical, consideramos que é possível a formação do radical, devido à abstração de um próton do A3NB presente no meio (equação 13), ou do dímero, relativo a uma reação com uma espécie equivalente, em que este pode ser protonado a partir do A3NB (equação 14). A formação do radical (equação 13) pode levar à formação do A3NHOHB através de um processo de TE seguido de uma protonação, tendo como fonte de prótons o A3NB (esquema 14). Esta espécie é detectada em regiões de potencial menos negativa, em que no sistema estudado são as ondas IV_a e IV_c observadas nas figuras 5 e 15.



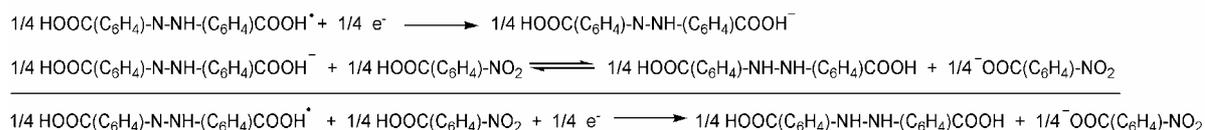
Esquema 14. Proposta mecanística para o processo associado à onda I_c observada durante a redução do A3NB (figura 5 ou 15), em que o produto final é o A3NHOHB.

A outra possibilidade é a formação do A3AZOXB a partir de um rearranjo do dímero formado (equação 14) que leva a liberação de H₂O (esquema 15). Em consecutivos processos de TE (heterogênea e/ou homogênea) e protonação, em que a fonte de prótons é o A3NB, a espécie A3AZOXB fornece A3AZOB. Este, por sua vez, é reduzido em um processo de TE seguido da protonação que leva à formação de um radical, que deve ser reduzido posteriormente na onda II_c (figura 5 ou 15).



Esquema 15. Proposta mecanística para o processo associado à onda I_c observada durante a redução do A3NB (figura 5 ou 15), em que o produto final é um radical derivado do A3AZOB, que é formado após consecutivos processos de TE e protonação.

Por fim, o intermediário gerado na onda I_c (figura 5 ou 15) é reduzido na onda II_c por um processo de TE seguido de uma protonação. Estes processos levam à formação do A3HAZOB (esquema 16), que deve ser o produto final da reação global que envolve as ondas I_c e II_c observadas durante o processo de redução do A3NB (figura 5 ou 15).



Esquema 16. Proposta mecanística para o processo associado à onda II_c observada durante a redução do A3NB (figura 5 ou 15), em que o produto final é o A3HAZOB, que é formado após consecutivos processos de TE e protonação.

Em resumo, acreditamos que a redução eletroquímica do A3NB deve levar a formação de dois produtos (onda I_c Figura 5 ou 15): o A3NHOHB (esquema 14) e o radical derivado do A3AZOB (esquema 15). Estas reações são de natureza competitiva, em que a formação do A3NHOHB é favorecida. No caso da etapa que leva à formação do radical derivado do A3AZOB, acreditamos que a mesma ocorra após a redução do grupo nitroso e antes da protonação. O fundamento desta consideração encontra-se no fato do potencial de redução do grupo nitroso anterior ao nitro, o que deve favorecer o processo TE para o grupo NOH. Quanto à onda II_c, assumimos que o radical derivado do A3AZOB é o da espécie que gera o A3HAZOB. No caso dos trabalhos da literatura para o A4NB e o A2NB^{19,20}, a onda II_c não foi observada durante as respectivas reduções dos mesmos. Portanto, para verificarmos tal incompatibilidade entre nossos resultados e os da literatura, foi estudada a redução do A4NB (seção III.1.1.6), além de verificarmos o efeito da adição de um outro grupo nitro na posição *meta*. Também, foram realizados estudos de polarografia (seção III.1.2), para determinar as proporções de elétrons por equivalente de molécula.

III.1.1.6– Efeito da posição *para* e *meta*-dinitro

Para verificarmos o efeito da posição do grupo nitro em *para* e a adição de um segundo grupo nitro em *meta* no A3NB, estudamos a redução dos ácidos 4-nitrobenzóico (A4NB) e 3,5-dinitrobenzóico (A35NB), cujos resultados estão apresentados na figura 20 e foram obtidos em DMF. Nestes dois novos sistemas foram observados comportamentos similares ao do caso anterior. Entretanto, no caso do A4NB a onda II_c não apresenta uma definição tão acentuada quanto o do A35NB. Ao longo do sentido de varredura indicado no gráfico, observam-se duas ondas I_c e III_c para o A4NB e três ondas catódicas I_c, II_c e III_c para o A35NB, com valores de E_p iguais a: -0,778 ± 0,006 e -1,124 V ± 0,005 V (A4NB), além de -0,632 ± 0,006; -0,765 ± 0,008 e -0,927 V ± 0,005 V (A35NB). Após E_{λ,1}, foram registradas duas ondas anódicas III_a e IV_a, com seus respectivos valores E_p de: -1,029 ± 0,004 e 0,034 ± 0,008 V (A4NB), -0,834 ± 0,005 e 0,160 ± 0,007 V (A35NB). E por fim, após E_{λ,2}, foi observada uma onda catódica IV_c com E_p igual -0,225 V ± 0,003 V (A4NB), -0,051 ± 0,006 (A35NB).

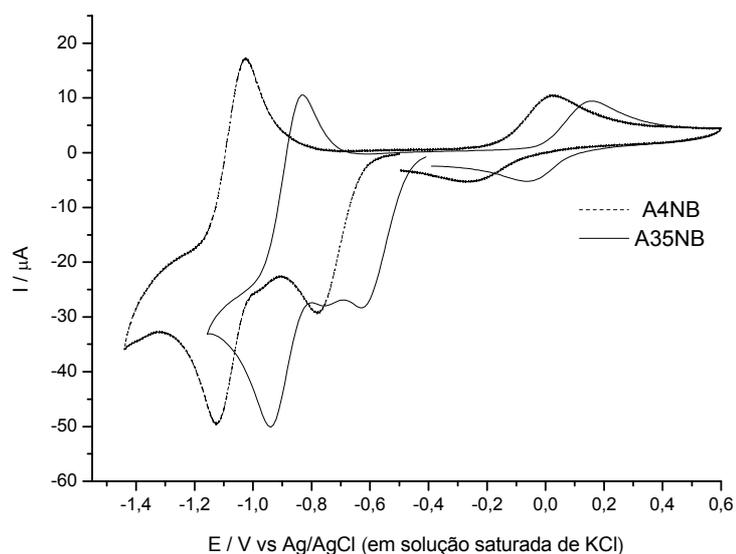


Figura 20. Voltamograma cíclico de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A4NB e A35NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C.

Para o sistema A4NB, a formação do grupo N=N(O) é pouco favorecida na posição *para*, devido à baixa definição da onda II_c. Em uma análise da variação da velocidade (figura 21), foi observado que para valores de $v \geq 0,2 \text{ V s}^{-1}$ a onda II_c quase não é observada. Brillas *et al.*¹⁹ descreveram o mecanismo de auto protonação do A4NB e neste trabalho não foi observado a presença da onda II_c, provavelmente devido à velocidade de varredura utilizada nos estudos ciclovoltagemétricos ($v = 400 \text{ mV s}^{-1}$).

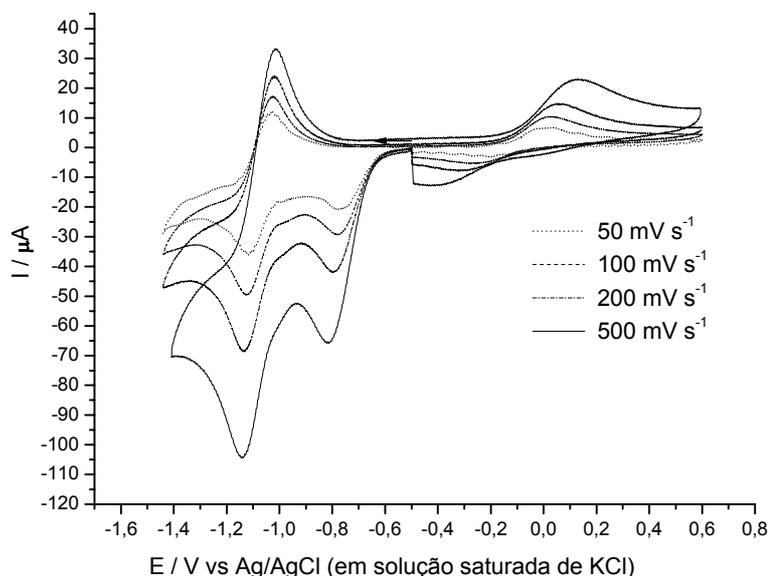
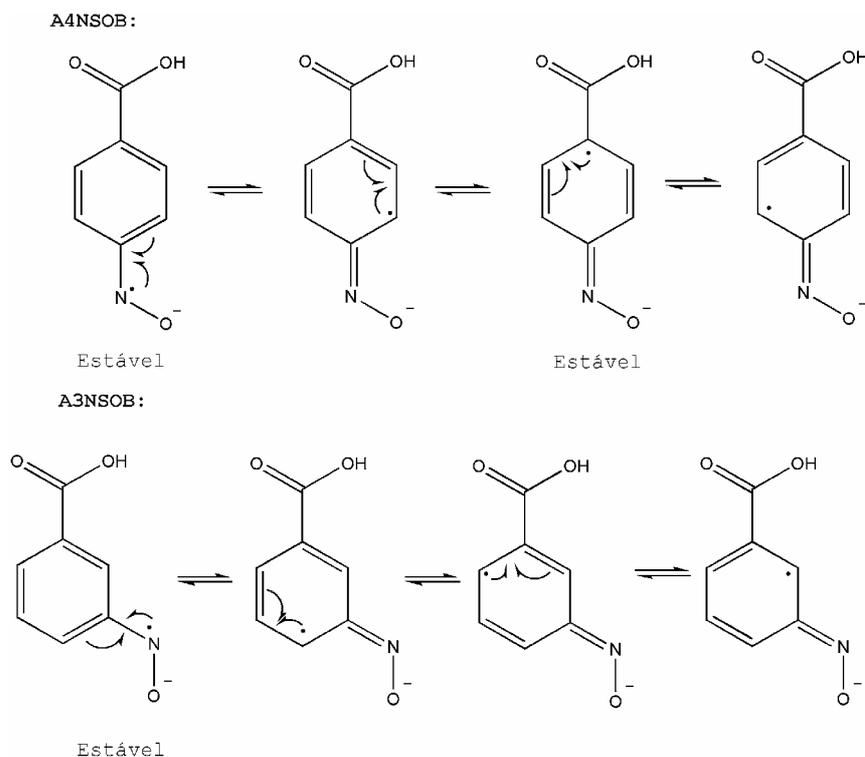


Figura 21. Voltamograma cíclico de $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ A4NB em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C.

Este fato pode estar relacionado às estruturas de ressonância, que no caso da posição *para* são mais estáveis que na posição *meta* (esquema 17), uma

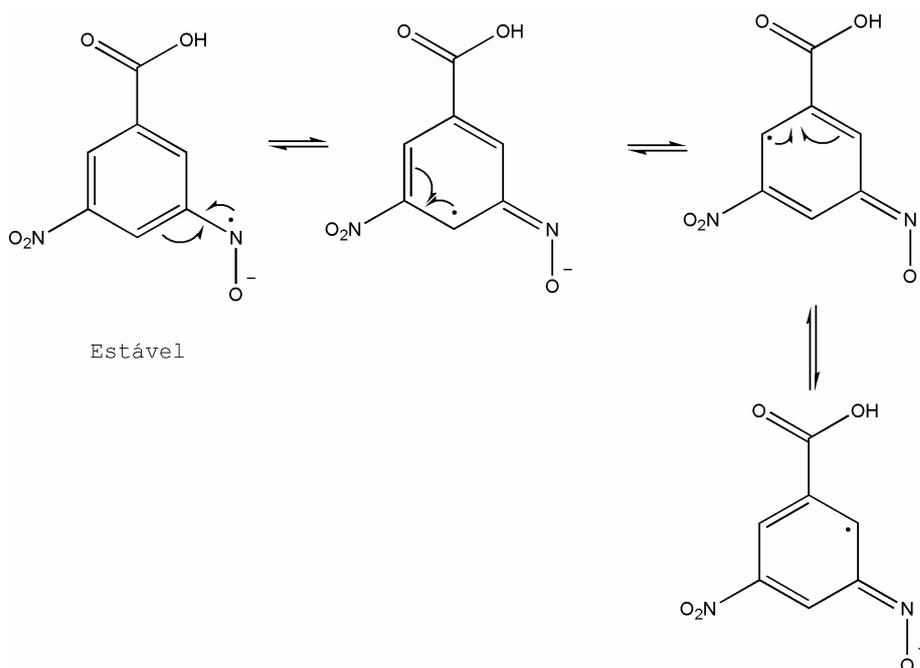
vez que a estabilização do radical pode ser auxiliada pelo grupo ácido, também aceitador de elétrons. Esta delocalização pode promover diminuição na reatividade do ânion radical, formado a partir do grupo NO, em relação ao ânion radical formado com o grupo NO na posição *meta*. Esta diminuição de reatividade deve favorecer a protonação que leva a formação do grupo NHOH (equação 13) e não a formação do N=N(O) (equação 14).



Esquema 17. Possíveis estruturas do ânion radical para o A4NSOB e o A3NSOB.

Para o sistema A35NB, verificou-se que ocorre um deslocamento geral no voltamograma cíclico para valores de potenciais mais positivos. Este deslocamento pode estar associado ao efeito do grupo nitro sobre a energia do orbital LUMO⁶⁸ (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a qual tende a diminuir com a adição do segundo grupo nitro ao A3NB. Esta diminuição de energia é refletida no potencial de redução, uma vez que a transferência de elétron ocorre em potenciais menos negativos⁶⁸.

Quanto à onda II_c para este último sistema, observamos uma boa similaridade com o sistema A3NB. A introdução do grupo NO₂ na posição *meta* não altera as estruturas de ressonância com relação ao A3NB (esquema 18). Deste modo acreditamos que a adição de um novo grupo na posição *meta* só altere os valores de potencial e que tenha pouco efeito sobre a reação paralela que leva a formação do grupo N=N(O), diferindo do caso *para*, que tem um forte efeito.



Esquema 18. Possíveis estruturas do ânion radical para o A3NSOB com um grupo NO_2 na posição meta.

III.1.2– Polarografia *Tast*

III.1.2.1– Ácido 3-nitrobenzóico (A3NB)

Na Figura 22.a é apresentado o polarograma *tast* referente ao A3NB em DMF. Neste resultado, são observadas três ondas catódicas (I_c , II_c e III_c), em que, por associação à voltametria cíclica (Figura 5), as duas primeiras ondas estão associadas aos processos relacionados à transferência de prótons e a última à redução da base conjugada (NB^-). Quanto à baixa definição do polarograma, nós associamos esta às proximidades entre os respectivos valores do E° , o que impede a utilização direta do tratamento realizado por Harris e Kolthoff⁷⁰, pois a determinação do valor da corrente limite (I_L) é comprometida para as três ondas. Uma solução para este problema foi a utilização da metodologia realizada por Bottecchia *et al.*⁷¹, que apesar da similaridade em termos da equação do tratamento anterior difere na abordagem. Isto é, devido aos autores realizarem uma regressão não-linear utilizando o algoritmo Gauss-Newton, o que descarta a necessidade de se determinar o valor de I_L previamente. No trabalho da literatura foi escrito um programa para realizar tal procedimento, em nosso caso, foi utilizado programa *Statistica*. Para tal, foi usada a equação 15 aplicada aos dados polarográficos da

Figura 22.a (tabela 9). Na figura 22.b é apresentado o resíduo deixado pelo ajuste não-linear, em que o mesmo não apresenta funcionalidade na região de -0,65 a -1,5 V, o que implica na eficiência do modelo utilizado⁷².

$$I = \sum_{i=I_c}^{III_c} \frac{I_{L,i}}{1 + \exp(E - E_{1/2,i}) a_i} \quad (15)$$

em que $a_i = \frac{n_i F}{RT}$

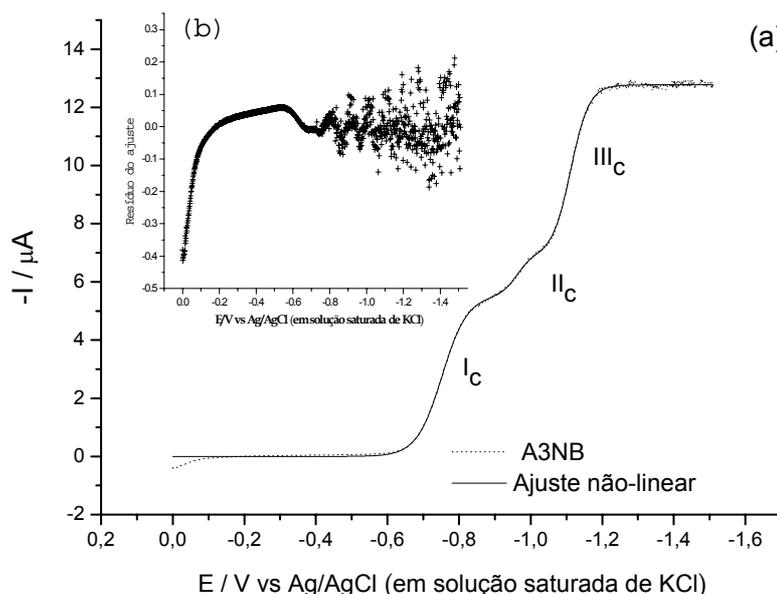


Figura 22. (a) Polarograma do A3NB 2,5 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ TBABF₄/DMF em 25°C, em que o $\Delta E_{\text{passo}} = 1,5$ mV; o $\tau = 0,5$ s e a $m^{2/3} \tau^{1/6} = 1,05$ mg^{2/3} s^{1/6}. (b) Resíduo deixado pelo ajuste não-linear.

Tabela 9. Parâmetros obtidos a partir do ajuste não-linear utilizando a equação 16 sobre o resultado de PG_{TAST} do A3NB apresentada na figura 22.a.

Onda catódica	-I _L (μA)	-E _{1/2} (V)	a (V ⁻¹)	n
I _c	5,52 ± 0,02	-0,752 ± 0,005	28,2 ± 0,3	0,724 ± 0,007
II _c	1,4 ± 0,2	-0,97 ± 0,01	48 ± 2	1,23 ± 0,09
III _c	5,91 ± 0,04	-1,111 ± 0,004	39,0 ± 0,5	1,00 ± 0,01

Média de 3 réplicas do experimento apresentado na Figura 22.a.

Dos valores apresentados na tabela 9 foi realizada a razão entre os valores de I_L das ondas I_c e III_c, nós encontramos um valor de 0,93 ± 0,05. Esta

comparação foi apresentada na literatura para o A4NB¹⁹, em que os autores encontraram a razão de 1, demonstrando que a base está diretamente ligada aos processos da primeira onda catódica. Quando utilizamos a proporção entre o número de elétrons envolvidos na onda I_c (17/21 segundo os esquemas 13, 14 e 15) com a quantidade de base formada nas duas ondas I_c e II_c (18/21 segundo os esquemas 13, 14, 15 e 16), observamos um valor de 0,94, corroborando assim o mecanismo proposto. Quanto à análise dos resultados referentes à onda II_c, mesmo utilizando a metodologia de ajuste não-linear, os valores estimados dos parâmetros são pouco confiáveis, pois demonstram uma forte dependência da onda anterior e posterior. Isto foi verificado durante os ajustes, em que pequenas mudanças nas variáveis das ondas I_c e III_c promoviam grandes oscilações nos resultados. O reflexo disto pode ser visto nos valores dos erros que são uma ordem de grandeza superior aos outros casos. Em adição às informações apresentadas anteriormente (seção III.1.1.4), reforça a consideração de que esteja ocorrendo uma mistura de sinais entre a onda II_c e as demais, em que a onda I_c é a mais influente. Quanto aos valores de n, nós observamos um valor fracionário para a onda I_c e 1 para a onda III_c. Isto corrobora a consideração de um processo de auto-protonação (onda I_c) e um processo reversível (onda III_c). No caso da onda II_c, observa-se um valor superior a um, isto pode ser devido ao processo irreversível associado à redução do grupo N=N.

Comparamos o valor de I_L da onda I_c com o obtido para o E3NB (8,12 ± 0,08 μA), com o intuito de encontrarmos o número de elétrons por equivalentes de A3NB. Nós encontramos um valor de 0,68, que difere do valor de 0,81 (desvio de 15%), provavelmente devido à mistura dos sinais. Deste modo, realizamos a comparação considerando as ondas I_c e II_c, que é de 0,85, enquanto que o valor obtido pela proposta de mecanismo é de 0,86, reforçando assim as nossas considerações anteriores (esquemas 13, 14, 15 e 16).

III.1.2.2– Ácido 3,5-dinitrobenzóico (A35NB)

Para reforçar as conclusões anteriores a respeito do A35NB, na figura 23.a é apresentado o polarograma *fast* referente ao A35NB em DMF. Este resultado, similar a voltametria cíclica, apresenta uma boa relação com o A3NB, em que são observadas, novamente, três ondas catódicas (I_c, II_c e III_c).

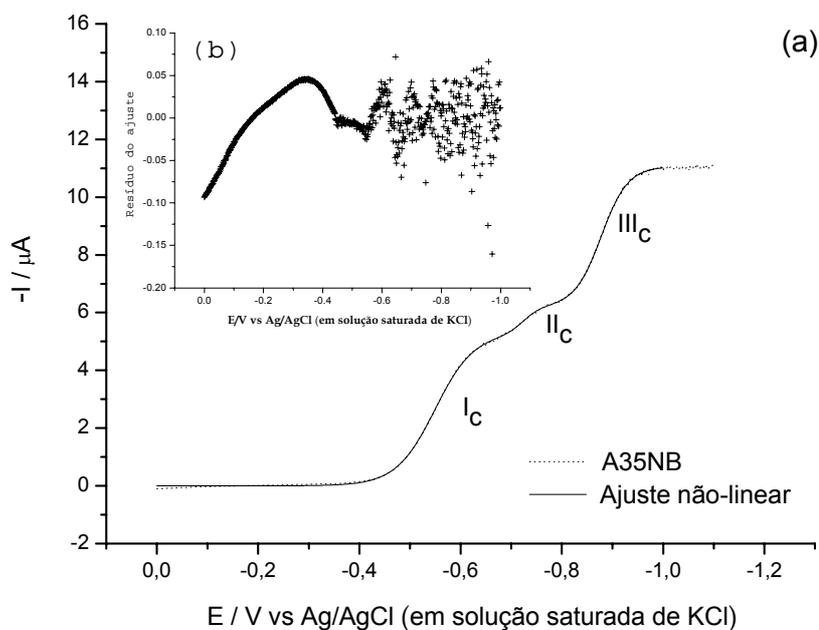


Figura 23. (a) Polarograma do A35NB $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF em 25°C , em que o $\Delta E_{\text{passo}} = 1,5 \text{ mV}$; o $\tau = 0,5 \text{ s}$ e a $m^{2/3} \tau^{1/6} = 1,05 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$. (b) Resíduo deixado pelo ajuste não-linear.

Utilizando o mesmo tratamento que o da seção anterior, obtivemos os valores apresentados na tabela 10. Quanto à qualidade do ajuste (figura 23.b), observamos que na região em que as ondas são observadas os resíduos deixados pelo ajuste têm um comportamento aleatório, que similarmente ao caso anterior demonstra que o modelo explica bem os resultados.

Tabela 10. Parâmetros obtidos a partir do ajuste não-linear utilizando a equação 16 sobre o resultado de PG_{TAST} do A35NB apresentada na figura 23.a.

Onda catódica	$-I_L (\mu\text{A})$	$-E_{1/2} (\text{V})$	$a (\text{V}^{-1})$	n
I_c	$4,84 \pm 0,01$	$-0,550 \pm 0,002$	$25,9 \pm 0,1$	$0,668 \pm 0,003$
II_c	$1,1 \pm 0,1$	$-0,732 \pm 0,008$	50 ± 1	$1,28 \pm 0,04$
III_c	$5,296 \pm 0,007$	$-0,878 \pm 0,003$	$38,0 \pm 0,3$	$0,976 \pm 0,09$

Media de 3 replicas do experimento apresentado na Figura 23.a.

Os valores de I_L do A35NB diferem dos respectivos valores para o A3NB, devido à diferença no coeficiente de difusão para as duas espécies. Realizando uma análise da razão de I_L relativa às ondas I_c e III_c , obtivemos um valor de $0,91 \pm 0,02$. Quando comparamos este valor ao previsto pelo modelo (0,94), novamente

observamos uma boa previsão baseada na proposta mecanística (esquemas 13, 14 e 15). As análises referentes à onda II_c foram desconsideradas, pois a mesma está mal definida. Para reforçar a proposta de que o mecanismo de redução do A3NB também é válido para o A35NB, analisamos os valores de n (tabela 10) e observamos que os mesmos são muito próximos aqueles obtidos para o A3NB (tabela 9), sugerindo que os processos envolvidos na redução do A35NB são os mesmos que os do A3NB. Quanto ao deslocamento para potenciais menos negativos, acreditamos que é o segundo grupo nitro que facilita a redução da espécie. Contudo, não afeta a reatividade da mesma, ou seja, acreditamos que a proposta mecanística é válida para as duas espécies.

III.2- INVESTIGAÇÕES COMPUTACIONAIS

III.2.1- Estruturas das espécies neutras

Foram realizados estudos computacionais para os ácidos A3NB, A4NB e A35NB e seus respectivos derivados ésteres e ácidos com o grupo nitroso substituindo o grupo nitro, além dos compostos com grupos azóxi, N=N(O), e azo, N=N, derivado dos A3NB.

III.2.1.1- Ácidos *meta*, *para* e 3,5-dinitrobenzóico

Todas as estruturas apresentadas nesta subseção foram obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p), no vácuo e simetria inicial C₁. Na figura 24 está ilustrada a estrutura do A3NB, a qual é plana, indicando simetria C_s. No entanto, se faz necessário uma abordagem mais quantitativa. Cabe lembrar que a ilustração de ligações simples, duplas ou aromáticas depende do critério geométrico (distância interatômica) do programa GaussView utilizado para gerar as imagens e, portanto, é qualitativa.

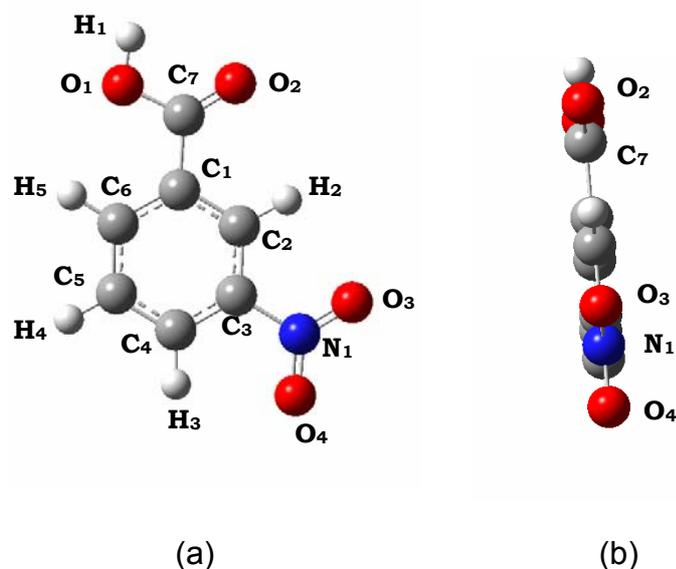


Figura 24. Ilustração da estrutura molecular do A3NB: (a) vista no plano especular da molécula e (b) a vista lateral da molécula.

Na figura 25 são apresentadas algumas distâncias interatômicas de interesse. Observamos que as distâncias entre os átomos de carbono são características de compostos aromáticos⁶⁸, variando entre 1,387 Å (ligação C₂-C₃) e 1,400 Å (ligação C₆-C₁). Nossos resultados são similares aos resultados obtidos por Samsonowicz e colaboradores, em que a estrutura do A3NB foi obtida com métodos *ab initio* (HF) e DFT (B3LYP e B3PW91), e os autores utilizaram um conjunto de funções de base similar ao nosso⁷³. Ainda neste trabalho, os autores comparam seus resultados aos dados experimentais do dímero desta estrutura no cristal^{74,75} e concluíram que os mesmos eram similares dentro de uma flutuação de 0,037 Å.

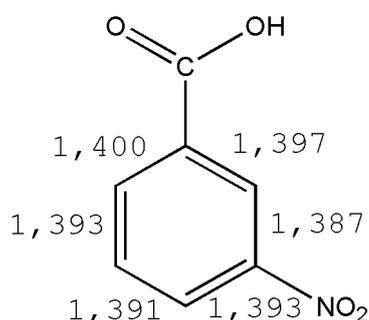


Figura 25. Distâncias interatômicas (Å) para o A3NB obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p).

Quanto à análise dos ângulos internos do anel, foi observado que estes diferem em no máximo 3,7°. A maior distorção angular é observada na região em

que o grupo nitro está ligado, demonstrando os efeitos do grupo nitro (*meta*, *para* ou *orto*) sobre a estrutura do anel. Esta tendência é refletida nos dados cristalográficos^{74,75} e estão de acordo com os resultados obtidos por Samsonowicz e colaboradores⁷³. Quanto aos valores dos ângulos diedros, ainda em relação ao anel, observou-se que os mesmos são iguais a 0°, ou seja, o anel é plano, característico de sistemas aromáticos.

Na análise dos ângulos diedros dos grupos substituintes observamos que a carboxila e o nitro estão deslocados em relação ao plano especular do anel aromático. Este deslocamento angular é igual a 0,113° (oxigênios da carboxila) para a maior distorção angular, D_{angular} , a qual representa uma distorção vertical em relação ao plano do anel, D_{vertical} , de $2,94 \times 10^{-4}$ Å determinada através da equação 17. Considerando que o raio atômico do oxigênio é de 0,58 Å⁷⁶, é razoável assumir que a molécula seja plana e de simetria C_s . Desta forma, é observado que apesar da estrutura inicial ser de simetria C_1 , o sistema tende a uma simetria C_s .

$$D_{\text{vertical}} = (\text{distância da ligação}) \times \text{sen}(D_{\text{angular}}) \quad (17)$$

Na figura 26 está ilustrada a estrutura do A4NB, a qual é visualmente plana, de maneira similar à estrutura analisada anteriormente.

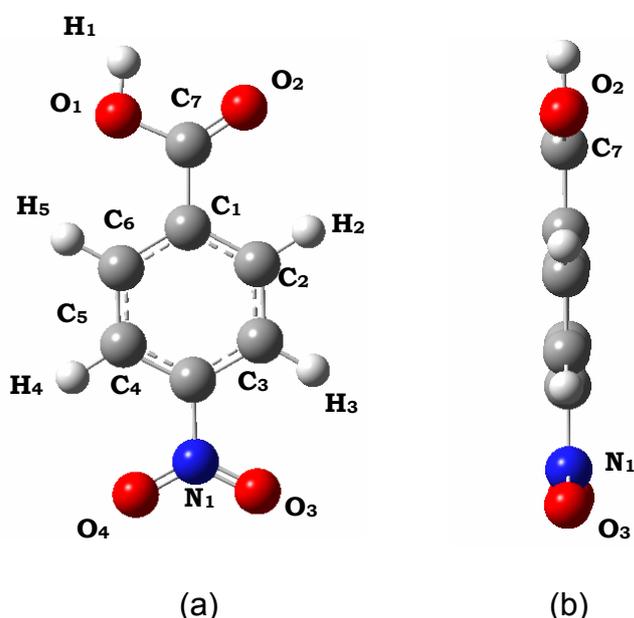


Figura 26. Ilustração da estrutura molecular do A4NB: (a) vista no plano especular da molécula e (b) vista lateral da molécula.

Na figura 27 são apresentadas as distâncias entre os átomos do anel. Na análise destes resultados, observa-se que os valores das distâncias estão dentro da faixa do comprimento de ligação C-C característico de sistemas aromáticos, com

variação entre 1,388 Å (C₂-C₃) e 1,400 Å (C₆-C₁). Similarmente ao sistema A3NB, nossos resultados são equivalentes aos dados da literatura^{73,77,78} dentro de uma flutuação de 0,034 Å.

Quanto aos ângulos internos é observado que a região do anel à qual o grupo nitro está ligado sofreu a maior deformação angular, similarmente aos A3NB e A35NB, em que a diferença entre o valor máximo e mínimo é de 3,9°, similar aos resultados experimentais^{77,78}.

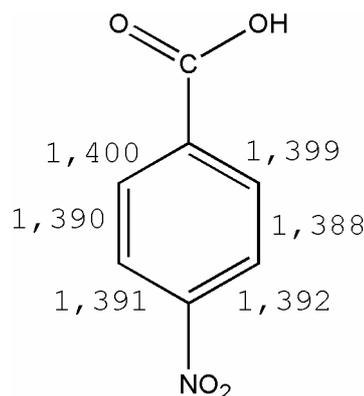


Figura 27. Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel para o A4NB.

Na análise do ângulo diedro foi observado que os mesmos são praticamente iguais a 0° (~0,05°), tornando o anel plano.

Quanto aos ângulos diedros associados aos substituintes, eles variam de 0° a 0,87° para o grupo nitro. Este deslocamento angular equivale a $D_{vertical}$ igual 0,186 Å (equação 16) para distância N-O igual a 1,223 Å. Similarmente às considerações feitas para o A3NB, acredita-se que a molécula seja plana com simetria C_s.

Na figura 28 está ilustrada a estrutura do A35NB, que, similarmente às estruturas anteriores é visualmente plana.

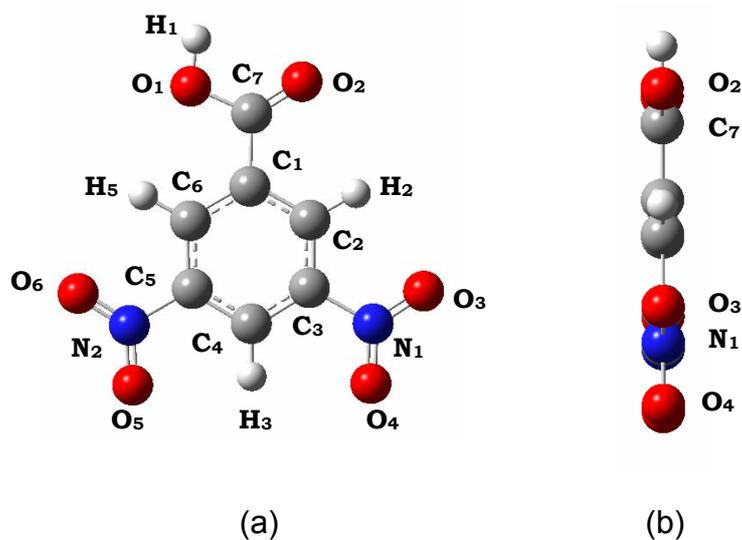


Figura 28. Ilustração da estrutura molecular do A35NB: (a) visão do plano especular da molécula e (b) a visão lateral da molécula.

Na figura 29 são apresentados os valores das distâncias entre os átomos do anel, que apresentam pequena variação, entre 1,387 Å (ligação C₂-C₃) e 1,397 Å (ligação C₁-C₂), e são característicos de hidrocarbonetos aromáticos, similarmente ao A3NB.

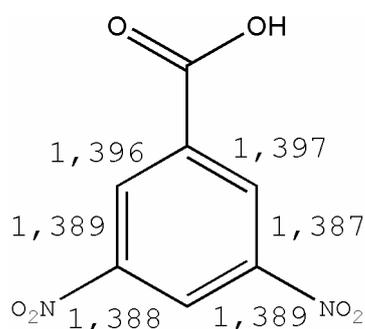


Figura 29. Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel para o A3NB.

Os ângulos internos apresentam a maior diferença igual a 5,3°, também na região do grupo substituinte. Os ângulos diedros entre os átomos do anel são todos iguais a 0,08°, ou seja, o anel é plano, condição para que o sistema seja aromático.

Quanto à análise do ângulo diedro entre os substituintes e o anel, observou-se que os mesmos também são iguais a 0° e, portanto, estrutura é plana e pode ser classificada no grupo pontual C_s.

Os resultados apresentados sugerem que as maiores diferenças estruturais estejam associadas às deformações dos ângulos internos do anel devido

aos efeitos dos substituintes. Ainda, nas três moléculas (A3NB, A35NB e A4NB) o anel tem características aromáticas e estruturas com simetria C_s .

III.2.1.2– Derivados dos ácidos *meta*, *para* e 3,5-dinitrobenzóico

Inicialmente apresentamos os resultados dos ésteres derivados dos respectivos ácidos das distâncias interatômicas no anel (figura 30). A razão pela qual estudamos estes sistemas é devida a sua importância nas atribuições dos valores de $E_{p,c}$ (seção III.3.2). Lembramos que as geometrias iniciais foram derivadas dos respectivos ácidos e determinadas com o método B3LYP/6-311++G(d,p). Em uma análise geral, estas novas estruturas não apresentam grandes mudanças em suas geometrias com a adição do grupo metila, e somente um aumento dos valores dos momentos de dipolo. Quando comparadas aos respectivos ácidos fica claro que as ligações e ângulos não variaram com a adição do grupo metila. Quanto à simetria das moléculas, as estruturas podem ser classificadas no grupo pontual C_s dentro de uma tolerância de 0,01, e no caso do E35NB esta simetria só é válida para uma tolerância de 0,1.

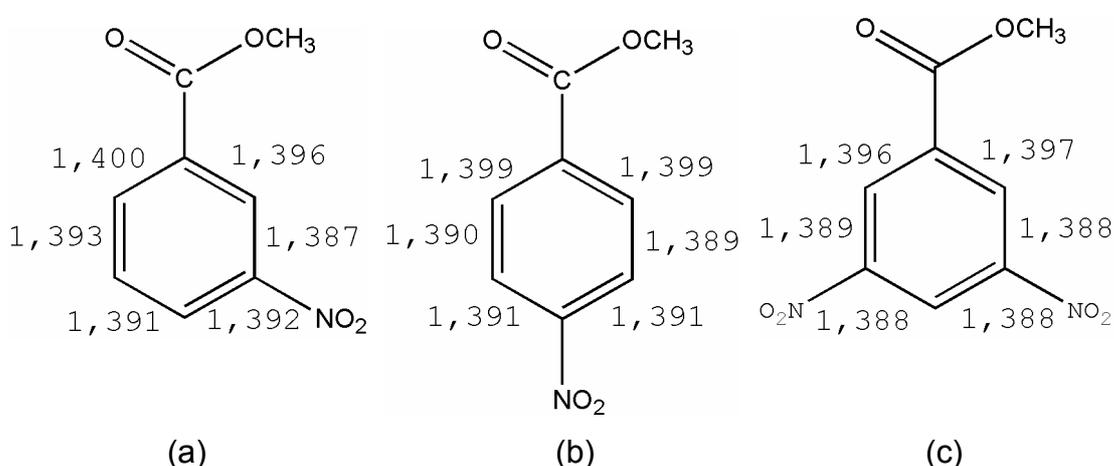


Figura 30. Distâncias interatômicas (Å) no anel para E3NB (a), E4NB (b) e E35NB (c).

As estruturas dos ácidos com o grupo nitroso e seus derivados foram estudadas com o intuito de verificar sua efetiva participação nos mecanismos propostos. Particularmente, estudamos a viabilidade da formação do grupo azóxi, $N=N(O)$, a partir deste grupo nitroso, segundo a proposta apresentada nos esquemas 13 e 15 e na equação 14. Na figura 31 estão ilustradas as estruturas com

as distâncias interatômicas do anel. Novamente, são observadas estruturas com simetria C_s , na tolerância 0,01, em que os sistemas diferem no momento de dipolo quando comparados aos similares com grupo nitro. Observamos que as distâncias caracterizam um sistema aromático, pois encontra dentro da faixa que define tais sistemas (1,38-1,40 Å).

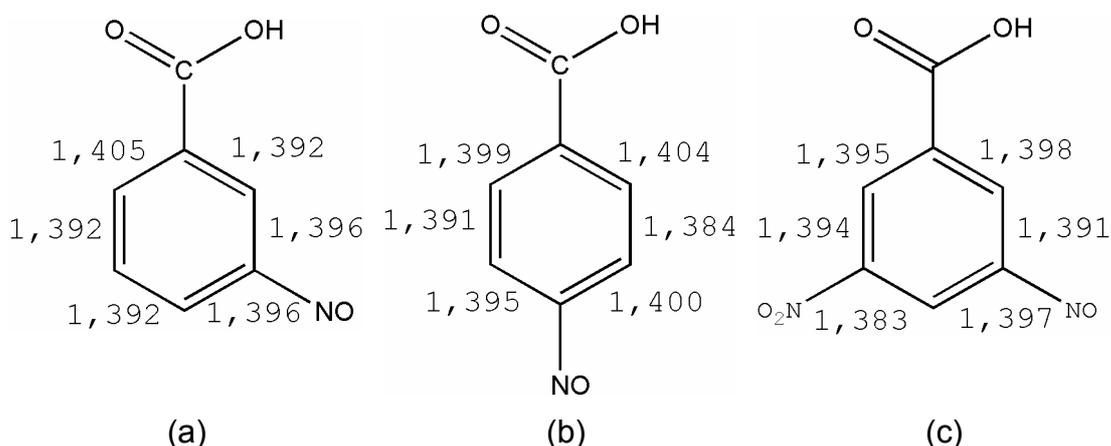


Figura 31. Distâncias (Å) entre os átomos de carbono do anel em A3NSOB (a), A4NSOB (b) e A35NSOB(c).

Para o A3AZOXB, a estrutura inicial foi derivada do ácido com grupo nitro, apresentada anteriormente, e foi determinada com o método B3LYP/6-311++G(d,p). Esta espécie foi estudada por ser uma das espécies formada durante o processo de redução do A3NB como proposto nos esquemas 13 e 15, e na equação 14. Na figura 32 está apresentada a estrutura da espécie com as distâncias entre os carbonos do anel e entre os átomos de nitrogênio e o nitrogênio com o oxigênio.

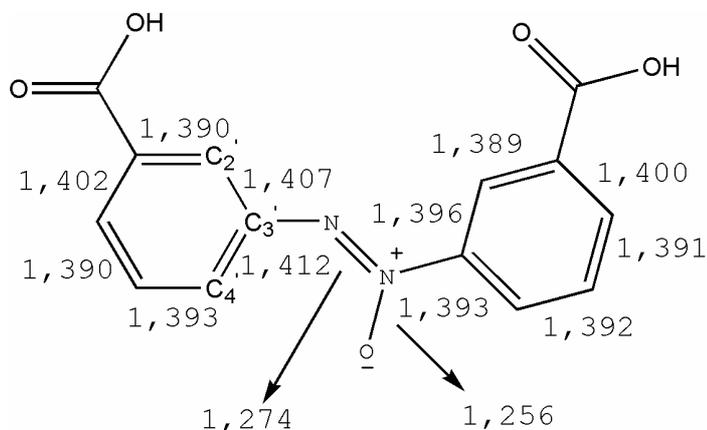


Figura 32. Distâncias interatômicas (Å) relevantes para o A3AZOXB.

Da figura 32, observamos que distâncias ainda são características de sistemas benzênicos, com um ligeiro aumento das distâncias $C_2'-C_3'$ e $C_3'-C_4'$,

possivelmente devido aos efeitos de ressonância entre o par de elétrons isolado do átomo de nitrogênio e o anel. Os ângulos diedros entre os grupos substituintes e os anéis são consistentes com uma estrutura de simetria C_s , dentro de uma tolerância de 0,01.

A estrutura do A3AZOB obtida com o método B3LYP/6-311++G(d,p) também foi gerada a partir do A3NB e está apresentada na figura 33. Observamos que a ligação entre os átomos de nitrogênio, diminuiu quando o oxigênio não participa da estrutura, tornando os anéis benzênicos mais simétricos, e as distâncias entre os átomos de carbono do anel estão dentro da tolerância de um sistema aromático. A simetria molecular é C_s na tolerância de 0,01.

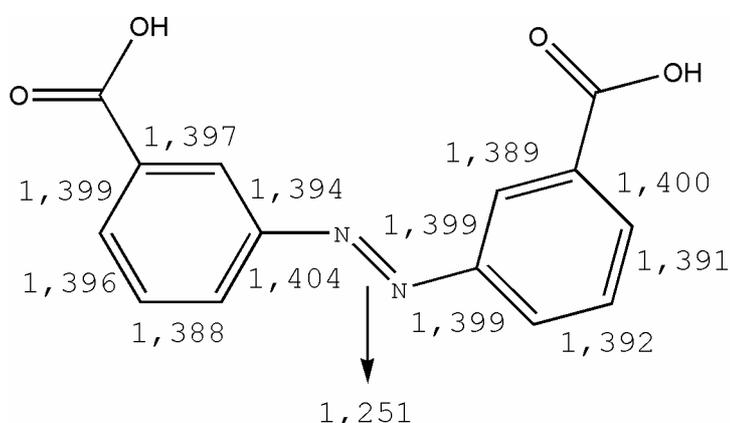


Figura 33. Distâncias interatômicas (Å) de interesse no A3AZOB.

III.2.2– Efeitos da TE sobre a estrutura molecular

As estruturas dos ânions radicais e ânions gerados por processos TE estão apresentadas de maneira comparativa às suas respectivas estruturas neutras. Nestas análises, utilizamos as modificações nas distâncias interatômicas para estimar a localização do elétron no ânion radical formado. Vale salientar que as etapas de TE consideradas são aquelas decorrentes de nossa proposta mecanística (esquemas 13, 14 e 15, juntamente a equação 14). Contudo, antes destas análises serão apresentados os estudos dos efeitos da contaminação de *spin*, pois os dois métodos para tratar sistemas com camada aberta podem fornecer diferentes estruturas moleculares³⁵.

III.2.2.1– Contaminação de *spin*

Como boa parte dos sistemas estudados apresenta camada aberta devemos analisar os efeitos da contaminação de *spin* sobre as estruturas moleculares³⁵. Uma forma de verificar tal contaminação é realizar comparações entre as estruturas moleculares obtidas com os métodos ROB3LYP/6-311++G(d,p), mesmos orbitais espaciais para elétrons com *spins* α e β , e UB3LYP/6-311++G(d,p), diferentes orbitais espaciais para elétrons com *spins* α e β , em que este último não é autofunção do operador de spin, S^2 , e, portanto, apresenta contaminação de *spin*. Entretanto, este método é o mais adequado para tratar a polarização de *spin*, a qual é importante na descrição da densidade de *spin* e na determinação dos parâmetros de ESR. Na figura 34 são ilustradas as estruturas moleculares do ânion radical do A35NB obtidas com os métodos UB3LYP/6-311++G(d,p) e ROB3LYP/6-311++G(d,p), em que notamos que ambos métodos fornecem a mesma estrutura plana.



Figura 34. Vista lateral da estrutura do ânion radical do A35NB obtida com o método (a) UB3LYP/6-311++G(d,p) e (b) ROB3LYP/6-311++G(d,p).

Na figura 35 apresentamos o gráfico da variação das distâncias interatômicas para as estruturas obtidas com os métodos ROB3LYP/6-311++G(d,p) e UB3LYP/6-311++G(d,p). Esta variação está expressa em termos das distâncias relativas (D_r), e observamos que as duas estruturas são idênticas dentro de uma diferença de até 0,1%. Isto sugere que os efeitos da contaminação de *spin* sobre a estrutura molecular são desprezíveis.

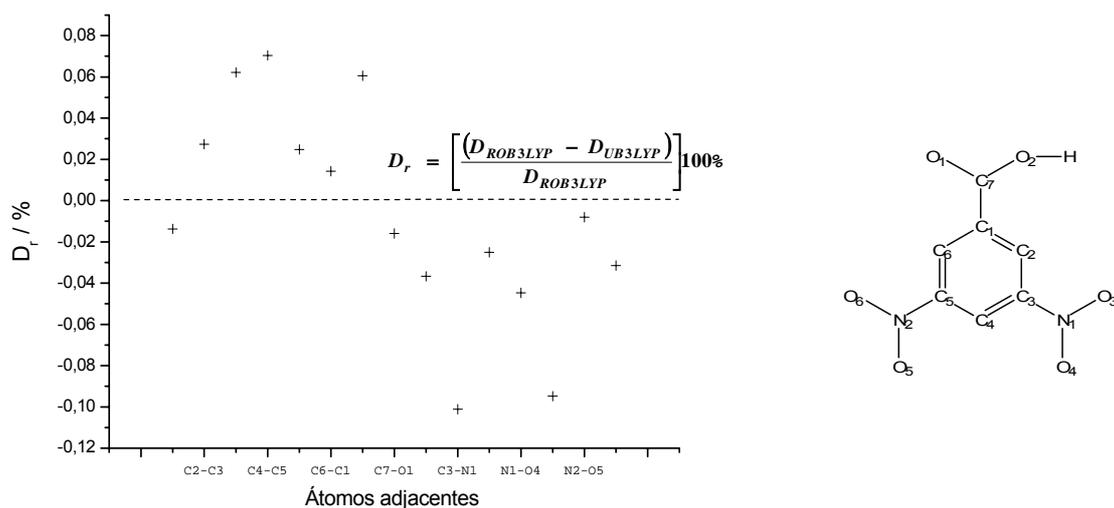


Figura 35. Desvios relativos percentuais das distâncias interatômicas das estruturas do A35NB obtidas com os métodos UB3LYP/6-311++G(d,p) e ROB3LYP/6-311++G(d,p).

Na figura 36 apresentamos a mesma análise anterior para os ângulos de ligação em cada estrutura. As variações nos ângulos são de no máximo 0,08%.

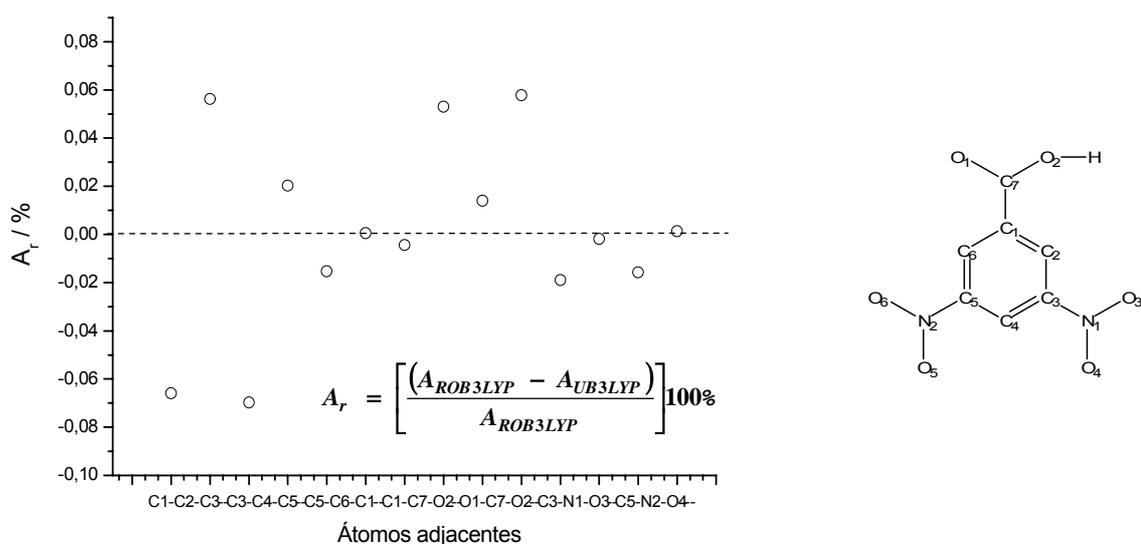


Figura 36. Desvios relativos percentuais dos ângulos de ligação das estruturas A35NB obtidas com os métodos UB3LYP/6-311++G(d,p) e ROB3LYP/6-311++G(d,p).

Temos que os ângulos diedros não sofrem contaminação de *spin*, e, juntamente com as análises anteriores, podemos assumir que os efeitos de contaminação de *spin* são desprezíveis para a estrutura molecular dos nossos sistemas. Isto justifica a escolha da metodologia UB3LYP para a determinação das estruturas moleculares dos sistemas de camada aberta, pois este método fornece densidades de *spin* mais adequadas que o método ROB3LYP.

III.2.2.2– Descrição de sistemas com camada aberta

Outra forma que encontramos para verificar a confiabilidade do método foi estudar computacionalmente os ânions radicais de 2-dinitro (2DNB), 3-dinitro (3DNB) e 4-dinitrobenzeno (4DNB), juntamente, como ânion radical do E35NB, e comparar com resultados experimentais obtidos por ESR.

Na tabela 11 apresentamos as distâncias interatômicas do anel das estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com os métodos UHF/6-31+G(d) e UB3LYP/6-31+G(d). Observamos que o anel do ânion radical 3DNB da estrutura obtida com o método UB3LYP/6-31+G(d) apresenta simetria C_{2v} , enquanto o método UHF/6-31+G(d) causa uma quebra da simetria (C_s). Esta mesma tendência de quebra de simetria foi observada nas análises das distâncias entre os átomos de nitrogênio do grupo nitro e os átomos de carbono do anel, conforme a figura 37.

Tabela 11. Distâncias interatômicas (Å) no anel do ânion radical 3DNB.

Método	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₆	C ₆ -C ₁
UHF/6-31+G(d)	1,414	1,385	1,405	1,398	1,392	1,418
UB3LYP/6-31+G(d)	1,396	1,396	1,423	1,396	1,396	1,423

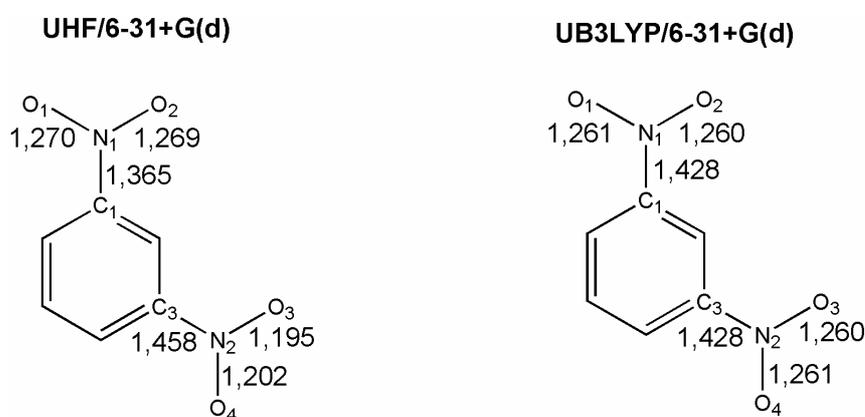


Figura 37. Distâncias interatômicas (Å) nas estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com os métodos UHF/6-31+G(d) e UB3LYP/6-31+G(d).

Cabe notar que na literatura há estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com os métodos UHF/6-31+G(d) e UMP2/6-31+G(d)²², em que, para ambos os métodos, a estrutura com simetria C_s é obtida, isto é, simetria quebrada e densidade de carga (*spin*) localizada num dos grupos nitro. Os autores creditam este resultado às estruturas de ressonância e os consideram quimicamente corretos, já que a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica não altera a quebra de simetria.

Entretanto, os métodos DFT, especialmente os funcionais híbridos e particularmente o funcional B3LYP, fornecem estruturas com simetria C_{2v} , em que a densidade de carga (*spin*) está homoganeamente distribuída entre os grupos nitro. Cabe lembrar que estes métodos também incluem os efeitos de correlação eletrônica, mas de forma implícita. O problema de quebra da simetria da função de onda eletrônica em sistemas com camada aberta é antigo^{79,80} e foi explorado para radicais alila e para o radical NO_2 . De fato, a quebra da simetria é corrigida nestes sistemas com a melhoria sistemática da função de onda^{79,80}, isto é, com o aprimoramento do conjunto de funções de base e com a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica. Isto nos levou a realizar um estudo sistemático dos efeitos do conjunto de funções de base sobre a quebra de simetria observada com o método UMP2. Deste modo, realizamos cálculos para o ânion radical 3DNB a partir de duas estruturas com simetrias C_{2v} e C_1 utilizando os métodos UHF, UMP2 e UB3LYP com o conjunto 6-311++G(d,p), cujos resultados estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com os métodos UHF, UMP2 e UB3LYP partindo-se de estruturas com simetrias C_1 e C_{2v} .

Método ^{a)}	Distâncias interatômicas no anel (Å)					
	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₆	C ₆ -C ₁
UHF/6-311++G(d,p) (C_1)	1,412	1,382	1,403	1,397	1,390	1,416
UHF/6-311++G(d,p) (C_{2v})	1,382	1,382	1,441	1,391	1,391	1,441
UMP2/6-311++G(d,p) (C_1)	1,402	1,357	1,389	1,384	1,368	1,409
UMP2/6-311++G(d,p) (C_{2v})	1,394	1,394	1,418	1,379	1,379	1,418
UB3LYP/6-311++G(d,p) (C_1)	1,392	1,392	1,420	1,392	1,392	1,420
UB3LYP/6-311++G(d,p) (C_{2v})	1,392	1,392	1,420	1,392	1,392	1,420

^{a)} A simetria da estrutura de partida está representada entre parênteses.

Da tabela 12 observamos que o método UB3LYP fornece estruturas com simetria C_{2v} independente da simetria da estrutura de partida. Já os outros dois métodos fornecem estruturas com quebra de simetria quando a geometria inicial não tem simetria (C_1), mesmo com o aprimoramento do conjunto de funções de base.

Quando analisamos as mudanças na distância entre o átomo de carbono do anel e o átomo de nitrogênio adjacente, conforme ilustração na figura 38, novamente observamos que o método UB3LYP leva a uma estrutura com simetria C_{2v} , enquanto que os métodos UHF e UMP2 fornecem estruturas que dependem da simetria da estrutura inicial.

Geometria inicial

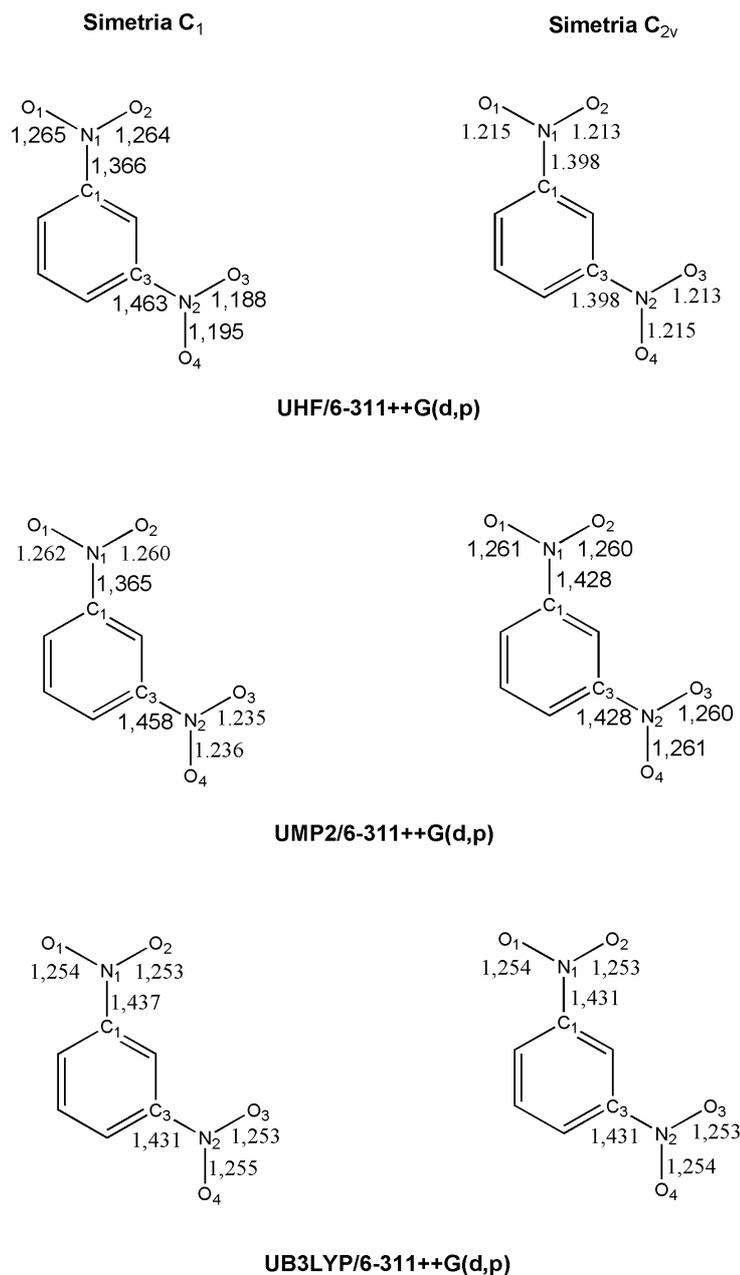


Figura 38. Distâncias (Å) entre os átomos de carbono e de nitrogênio adjacentes e entre os átomos de nitrogênio e oxigênio para as estruturas do ânion radical 3DNB obtidas com três métodos diferentes e diferentes simetrias para as estruturas de partida.

Na tabela 13 estão apresentadas as energias das estruturas obtidas com os diferentes métodos e com as diferentes simetrias das estruturas iniciais. Pelo fato do método UB3LYP não levar à quebra de simetria, as diferenças de energia entre as estruturas obtidas são nulas. Podemos observar da tabela 13 que para o método UMP2 a estrutura com simetria C_{2v} é mais estável que aquela C_s, enquanto que o UHF inverte esta tendência. Isto sugere que deve haver uma barreira de energia entre as estruturas com simetrias C_s e C_{2v}, pois os algoritmos de otimização de

geometria não são capazes de ultrapassar barreiras, fornecendo então uma estrutura final dependente da inicial. Logo, podemos concluir que a estrutura com simetria C_s obtida com o método UMP2 é um mínimo local, faltando, entretanto, confirmar esta conclusão com cálculos das constantes de força da estrutura. O método UHF fornece estrutura assimétrica para o ânion radical, independente do aprimoramento do conjunto de funções de base: 6-31+G(d) para 6-311++G(d,p). É importante salientar que os resultados obtidos com o método UMP2 contradizem os resultados da literatura²², pois, possivelmente os autores não utilizaram uma estrutura inicial com simetria C_{2v} para obter a estrutura final, o que os conduziu à conclusão errônea de que o ânion radical do sistema 3DNB apresenta estrutura assimétrica. Além disso, esta barreira não deve estar presente na superfície de energia potencial calculada com o método UB3LYP.

Tabela 13: Comparações entre as energias das estruturas obtidas a partir de estruturas iniciais com diferentes simetrias do ânion radical 3DNB.

Método	Energia (E_h) ^{a)}		$E(C_s) - E(C_{2v})$ (kJ mol ⁻¹)
	Simetria C_s	Simetria C_{2v}	
UHF/6-31+G(d)	-637,70628792	-637,69207914	-37,3
UMP2/6-31+G(d)	-639,51748243	-639,54310517	67,3
UHF/6-311++G(d,p)	-637,85284736	-637,83879095	-36,9
UMP2/6-311++G(d,p)	-639,79286815	-639,81850730	67,3
UB3LYP/6-311++G(d,p)	-641,50655516	-641,50655506	0,00

^{a)} $E_h = 2625,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Na tabela 14 apresentamos os resultados para o ânion radical 4DNB utilizando diferentes métodos e partindo de estruturas iniciais com simetrias D_{2h} e C_{2v} .

Tabela 14: Comparação entre as energias obtidas por diferentes métodos partindo de diferentes simetrias iniciais do ânion radical 4DNB.

Método	Energia (E_h) ^{a)}		$E(C_s) - E(C_{2v})$ (kJ mol ⁻¹)
	Simetria D_{2h}	Simetria C_{2v}	
UHF/6-311++G(d,p)	-637,85133062	-637,85727099	15,6
UMP2/6-311++G(d,p)	-639,84800774	-639,84821255	0,54
UB3LYP/6-311++G(d,p)	-641,52177463	-641,52181729	0,11

^{a)} $E_h = 2625,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Notamos que o método UHF fornece estrutura assimétrica e que este resultado também é uma deficiência, pois é corrigido com a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica (UMP2). As simetrias das estruturas obtidas também refletem estes resultados energéticos, em que ambos os métodos UMP2 e UB3LYP fornecem

estruturas com simetria D_{2h} , independente da estrutura inicial, enquanto o método UHF sempre fornece a estrutura com simetria quebrada, independente do conjunto de funções de base. Diferentemente do ânion radical 3DNB, não deve haver barreira de energia entre a estrutura com simetria C_{2v} e D_{2h} na superfície de energia potencial calculada com os métodos UMP2 e UB3LYP.

Quanto ao ânion radical 2DNB, realizamos estudos apenas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p), pois não apresenta os problemas de quebra de simetria que parecem ser artifícios das aproximações empregadas na solução da equação de Schrödinger. A estrutura obtida tem simetria C_1 , em que é observada uma distorção no ângulo diedro entre os carbonos do anel ($\sim 5^\circ$) e uma distorção ainda maior ($\sim 18^\circ$) entre os átomos de nitrogênio e carbono do anel, conforme pode ser visualmente percebido na figura 39.a. Na figura 39.b estão apresentadas algumas distâncias interatômicas, em que observamos uma simetria C_{2v} para o anel, enquanto que para o grupo NO_2 é observada uma diminuição na simetria devida às interações repulsivas entre os grupos nitro adjacentes.

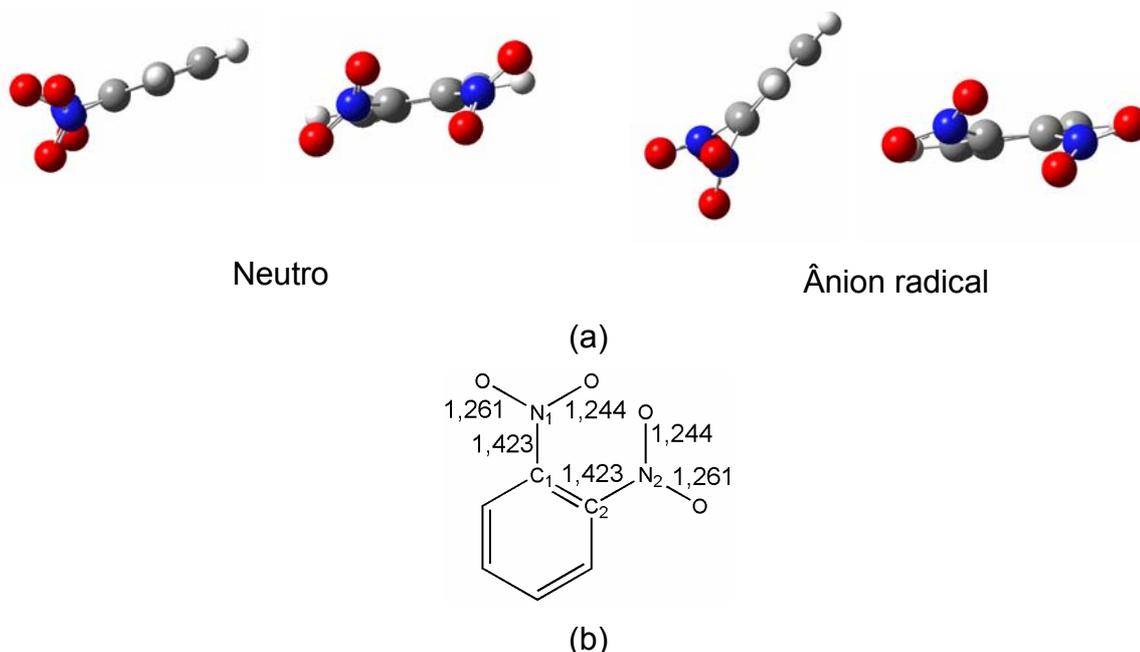
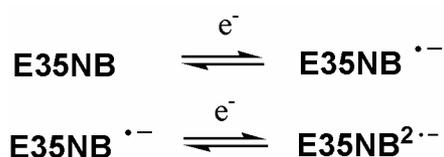


Figura 39. (a) Vistas laterais das estruturas do nêutron e do ânion radical 2DNB e (b) distâncias interatômicas (Å) de interesse obtidas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p).

Para o sistema E35NB realizamos cálculos quânticos do seu ânion radical e do seu diânion radical. Este último sistema foi motivado pelas observações feitas pelo grupo do professor C. E. F. Vázquez³², que aparentemente detectou o sinal desta espécie no espectro de ESR na segunda onda de redução do E35NB, conforme o esquema 18,



Esquema 18. Processos de redução do E35NB, em que a primeira redução leva à formação do ânion radical e a segunda à do diânion radical.

Na figura 41 apresentamos as estruturas do ânion e diânion radicais obtidas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p), juntamente com a estrutura do E35NB neutro. Observamos que ocorrem modificações nas distâncias C₇-C₁ (-0,03 Å), C₃-N₁ (-0,04 Å) e C₅-N₂ (-0,05 Å) para o ânion e, com a adição do segundo elétron apenas as distâncias C-N modificaram significativamente.

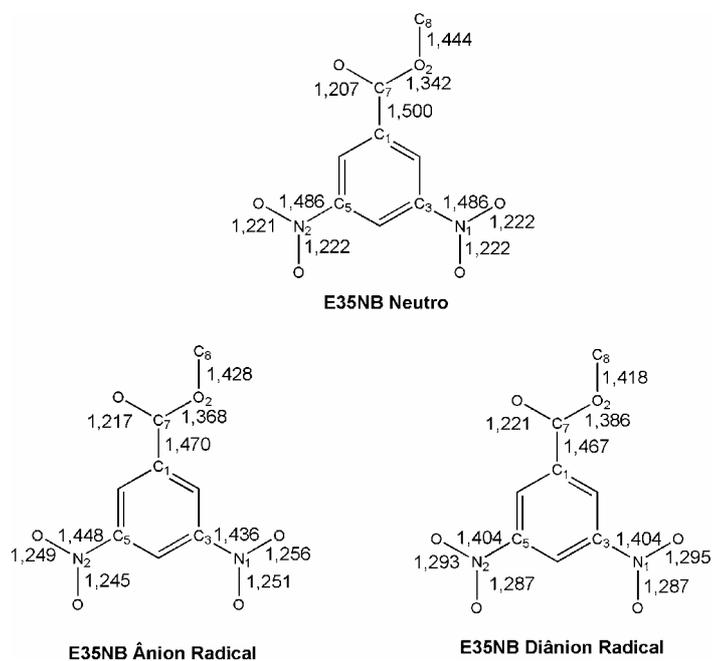


Figura 40. Estruturas e distâncias interatômicas (Å) das espécies E35NB neutra, ânion e diânion radicais obtidas com os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) e UB3LYP/6-311++G(d,p), respectivamente.

Da figura 40 observamos que as distâncias C₇-O₂ e O₂-C₈ modificaram com as duas adições consecutivas de elétrons, variando em torno de 0,03 Å (C₇-O₂) e -0,02 Å (O₂-C₈) para o ânion radical e de 0,02 Å (C₇-O₂) e -0,01 Å (O₂-C₈) para o diânion radical. As modificações observadas sugerem uma participação mais efetiva do grupo metila na densidade de *spin* e justifica a observação de um sinal com multiplicidade tripleto após a adição do segundo elétron no espectro de ESR.

Na tabela 15 são apresentados os valores das constantes de acoplamento hiperfinas experimentais e os calculados com o método UB3LYP/EPR-III//UB3LYP/6-311++G(d,p) para as estruturas obtidas com o método UB3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 15. Constantes de acoplamento hiperfinas em, HFCCs (a_α) experimentais e calculadas com o método UB3LYP/EPR-III//UB3LYP/6-311++G(d,p).

Método	3DNB	4DNB	2DNB	E35NB
Experimental^{a)}				
a_N	2,98	4,32	1,68	4,01
a_2	1,08 (H ₂)	1,10 (H ₂ =H ₃ =H ₅ =H ₆)	0,28 (H ₃ =H ₆)	4,01 (H ₂ =H ₆)
a_3	4,45 (H ₄ =H ₆)	N	1,65 (H ₄ =H ₅)	3,31 (H ₄)
a_4	2,98 (H ₅)	N	N	N
Computacional				
a_N	0,25	0,68	0,18	1,74/1,92
a_2	0,01 (H ₂)	-0,94 (H ₂ =H ₃ =H ₅ =H ₆)	0,56 (H ₃ =H ₆)	-7,58/-7,35 (H ₂ =H ₆)
a_3	-7,43 (H ₄ =H ₆)	N	-1,86 (H ₄ =H ₅)	-0,03 (H ₄)
a_4	2,13 (H ₅)	N	N	N

^{a)} Dados da referência 81.

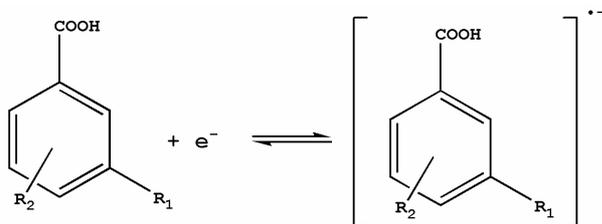
Notamos na tabela 15 que os erros associados aos valores a_N são significativos, em particular para os sistemas 3DNB e E35NB. Entretanto, observamos que o modelo permite prever a tendência das constantes a_2 , a_3 , a_4 , e, portanto, a principal região de localização do elétron. Os erros observados neste estudo são bem maiores que aqueles disponíveis na literatura⁸²⁻⁸⁵, para esta metodologia (UB3LYP/EPR-III), possivelmente, devido ao fato dos sistemas utilizados no estudo sistemático serem neutros, e não aniônicos como nos nossos sistemas. Notamos ainda que a localização do elétron através dos valores das constantes hiperfinas coincide com a região em que ocorre a maior modificação estrutural quando a substância é reduzida.

III.2.2.3– Efeito da TE para A3NB, A4NB e A35NB e seus respectivos derivados

Os processos de transferência de carga estudados para o processo de redução do A3NB foram:

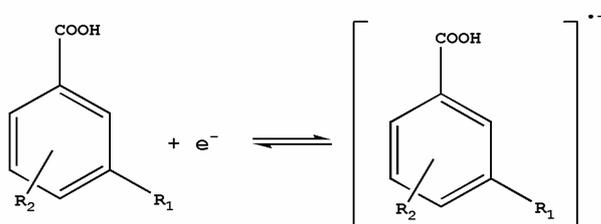
- 1- A formação do ânion radical a partir do A3NB (1º processo);
- 2- A formação do ânion radical a partir do A3NSOB (2º processo);
- 3- A redução do radical formado a partir da protonação do ânion radical gerado no 2º processo (3º processo), em que estes três processos também foram estudados para os dois outros ácidos.

No esquema 19 apresentamos o detalhamento dos processos de redução que obedecem à proposta de mecanismo apresentada nos esquemas 13 e 14, sendo este esquema 19 válido também para os outros ácidos. As alterações nas distâncias interatômicas (D_r) e dos ângulos (A_r) no anel, definidos nas figuras 41 e 42 foram utilizadas para na análise da localização do elétron desemparelhado.



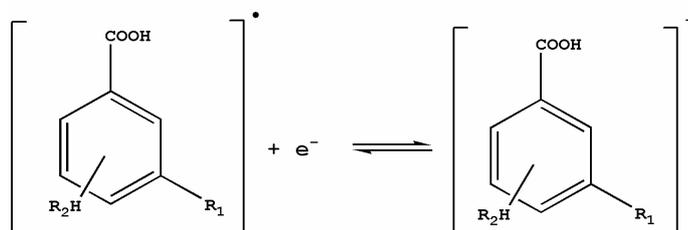
1º processo de TE

Para: A3NB e A4NB $R_1 = H$ e $R_2 = NO_2$; para A35NB $R_1 = R_2 = NO_2$



2º processo de TE

Para: A3NB e A4NB $R_1 = H$ e $R_2 = NO$; para A35NB $R_1 = NO_2$ e $R_2 = NO$



3º processo de TE

Para: A3NB e A4NB $R_1 = H$ e $R_2 = NO$; para A35NB $R_1 = NO_2$ e $R_2 = NO$

Esquema 19. Os três processos de TE considerados a partir da proposta mecanística dos esquemas 13 e 14.

Na figura 41 são apresentadas as distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para o 1º, 2º e 3º processo de redução do A3NB, A3NSOB e radical protonado do A3NSOB ($A3NSOHB^\bullet$), em que + (mais) reflete o aumento e o – (menos) a diminuição da grandeza analisada. Observamos que para o 1º processo, a adição do elétron à espécie A3NB promove uma modificação na região do anel (C_2-C_3 , C_3-C_4) em que o grupo NO_2 e que esta modificação promove uma alteração na ligação C_6-C_1 do anel. Para as espécies A3NSOB e $A3NSOHB^\bullet$ observamos que

as distâncias mais afetadas foram as C₂-C₃ e C₃-C₄. Logo, podemos inferir que localização do elétron desemparelhado é em torno da região em que o grupo substituinte está ligado, consistente com os resultados calculados para as constantes de acoplamento hiperfinas do espectro de ESR.

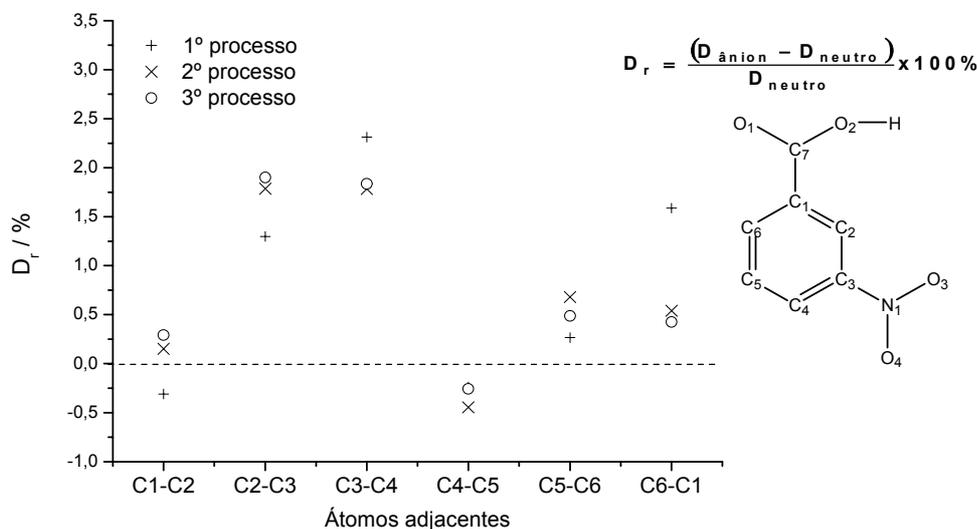


Figura 41. Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados.

Na figura 42 estão apresentadas as distorções dos ângulos no anel para cada um dos processos de adição do elétron. Os resultados corroboram as conclusões anteriores sobre a localização do elétron próxima ao grupo NO₂ e as modificações mais significativas no anel nesta região (C₂-C₃-C₄).

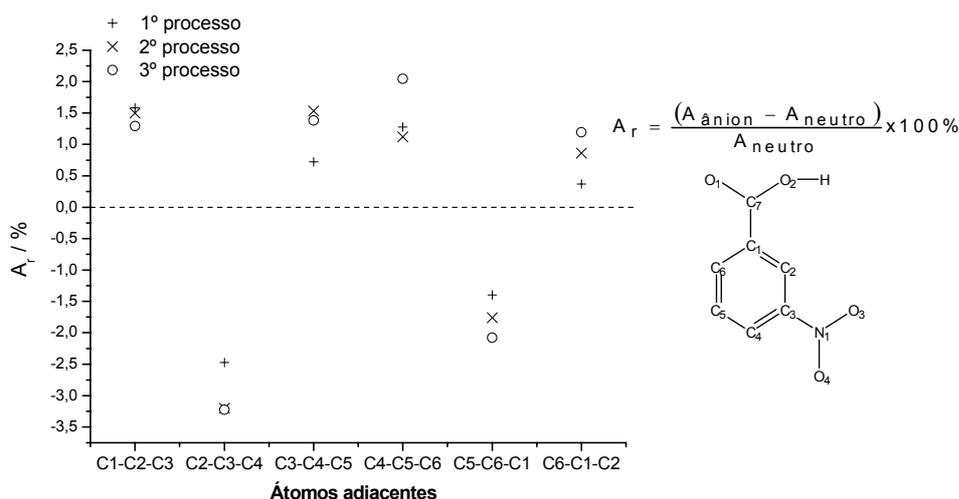


Figura 42. Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados.

As modificações estruturais dos grupos substituintes induzidas pela adição do elétron estão apresentadas na figura 43. Consistentes com os resultados

anteriores, o grupo carboxílico sofre pequenas alterações (< 2%), enquanto no grupo NO₂ são observadas as maiores modificações estruturais, (D_r ~4-5%). Estas alterações são mais significativas para os dois outros sistemas em que as distâncias N₁-O₃ apresentam variações em torno de 7%, o que pode explicar a maior reatividade do nitroso. Esta maior reatividade pode levar à adição de um próton (equação 13) ou à reação de dimerização (equação 14). As diferenças das distorções estruturais observadas são consistentes, pois nos sistemas com o grupo nitroso a carga adicional está deslocalizada somente sobre dois átomos, enquanto no sistema com o grupo NO₂ esta deslocalização pode ocorrer sobre três átomos.

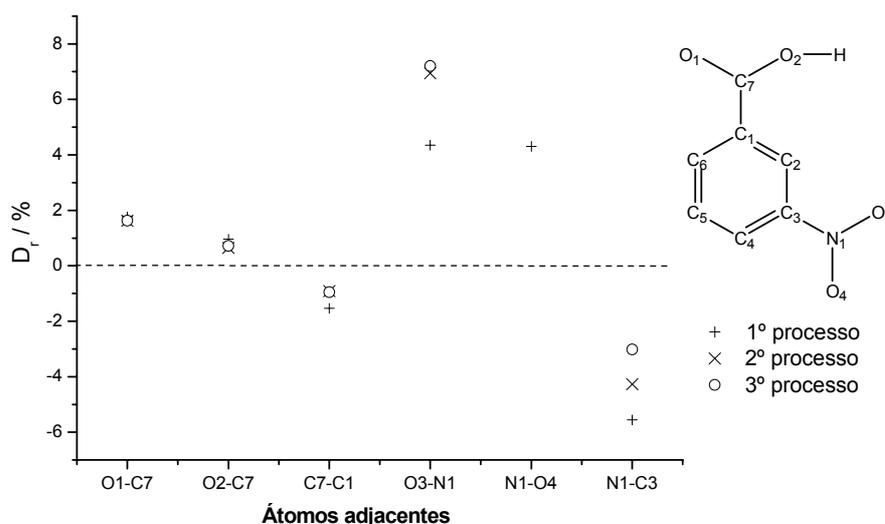


Figura 43. Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A3NB e dos intermediários formados.

As deformações estruturais para o sistema com dois grupos nitro (A35NB), um grupo nitro e um grupo nitroso (A35NSOB), e um grupo nitro e um grupo nitroso protonado (A3NSOHB*) estão apresentadas nas figuras 44 e 45. Notamos que na redução do sistema com dois grupos nitro, as regiões que sofrem as maiores distorções estão próximas os grupos nitro. Já para os sistemas com um nitro-nitroso e nitro-nitroso protonado as maiores deformações estruturais estão na região do grupo nitroso. Estes resultados são consistentes com as observações experimentais associadas às reações sobre o grupo nitroso (protonação ou dimerização) após a primeira onda de redução.

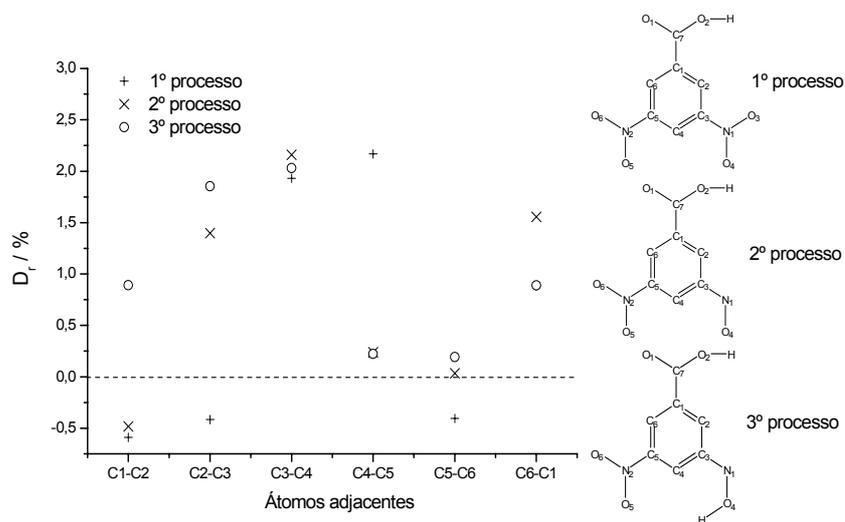


Figura 44. Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados.

As deformações angulares observadas na figura 45 corroboram as conclusões anteriores e reforça a reatividade diferenciada do grupo nitroso com relação ao grupo nitro. Mais especificamente, não verificamos alterações angulares significativas dos ângulos internos do anel para o 1º processo TE, indicando que o elétron deve estar localizado sobre os dois grupos NO₂. Para o caso do 2º (nitro-nitroso) e 3º (nitro-nitroso protonado) processos observamos modificações significativas na região do grupo nitroso, ou seja, o elétron oriundo a redução deve estar localizado na região do grupo NO e do grupo NOH.

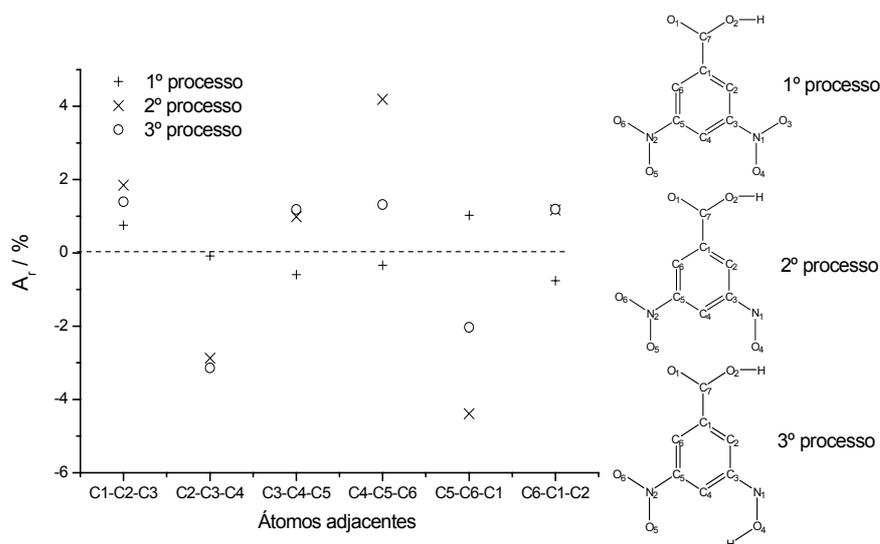


Figura 45. Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados.

Na figura 46 estão apresentados os efeitos da adição do elétron sobre as deformações estruturais dos substituintes. Observamos que o grupo carboxílico é

pouco modificado durante os 1º e 2º processos de redução, no entanto, para o 3º processo observamos mudança na distância C₇-C₁. Isto, juntamente com as modificações angulares, sugere que o elétron durante o 2º processo de redução esteja localizado sobre o grupo NO, e que no 3º processo esteja localizado em duas regiões distintas: sobre o grupo carboxílico e sobre o grupo NOH.

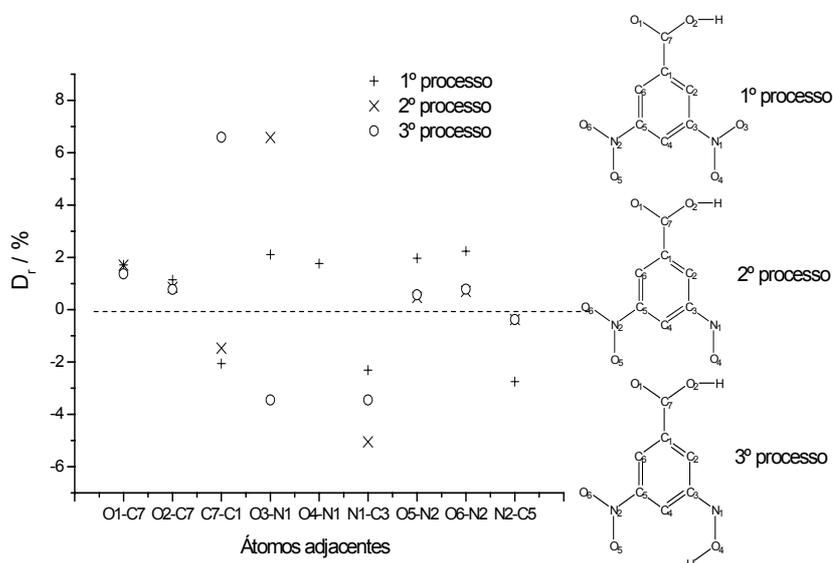


Figura 46. Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A35NB e dos intermediários formados.

Para o sistema A4NB as deformações estruturais devidas aos processos de TE estão apresentadas nas figuras 47 e 48. Diferentemente dos casos anteriores, observamos que as modificações em todos os processos ocorrem principalmente na região do grupo nitro, nitroso e nitroso protonado, ou seja, especialmente sobre C₄, mas também sobre as ligações adjacentes (C₂-C₃ e C₅-C₆). Logo, para o sistema com grupo NO_x em posição *para* há uma maior deslocalização do elétron sobre a região próxima à este grupo, e, como em geral, uma maior deslocalização leva a uma maior estabilidade, podemos inferir também que reatividade deverá menor que as dos sistemas anteriores.

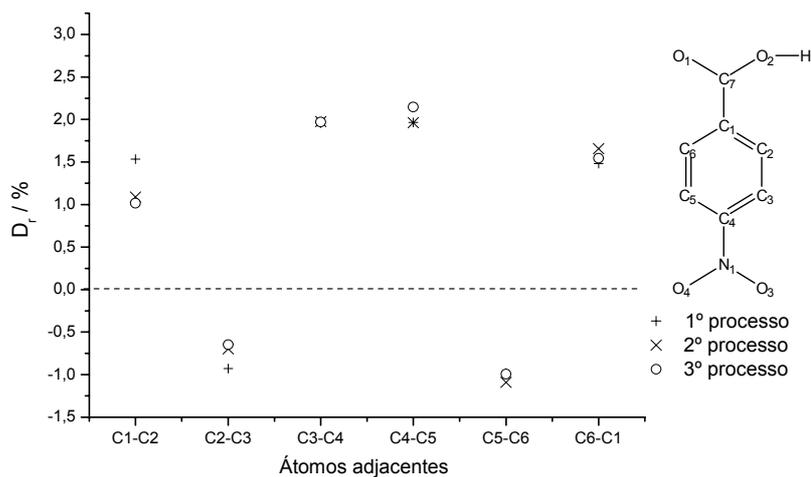


Figura 47. Distâncias relativas entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.

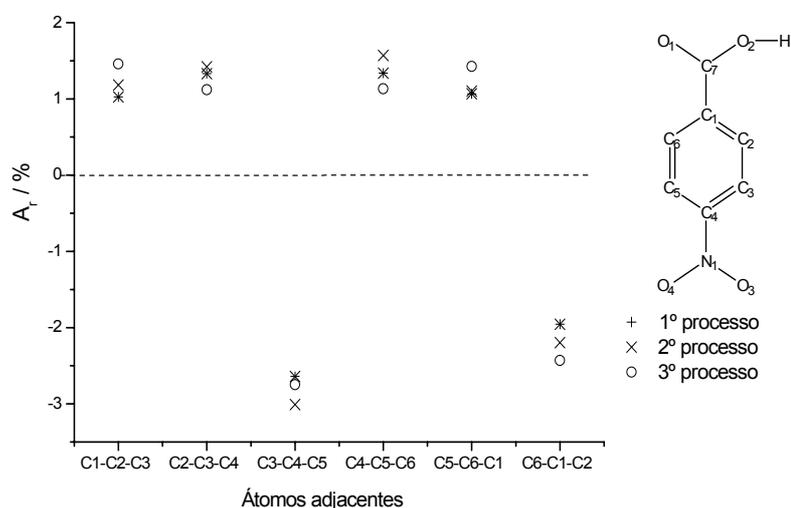


Figura 48. Ângulos internos relativos entre os átomos de carbono do anel para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.

As modificações estruturais dos grupos substituintes durante os processos de redução estão apresentadas na figura 49 e corroboram as conclusões anteriores sobre a deslocalização eletrônica e estabilidade (potencial de redução) dos sistemas.

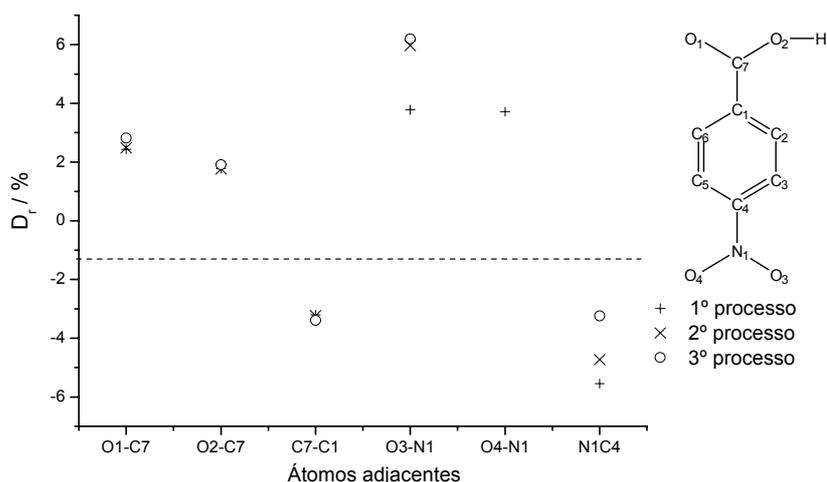


Figura 49. Distâncias relativas entre os átomos dos substituintes para os processos de redução do A4NB e dos intermediários formados.

Dos resultados apresentados observamos que os processos de TE para os sistemas A3NB e A35NB e seus respectivos derivados causam modificações nos substituintes NO_x. Estes resultados corroboram as nossas considerações anteriores de que a adição de um segundo grupo NO₂ ao A3NB não altera a sua reatividade, modificando apenas os potenciais de redução, que passam a ser menos negativo. Já, a menor reatividade do A4NB pode ser explicada pela maior deslocalização do elétron adicionado, formando ânions radicais mais estáveis, e, possivelmente, menos reativos. Temos como perspectiva a determinação das constantes de equilíbrio e dos coeficientes de velocidade para tentar relacionar estabilidade e reatividade.

III.3– ELETROQUÍMICA COMPUTACIONAL

Nesta etapa do trabalho procuramos relacionar as propriedades eletrônicas e moleculares dos sistemas com as propriedades eletroquímicas. As propriedades calculadas foram a eletroafinidade adiabática (E_A)^{34,35}, que representa quantitativamente a facilidade de uma espécie receber um elétron, e energia de reorganização interna (λ_{in})³⁶, que representa as modificações estruturais sofridas pelas espécies após a adição do elétron. Foram utilizados os mesmos sistemas anteriormente estudados, a saber, 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB, para a calibração do método computacional. As correlações entre estas propriedades calculadas e os potenciais de redução foram testadas para os sistemas 3NB, 4NB, 35NB, E3NB,

E4NB, E35NB, que permitirão estimar os potenciais de redução dos intermediários de reação, tais como, A3AZOXB e A3AZOB.

A motivação para esta escolha e tentativas de correlação deve-se ao fato da variação da energia de Gibbs padrão, ΔG^0 , ser diretamente proporcional ao potencial de pico de redução ($E_{p,c}$). Deste modo, procuramos aproximações computacionais para ΔG^0 em termos da eletroafinidade (gás e num dielétrico contínuo), de reorganização interna e da diferença de solvatação das espécies, que deveriam incluir também os efeitos de reorganização do solvente.

III.3.1– Escolha da propriedade

As eletroafinidades adiabáticas (E_A)³⁵ e as energias de reorganização interna (λ_{in})³⁶ foram calculadas no vácuo com os métodos B3LYP/6-311++G(d,p) para os sistemas com camada fechada e UB3LYP/6-311++G(d,p) para os sistemas com camada aberta, de acordo com as seguintes equações,

$$E_A = E_{N(N)} - E_{AR(AR)} \quad (17)$$

em que, $E_{N(N)}$ e $E_{AR(AR)}$ são as energias da espécie neutra (N) na estrutura de equilíbrio do sistema neutro (N) e do ânion radical (AR) na estrutura da espécie ânion radical (AR), e

$$\lambda_{in} = [E_{N(AR)} - E_{N(N)}] + [E_{AR(N)} - E_{AR(AR)}] \quad (18)$$

e, analogamente, $E_{N(AR)}$ é a energia do sistema neutro (N) na geometria da espécie ânion radical (AR) e $E_{AR(N)}$ é a energia do ânion radical (AR) na estrutura de equilíbrio da espécie neutra (N).

Na figura 50 é apresentada as correlações entre E_A e λ_{in} com o potencial de redução ($E_{p,c}$) em acetonitrila para os compostos 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB.

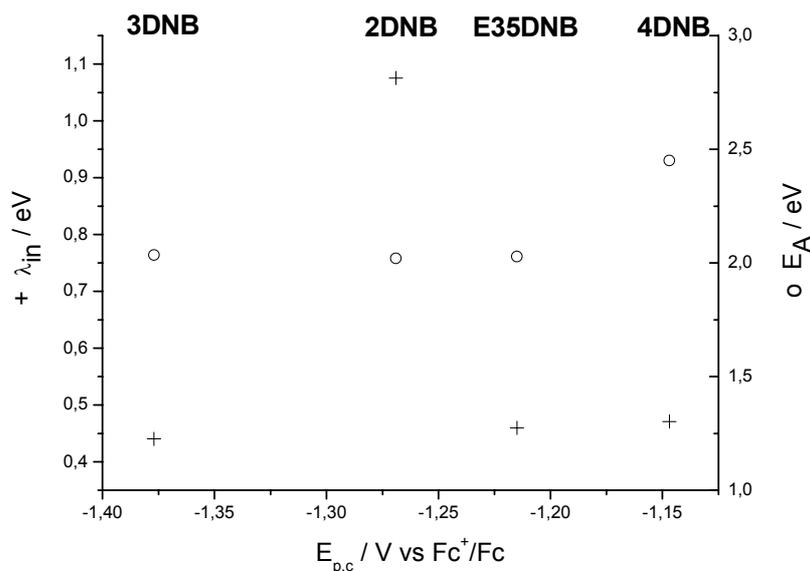
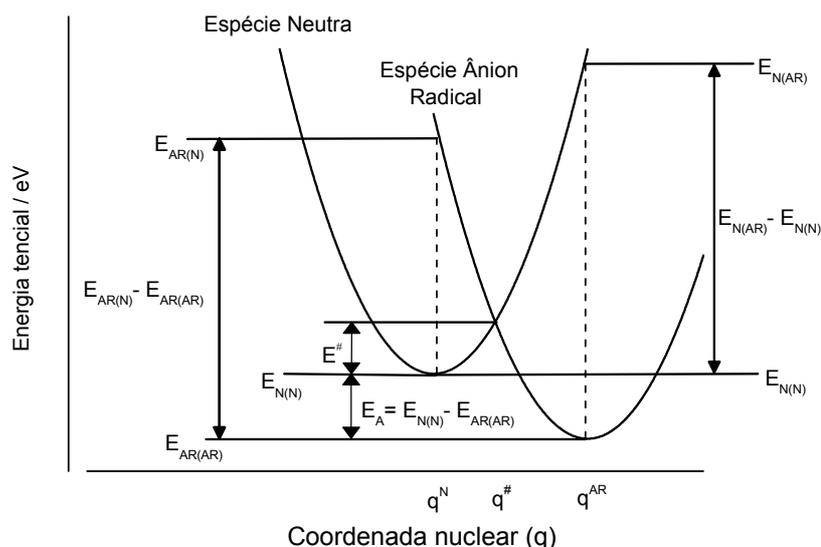


Figura 50. Correlação entre a energia de reorganização interna, λ_{in} (+), e eletroafinidade adiabática, E_A (o), com o potencial de pico catódico, $E_{p,c}$, em acetonitrila, para as espécies 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB. As propriedades foram calculadas utilizando as equações (17) e (18) e os métodos (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no vácuo.

Na análise dos resultados acima (Figura 50), observamos que a energia de reorganização interna apresenta boa correlação com o potencial de redução quando a espécie não tem a forte interação *orto* (2DNB), ou seja, para os sistemas 3DNB, 4DNB e E35NB. Para estes três últimos sistemas, o valor de λ_{in} é praticamente constante: média igual a $0,46 \pm 0,02$ eV e coeficiente de correlação linear igual a 0,995. Para o caso da espécie 2DNB, a forte interação entre os grupos nitro nas posições 1 e 2 promove uma grande variação na estrutura do ânion radical comparada com a estrutura da espécie neutra (figura 39), em que, por exemplo, o ângulo diedro N-C-C-N varia de $10,3^\circ$ para $26,5^\circ$ quando o sistema é reduzido, justificando assim o elevado valor de energia de reorganização interna (> 1 eV). Esta relação é fundamentada no diagrama de energia para o sistema neutro e ânion radical (esquema 20). Neste diagrama é possível observar que o primeiro termo da equação 17 está associado à energia que é necessária para retirar o sistema neutro da sua geometria inicial para a do ânion radical, enquanto que o segundo é referente a energia de relaxação da molécula após receber o elétron. Portanto, grandes variações nas distâncias entre as coordenadas de reação, q^N e q^{AR} , devem levar a valores elevados de λ_{in} , em outras palavras, maiores modificações estruturais (2DNB) fornecem maiores valores de λ_{in} .



Esquema 20. Diagrama de energia potencial das espécies neutra e ânion radical, em que são explicitados os termos da eletroafinidade e da energia de reorganização. E^\ddagger é a energia de ativação, q^N , q^\ddagger e q^{AR} são as coordenadas das espécies neutra, do estado de transição e do ânion radical, respectivamente.

Quanto a E_A observamos uma tendência similar ao caso anterior, sendo que para esta propriedade é a espécie 4DNB que não segue a tendência da maioria, porém, não acreditamos que estas observações estejam associadas ao método computacional usado, pois quando comparamos os resultados calculados no vácuo com os valores de E_A experimentais na fase gás, 2DNB: 1,6 eV; 3DNB: 1,6 eV; 4DNB: 1,92 eV⁸⁶, observamos que os cálculos predizem a tendência experimental ($E_{A,2DNB} = E_{A,3DNB} = E_{A,4DNB} - 0,46$) com boa precisão. Porém, observamos um erro sistemático de aproximadamente +0,43 eV, que acreditamos ser aceitável, uma vez que dependendo da metodologia experimental os erros são de aproximadamente 0,32 eV, dependendo do sistema químico estudado⁸⁷.

Deste modo, utilizamos o método B3LYP/EPR-III//B3LYP/6-311++G(d,p) para, além de verificar o efeito do conjunto de funções de base sobre os valores de E_A calculados (sistema no vácuo), determinamos também os efeitos do dielétrico sobre E_A com os modelos PCM⁵³ e C-PCM⁵⁴. Os efeitos do solvente (dielétrico contínuo) foram levados em consideração apenas nas energias dos sistemas, sem atuar na parcela de relaxação da geometria das espécies. A figura 51 apresenta a correlação entre os valores de E_A e do potencial de redução das espécies 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB.

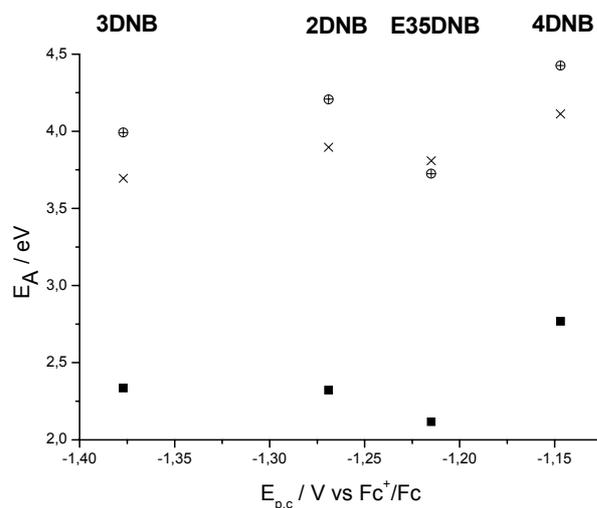


Figura 51. Correlação entre a eletroafinidade adiabática, E_A , e o potencial de redução, $E_{p,c}$, em acetonitrila, para as espécies 2DNB, 3DNB, 4DNB e E35NB. Os cálculos foram realizados com os métodos (U)B3LYP/EPR-III/(U)B3LYP/6-311++G(d,p): (■) no vácuo e com a inclusão dos efeitos solvante (dielétrico contínuo) com os modelos (○) PCM e (+) C-PCM, e com o método (x) (U)B3LYP/6-311++G(d,p)-PCM.

Comparando os resultados obtidos no vácuo (figuras 50 e 51) observamos que os efeitos do conjunto de funções de base são significativos e sistemáticos para os sistemas dinitro ($\sim 0,2$ eV), enquanto para o éster (E35NB) ocorre uma modificação no sentido oposto. Dada a melhor correlação observada com o conjunto 6-311++G(d,p) sugerimos este ser o mais adequado para estes sistemas e propriedades. Observamos ainda que os valores das eletroafinidades são independentes do modelo de dielétrico utilizado (PCM ou C-PCM). Entretanto, observamos uma melhora significativa na correlação entre os valores de E_A e $E_{p,c}$ para as espécies 2DNB, 3DNB e 4DNB com correlação linear igual a 0,9999, para ambos os métodos usados. Com a inclusão do E35NB esta correlação diminui, pois o coeficiente diminui para 0,868 para o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p).

Tabela 16. Valores selecionados de energias (eV) calculados com o método PCM-(U)B3LYP/6-311++G(d,p).

	2DNB	3DNB	4DNB	E35NB
E_{solv} (neutra)	-0,32	-0,27	-0,24	-0,28
E_{solv} (ânion radical)	-2,30	-1,95	-1,92	-1,93
ΔE_{solv}	1,98	1,68	1,67	1,65
λ_{in} (vácuo) ^{a)}	1,08	0,44	0,47	0,46

Na tabela 16 estão apresentados os valores individuais das contribuições da solvatação para cada espécie. Notamos que o sistema que mais interage com o solvente é o ânion radical 2NDB, enquanto que os demais apresentam diferença de energia de solvatação, $E_{\text{solv}}(\text{neutra}) - E_{\text{solv}}(\text{ânion radical})$, praticamente constantes. Estas diferenças explicam a melhor correlação entre E_A e $E_{p,c}$ observada quando os efeitos do solvente são incluídos. Do ponto de vista de estrutura eletrônica, o maior efeito do solvente para a espécie 2NDB deve-se ao fato do elétron adicionado se localizar em dois grupos adjacentes que apresentarão elevada densidade eletrônica, e, portanto, elevada energia de interação com o dielétrico contínuo, enquanto para os demais sistemas, esta densidade eletrônica adicional está deslocalizada em grupos separados espacialmente. Vale lembrar que nas aproximações para o cálculo de ΔG° devemos incluir também os efeitos do solvente nas estruturas das espécies, que constituem uma perspectiva imediata deste trabalho, bem como os efeitos de reorganização do solvente que não são levados em consideração no modelo de dielétrico contínuo. Espera-se que a inclusão destes efeitos devam aprimorar a correlação com $E_{p,c}$, entretanto, nossa metodologia, (U)B3LYP/6-311++G(d,p), atual parece ser satisfatória para os sistemas estudados, possivelmente devido à suas similaridades que levam ao cancelamento destes efeitos. Deste modo, a seguir iremos utilizar esta metodologia para tentar prever os potenciais de redução do A3AZOB e A3AZOXB.

III.3.2– Determinação do potencial de redução do A3AZOB e A3AZOXB

Na figura 52 é apresentada a λ_{in} vs $E_{p,c}$ em DMF para os compostos 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB, em que a propriedade foi determinada no vácuo com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p)⁸⁸, de acordo com a equação (18). Observamos três agrupamentos, a saber, 4NB ~0,9 eV; 3NB, E3NB e E4NB ~0,6 eV; 35NB e E35NB ~0,5 eV. Como discutido anteriormente, isto implica que o sistema que mais sofre modificação estrutural com o processo de redução é o 4NB, enquanto que demais compostos sofrem mudanças estruturais menores. Entretanto, diferentemente das observações anteriores (2NB), acreditamos que as modificações estruturais neste sistema (4NB) sejam devidas às estruturas de ressonância iniciais. Estas devem ser afetadas com a adição do elétron, que leva ao diânion radical, diferentemente das demais estruturas.

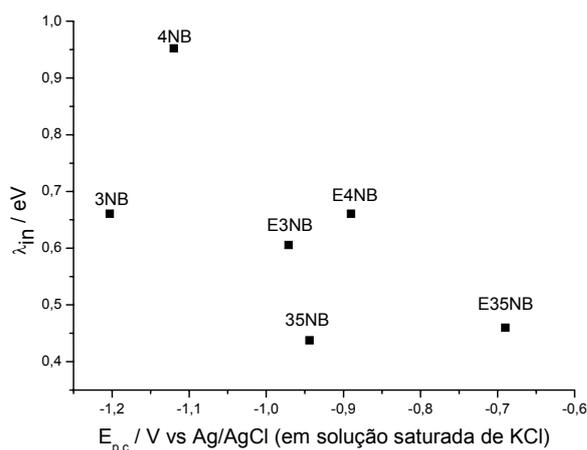


Figure 52. Correlação entre a energia de reorganização interna, λ_{in} , com o potencial de redução, $E_{p,c}$, em DMF para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB. A propriedade foi calculada utilizando a equação 17 a partir dos valores obtidos com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no vácuo.

Na figura 53 está apresentada a correlação entre E_A e $E_{p,c}$ em DMF para os compostos 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB, em que os valores de E_A foram determinados no vácuo e no solvente (modelo PCM) com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p), de acordo com a equação 16. Observamos que mesmo sem considerar os efeitos do solvente, temos uma relação razoável entre E_A e o potencial, considerando dois grupos de compostos: 3NB, 4NB e 35NB ($R^2 = 0,9894$) e E3NB, E4NB e E35NB ($R^2 = 0,8950$). Quando os efeitos do solvente considerados com o modelo PCM observamos uma excelente correlação entre a afinidade eletrônica e o potencial de redução para todas as espécies.

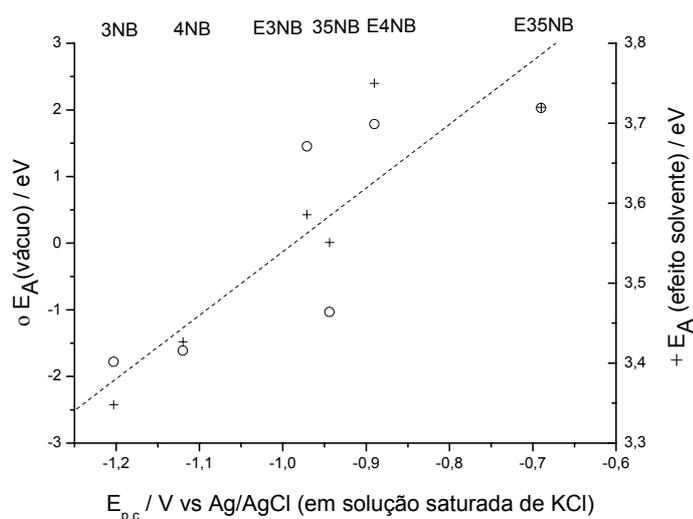


Figure 53. Correlação entre a eletroafinidade, E_A , com o potencial de redução, $E_{p,c}$, em DMF para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB. A propriedade foi calculada utilizando a equação (17) a partir dos valores obtidos com os métodos (U)B3LYP/6-311++G(d,p) no (o) vácuo e com (+) efeito solvente. O valor de R^2 foi de 0,8214 para o ajuste linear (-----).

A correlação entre E_A ao $E_{p,c}$ pode ser quantificada e fornece a seguinte relação,

$$E_A \text{ (eV)} = 4,3 \pm 0,2 + (0,8 \pm 0,2)E_{p,c} \text{ (V)} \quad (19)$$

A equação 18 permite prever os valores dos potenciais de redução dos intermediários A3AZOB e A3AZOXB, apresentados na tabela 17 juntamente com outras propriedades e outros compostos.

Tabela 17. Resumo dos resultados E_A , λ_{in} e $\Delta_{solv}E$ obtidos com o método (U)B3LYP/6-311++G(d,p) para as espécies 3NB, 4NB, 35NB, E3NB, E4NB e E35NB, além dos intermediários A3AZOB e A3AZOXB.

Espécie	$E_{p,c}$ (V vs Ag/AgCl, KCl saturado)	Energias Calculadas (eV)		
		E_A	λ_{in}	$\Delta_{solv}E$
3NB	-1,20	3,35	0,66	5,14
4NB	-1,12	3,43	0,95	4,98
35NB	-0,94	3,55	0,44	4,48
E3NB	-0,97	3,59	0,60	2,39
E4NB	-0,89	3,75	0,66	2,14
E35NB	-0,69	3,72	0,46	1,80
A3AZOB	-1,2 ^{a)}	3,33	--	1,79
A3AZOXB	-1,3 ^{a)}	3,26	--	1,75

^{a)} Valores previstos computacionalmente.

Dando enfoque aos resultados do A3AZOB observamos que o valor de $E_{p,c}$ previsto é de -1,2 V, enquanto que para a onda II_c (figura 5) foi por volta de -1,04 V sugerindo que os sistemas não são comparáveis. Entretanto, devemos lembrar que existe o efeito do próton sobre o processo, ou melhor, a presença de doadores de prótons pode deslocar os valores de $E_{p,c}$ para regiões menos negativas, como comentado por S. H. Cadle²¹. Este fenômeno fica claro em nosso trabalho quando verificamos um deslocamento de ~0,2 V no valor de $E_{p,c}$ devido adição de AB ao sistema A3AZOB (figura 12), que tem $E_{p,c}$ aproximadamente igual a -1,2 V. Levando em conta estas observações acreditamos que a previsão obtida corrobora a atribuição de que a onda II_c da figura 5 é devida à redução da espécie A3AZOB para a espécie A3HAZOB. Quanto aos resultados referentes ao A3AZOXB observamos que os potenciais de redução são muito próximos entre si, o que mostra

a viabilidade de nosso mecanismo. Entretanto, a seqüência é inversa à proposta mecanística e poderá estar associada às limitações do modelo e as aproximações empregadas, especialmente a relaxação da estrutura molecular no dielétrico e os efeitos da reorganização do solvente devido à transferência de elétron. Porém, mesmo considerando estas limitações, acreditamos que sejam razoáveis as atribuições dos intermediários associados à onda I_{1c} e que devam apresentar potenciais muito próximos entre si.

IV– CONCLUSÃO

O processo de redução do ácido 3-nitrobenzóico ocorre por um mecanismo de auto-protonação, ou seja, a espécie doadora do próton é o próprio ácido. Entretanto, durante o processo de redução ocorre uma reação química paralela (competitiva) que leva à formação do ácido 3,3'-azoxidibenzóico, cujo mecanismo pode ocorrer via reação química entre os grupos nitroso e hidroxilamina gerados durante o processo de redução; ou através do acoplamento do ânion radical gerado, o qual é o mais provável devido à menor reatividade das espécies do primeiro processo citado nas condições reacionais estudadas.

A redução do ácido 3,3'-azoxidibenzóico gerado ocorre em potenciais próximos ao do ácido 3-nitrobenzóico levando à formação do ácido 3,3'-azodibenzóico. O processo de redução deste é responsável pela segunda onda catódica em estudo, levando ao produto final, o ácido 3,3'-hidrazodibenzóico.

Correlações significativas foram encontradas entre as afinidades eletrônicas calculadas com a inclusão dos efeitos do solvente (dielétrico contínuo) e os potenciais de redução, e corroboram a proposta mecanística no que se refere aos possíveis intermediários envolvidos, bem como a estabilidade e a estrutura eletrônica (densidade de *spin*) das espécies propostas.

V- PERSPECTIVAS

Realizar eletrólises do ácido 3-nitrobenzóico e monitoramento da cinética de formação dos produtos e intermediários através da cromatografia líquida para confirmação dos resultados encontrados, além de estimar valores de constantes cinéticas. Também, pretendemos realizar estudos do efeito da velocidade de varredura em valores maiores que aqueles descritos neste trabalho na tentativa de desacoplar os processos químicos dos eletroquímicos.

Do ponto de vista computacional, pretendemos utilizar os potenciais de redução das classes de compostos azo e azoxi para tentar obter correlações com propriedades moleculares calculadas (eletroafinidade, energia de reorganização do solvente, relaxação molecular no solvente) que servirão para o desenvolvimento de um modelo quantitativo para a previsão dos potenciais de redução de intermediários de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LÖB, W. Chapter III: Electrolysis of Aliphatic Compounds. In: **Electrochemistry of organic compound**. New York: Jonh Willey & Sons; London: Chapman & Hall, 1906, 1ª edição, Tradução autorizada pelos autores da 3ª edição revisada do Electrolysis and Electrosynthesis of Organic compounds por H. W. F. Lorenz, A. M., P_HD. capítulo 3, p. 56-57.
2. LÖB, W. Chapter IV: Electrolysis of Aromatic Compounds. In: **Electrochemistry of organic compound**. New York: Jonh Willey & Sons; London: Chapman & Hall, 1906, 1ª edição, Tradução autorizada pelos autores da 3ª edição revisada do Electrolysis and Electrosynthesis of Organic compounds por H. W. F. Lorenz, A. M., P_HD. capítulo 4, p. 135-193.
3. KEMULA, W., KRYGOWSI, T. M. Chapter 2: Nitro compounds. In: **Encyclopedia of electrochemistry of the elements**. New York: Marcel Dekker, 1979, editado A. J. Bard e H. Lund., volume 13 capítulo 2, p. 77-125.
4. LUND, H. Chapter 9: Cathodic Reduction of Nitro and Related Compounds. In: Organic Electrochemistry. New York: Marcel Dekker, 1991, editado por M. M. Baizer e H. Lund. Capítulo 9, p. 401-461.
5. NICHOLSON, R. S., WILSON, J. M., OLMSTEAD, M. L. Polarographic Theory for an ECE Mechanism Application to Rediction of *p*-Nitrosophenol. **Analytical Chemistry**, 38 (1966) 542-545.
6. NICHOLSON, R. S., SHAIN, I. Experimental Verification of an ECE Mechanism for the Reduction of *p*-Nitrosophenol, Using Stationary Electrode Polarography. **Analytical Chemistry**, 37 (1965) 190-195.
7. GESKE, D. H. , RAGLE, J. L. , BANBENEK, M. A., BALCH, A. L. Study of Steric Effects by Electron Spin Resonance Spectroscopy and Polarography. Substituted Nitrobenzenes and Nitroanilines. **Journal of the American Chemical Society**, 86 (1964) 987-1002.

8. MAKI, A. H., GESKE, D. H. Electron-Spin Resonance of Electrochemically Generated Free Radicals. Isomeric Dinitrobenzene Mononegative Ions. **Journal of Chemical Physics**, 33 (1960) 825-832.
9. MAKI, A. H., GESKE, D. H. Electron-Spin Resonance and Polarographic Investigation of Substituted Nitrobenzene Negative Ions. **Journal of the American Chemical Society**, 83 (1961) 1852-1860.
10. LIPSZTAIN, M., KRYGOVSKI, T. M., LAREN E., GALUS, Z. Electrochemical Investigations of Intermediates In Electroreduction of Aromatic Nitro and Nitroso Compounds in N,N-Dimethylformamide. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 57 (1974) 339-350.
11. SMITH, W. H., BARD, A. J. Electrochemical Reactions of Organic Compounds in Liquid Ammonia. II. Nitrobenzene and Nitrosobenzene. **Journal of the American Chemical Society**, 97 (1975) 5203-5210.
12. LAMOUREUX, C., MOINET, C. Étude électrochimique de l'acide o-nitrosobenzoïque en milieu aqueux. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, 128 (1991) 599-603.
13. STEUDEL, E., POSDORFER, J., SCHINDLER, R. N. Intermediates and Products in The Electrochemical Reduction on Nitrosobenzene. A Spectroelectrochemical Investigation. **Electrochimica Acta**, 40 (1995) 1587-1594.
14. NÚÑEZ-VERGARA, L. J., BONTÁ, M., STURN, J. C., NAVARRETE, P. A., BOLLO, S., SQUELLA, J. A. Electrochemical Reduction of Nitroso Compounds: Voltammetric, UV-vis and EPR Characterization of *Ortho*- and *meta*-nitrosotoluene derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 506 (2001) 48-60.
15. NÚÑEZ -VERGARA, L., BOLLO, S., ALVAREZ, A. F., SQUELLA, J. A. Nitro Radical Anion Formation from Nimodipine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 345 (1993) 121-133.

16. CAVALCANTI, J. C. M., OLIVEIRA, N. V. , MOURA, M. A. B. F. , FRUTTERO, R. , BERTINARIA, M., GOURLAT, M. O. F. Evidence of Self- Protonation on the Electrode Reduction Mechanism of an Anti-*Helicobacter Pylori* Metronidazole Isotere. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 571 (2004) 177-182.
17. BAUTISTA-MARTÍNEZ, J. A., GONZÁLEZ, I., AGUILAR-MARTÍNEZ, M. Influence on The Acidity Level Change in Aprotic Media on the Voltammetric Behavior of Nitrogabacinamamides. **Electrochimica Acta**, 49 (2004) 3403-3411.
18. AMATORE, C., CAPOBIANCO, G., FARNIA, G., SANDONA, G., SAVÉANT, Jean-M., SEVERIN, M. G., VIANELLO, E. Kinetics and Mechanism of Self-Protonation Reactions in Organic Electrochemical Processes. **Journal of the American Chemical Society**, 107 (1985) 1815-1824.
19. BRILLAS, E., FARNIA, G., SEVERIN, M. G., VIANELLO, E. Self Protonation Effects in the Electrochemical Reduction Mechanism of *p*-Nitrobenzoic Acid. **Electrochimica Acta**, 31 (1985) 759-766.
20. BRILLAS, E., FARNIA, G., SEVERIN, M. G., VIANELLO, E. Role of the Carboxy Proton in Heterogeneous Electron Transfer to *o*-Nitrobenzoic Acid. **Journal of Chemical Society-Perkin Transition 2**, 7 (1988) 1173-1178.
21. CADLE, S. H., TICE, P. R., CHAMBERS, J. Q. Electrochemical Reduction of Aromatic Nitro Compounds in the Presence of Proton Donors. **The Journal of Physical Chemistry**, 71 (1967) 3517-3522.
22. NELSEN, S. F., WEAVER, M. N., KONRADSSON, A. E., TELO, J. P., CLARK, T. Electron Transfer Within 2,7-Dinitronaphthalene Radical Anion. **Journal of the American Chemical Society**, 126 (2004) 15431-15438.
23. MASUI, M., YIJIMA, C. Controlled-potential Electrolysis. Part IX. Reduction of Two Nitro-indolyl-esters in Acid Solution. **Journal of Chemical Society**, (1963) 1101-1015.

24. EVANS, D. H., GILICINSKI, A. G. Comparison of Heterogeneous and Homogeneous Electron-Transfer Rates for Some Nitroalkanes and Diketones. **The Journal of Physical Chemistry**, 96 (1992) 2528-2533.
25. SAVEANT, J-M., TESSLER, D. Potencial Dependence of the Electrochemical Transfer Coefficient. Reduction of Some Nitro Compounds in Aprotic Media. **The Journal of Physical Chemistry**, 81 (1977) 2192-2197.
26. HEYROVSKÝ, M., VAVRICKA, S., HOLLECK, L. Auftreten Des Azoxyderivates Als Zwischenprodukt Be Der Polarographischen Reduktion Von *p*-Dinitrobenzol. **Chemical Communication**, 36 (1971) 971-989.
27. GARD, J-C., LESSARD, J., MUGNIER, Y. An Efficient Electrochemical Method for the Synthesis of Nitrosobenzene from Nitrobenzene. **Electrochimica Acta**, 38 (1993) 677-680.
28. LIPSZTAJN, M., KRYGOWSKI, T. M., LAREN, E., GALUS, Z. Electrochemical Investigations of Intermediates in Electroreduction of Aromatic Nitro and Nitroso Compounds in DMF. Part I. Electrochemical Behaviour of Azoxybenzene. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 54 (1974) 313-320.
29. FRY, H. S., CAMERON, J. L. The Reducing Action of Sodium Methylate. **Journal of the American Chemical Society**, 49 (1927) 864-873
30. CARBAJO, J., BOLLO, S., NÚÑEZ -VERGARA, L. J., NAVARRETE, P., SQUELLA, J. A. Voltammetric Studies of Aromatic Nitro Compounds: pH-dependence on Decay of the Nitro Radical Anion in Mixed Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 494 (2000) 69-76.
31. SHI, C. , ZHANG, W. , BIRKE, R. L. , GOOSER Jr., D. K., LOMBARDI, J. R. Time-Resolved SERS, Cyclic Voltametry, and Digital Simulation of the Electroreduction of *p*-Nitrobenzoic Acid. **The Journal of Physical Chemistry**, 95 (1991) 6276-6285.

32. HERNÁNDEZ, D. M., de MOURA, M. A. B. F., VALENCIA, D. P., GONZÁLEZ, F. J., GONZÁLEZ, I., ABREU, F. C., SILVA JR, E. N., FERREIRA, V. F., PINTO, A. V., GOURLAT, M. O. F., FRONTANA, C. **Organic & Biomolecular Chemistry**, 6 (2008) 3414-3420.
33. NEISEN, S. F., BLACKSTOCK, S. C., KIM, Y. Estimation of Inner Shell Marcus Terms for Amino Nitrogen Compounds by Molecular Orbital Calculations. **Journal of The American Chemical Society**, 109 (1987) 67-682.
34. SHALEV, H., EVANS, D. H. Solvation of Anion Radicals: Gas Phase vs Solution. **Journal of The American Chemical Society**, 111 (1989) 2667-2673.
35. SZABO, A., OSTLUND, N. S. Chapter 3: The Hartree-Fock Approximation. In: **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: Dover , 1996. reedição da 5ª Edição Revisada, originalmente publicada por McGraw-Hill pela Company, New York, 1982. p. 194-229.
36. KRAIYA, C., SINGH, P., EVANS, D. H. Revisiting the Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics of Nitro Compounds. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 563 (2004) 203-212.
37. BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Chapter 12: Electrode reaction with Coupled Homogeneous Chemical Reactions. In: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001, p 471-528.
38. ISSE, A. A., ABDURAHMAN, A. M., VIANELLO, E. Self-Protonation Mechanism in the Electroreduction of Hidroxyimines. **Journal of Chemical Society-Perkin Transition 2**, 4 (1996) 597-600.
39. AMATORE, C., CHAUSSARD, J., PINSON, J., SAVEANT, J-M., THIEBAULT, A. Electrochemically Induced Aromatic Nucleophilic Substitution in Liquid Ammonia. Competition with Electron Transfer. **Journal of The American Chemical Society**, 101 (1979) 6012-6020.

- 40- RIBEIRO, A. S., KANAZAWA, A., NAVARRO, D. M. A. F., MOUTET, J.-C., NAVARRO, M. Synthesis of (*R*)-(-) and (*S*)-(+)-3-(1-Pyrrolyl)Propyl-*N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)- α -Phenylglycinate and Derivatives. A Suitable Chiral Polymeric Phase Precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, 10 (1999) 3735–3745.
- 41- RIBEIRO, A. S., RIBEIRO, L. M. de O., SILVA Jr., J. G., NAVARRO, M., TONHOLO, J. Characterization by Atomic Force Microscopy of Electrodeposited Films of Polypyrrole Dinitrobenzoyl-derivative. **Microscopy and Microanalysis**, 11 (2005), 146-149.
- 42- RIBEIRO, A. S., SILVA, A. U., NAVARRO, M., TONHOLO, J. Electrochromism of Dinitrobenzoyl-derivatised Polypyrrole Films Deposited on ITO/glass Electrodes. **Electrochimica Acta** 51 (2006) 4892–4896.
- 43- RAMOS, J. C., SOUTO-MAIOR, R. M., NAVARRO, M. Synthesis and Characterization of Chiral Polythiophenes: Poly [(*R*)-(-) and (*S*)-(+)-2-(3'-Thienyl)Ethyl *N*-(3',5"-Dinitrobenzoyl)- α -Phenylglycinate]. **Polymer** 47 (2006) 8095-8100.
- 44- RIBEIRO, A. S., RIBEIRO, L. M. O., LEITE, S. M.M., SILVA. Jr., J. G., RAMOS, J. C., NAVARRO, M., TONHOLO, J. Electrochemical Polymerisation of Thiophene Derivative Induced by Lewis Acid: Electrosynthesis of Poly[(*R*)-(-)-2-(3'-Thienyl)Ethyl-(3',5"-Dinitrobenzoyl)- α -Phenylglycinate]. **Polymer** 47 (2006) 8430-8435.
- 45- RIBEIRO, L. M. O., AUAD, J. Z., SILVA Jr., J. G., NAVARRO, M., MIRAPALHETA, A., FONSECA, C., NEVES, S., TONHOLO, J., RIBEIRO, A. S., The Effect of the Conditions of Electrodeposition on the Capacitive Properties of Dinitrobenzoyl-Derivative Polypyrrole Films. **Journal of Power Sources** 177 (2008) 669–675.

- 46- RAMOS, J. C., DIAS, J. M. M., SOUTO-MAIOR, R. M., RIBEIRO, A. S., TONHOLO, J., BARBIER, V., PENELLE, J., NAVARRO, M., Synthesis and characterization of poly[(R)-(-) and (S)-(+)-3-(1'-pyrrolyl)propyl-N-(3'',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]s as chiral oligomers of pyrrole. **Synthetic Metals** (artigo submetido) 2010.
- 47- COELHO, E. C. S., da SILVA, A. P., NAVARRO, D. M. A. F., NAVARRO, M. Photoinduced Intramolecular Charge Shift Reaction in Ammonium N-(3,5-Dinitrobenzoyl)- α -Phenylglycinate Adducts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** (*in press, Accepted Manuscript*) 2010.
- 48- PIRKLE, W. H., HOUSE, D. H., FINN, J. M. Broad Spectrum Resolution of Optical Isomers Using Chiral High-performance Liquid Chromatographic Bonded Phases. **Journal of Chromatography A** 192 (1980) 143-158.
- 49- PERRIN, D. D; ARMAREGO, W. L. F., PERRIN, D. R. Chapter 3: Purification of Individual Organic Chemicals. In: **Purification of Laboratory Chemicals**. New York: Pergamon Press inc, 1980 2^a edição, pp 224.
- 50- PRIEWISCH, B., RÜCK-BRAUN, Karola Efficient Preparation of Nitrosoarenes for the Synthesis of Azobenzenes. **Journal of Organic Chemistry**, 70 (2005) 2350-2352.
- 51- HOSANGADI, B. D., DAVE, R. H. An Efficient General Method for Esterification of Aromatic Carboxylic Acids. **Tetrahedron Letters**, 37, (1996) 6375-6378.
- 52- FAGHIHI, K., HAGIBEGI, M. New Polyamides Containing Azobenzene Unites and Hydantoin Derivatives in Main Chain: Synthesis and Characterization. **European polymer journal**, 39 (2003) 2307-2314.
- 53- COSSI, M., BARONE, V., MENNUCCI, B., TOMASI, J. Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model. **Chemical Physics Letters**, 286 (1998) 253-260.

- 54- BARONE, V., COSSI, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. **The Journal of Physical Chemistry A**, 102 (1998) 1995-2001.
- 55- BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Chapter 6: Potential Sweep Methods. In: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001, p 226-260.
- 56- TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15K. **Journal of Solution Chemistry**, 36 (2007) 289-302.
- 57- NICHOLSON, R. S. Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving the Product of Electron Transfer. **Analytical Chemistry**, 38 (1966) p.1406.
- 58- AGRAWAL, A., TRATNYEK, P. G., Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. **Environmental Science & Technology**, 30 (1996), 153-160.
- 59- GRONCHI, G. COURBIS, P., TORDO, P. MOUSSET, G., SIMONET, J. Spin Trapping in Electrochemistry. Nonaqueous Electrochemical Behavior of Nitroso Spin Traps. **The Journal of Physical Chemistry**, 87 (1983), 1343-1349.
- 60- KLÍMA, J., VOLKE, J., URBAN, J., Elucidation of Mechanisms of Organic Electrode Processes by Spin Trapping. Electroreduction of Substituted Pyrylium Cations. **Electrochimica Acta**, 36 (1991), 73 – 77.
- 61- ZUMAN, P., SHAH, B. Addition, Reduction, and Oxidation Reactions of Nitrosobenzene. **Chemical Reviews**, 94 (1994), 1621-1641.

- 62- LIPSZTAJN, M., KRYGOWSKI, T. M., GALUS, Z. Electrochemical Investigations of Intermediates in Electroreduction of Aromatic Nitro- and Nitroso- compounds in DMF - Part III. Electrochemical Characteristics of Additional (Red-Ox) Systems Formed During The Electroreduction of Nitroso- Azoxy- and Azobenzene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 81 (1977), 347-356.
- 63- CHUANG, L., FRIED, I., ELVING, P. J. Voltammetric Behavior of Azoxybenzene, Azobenzene, and Hydrazobenzene at the Graphite Electrode, **Analytical Chemistry**, 37 (1965), 1528-1533.
- 64- SADLER, J. L., BARD, A. J. The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, 90 (1968), 1979-1989.
- 65- NICHOLSON, R. S., SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. **Analytical Chemistry**, 36, (1964) 706-723.
- 66- SAVÉANT, J. M., VIANELLO, E. Potential-Sweep Voltammetry: Theoretical Analysis of Monomerization and Dimerization Mechanisms. **Electrochimica Acta**, 12 (1967), 1545-1561.
- 67- NICHOLSON, R. S., SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfers. **Analytical Chemistry**, 37, (1965) 178-189.
- 68- CAREY, F. C., SUNDBERG, R. J. Chapter 9: Aromaticity. In: **Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and mechanisms**. New York: Springer, 2000, 4^a edição, p 509-550.
- 69- BARD, A. J., FAULKNER, L. R. Chapter 3: Kinetics of Electrode Reaction. In: **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001, p 87-136.

- 70- HARRIS, W. E., KOLTHOFF, I. M. The Polarography of Uranium I: Reduction in Moderately Acid Solutions. Polarographic Determination of Uranium. **Journal of the American Chemical Society**, 67 (1945) 1484-1490.
- 71- BOTTECCHIA, O. L., DEGRÈVE, L., BOODTS, J. F. C. Determination by the Gauss-Newton Method of the Individual Electrochemical Parameters from a dc Wave Overlapping with the Discharge of the Supporting Electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 285 (1990), 37-47.
- 72- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Capítulo 5: Como Construir Modelos Empíricos. Em: **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da unicamp, 1996, 2ª edição, p 133-186.
- 73- SAMSONOWICZ, M., SWISLOCKA, R., REGULSKA, E., LEWANDOWSKI, W. Experimental and Theoretical IR, Raman, NMR Spectra of 2-, 3-, and 4-Nitrobenzoic Acids. **International Journal of Quantum Chemistry**, 107 (2007) 480-494.
- 74- DHANESHWAR, N. N., TAVALE, S. S., PANT, L. M. The Crystal Structure of *m*-Nitrobenzoic Acid. **Acta Crystallographica. Section B: Structural Science**, 30 (1974) 583-587.
- 75- DHANESHWAR, N. N., TAVALE, S. S., KULKARNI, A. G., PANT, L. M. The Crystal Structure of a Second Modification of *m*-Nitrobenzoic Acid. **Acta Crystallographica. Section B: Structural Science, Short Communications**, 31 (1975) 1978-1980.
- 76- CIENFUEGOS, F. Configuração Eletrônica, Elementos Químicos e Propriedades. Em: **Tabelas Químicas**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002, pp. 15.
- 77- TAVALE, S. S., PANT, L. M. Further Refinement of the Structure of *p*-Nitrobenzoic Acid. **Acta Crystallographica. Section B: Structural Science**, 27 (1971) 1479-1481.

- 78- TONOGAKI, M., KAWATA, T., OHBA, S. Electron-Density Distribution in Crystals of *p*-Nitrobenzene Derivatives. **Acta Crystallographica. Section B: Structural Science**, 49 (1993) 1031-1039.
- 79- DAVLDSON, E. R., BORDEN, W. T. Symmetry Breaking in Polyatomic Molecules: Real and Artifactual, **The Journal of Physical Chemistry**. 87 (1983), 4783-4790.
- 80- DAVIDSON, E. R., Global Topology of Triatomic Potential Surface. **Journal of the American Chemical Society**. 99 (1977), 397-402.
- 81- HERNÁNDEZ-MUÑOZ, L. S., GONZÁLEZ, F. J., GONZÁLEZ, I., GOULART, M. O. F., DE ABREU, F. C., RIBEIRO, A. S., RIBEIRO, R. T., LONGO, R. L., NAVARRO, M., FRONTANA, C. Revisiting the electrochemical formation, stability and structure of radical and biradical anionic structures in dinitrobenzenes. **Electrochimica Acta** (Article in Press, Corrected Proof).
- 82- CHOUA, S., DJUKIC, J-P., DALLÉRY, J., BIEBER, A., WELTER, R., GISSELBRECHT, J-P., TUREK, P., RICARD, L. Stable and Highly Persistent Quinoxaline-Centered Metalloorganic Radical Anions: Preparation, Structural, Spectroscopic, and Computational Investigations. **Inorganic Chemistry**, 48 (2009), 149-163.
- 83- JASZEWSKI, A. R., SIATECKI, Z., JEZIERSKA, J. EPR Spectroscopy, hybrid density functional studies of dialkoxyphosphinyl-phenyl iminoxy radicals. **Chemical Physics Letters**, 331 (2000), 403-412.
- 84- IONESCU, E., REID, S. A. A DFT study of the hyperfine coupling constants of triplet carbenes and biradicals. **Journal of Molecular Structures: THEOCHEM**, 725 (2005), 45-53.
- 85- RINKEVICIUS, Z., TELYATNYK, L., VAHTRA, O., ÅGREN, H. Density functional theory for hyperfine coupling constants with the restricted-unrestricted approach. **Journal of Chemical Physics**, 121 (2004), 7614-7623.

- 86- GRIMSRUD, E. P., CALDWELL, G., CHOWDHURY, S., KEBARLE, P. Electron Affinities from Electron-Transfer Equilibria: $A^- + B = A + B^-$. **Journal of the American Chemical Society**, 107, (1985), 4627- 4634.
- 87- CHOWDHURY, S. GRIMSRUD, E. P., KEBARLE P. Bonding of Charge Delocalized Anions to Protic and Dipolar Aprotic Solvent Molecules. **Journal of Physical Chemistry**, 91, (1987), 2551-2556.
- 88- BÖES, E. S., LIVOTTO, P. R., STASSEN, H. Solvation of monovalent anions in acetonitrile and *N,N*-dimethylformamide: Parameterization of the IEF-PCM model. **Chemical Physics**, 331 (2006), 142-158.

CAPÍTULO 3:

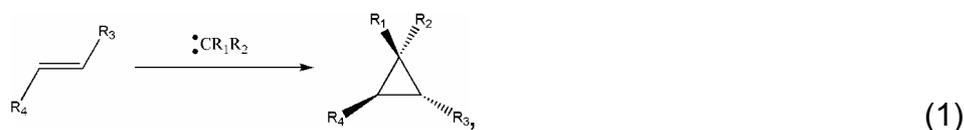
**REAÇÃO DE CICLOPROPANAÇÃO DO α,α -
DICLOROTOLUENO COM O DIÉSTER 2-
METILENOSUCCINATO DE METILA**

I- INTRODUÇÃO

Anéis de três membros saturados (ciclopropanos) estão presentes em muitas estruturas moleculares, em que estas vão de compostos naturais a sintetizados¹⁻⁵. Estes compostos têm uma forte aplicação como reagentes em sínteses orgânicas, pois a quebra do anel leva a uma grande variedade de compostos⁶⁻¹¹, como, no caso de compostos naturais que são biologicamente ativos¹². Quanto à natureza das sínteses, podemos dividi-la em duas categorias, em que a primeira é por via química e a segunda é por via eletroquímica¹³⁻¹⁴. Na via química são utilizados carbenos para reagirem com olefinas¹³. Existem diversas formas de se gerar o mesmo. Já na eletroquímica é possível realizar a síntese de maneira direta ou indireta^{14,15}. Na direta, a olefina ou o composto halogenado são reduzidos eletroquimicamente na superfície do eletrodo e o produto, desta redução, é o intermediário atuante na reação¹⁴. Para a indireta, o processo de redução ocorre com uma espécie diferente dos reagentes precursores da reação de ciclopropanação¹⁵. Esta espécie, por sua vez, realiza a redução de um dos compostos de partida da reação. Uma vantagem da síntese eletroquímica em relação à química é a questão de número de reagentes poluentes envolvidos nos dois processos. Deste modo, a grande aplicação, destes compostos, em áreas diversas levou a uma variedade de rota de síntese, em que as mesmas podem ser homogêneas ou heterogêneas. Tendo, neste último caso, a preocupação de sínteses mais limpas, ou seja, com a utilização de um mínimo de compostos orgânicos.

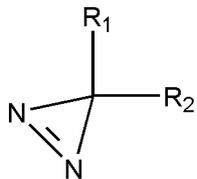
I.1- REAÇÃO QUÍMICA DE CICLOPROPANAÇÃO

Em uma visão global, podemos dizer que as reações químicas de ciclopropanação ocorrem devido à presença do carbeno (ou espécie ativa), que ao ser gerado, reage com a olefina, em questão (equação 1). O diferencial entre cada rota de síntese está na forma como a espécie ativa é gerada no meio reacional e na estabilidade e natureza dos intermediários^{1,13,16,17}. Na tabela 1, são apresentadas algumas das rotas mais utilizadas na formação de derivado de ciclopropano¹⁷.



em que R₁, R₂, R₃ e R₄ podem ser uma grande variedade de átomos ou grupos.

Tabela 1. Métodos mais comuns utilizados para gerar carbeno^a.

Precursor	método Experimental	Produtos
Diazoalcanos^b: $R_1R_2C=N^+=N^-$	Fotólise, termólise ou catalisada por íons-metálicos	$R_1R_2C: + N_2$
Sais de Sulfonilidrazona^{b,c}: $R_1R_2C=N-N^+SO_2Ar$	Fotólise ou termólise	$R_1R_2C: + N_2 + ArSO_2^-$
Diazirinas^b: 	Fotólise	$R_1R_2C: + N_2$
Compostos Halogenados^{b,d}: R_1R_2C-X	Base forte ou compostos organometálicos	$R_1R_2C: + BH + X^-$
α-Halomercúrio $R_1R_2XCHgR_3^{b,d,e}$	Termólise	$R_1R_2C: + R_3HgX$

^a Tabela Adaptada da ref. [17].

^b R_1 e R_2 podem ser uma grande variedade de grupos.

^c Ar é o Benzeno.

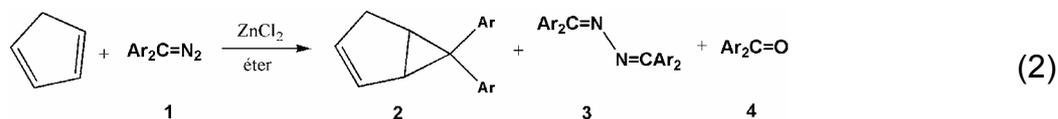
^d X são halogênios.

^e R_3 pode ser uma grande variedade de grupos.

Como se pode observar na tabela 1, existe uma grande variedade de rotas sintéticas. Estas variam quanto ao tipo de precursor da espécie ativa e à metodologia experimental. Como consequência disto são obtidos diferentes subprodutos e diferentes propostas mecanísticas, em que estas propostas variam conforme a estabilidade e o tipo de espécie ativa formada. Dentre as várias opções de síntese a que desperta interesse para eletroquímicos são as reações que envolvem diazoalcanos e compostos halogenados por apresentarem certas similaridades com as reações eletroquímicas de ciclopropanação. A primeira por mostrar uma relação entre os metalocarbenos e a reação de ciclopropanação, que pode auxiliar na compreensão das reações eletroquímicas¹⁶. Quanto à segunda é o princípio de síntese que é muito similar, pois, como será apresentado adiante, reação eletroquímica de ciclopropanação derivam da possibilidade de reações eletroquímicas substituírem reações que envolve organometálicos¹⁸.

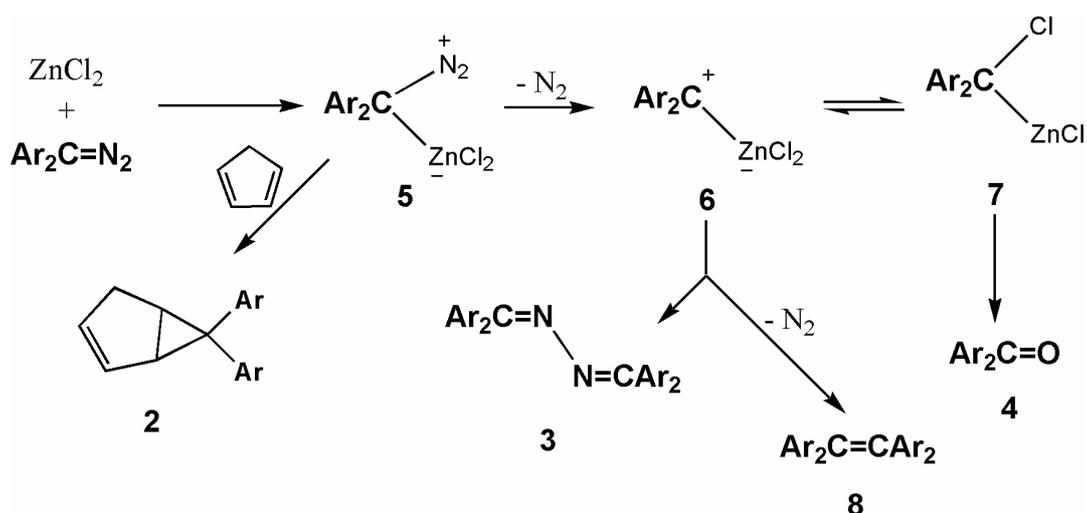
I.1.1- Reação de Ciclopropanação com Diazoalcanos

Reações que têm os diazoalquenos como precursores podem ser realizadas por fotólise, termólise e catalisada por sais de metal de transição¹⁷. Um exemplo deste tipo de reação é o trabalho de D. C. Crumrine *et al.*¹⁹, em que foi utilizada a difenilaiazometano (1) (equação 2) como precursor.



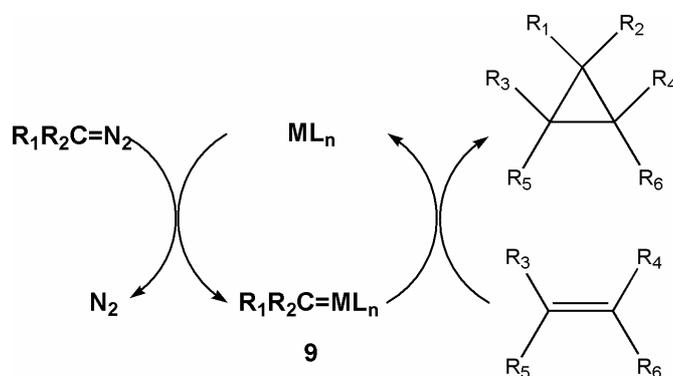
em que Ar é o benzeno

Neste trabalho, foi testado, além da rota sintética, o efeito catalítico de diferentes sais de metais de transição sobre a reação de ciclopropanação de um conjunto de espécies. Também, foi feita a comparação com uma rota fotoquímica para alguns casos. No caso particular do ciclopentadieno (equação 2), os autores observaram, além do produto de ciclopropanação (2), a formação dos subprodutos tetrafenilquetazina (3) e benzofenona (4) (equação 2). Contudo, os autores comentam que os rendimentos foram razoáveis quando comparados aos obtidos através de outra metodologia⁶, em que a mesma é por formação de carbenos. Uma observação interessante é que o aumento do anel (1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno e 1,3-ciclooctadieno), que contém o sistema de duplas conjugadas, leva a diminuição do rendimento da reação. Assim, como os melhores rendimentos foram relativos à utilização do sal de zinco (ZnCl₂). Baseados no conjunto de resultados, os autores concluíram que a melhor explicação para as observações experimentais encontra-se na consideração da formação de um intermediário difenilcarbenoide (5) (esquema 1). Desta forma, os autores analisam efeitos como tipo de sal, temperatura e tempo de reação sobre o produto obtido no final das reações. Eles consideram que (5) é responsável pela formação do ciclopropano, enquanto que (6) leva aos subprodutos (3) e (8), quando reage com o composto 1 (equação 2), e ao subproduto 4, quando sofre um rearranjo que gera (7), o qual reage com água residual para formar o subproduto.



Esquema 1. Formação de um intermediário difenilcarbenoide que leva a formação de vários produtos, onde Ar é o benzeno. Adaptada da ref. [19].

A proposta mecanística apresentada no esquema 1 pode ser escrita de uma forma mais geral, em que é considerada a formação de um metalocarbeno (9) (esquema 2)¹⁶. Nesta proposta, o carbono ligado ao grupo azo passa a formar ligação com o metal M liberando o gás nitrogênio. Não existe uma proposta definitiva para esta etapa da reação, contudo, quanto a formação do metalocarbeno há uma boa concordância entre os pesquisadores, apesar deste intermediário não ser detectado³.



Esquema 2. Ciclo catalítico para formação do intermediário metalocarbeno, em que L_n é o contra-íon do metal M e os R_m com $1 \leq m \leq 6$ são grupos funcionais, como por exemplo CH_3 ou benzeno, entre outros. Adaptada da ref. [16].

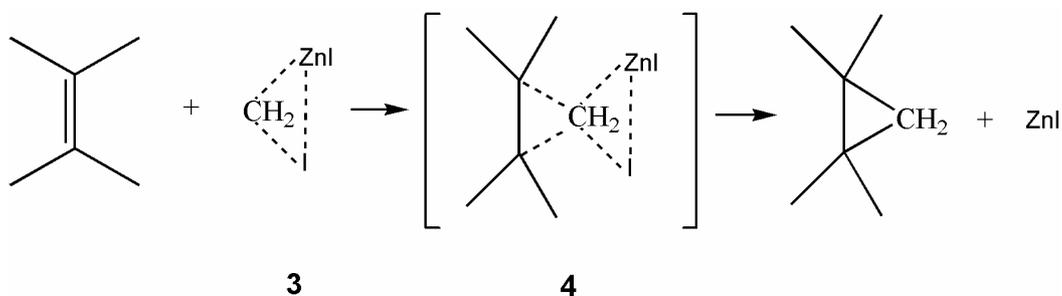
Com a formação de 9 o carbono ligado ao metal M passa a ter um caráter eletrofílico e que o mesmo pode formar um carbocátion estabilizado pelo metal. Deste modo, a reação se dá através do ataque da olefina ao carbono do metalocarbeno, em que o ML_n é restituído¹⁶.

I.1.2- Reação de Ciclopropanação com halocompostos

Uma metodologia que representa bem este tipo de reação é a proposta por Simmons-Smith no final da década de 50^{20,21}. Nesta rota de síntese, conhecida por reação de Simmons-Smith, os autores se basearam em relatos anteriores de que a reação entre o iodeto de metila com o sistema binário de zinco e cobre (Zn(Cu)) leva a formação do iodeto de iodometilzinco (3) (equação 3). Segundo os autores, esta espécie deveria funcionar similarmente a um sistema partindo de um diazometano e que, portanto, poderia ser utilizada na reação de ciclopropano.



Os autores testaram a rota para uma serie de olefinas e verificaram que os rendimentos foram na faixa de 30 a 50%, para a maioria dos sistemas. Eles tentaram estabelecer uma proposta de mecanismo que permitisse explicar, por exemplo, o fato das reações com este reagente serem estereoespecíficas. Dentro das propostas a mais aceita é a formação do intermediário 4 através do ataque do carbono do iodeto de iodometilzinco (3) a olefina (esquema 3). Na seqüência é formado o ciclopropano.



Esquema 3. Proposta mecanísticas para a reação de ciclopropanação através do uso do reagente de Simmons-Smith. Adaptada da ref. [22].

O intermediário 4 auxilia na explicação da síntese de sistemas em que a olefina possui grupos éter, éster, álcool e ácido²², como no exemplo abordado, ainda no trabalho de Simmons-Smith, que mostra uma interação entre o zinco e o oxigênio do grupo funcional (figura 1)²¹.

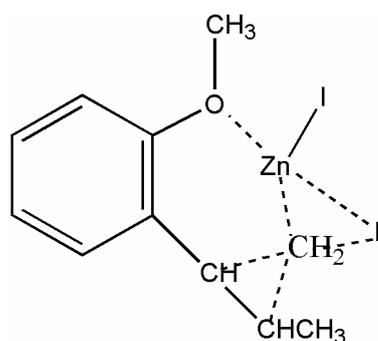
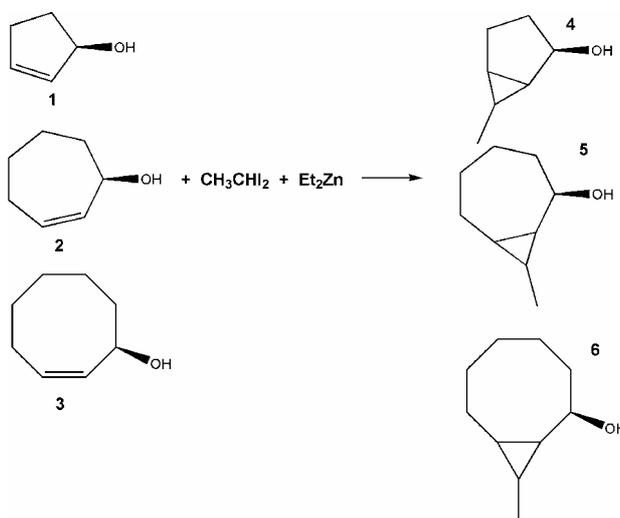


Figura 1. Estrutura do intermediário formado quando o reagente de Simmons-Smith reage com um sistema olefínico em que existem grupos contendo oxigênio que interagem com o zinco. Adaptada da ref. [21].

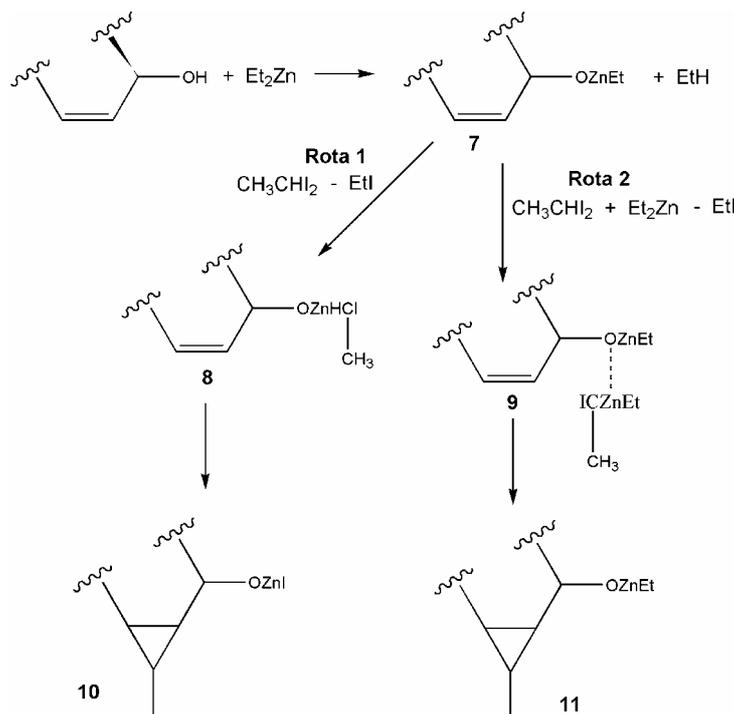
Esta rota de síntese e a consideração de intermediários como 4 e o derivado da figura 1 passaram a serem referenciais nas reações de ciclopropanação. Posteriormente aos trabalhos iniciados por Simmons e Smith^{20,21}, surgiram uma grande variedade de propostas de sínteses, em que eram consideradas modificações na natureza da olefina²³, do halogênio²⁴, da fonte de zinco (Zn(Cu))²⁵ e até do metal²⁶⁻²⁸.

N. Kawabata *et al.*²⁵ apresentaram uma rota de síntese, variação da reação de Simmont-Smith, que utiliza como fonte de zinco o dietilzinco e elimina o cobre do sistema. Para tal, os autores estudaram a ciclopropanação do 2-ciclohexan-1-ol (1), 2-cicloheptan-1-ol (2) e o *cis*-2-ciclooctan-1-ol (3) com o diiodoetano e dietilzinco (esquema 4). As reações foram realizadas em duas condições, em que na primeira foi utilizada equivalência molar entre o dietilzinco e o álcool e na segunda foi usado o dobro de dietilzinco. Com esta metodologia os autores obtiveram, na ausência de cobre, rendimentos em torno de 70%.



Esquema 4. Reação de ciclopropanação através do uso de derivados do reagente de Simmons-Smith. Adaptada da ref. [25].

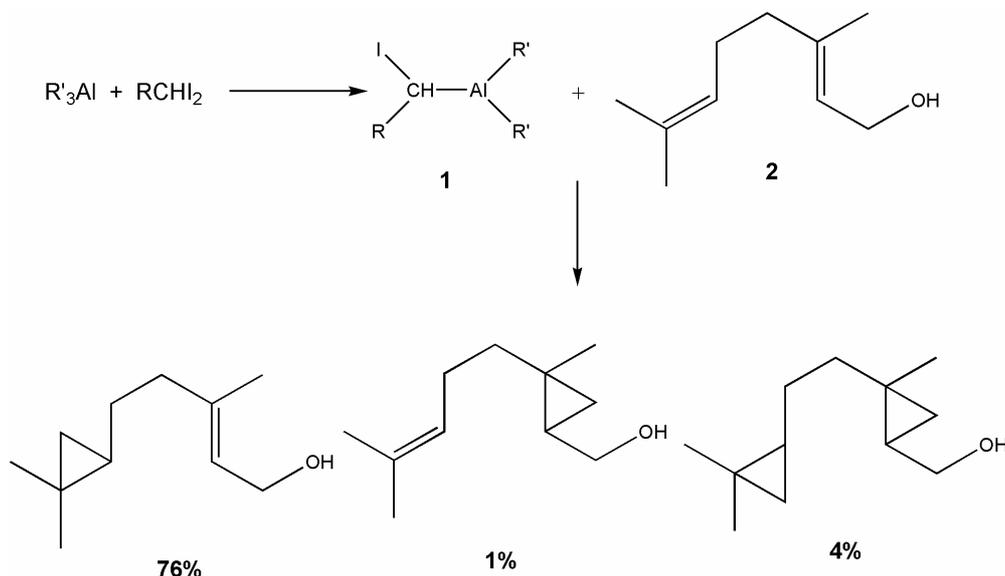
Nesta síntese, os autores propuseram que ocorre uma reação entre a olefina e o dietilzinco gerando a espécie 7 (esquema 5), a qual pode reagir por duas rotas diferentes. Na primeira (rota 1-esquema 5), 7 reage com o diiodoetano gerando o intermediário 8, e na segunda (rota 2-esquema 5), além do diiodoetano, 7 reage com o dietilzinco gerando intermediário 9. Estes último, por sua vez, levam aos produtos 10 e 11, respectivamente. Os autores ressaltam que a rota 1 é mais provável para o sistema equimolar, enquanto que a segunda é para o sistema com o dobro de dietilzinco em relação ao álcool.



Esquema 5. Proposta mecanística para a reação de ciclopropanação através do uso de derivados do reagente de Simmons-Smith. Adaptada da ref. [25].

Outra modificação interessante é quanto à natureza do metal, em que o zinco pode ser substituído por cobre²⁶, alumínio²⁷ e samário²⁸, por exemplo. No último caso a substituição leva ao melhoramento nos rendimentos, mas o princípio da síntese é mantido, ou seja, os detalhes do mecanismo são similares mudando apenas a natureza do metal. O mesmo não pode ser dito dos trabalhos com alumínio e cobre^{26,27}, pois as mudanças levam à modificação da rota sintética. No caso do alumínio, K. Maruoka *et al.*²⁷ utilizaram como composto halogenado o diiodometil ou o didiodoetil e como intermediador o trialcanoalumínio (diferentes substituintes alcanos foram testados). Um ponto interessante, neste trabalho, é o fato de reações com espécies similares a 2 do esquema 6 levarem a formação do derivado de ciclopropano preferencialmente na região da molécula em que a dupla ligação se

encontra distante do grupo OH. Isto é exatamente o contrário das observações feitas quando é utilizado o sistema $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$. Com isto, os autores criam a possibilidade de reações, que dependendo da rota $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$ ou $\text{R}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$, podem ser específicas.



Esquema 6. Uma proposta de reação de ciclopropanação diferente da rota sintética de Simmons-Smith. Adaptada da ref. [27].

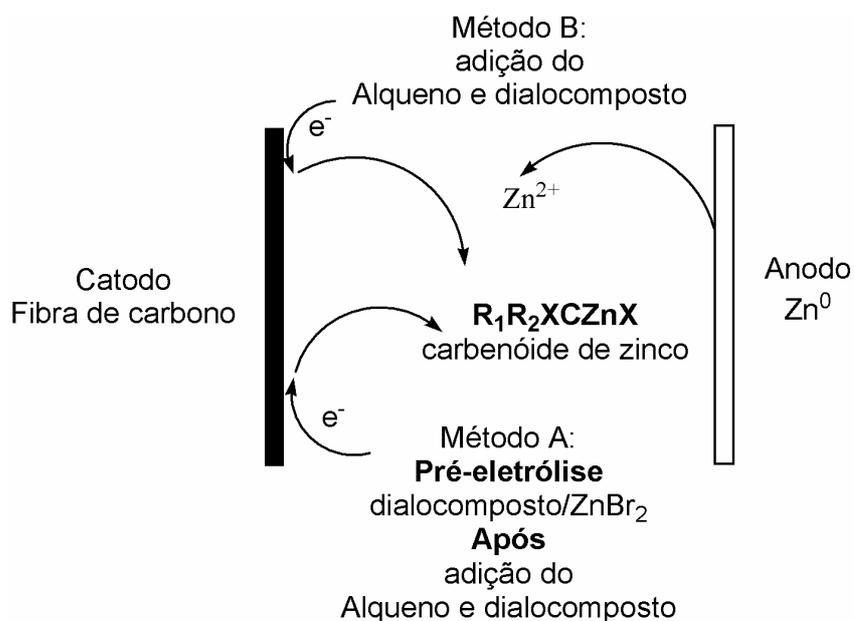
Dentro desta linha de novas propostas de rota para reação de ciclopropanação, existe o trabalho de N. Kawabata *et al.*²⁶, que propõem a utilização do cobre no lugar do zinco. Os autores comentam as vantagens em relação à reação tradicional, tais como: 1- facilidade quanto ao tratamento prévio do sistema, pois são utilizados grades de cobre sem grandes purificações, solventes sem tratamento prévio, pois como não existe zinco a água residual não interfere na reação; 2- a reação pode ser efetuada sem borbulhar nitrogênio, uma vez que o dietilzinco, que é inflamável em contato com o ar, não está presente e, por fim, a extração do produto é muito mais simples que da maneira tradicional. Quanto aos rendimentos os autores observaram equivalência entre a nova rota e a tradicional. E utilizaram mecanismos similares ao da forma tradicional para explicar seus experimentos.

Desta forma, a utilização da reação de Simmons-Smith levou ao desenvolvimento de uma grande variedade de rotas sintéticas, em que na maioria das vezes os mecanismos são similares ao proposto pelos autores. Em outras palavras, o composto halogenado em combinação com metais de transição leva a um intermediário que é a espécie ativa na reação de ciclopropanação.

I.2- REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CICLOPROPANAÇÃO

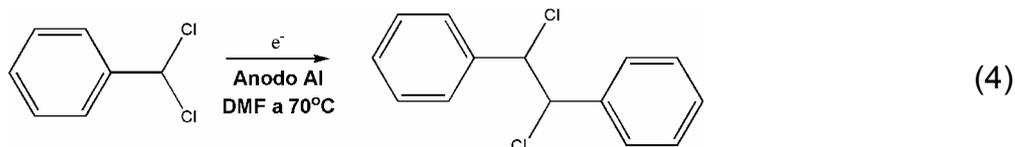
No ano de 1966²⁹⁻³³, R. E. Dessy *et al.* publicaram uma série de artigos demonstrando a viabilidade do uso da eletroquímica na formação de organometálicos. Esta linha de pesquisa cresceu nas duas últimas décadas³⁴. Dentro destes trabalhos encontra-se o de J. Chaussard *et al.*, em que os autores estudaram a utilização de sistemas eletroquímicos com anodo de sacrifício aplicados na substituição de reações com organometálicos³⁵. Baseados neste trabalho, S. Durandetti *et al.* publicaram um trabalho (em 1991) que demonstra a utilização de sistemas eletroquímicos aplicados à reação de ciclopropanação, a qual pode ser comparada a rota de Simmons-Smith. Desta forma, similar aos sistemas com organometálicos a eletroquímica passa a poder atuar na área de ciclopropanação.

S. Durandetti *et al.* estudaram a ciclopropanação de um conjunto de alquenos na presença de diferentes dialocompostos¹⁸. A idéia básica dos autores era ao utilizar anodo de sacrifício formar organometálicos com o composto halogenado e subseqüentemente desencadear a reação de ciclopropanação. Para tal, foram testados diferentes solventes, anodo e rota sintéticas referente à utilização de uma pré-eletrólise (método A) ou não (método B), em que o método A consiste na utilização da redução do dialocomposto na presença do sal de zinco ($ZnBr_2$) antes da eletrólise, como detalhado no esquema 7. No método A é realizada uma pré-eletrólise do dialocomposto mais o $ZnBr_2$ e na seqüência é adicionado o alqueno mais dialocomposto, que por sua vez é adicionado durante todo o consumo do alqueno. No método B os dois compostos (alqueno/dialocomposto) estão presentes no início da reação, sem a presença do $ZnBr_2$. Novamente o dialocomposto é adicionado durante o processo até o total consumo do alqueno, estas reações duram em média 8h. Como resultado, os autores observaram que as melhores condições são para reações que são realizadas em uma mistura de solvente ($CH_2Cl_2/DMF;9/1$) e anodo de Zinco e que a utilização do $ZnBr_2$ afeta a velocidade da reação. Quando comparado o método eletroquímico com o tradicional, os autores comentam sobre a possibilidade de realizar a formação de ciclopropano halogenados, diferentemente da forma tradicional. Contudo, apesar dos autores levantarem a consideração de um intermediário cardenóide de zinco, similar ao considerado por Simmons-Smith, o mecanismo desta reação não é muito claro.



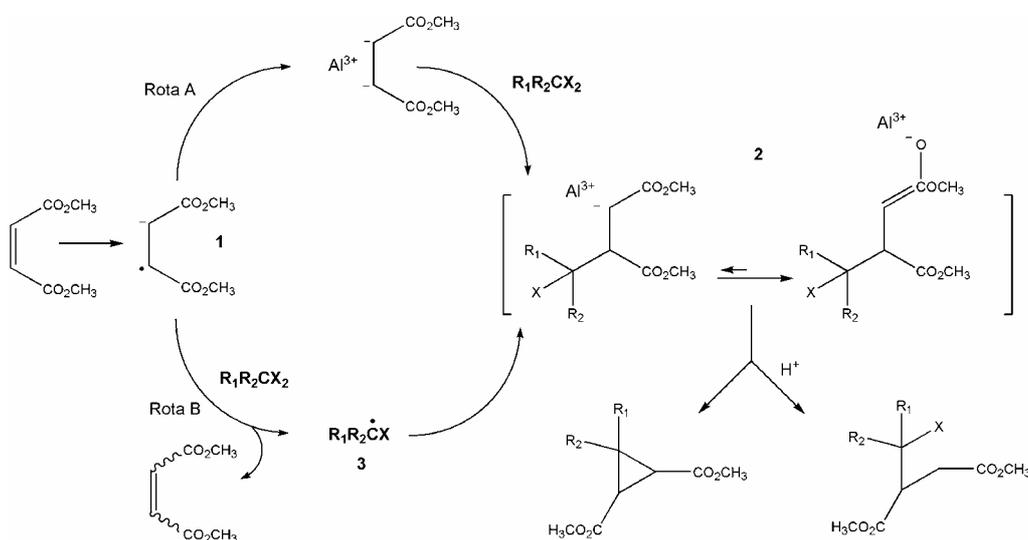
Esquema 7. Metodologia adotada na proposta de ciclopropanação por via eletroquímica, em que os experimentos são realizados a temperatura de 40°C. Adaptada da ref. [18].

Posteriormente a este trabalho, o mesmo grupo verificou que era possível realizar modificações na metodologia e ainda obter produto de ciclopropanação^{14,15,35}. Um destes trabalhos é o de E. Leonel e colaboradores¹⁴, nele os autores substituem o anodo de sacrifício de Zn por Al e o catodo de carbono por aço inox, além de todas as reações serem em DMF. As espécies foram adicionadas ao mesmo tempo (alqueno e halocomposto) e a eletrólise foi realizada na temperatura ambiente ou a 70°C. Deste modo, os autores estudaram a reação do dietil fumarato e maleato, como alquenos, com uma série de halocompostos. Os autores observaram que para os halocompostos testados, com exceção do α,α -diclorotolueno, os rendimentos aumentaram ou se mantiveram os mesmos. A justificativa dos autores foi que para o caso do α,α -diclorotolueno o aumento da temperatura leva a formação de um dímero segundo a equação 4.



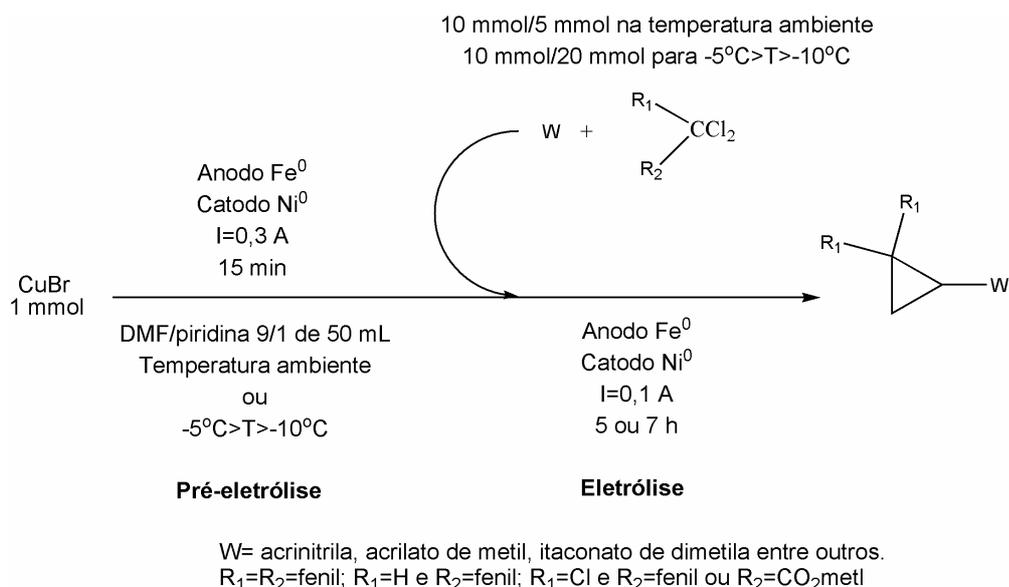
O fato de todos os halocompostos terem potencial de redução ($\leq -1,6$ V vs SCE (do inglês, Saturated calomel electrode)) que dos alquenos levou os autores a considerar que o processo é devido à redução do alqueno na superfície do eletrodo que leva a formação do ciclopropano. Outros resultados que reforçam a

consideração dos autores é o fato dos rendimentos caírem quando são utilizados halocompostos com potencial de redução maior que os dos alquenos, pois passam a observar um número maior de subprodutos. Como conclusão, os autores propuseram um mecanismo (esquema 8), em que o diestermaleato pode ser reduzido gerando o ânion radical 1 e este pode seguir duas rotas A e B. Na rota A, o ânion radical é reduzido formando o diânion, que reage com a halocomposto gerando o intermediário 2. Na rota B, ocorre um processo homogêneo de transferência de elétron entre o halocomposto e o ânion radical do alqueno que gera o radical derivado do halocomposto 3. Este, por sua vez, reage com outro ânion radical 1 chegando a formar o intermediário 2, que dependendo da disponibilidade de prótons no meio pode levar ou não à formação do ciclopropano.



Esquema 8. Proposta mecanística para explicar reações de ciclopropanação por redução direta do alqueno. Adaptada da ref. [14].

Outras modificações foram feitas, ainda pelo mesmo grupo, para aperfeiçoar as sínteses de ciclopropanação por via eletroquímica¹⁵. Neste trabalho, os autores, baseados em um de seus trabalhos³⁶ e nas observações feitas por T. Saegusa a respeito de ciclopropanação envolvendo carbenóide de cobre, propõem a utilização do cobre em uma pré-eletrólise (esquema 9).



Esquema 9. Metodologia aplicada na ciclopropanação por via eletroquímica, em que os experimentos podem ser realizados a temperatura ambiente e a $-5^{\circ}\text{C} > T > -10^{\circ}\text{C}$. Adaptada da ref. [36].

Deste modo, foi utilizado um sal de cobre (CuBr) para realizar uma pré-eletrólise, em que a temperatura pode ser ambiente ou entre -5 e -10°C e as demais condições são as apresentadas no esquema 9. Após esta etapa, é adicionado a olefina mais os halocompostos, onde a concentração é de 2:1 (olefina/halocomposto), para o sistema na temperatura ambiente, e 2:1 (halocomposto/olefina), para a temperatura entre -5 e -10°C . Esta última estratégia foi a adotada para estudar um conjunto de combinações entre olefinas e halocompostos. Como resultados, os autores obtiveram um melhoramento nos rendimentos para a maioria das combinações. Isto levou o grupo a crer que a presença do cobre catalisa a reação de ciclopropanação. Contudo, o efeito do cobre, da temperatura e do tipo de anodo sobre a reação de ciclopropanação ainda não é claro, uma vez que os autores não detectaram os possíveis intermediários. Porém, quanto aos avanços devido a rendimento e ciclopropanação com halocompostos ligados ao anel, a eletroquímica vem sendo uma forte ferramenta em tal área.

I.3– OBJETIVOS

Baseados na síntese eletroquímica da reação de ciclopropanação, temos como objetivo principal propor um mecanismo para a reação de ciclopropanação entre o α,α -diclorotolueno e o éster 2-metileno-succinato de dimetila.

Objetivos específicos:

- 1- Estudar o efeito da pré-eletrólise, da piridina e do tipo do sal (CuBr ou FeX₂, X=Cl, Br, I) sobre a reação de ciclopropanação.
- 2- Estudar o efeito do cobre na reação de ciclopropanação.
- 3- Compreender o efeito do contra-íon dos sais de ferro.
- 4- Determinar a função do anodo de ferro no sistema.
- 5- Estudar a relação entre a espécie Fe²⁺ e a α,α -diclorotolueno.
- 6- Estudar a relação entre a espécie Fe²⁺ e o diéster 2-metileno-succinato de metila.
- 7- Traçar um perfil cinético dos reagentes e alguns produtos envolvidos na reação de ciclopropanação.

II- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.1- TRATAMENTO DO SOLVENTE E DO ELETRÓLITO DE SUPORTE

Foi utilizado no Brasil como solvente a N,N-dimetilformamida (DMF - *Vetec* ou *J. T. Baker*). Este solvente foi seco usando uma modificação do procedimento descrito no capítulo anterior, que consistiu na adição de hidreto de cálcio (*Aldrich*) ao DMF, seguido da destilação sob vácuo à temperatura em torno de 90°C (banho de óleo). O solvente foi armazenado em um recipiente contendo peneira molecular tipo 4 *mesh* (*Aldrich*). Os solventes utilizados na França foram o DMF e a piridina (py)- SDS, ambos usados sem tratamento prévio.

Como eletrólito de suporte, foi utilizado o tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBABF₄) adquirido junto a *Aldrich*. Este sal foi seco utilizando um forno de secagem horizontal modelo *Büchi Glass Oven B-580*, conectado a uma bomba de vácuo *Boc Edwards* modelo RV3. A temperatura de aquecimento foi mantida em 80°C e a velocidade de rotação de 40 rpm.

II.2- ESPÉCIES ELETROATIVAS

Todas as substâncias eletroativas foram utilizadas sem tratamento. Estas foram:

- 1- CuBr- *Aldrich*.
- 2- FeX₂, X=Cl, Br, I- *Aldrich*.
- 3- α,α -diclorotolueno (BC)- *Aldrich*.
- 4- Diéster 2-metilenosuccinato de metila (DMI)- *Acros*.

II.3- SOLUÇÕES

Na voltametria cíclica linear (VC), foram utilizadas soluções:

- 1- 2,0 mmol L⁻¹ de FeX₂, X=Cl, Br, I em 0,1 mol L⁻¹ de TBABF₄/DMF.
- 2- 2,0 mmol L⁻¹ de FeBr₂ em 0,1 mol L⁻¹ de TBABF₄/DMF, em que foram adicionadas quantidades de BC ou DMI, de maneira as suas concentrações atigirem 0, 4, 8, 12 e 20 mmol L⁻¹. Em que entre estas adições foram realizadas voltametrias cíclicas.

Na eletrólise, foram utilizados 50 mL das soluções:

- 1- 20 mmol L⁻¹ de TBABF₄/DMF ou TBABF₄/DMF/py.
- 2- 20 mmol L⁻¹ de CuBr₂ em 20 mmol L⁻¹ de TBABF₄/DMF ou TBABF₄/DMF/py.
- 3- 20 mmol L⁻¹ de FeX₂, X=Cl ou Br em 20 mmol L⁻¹ de TBABF₄/DMF ou TBABF₄/DMF/py. No caso do FeCl₂ o sistema TBABF₄/DMF foi substituído por TBABF₄/DMF/ 0,02 mol L⁻¹Py.

Após a eletrólise, quando era o caso, foram adicionados 20 mmol de BC e 10 mmol de DMI, caso contrário as espécies eram adicionadas no princípio da eletrólise.

II.4– INSTRUMENTAÇÃO

II.4.1– Equipamentos eletrônicos e programas de aquisição de dados

Todas as voltametrias cíclicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT30 (*Autolab*). Os resultados foram coletados utilizando o programa *General Purpose Electrochemical System* (GPES) versão 4.9, desenvolvido pela *Eco Chemie*. As eletrólises foram realizadas através do uso de uma fonte PL310 (*TTI*) e o acompanhamento cromatográfico foi realizado em cromatograma gasoso modelo 3300 (*Varian*). Com uma placa controladora de temperatura KP 250 (*Fryka Kaltetechnik*) foi aplicada a temperatura entre -5°C > T > -10°C para as eletrólises e um sistema de banho (gelo seco/etileno glicol-*Fluka*) para os experimentos voltamétricos.

II.4.2– Células eletroquímicas

Nos experimentos de VC foram usados, como eletrodo de trabalho, o carbono vítreo de 3 mm de diâmetro, modelo 6.1204.300 (*Metrohm*); o ouro de 500 μm (fabricado em nossas instalações); ou o carbono vítreo de 1 mm (fabricado em nossas instalações). Antes dos experimentos, os eletrodos foram polidos por cinco minutos, sendo utilizado como abrasivo uma pasta de diamante de granulação 2 μm, fabricada pela *Presi*. Na seqüência, foram lavados durante 15 minutos em acetona no ultra-som da marca *Branson*, modelo 1510.

Todos os potenciais aplicados nas voltametrias cíclicas foram referentes ao eletrodo de prata/cloreto de prata em solução saturada de cloreto de potássio

(Ag/AgCl, KCl saturado), construído em nosso laboratório ou SCE (Saturate calomel electrode-*Radiometer/Denmark*). O eletrodo de referência foi utilizado na célula eletroquímica através de um compartimento intermediário contendo a solução analisada. Este compartimento foi confeccionado nas instalações do laboratório, onde foi utilizado na ponta do mesmo um vidro sinterizado.

Nas eletrólises foram utilizados como anodo uma barra de ferro X_{C10}-*Weber Métaux* (com 0.1% de carbono) e como catodo foi usada uma espuma de níquel- *Goodfellow* com área de 40 cm².

II.5– EXPERIMENTOS

II.5.1 – Eletrossíntese

Os parâmetros variados durante a reação de ciclopropanação são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais da reação de ciclopropanação.

experimento	Concentração de py (mmol L ⁻¹)	pré-eletrólise t=15 min	Concentração do sal (mmol L ⁻¹)		
			CuBr	FeCl ₂	FeBr ₂
1 ^{a,b}	0	Não	0	0	0
2	0	Sim	0	0	0
3	1	Sim	0	0	0
4	0	Não	0	0	20
5 ^b	1	Não	0	0	20
6	0	Sim	20	0	0
7	1	Sim	20	0	0
8	0,02	Sim ^c	0	20	0
9	1	Sim ^c	0	20	0
10 ^b	0	Sim	0	0	20
11 ^b	1	Sim	0	0	20

^a célula de compartimento separado e catodo de fibra de carbono.

^b resultados fornecidos por Ivanildo Mattos.

^c tempo de pré-eletrólise de 10 minutos.

Foram retiradas alíquotas de 300 µL no intervalo de 1 h durante as 7 ou 9 h iniciais do experimento, nesta mesmo momento são adicionados mais 10 mmol de BC à eletrólise. As alíquotas foram extraídas em tubo de ensaio contendo 500 µL de ácido clorídrico (1 mol L⁻¹) e de éter dietílico. A fase (0,5 µL) orgânica foi injetada no cromatógrafo gasoso. O experimento total dura entre 22 a 24 h, em que a corrente aplicada na pré-eletrólise é de 0,3 A e na eletrólise é de 0,1 A, lembrando que as

condições foram de $-5^{\circ}\text{C} > T > -10^{\circ}\text{C}$ e atmosfera de argônio. No término da eletrólise, o DMF foi evaporado a vácuo, a mistura restante foi adicionada a uma mistura fria de ácido clorídrico (50 mL) com éter dietílico (50 mL). A fase aquosa foi extraída três vezes com éter dietílico (25 mL) e a fase orgânica final foi seca com sulfato de magnésio.

II.5.2– Voltametria cíclica

Todos os experimentos de VC foram realizados na ausência de oxigênio; para tal, a solução foi borbulhada com argônio (White Martins) de pureza 99,999%, durante 15 minutos, seguida da manutenção da atmosfera de Ar.

A região de varredura do potencial variou conforme o tipo da espécie analisada (tabela 3). Os demais parâmetros como os valores do tempo de condicionamento (t_c) no potencial inicial foram os mesmos para todas as espécies estudadas. A temperatura variou entre -5°C e -10°C .

Tabela 3. Condições experimentais para a realização da VC em função do experimento em uma concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, com $t_c = 5 \text{ s}$ e $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

Experimento	E_i (V)	$E_{\lambda,1}$ (V)	$E_{\lambda,2}$ (V)
Antes da eletrólise	0,35	-1,80	0,35
Depois da eletrólise	0,35	-1,90	0,35
FeCl₂	0,0	-1,90	0,35
FeBr₂	0,0	-1,90	0,35
FeI₂	0,0	-1,90	0,35
BC	0,50	-2,50	0,50

Quanto às quantidades do BC adicionadas foram as descritas anteriormente em soluções.

III- RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1- ELETRÓLISE

A reação eletroquímica de ciclopropanação direta e indireta de olefinas ativadas e halocompostos tem sido extensivamente estudada por Leonel *et al.*^{11,14,15}. Neste trabalho, o processo de eletrólise apresentado no esquema 9¹¹, que é mediado por um sistema de cobre/ferro, foi estudado usando as espécies diéster 2-metilenosuccinato de metila (DMI) e α,α -diclorotolueno (BC) como sistema padrão, pois a reação entre estas substâncias fornece apenas quantidades traço do produto de ciclopropanação quando é utilizada a rota direta¹⁵. Para tais estudos, algumas eletrólises foram realizadas (tabela 4) para verificarmos a influência de um conjunto de parâmetros sobre o processo de eletrólise, sendo estes: presença ou ausência da etapa de pré-eletrólise (PRE), concentração dos sais ([sal]) de ferro (FeX₂, Cl ou Br) e cobre (CuBr) e da concentração da piridina ([py]).

Tabela 4. Rendimentos da reação de ciclopropanação entre o DMI e BC relativos a variações de diversos parâmetros.

Experimento	[py] (mmol L ⁻¹)	PRE	[sal] (mmol L ⁻¹)			Rendimento (%)
			CuBr	FeCl ₂	FeBr ₂	
1 ^{1,2}	0	Não	0	0	0	5
2	0	Sim	0	0	0	5
3	1	Sim	0	0	0	15
4	0	Não	0	0	20	30
5	1	Não	0	0	20	42
6	0	Sim	20	0	0	30
7	1	Sim	20	0	0	45
8 ³	0,02	Sim	0	20	0	39
9 ³	1	Sim	0	20	0	46
10 ²	0	Sim	0	0	20	53
11 ²	1	Sim	0	0	20	60

Condições experimentais: rede de níquel como catodo e barra de ferro como anodo, tempo de 15 minutos de pré-eletrólise (I = -300 mA; sem reagentes), eletrólise (I = -100 mA) ca 22 h em solução de 0,02 mol L⁻¹ TBABF₄ com 0,2 mol L⁻¹ DMI e 0,4 mol L⁻¹ em BC, -5°C > T > -10°C.

¹Célula de compartimento separado- eletrodos de fibra de carbono ambos os lados.

²Resultados fornecidos por Ivanildo Mattos.

³O tempo da PRE foi de 10 minutos.

A reação de ciclopropanação do sistema DMI/BC (tabela 4-experimento 1) não ocorreu por eletrólise direta conforme descrito anteriormente, em que apenas

vestígios foram observados¹⁵. Neste caso, foram detectados os respectivos produtos de dimerização do DMI e BC, juntamente, com os da formação de produtos de redução direta do BC. Provavelmente, o elevado potencial de redução desses reagentes (-2,05 V para DMI e em torno de -2,2 V vs SCE para o BC) seja responsável pela formação de intermediários reativos que levam a formação de produtos de redução e dímeros. Quanto à eletrólise direta na presença do ferro como anodo em uma célula de compartimento único, os resultados são semelhantes ao caso anterior (tabela 4-experimento 2), em que um pequeno aumento da produção pode ser observado quando a piridina é adicionada no meio reacional (tabela 4-experimento 3).

Acreditamos que o ferro possa funcionar como um mediador na reação de ciclopropanação, pois podemos observar que os rendimentos podem ser melhorados (tabela 4-experimentos 4 e 5) em relação aos sistemas anteriores através da utilização de uma quantidade de ferro no início da eletrólise. Lembrando que, nestes dois casos, reações foram realizadas sem pré-eletrólise e com uma quantidade inicial de FeBr_2 (20 mmol L^{-1}), que acreditamos que funciona como um reservatório de ferro para a reação. Esta consideração é baseada em observações da literatura³⁷⁻⁴⁰, de que metais de transição como Fe, Ni e Co podem complexar com vários substratos orgânicos, e são capazes de realizar uma transferência de carga para tais ligantes, além de em alguns casos estabilizando intermediários de reação que podem ser reduzidos em potenciais menor redução, efeito catalítico³⁷.

Aqui, o efeito da piridina sobre a reação de ciclopropanação foi descartada devido ao fato de, na maioria dos casos, o rendimento não ser melhorado de maneira tão expressiva. Normalmente, este ligante auxilia na solvatação do metal através da formação de complexo, que pode estabilizar estados de oxidação do intermediário do metal, mais comum para o cobalto⁴¹. Para o sistema com ferro este fenômeno é observado na presença de ligantes fortes como 2,2'-bipiridina⁴². Deste modo, acreditamos que tais contribuições podem ser descartadas em nosso sistema.

Retornando aos resultados da tabela 4, experimentos 6 e 7, nós observamos que os rendimentos da reação utilizando CuBr na pré-eletrólise são praticamente os mesmos observados nos experimentos 4 e 5. Isto nos leva a crer que o efeito do cobre não deve ser catalítico, como mencionado na literatura¹⁵. Ele deve ser reduzido e depositado na superfície do catodo ao invés de ferro, que é gerado no anodo durante o tempo de pré-eletrólise. Deste modo, ele proporciona um

estoque de ferro em solução, que, em nossa consideração, deve ser utilizado como mediador da reação de ciclopropanação. Este comportamento será explicado em detalhes no próximo tópico.

Por fim, na análise dos resultados da adição inicial de 20 mmol L⁻¹ para os diferentes sais de ferro (FeX₂, Cl ou Br), precedida por pré-eletrólise (tabela 4-experimentos 8, 9, 10 e 11), nós observamos um pequeno aumento do rendimento do produto de ciclopropanação quando é usado o sal FeBr₂ em relação aos outros resultados. Isto pode ser devido à natureza do contra-íon (discutido mais adiante). Outra observação é que a eletrólise na presença de FeCl₂ (tabela 4-experimentos 8 e 9) leva a praticamente o mesmo resultado observado nos experimentos 5 e 6, 7. Estes resultados, nos levam a reforçar a consideração anterior de que o cobre não apresenta um papel direto na reação de ciclopropanação e sim indireto, através do acúmulo de ferro em solução.

III.2- VOLTAMETRIA CÍCLICA

III.2.1- Efeito do sal de CuBr e da pré-eletrólise

Nos trabalhos prévios para reação de ciclopropanação^{11,15}, foi proposto que a pré-eletrólise e o sal de CuBr são parâmetros determinantes para o aumento do rendimento da reação de ciclopropanação. Estas conclusões não estão de acordo com os resultados observados na seção anterior (tabela 4). Por esta razão, estudamos a composição do meio reacional (0,02 mol L⁻¹ TBABF₄, 1,0 mol L⁻¹ py e 20 mmol L⁻¹ em CuBr em DMF) antes e após a pré-eletrólise (figura 2). Nos resultados da figura 2.a, foram observados uma onda de redução do Cu⁺ para Cu⁰ (E_{p,c} = -0,81 V), seguido por um patamar, e uma onda de oxidação (E_{p,a} = 0,08 V), após E_{λ,1}, que foi associada à oxidação do Cu⁰ anteriormente depositados na superfície do eletrodo. Contudo, este sistema não é observado após a pré-eletrólise (figura 2.b), o que implica no consumo total do CuBr em solução. Este novo sistema indica a presença de uma nova espécie e que esta corresponde ao Fe²⁺ solvatado (E_{p,c} = -1,86 V e E_{p,a} = -0,34 V), de acordo o resultado apresentado na com figura 2.c (0,02 mol L⁻¹ TBABF₄, 1,0 mol L⁻¹ py e 20 mmol L⁻¹ FeBr₂ em DMF), que mostra os mesmos picos (E_{p,c} = -1,97 V e E_{p,a} = -0,13 V), com um pequeno deslocamento catódico e anódico, devido ao efeito de contra-íon e maior concentração de Fe²⁺.

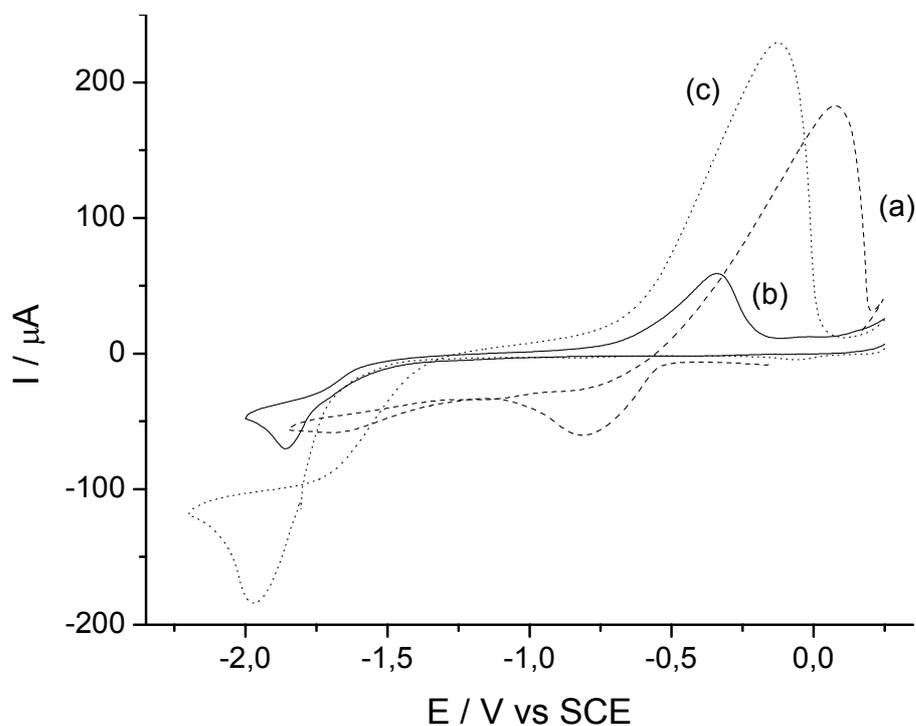
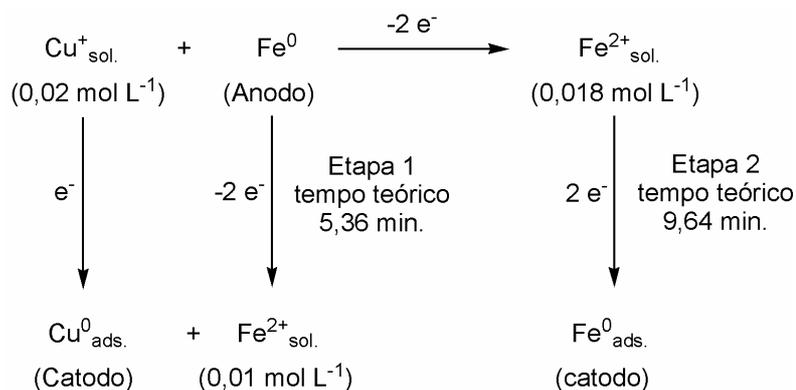
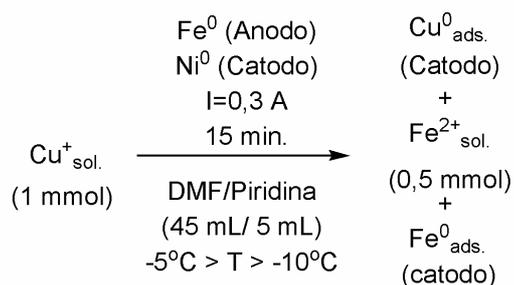


Figura 2. Voltamograma cíclico em 0.02 mol L^{-1} TBABF₄ e 1 mol L^{-1} py em DMF, entre -5°C e -10°C , $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, usando Au como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. (a) Sistema 1: 0.02 mol L^{-1} CuBr antes da PRE, (b) sistema 2: depois da PRE e (c) sistema 3: 0.02 mol L^{-1} FeBr₂. O tempo da pré-eletrólise foi de 15 min.

Durante a pré-eletrólise, o anodo de sacrifício (ferro) é oxidado, enquanto o sal de cobre solvatado é reduzido e depositado sobre a superfície da rede de Ni (catodo) antes do Ferro, devido ao seu potencial de redução ser menos negativo que o do Fe²⁺. Assim, com base nos resultados voltamétricos (figura 2), acreditamos que o CuBr solvatado (20 mmol L^{-1}) ao reduzir proporciona o “armazenamento” de Fe²⁺ (concentração estimada de 10 mmol L^{-1}) em solução (Esquema 10, etapa 1). Só após a completa formação do depósito de Cu⁰ sobre a superfície do cátodo começa a redução do Fe²⁺, que deposita sobre a superfície da rede de Ni. Nesta etapa da pré-eletrólise todo Fe²⁺, gerado no anodo de sacrifício, é depositado no catodo, em um processo cíclico, mantendo-se a concentração do Fe²⁺ a mesma (Esquema 2, etapa 2).



Em resumo:



Esquema 10. Processo de pré-eletrólise em DMF/TBABF₄ + 0.02 mol L⁻¹ CuBr, usando Fe⁰ como anodo de sacrifício.

Dentro deste contexto, acreditamos que quando as pré-eletrólises são executadas na ausência de CuBr praticamente todo Fe²⁺ introduzido eletroquímica na solução (oxidação do anodo) é reduzido e adsorvido sobre a superfície do catodo (esquema 2, etapa 2). O que implica que esta espécie tem efeito sobre o rendimento da reação de ciclopropanação, explicando o pequeno rendimento na ausência de CuBr (tabela 4, experimentos 1-3). Na figura 2, deve-se ressaltar que py não evita a redução e adsorção de Cu²⁺ e Fe²⁺ sobre a superfície do catodo (como observado acima) durante as pré-eletrólises, mas sim ajuda na solubilização destas espécies inorgânicas em DMF, conseqüentemente, aumentando a atividade do mediador.

Todas essas observações explicam os resultados observados nos experimentos de 1 a 5 apresentados na tabela 4, em que a presença do ferro é essencial para a reação de ciclopropanação e sugerem que o ferro deve ser o mediador da reação. Neste contexto, decidimos estudar o efeito catalítico do ferro na presença de DMI e BC como reagentes.

III.2.2- Efeito do contra-íon (Cl^- , Br^- , I^-) na redução do Fe^{2+}

A fim de investigarmos o comportamento eletroquímico da espécie Fe^{2+} em solução de DMF e também o efeito sobre as reações de ciclopropanação, foram realizados alguns experimentos através da técnica de voltametria cíclica, para o estudo do comportamento eletroquímico em função da natureza do sal de ferro, de acordo com os respectivos contra-íons: Cl^- , Br^- e I^- (figura 3).

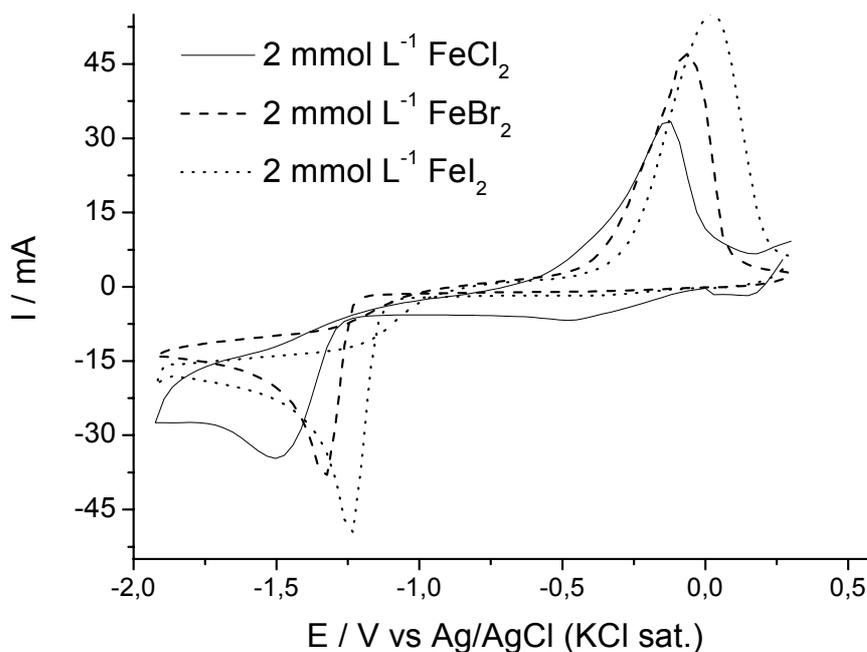


Figura 3. Voltamograma cíclico em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBABF}_4/\text{DMF}$, entre -5°C e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo.

Na figura 3 podemos observar que os valores de $I_{p,c}$ para os sais de Fe^{2+} estão entre -49 e $-35 \mu\text{A}$ e os $E_{p,c}$ entre $-1,24$ e $-1,49 \text{ V}$, na seqüência: iodeto, brometo e cloreto ferroso. Esta variação mostra que existe um efeito do tipo de contra-íon sobre o processo de redução do Fe^{2+} (equação 5) que promove variações decrescentes nos valores $I_{p,c}$ e deslocamento do $E_{p,c}$ para valores mais catódicos. O decréscimo de $I_{p,c}$ com o tipo de contra-íon implica que os sais de ferro estão solvatados, mas não estão dissociados em solução de DMF. Quanto ao deslocamento do potencial, acreditamos que a explicação encontra-se na influencia do tipo de contra-íon sobre o processo de redução do metal⁴³, uma vez que o mesmo promove um aumento na sobre-tensão (η) do sistema, segundo a seqüência $\eta_{\text{I}} < \eta_{\text{Br}} < \eta_{\text{Cl}}$. Além de, afetar a morfologia do depósito⁴³, como pode ser observado na região de oxidação (equação 6), que também apresenta variações nos valores de $I_{p,a}$

entre 54 e 33 μA e deslocamento do $E_{p,a}$ entre 0.03 e -0.12 V, seguindo a ordem: cloreto, brometo e iodeto ferroso.



X= Cl, Br or I



Portanto, a natureza dos contra-íons estudados produz um efeito de deslocamento dos potenciais redox do ferro. Este efeito de controle de potencial de redução é importante do ponto de vista de permissividade de redução das espécies orgânicas que ocorrem em potenciais de redução superiores ao observado para o FeCl_2 ($E_{p,c}^{(\text{DMI})} = -2,05 \text{ V}$, $E_{p,c}^{(\text{BC})} = -2,20 \text{ V}$). Uma outra observação importante é que os potenciais redox dos sais de ferro também podem ser influenciados pela concentração. Conforme pode ser observado na figura 2 o aumento da concentração do sal de ferro leva ao deslocamento catódico do $E_{p,c}$ e deslocamento anódico do $E_{p,a}$, devido ao caráter irreversível deste processo.

III.2.3- Efeito da concentração do DMI e BC sobre a redução do Fe^{2+}

O efeito dos reagentes (DMI- figura 4 e BC- figura 5) foi estudado através da variação da concentração dessas espécies, em relação à concentração de Fe^{2+} (2 mmol L^{-1}) em DMF/TBABF₄ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), segundo a equação 7.

$$R = \frac{[\text{DMI}] \text{ ou } [\text{BC}]}{2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeI}_2} \quad (7)$$

sendo, [DMI] a concentração do DMI e [BC] a concentração do BC.

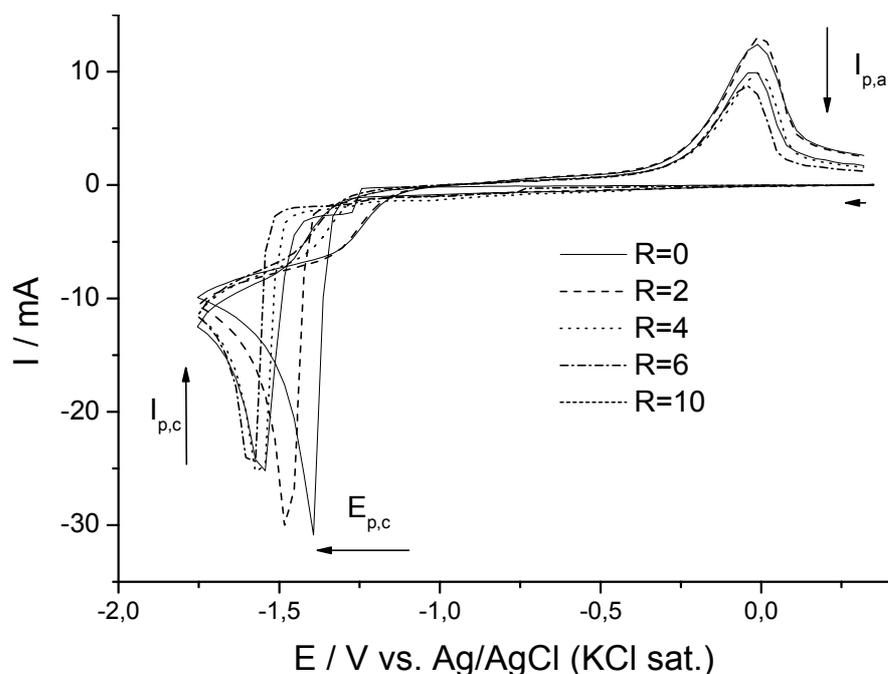


Figura 4. Voltamograma cíclico de $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBABF}_4/\text{DMF}$, entre -5°C e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. Experimentos com sucessivas adições de DMI.

Nos resultados da figura 4, foi observado o deslocamento catódico do pico de redução do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ($\Delta E_{p,c} = 200 \text{ mV}$). O mesmo efeito não foi observado para a onda de oxidação do sistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$. Tal fenômeno pode ser explicado pelo efeito de coordenação do DMI ao íon Fe^{2+} , gerando um complexo do tipo $[\text{Fe}(\text{DMF})_x(\text{DMI})_y]^{2+}$. O DMF, além de solvente, age como ligante do íon Fe^{2+} , gerando o complexo $[\text{Fe}(\text{DMF})_6]^{2+}$, em solução⁴⁴. Portanto, o deslocamento do $E_{p,c}$ do íon Fe^{2+} para valores mais negativos que o do sistema Fe^{2+} é devido à substituição de ligantes DMF por ligantes DMI. Por sua vez, um efeito doador de elétrons π do ligante DMI para o metal, que é observado em complexos desta natureza (ligantes doadores π)⁴⁵, deve ser mais intenso, fazendo com que a elevação da concentração aumente o número de ligantes DMI no complexo misto $[\text{Fe}(\text{DMF})_x(\text{DMI})_y]^{2+}$. A variação de potencial, $\Delta E_{p,c}$, cessa numa proporção de 4 equivalentes do DMI em relação ao metal, a partir do qual o deslocamento não é mais significativo, levando a crer que o número de ligantes y é igual a 4, equação 8. O mesmo comportamento foi observado por Dickert *et al.*⁴⁴ ao solubilizar o complexo $[\text{Fe}(\text{DMF})_6]^{2+}$ em acetonitrila, formando o complexo $[\text{Fe}(\text{DMF})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$.



Também foi observada uma leve diminuição no valor de $I_{p,c}$, que pode estar associada à modificação do coeficiente de difusão do complexo de Fe^{2+} . Outra informação importante, é que não existe um efeito catalítico na redução do Fe^{2+} sobre o DMI, ou seja, não é gerado um intermediário, durante a redução do Fe^{2+} , que possibilite uma transferência de carga de caráter homogêneo para o DMI, pois caso contrário deveria ser observado um aumento no valor de I_{pc} ⁴⁶. Portanto, acreditamos que o processo de redução do complexo formado $[Fe(DMF)_2(DMI)_4]^{2+}$ deva ocorrer através da transferência heterogênea de 2 elétrons entre o catodo e o complexo em questão, levando à formação de Fe^0 que adsorve na superfície do eletrodo, liberando os respectivos ligantes em solução (equação 9).



O efeito da adição de BC à solução de $2 \text{ mmol L}^{-1} Fe^{2+}/DMF$ é mostrado na figura 5. Também foi observado um deslocamento do valor de $E_{p,c}$ ($\Delta E_{p,c} = 200 \text{ mV}$) para o sistema Fe^{2+}/Fe^0 , com aumento da concentração de BC. O mesmo argumento de complexação discutido acima pode ser aplicado para o BC levando à formação do complexo $[Fe(DMF)_2(BC)_4]^{2+}$. Porém, o aumento do número de equivalentes de BC com relação ao íon Fe^{2+} acima de 6 equivalentes fez com que a $I_{p,c}$ aumentasse. Inicialmente, poderíamos interpretar este comportamento como efeito catalítico, tal como observado por Fry e Sirisoma⁴⁷ na redução eletrocatalítica do BC com o complexo $[Co(salen)]^{2+}$, entretanto, a análise da $I_{p,a}$ da onda anódica correspondente ao sistema Fe^0/Fe^{2+} não vai a zero, mesmo para valores de concentração de $BC > 10$ com relação ao Fe^{2+} . Um estudo mais detalhado deste fenômeno foi realizado, em que foi avaliada a variação da concentração de BC em $0,1 \text{ mol L}^{-1} TBABF_4/DMF$ (figura 6).

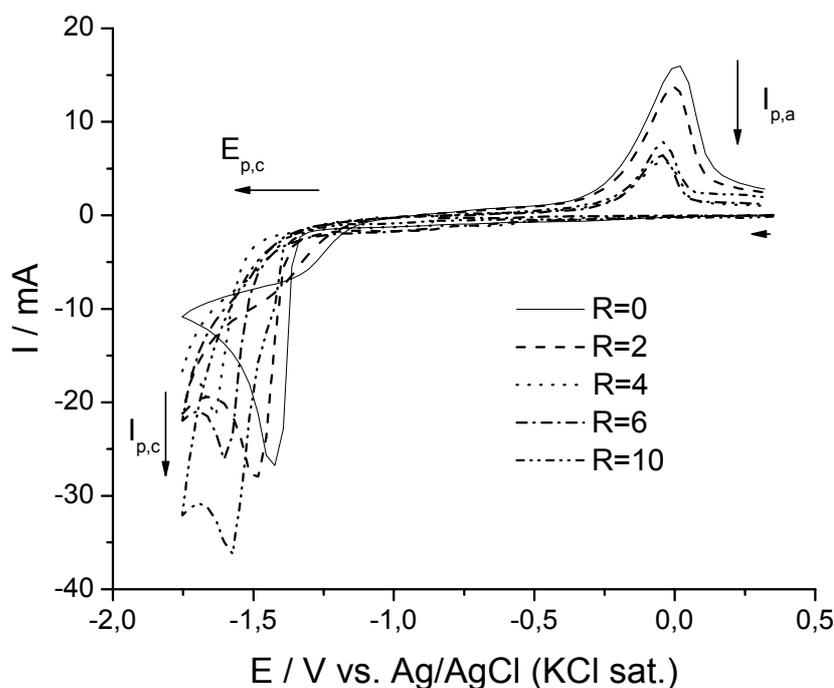


Figura 5. Voltamograma cíclico de $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBABF}_4/\text{DMF}$, entre -5°C e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eletrodo. Experimentos com sucessivas adições de BC.

Podemos observar na Figura 6 que o aumento da concentração de BC promove um aumento da corrente na região de potencial de redução do complexo formado $[\text{Fe}(\text{DMF})_2(\text{BC})_4]^{2+}$ para região de potencial menos negativo. Portanto, o aumento da $I_{p,c}$, observada na redução do complexo Fe^{2+} em concentrações mais elevadas do BC, não é de origem catalítica.

O processo de redução do BC não apresenta uma onda definida mesmo em concentrações mais baixas (2 mmol L^{-1} de BC); o aumento da corrente é similar a um processo de descarga de solvente, com um aumento constante da corrente. Este fenômeno deve ser decorrente do tipo de processo envolvido durante a redução do BC, pois era esperada a visualização de uma única onda de redução, referente à transferência de dois elétrons, e conseqüente formação do respectivo carbânion. Uma possível explicação para este comportamento é a consideração de reações químicas paralelas, que levam à formação de subprodutos que tenham potenciais de redução um pouco menos negativos que o BC. Uma forte possibilidade é a formação do dímero do cloreto de benzila, 1,2-difenil -1,2-dicloroetano, por reação de acoplamento.

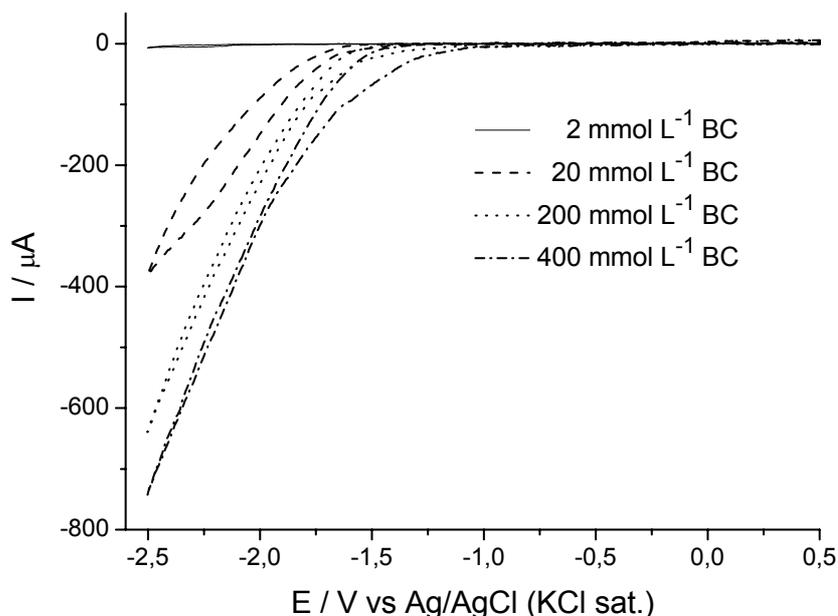
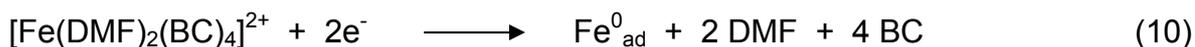
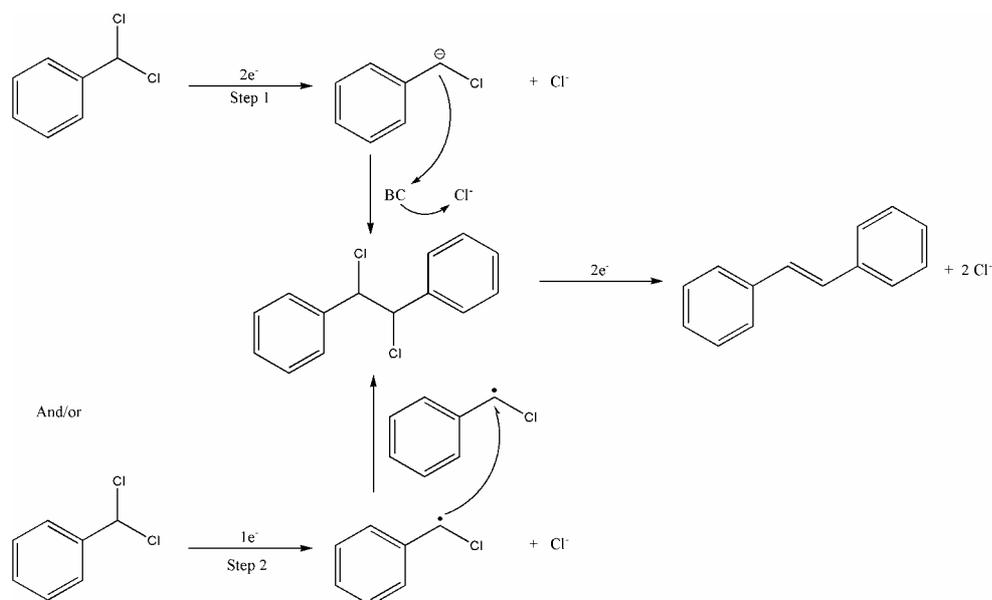


Figura 6. Voltamograma cíclico de diferentes concentrações do BC em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TBABF₄/DMF, entre -5°C e -10°C , $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, usando carbono vítreo como eletrodo de trabalho e Pt como contra-eleto.

Quanto ao processo de redução do BC, acreditamos que existam duas possibilidades: 1) por transferência de $2 e^-$ (esquema 11, passo 1) e/ou 2 de $1e^-$ (esquema 11, passo 2), pois ambas as considerações levam ao mesmo produto de acoplamento. A eletrolise direta do BC (anodo de Mg^0 e catodo de Ni^0) permitiu a detecção, por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (GC/MS), tanto do produto de acoplamento, 1,2-difenil-1,2-dicloroetano, como o produto de sua redução, *cis* e *trans*-estilbeno (esquema 11).

Portanto, de acordo com os resultados acima, o processo de redução do íon Fe^{2+} na presença de BC ($[\text{Fe}(\text{DMF})_2(\text{BC})_4]^{2+}$) deve ocorrer através da transferência heterogênea de $2e^-$ entre a superfície do cátodo e o Fe^{2+} , como descrito abaixo (equação 10), levando a adsorção do Fe^0 na superfície do cátodo e liberação dos respectivos ligantes em solução:





Esquema 11. Redução do BC por transferência de 1 ou 2 elétrons, levando à formação 1,2-difenil-1,2-dicloroetano e *cis/trans*-estilbeno, respectivamente.

Deste modo, apesar de observarmos que a quantidade de Fe^{2+} é importante para a reação de ciclopropanação não observamos efeitos catalíticos sobre a redução das espécies envolvidas. O que nos leva a crer que o ferro tem a função de controlar o potencial de redução total do sistema, ou seja, as reações devem ocorrer na mesma região de potencial de redução do ferro. Saliendo que o BC também deve ser reduzido nesta região gerando uma provável espécie ativa na reação.

III.3- MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE CICLOPROPANAÇÃO

A variação da concentração relativa (C_r) para os diferentes reagentes e produtos foi monitorada através de análise de cromatográfica gasosa (CG) durante três eletrólises, as quais são descritas na Tabela 1 (experimentos 3, 7 e 9) e correspondem às reações na ausência e presença de $CuBr$ ou $FeCl_2$, respectivamente. Para permitir a comparação entre os diferentes sistemas, nós utilizamos a concentração normalizada ($C_r/C_{r,max}$) dos reagentes em função do tempo, em que $C_{r,max}$ é a concentração no início do experimento. Estes resultados são discutidos em detalhes abaixo (figuras 7 e 8).

III.3.1- Consumo do BC e DMI

Observou-se na Figura 7.a que o consumo do BC para os experimentos 3, 7 e 9 (Tabela 1) em função do tempo obedece a uma variação linear com bons coeficientes de correlação ($R^2 = 0,9727, 0,9961, 0,9882$, respectivamente, para os experimentos 3, 7 e 9).

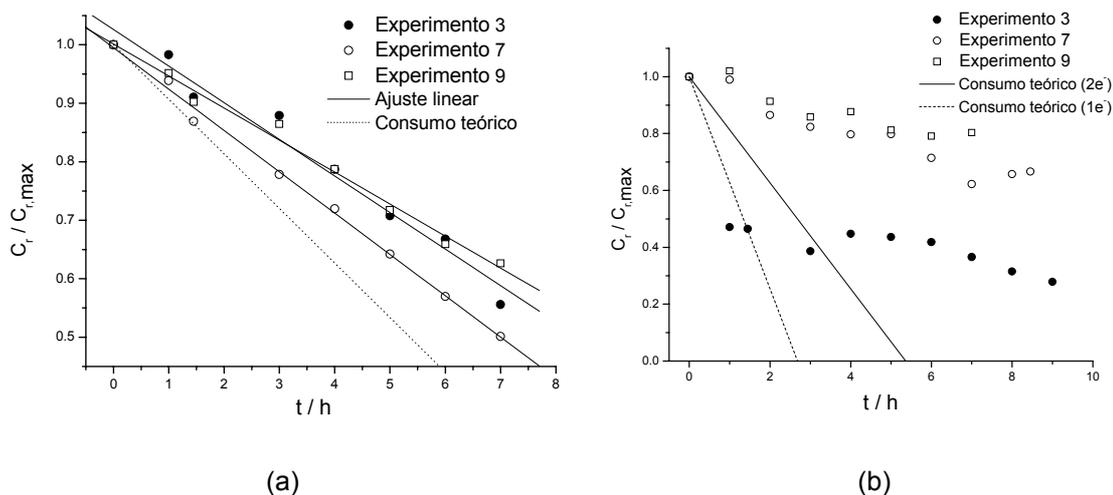


Figura 7. Consumo do (a) BC and (b) DMI durante a eletrolise para os experimentos: 3: sistema sem o sal de cobre (CuBr) ou o de ferro (FeCl₂); 7: sistema com o sal de cobre (CuBr) e na ausência do de ferro (FeCl₂) e 9: sistema sem o sal de cobre (CuBr) e com o de ferro (FeCl₂). Em todos os experimentos o ferro foi o anodo de sacrificio e a temperatura foi entre -5°C e -10°C.

Esta variação linear foi comparada ao consumo teórico, que é descrito pela lei de Faraday, pois as eletrólises foram realizadas a corrente constante (0,1 A). Dentro deste conceito, podemos definir o número de moles consumidos (N) segundo definido a equação 11.

$$N = \frac{i}{nF} t \quad (11)$$

Em que, n = número de elétrons, F = constante de Faraday, i = t aplicado, atual = tempo de eletrólise

Como o consumo experimental é apresentado em termos de $C_r/C_{r,max}$, nós reescrevemos a equação 11 segundo as concentração máxima e relativa das espécies envolvidas. Para tal, utilizamos a concentração do composto eletrolisado ($C_{r,max}-C_r$), em que o produto dessa grandeza com o volume da solução injetada (V) é a igual à N da equação 11. Em seguida, a nova equação foi normalizada em termos de $C_{r,max}$ para a obtenção da equação 12.

$$\frac{C_{r,max} - C_r}{C_{r,max}} = 1 - \frac{C_r}{C_{r,max}} = \frac{i}{nFVC_{r,max}} t \quad (12)$$

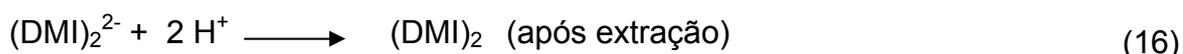
A equação 12 permite prever o consumo de BC, valendo ressaltar que, apesar do consumo experimental ser bem descrito por um ajuste linear o mesmo não obedece a um consumo teórico, levando a crer que reações paralelas podem ocorrer. No caso do experimento 7 e 9, a redução do ferro deve ser o responsável principal, pois essa espécie apresenta um potencia de redução próximo ao do BC, como mostrado pela análise por voltametria cíclica (figura 5 e 6), sendo o BC aparentemente reduzido preferencialmente ao ferro quando em concentração elevada (condições experimentais). Para o experimento 3, a redução do DMI pode também ser considerada como reação adversa, em especial no início da eletrólise pois nenhum ferro adicional está presente no início da eletrólise.

O consumo de DMI nos mesmos experimentos acima discutidos é apresentado na Figura 6.b. O consumo teórico para 2 e 1 elétron foi adicionado como uma linha tracejada e sólida, respectivamente. Nos três experimentos, a concentração de DMI não segue um comportamento linear e não é descrito pela equação 12. Nestes resultados, é possível observar que o consumo de DMI nos experimentos 7 e 9 é lento quando comparado ao previsto para um processo de transferência de um ou dois elétrons. No caso do experimento 3, foi observado um rápido consumo do DMI na primeira hora de eletrólise, seguido de um comportamento constante durante um tempo de 6 horas, em que a espécie volta a ser consumida lentamente no tempo restante do experimento. O comportamento observado na primeira hora foi compatível com a previsão teórica para um sistema com transferência de 1 elétron, levando à formação de um radical de acordo com a equação 13.



Após a primeira hora de reação, o processo de redução eletroquímica de DMI começa a competir com a redução de íons Fe^{2+} , adicionado à solução através da oxidação do ânodo de sacrifício. Como observado anteriormente, não foi observado um efeito catalítico de Fe^{2+} no processo de redução de consumo de DMI.

Deste modo, foi realizada uma eletrólise (sem pré-eletrólise) do DMI, na ausência de BC e FeBr_2 , como resultado, nós observamos que o consumo total de DMI após 2,5 horas. Também realizamos uma outra eletrólise, na presença de 1,0 mmol FeBr_2 , observou-se um consumo de apenas 34% de DMI, após 2,5 horas, confirmando que o Fe^{2+} espécie compete com DMI no processo de redução a corrente constante ($I=0,1$ A). Os produtos da reação dos dois processos foram analisados e caracterizados por GC/MS. Observamos, para o processo de redução do DMI na ausência de FeBr_2 , a presença do dímero derivado do DMI, em que a formação desta espécie segue as equações 14-16:



No caso do processo de redução na presença de FeBr_2 , nos observamos que o produto (~28% após 2 horas) do processo é o a hidrogenação da ligação C=C do DMI, em que a fonte de prótons para o anion radical (equação 14) é devido ao processo de extração. Isto nos leva a crer que, além do ferro reduzir de maneira competitiva com o DMI, ele estabiliza o anion radical derivado do DMI (equação 17).



Portanto, a eletrólise a corrente constante implica em uma variação do potencial da célula eletroquímica, que é fortemente controlada pela concentração das espécies envolvidas (DMI, BC e Fe^{2+}) no processo. No entanto, apesar da forte concorrência entre as espécies, fica claro que o BC é reduzido preferencialmente na superfície do eletrodo quando comparado ao DMI, devido à sua elevada concentração. A redução do DMI, por sua vez, depende da concentração de íon Fe^{2+} no meio reacional, em que essa última espécie atua como um concorrente do reagente e como um estabilizador do ânion radical, gerado partir da redução do DMI.

III.3.2. Formação de alguns produtos

Realizamos o monitoramento descrito acima para os reagentes DMI e BC, em termos da concentração relativa (C_r), para dois produtos de interesse, o cloreto de benzila (BZC) e ciclopropano (Figura 7).

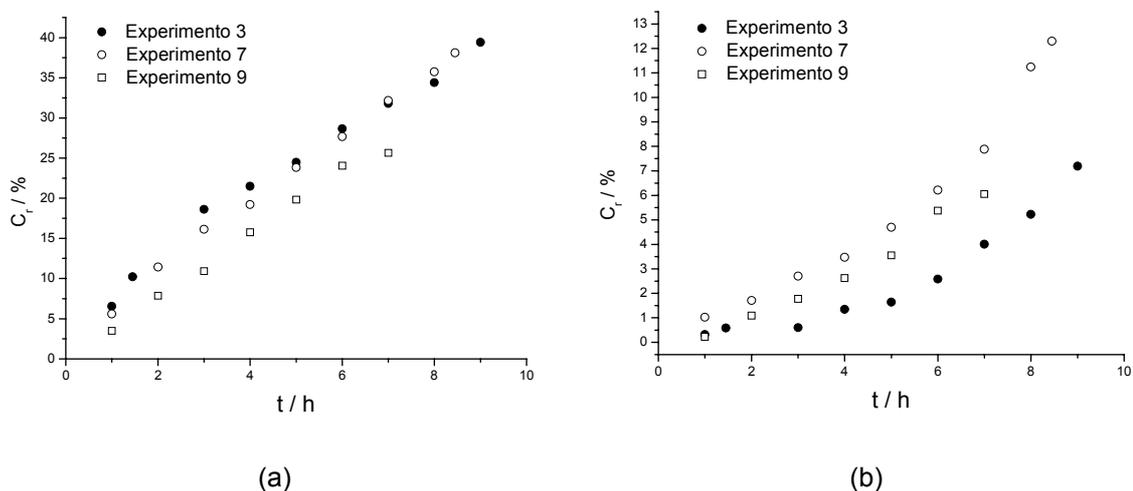


Figura 8. Formação do (a) BZC and (b) ciclopropano durante a eletrolise para os experimentos: 3: sistema sem o sal de cobre (CuBr) ou o de ferro (FeCl₂); 7: sistema com o sal de cobre (CuBr) e na ausência do de ferro (FeCl₂) e 9: sistema sem o sal de cobre (CuBr) e com o de ferro (FeCl₂). Em todos os experimentos o ferro foi o anodo de sacrifício e a temperatura foi entre -5°C e -10°C.

Nestes resultados, nós observamos que o BZC foi significativamente produzido e parece razoável supor que este é o produto direto da redução do BC na superfície do eletrodo (figura 8.a). Assim, acreditamos que o processo de redução da BC segue uma proposta semelhante à apresentada no Esquema 11, onde o processo de redução por transferência de dois elétrons leva à formação do BZC (equação. 18) e por um elétron leva à formação de seu dímero (equação. 19). Além disso, o produto da redução do dímero (BZC)₂, estilbeno, também foi detectado após o consumo total do DMI e do BC, como discutido anteriormente no Esquema 11.



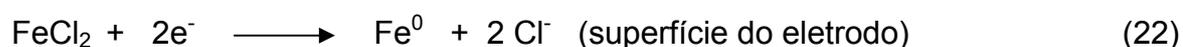
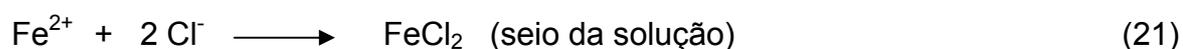
Quanto à formação do ciclopropano (figura 8.b), foi observado um comportamento diferente do BZC, ou seja., sua formação não está associada a um processo de redução eletroquímica direta a superfície do eletrodo, mas a um processo de natureza química. É importante relatar que o derivado ciclopropano só começa a ser observado significativamente, em torno de duas horas de eletrólise (figura 8.b – experimentos 7 e 9). Isso pode ser associado, como discutido acima, ao processo eletroquímico inicial está associada à redução do BC (maior concentração), levando a um aumento da quantidade de Fe^{2+} em solução. O consumo do BC e, conseqüente diminuição de sua concentração leva a um potencial de redução mais negativo. Neste ponto, as espécies presentes no meio reacional (BC, DMI e Fe^{2+}) são reduzidas de maneira competitiva.

III.4- PROPOSTA DE MECANISMO

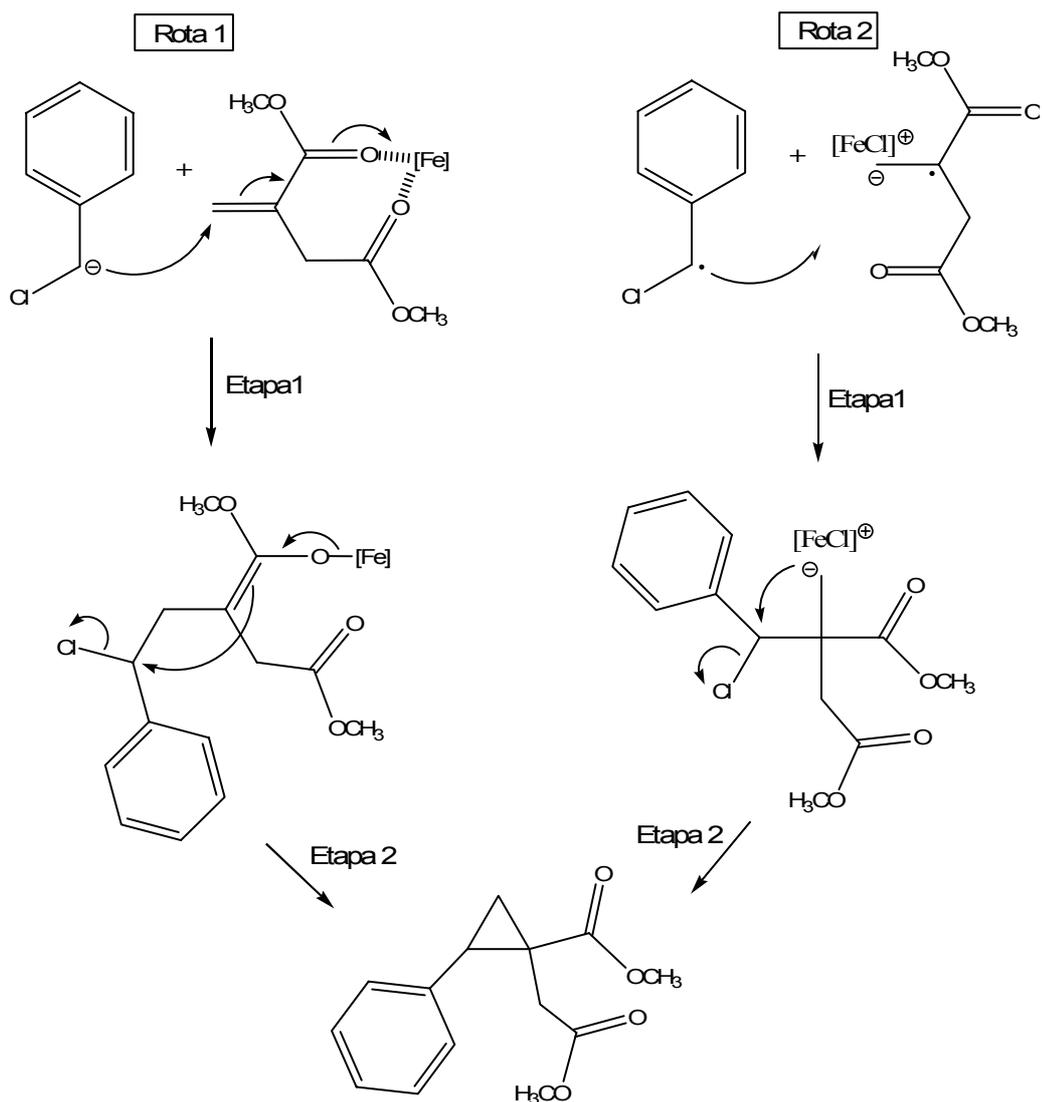
Nesta etapa do trabalho em que propomos um mecanismo para a reação de ciclopropanação, nós levamos em consideração todos os subprodutos, natureza do processo (heterogêneo ou homogêneo) e aspectos de equilíbrios químicos envolvidos no processo de redução eletroquímica para obtenção do ciclopropano, que deriva do acoplamento entre o BC e o DMI.

O processo de redução eletroquímica do BC e DMI segue um sinergismo na presença de íons Fe^{2+} , responsáveis pelo controle da concentração de espécies no meio reacional, o potencial de controle das células e estabilização de intermediários, tornando possível gerar o ciclopropano. Inicialmente, o BC é a principal espécie reduzida, devido à sua elevada concentração, levando a formação de uma grande quantidade de BZC (equação 18) e pequenas quantidades de dímero de radicais intermediários gerados a partir da transferência de um elétron (equação 19) [48]. O consumo do BC, nas primeiras duas horas, leva ao aumento da concentração FeCl_2 no meio (equações. 20 e 21), em que esta espécie passa a reduzir competitivamente na superfície do catodo (equação 22).

Durante as duas horas iniciais:



Desta forma, o ânion BZC^- dever ser convertido em BZC por protonação, que ocorre durante a extração. Entretanto, pequenas quantidades de ciclopropano foram detectadas durante este período, levando a crer que pode ocorrer uma adição nucleofílica do BZC^- ao DMI, seguido de uma substituição nucleofílica intramolecular, o que pode levar a formação do ciclopropano, como considerado na rota 1 do esquema 12. Entretanto, a adição nucleofílica do ânion ao DMI não parece ser muito eficiente e pode ser cineticamente desfavorável ao ser comparado à formação do BZC.

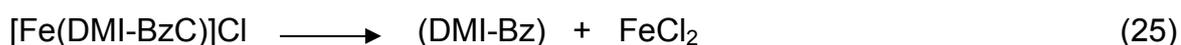


Esquema 12. Proposta do mecanismo de ciclopropanação, considerando que ocorre uma etapa de adição nucleofílica (rota 1), nas duas horas iniciais, e uma de heteroacoplamento (rota 2), nas horas finais, em que para ambos os casos ocorre uma substituição nucleofílica intramolecular (Etapa 2).

Após duas horas de experimento, o consumo de uma quantidade razoável de BC e aumento da concentração de FeCl_2 , e conseqüentemente o

deslocamento do potencial catódico, deve alcançar condições experimentais que permitam a redução do DMI (equação 14). Neste ponto, as três espécies eletroativas (Fe^{2+} , DMI e BC) são simultaneamente reduzidas. Como discutido anteriormente, o ânion radical derivado do DMI deve ser estabilizado pelo FeCl_2 (equação 23), evitando o processo de dimerização (equação 15). Entretanto, esta complexação, aparentemente, não impede o heteroacoplamento com outro radical presente no meio (equações 24 e 25), o BzC^\bullet , uma vez que as quantidades formadas de ciclopropano são mais significativas. As considerações acima apresentadas, foram levantadas na consideração do FeCl_2 aos interagir com o anion radical derivado do DMI aumentar as propriedades eletrofílicas do mesmo, provavelmente, devido a complexação da espécie (FeCl_2) com os grupos ésteres do DMI (rota 2 do esquema 12).

Após duas horas de experiento:



Na segunda etapa, deve ocorrer o ataque intra-molecular no carbono ligados ao cloro (β -posição), deslocando o Cl^- levando a formação do ciclopropano. Esta etapa, por sua vez, deve ocorrer na esfera de coordenação do Fe^{2+} , o que explica a necessidade de reação a baixas temperaturas (em torno de -10°C). Portanto, a reação de ciclopropanação é favorecida pelo Fe^{2+} e alta concentração de BC.

IV– CONCLUSÃO

No sistema eletroquímico de ciclopropanação estudado, o efeito do sal de cobre não é catalítico, mas favorece a produção de íons de ferro durante o processo de pré-eletrólise. A piridina auxilia na solubilidade das espécies iônicas, melhorando os rendimentos. Entretanto, os íons de ferro são essenciais para a reação de ciclopropanação, em que os mesmos funcionam apenas como controladores do potencial de redução das espécies envolvidas, uma vez que o íon de ferro não funciona como catalisador. O α,α -diclorotolueno, por ser utilizado em alta concentração, é reduzido antes do diéster 2-metilenosuccinato de metila. As condições experimentais para a reação de ciclopropanação só são atingidas após duas horas, em que o α,α -diclorotolueno está em uma proporção correta em relação ao diéster 2-metilenosuccinato de metila, permitindo a geração do radical α -clorotolueno e do ânion radical DMI, permitindo assim o acoplamento cruzado, entretanto, a etapa de ciclização é lenta e, dependendo da disponibilidade de prótons no meio, pode levar apenas à formação do produto de acoplamento.

V- PERSPECTIVAS

Pretendemos realizar estudos voltamétricos com o α,α -diclorotolueno na superfície de eletrodos modificados, para determinar o potencial de redução do radical α -clorotolueno. Também temos interesse em substituir o anodo de ferro por anodo de cobre para confirmar que o processo não é catalisado pelo cobre e também mostrar que a presença de ferro é essencial. Utilizando um sistema de célula de cavidade aprimorado, pretendemos realizar estudos sobre a viabilidade desta reação em um sistema que favoreça a formação do ânion radical e do radical para vários outros sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALAUN, J. Optically Active Cyclopropanes. **Chemical Review**, 89 (1989), 1247-1270.
2. DOYLE, M. P., DEVIA, A. H., BASSET, K. E., BASSET, K. E., TERPSTRA, J. W., MAHAPATRO, S. N. Unsymmetrical Alkenes by Carbene Coupling from Diazirine Decomposition in the Presence of Diazo Compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, 52 (1987), 1619-1621.
3. LEÃO, R. A. C., FERREIRA, V. F., PINHEIRO, S. Catálise Assimétrica na Ciclopropanação de Olefinas. **Química Nova**, 30 (2007), 1721-1731.
4. CHAVES, M. H., BARBOSA, A. S., MOITA NETO, J. M. Caracterização Química do Óleo de Amêndoa de *Sterculia striata* ST. HIL. ET NAUD. **Química Nova**, 27 (2004), 404-408.
5. HILL, R., MORGAN, J. The Absolute Configuration of 2-Cyclohexen-1-ol. **The Journal of Organic Chemistry**, 33 (1968), 927-928.
6. ZIMMERMAN, H. E., CRUMRINE, D. S., DÖPP, D., HUYFFER, P. S. Photochemistry without Light and the Stereochemistry of the Type A Dienone Rearrangement. Organic Photochemistry. XXXVIII. **Journal of The American Chemical Society**, 91 (1969), 434 - 445.
7. SANDA, F., TAKATA, T., ENDO, T., Vinylcyclopropanone Cyclic Acetal-Synthesis, Polymerization, Structure of the Polymer and Mechanism of the Polymerization. **Macromolecules** 27 (1994), 1099-1111.
8. **TANKO, J. M., DRUMRIGHT, R. E.**, Radical Ion Probes. 2. Evidence for the Reversible Ring Opening of Arylcyclopropylketyl Anions. Implications for Mechanistic Studies. **Journal of The American Chemical Society**, 114 (1992), 1844-1854.

9. JANINI, T. E., SAMPSON, P., Cyclopropanation/Reduction of a 3,4-Disubstituted 2(5*H*)-Furanone: A Model for C-8 Methylation at the Taxane BC Ring Juncture, **The Journal of Organic Chemistry**, 62 (1997), 5069-5073.
10. GRAY, A. P., KRAUS, H., HEITMEIER, D. E., SHILEY, R. H., Cyclopropylpyridines. Interaction with Acid and Hydrogen. The Synthesis of Cyclopropane "Ring-Opened" Analogs, **The Journal of Organic Chemistry**, 33 (1968), 3007-3015.
11. OUDEYER, S., LÉONEL, E., PAUGAM, J. P., NÉDÉLEC, J-Y. Copper-catalyzed electrosynthesis of 1-acyl-2,2-diphenyl-cyclopropanes and their behavior in acid medium. **Tetrahedron**, 59 (2003), 1073-1081.
12. SUCKLING, C. J. The Cyclopropyl Group in Studies of Enzyme Mechanism and Inhibition. **Angewandte Chemie International Edition**, 27 (1988), 537-552.
13. LEBEL, H., MARCOUX, J-F., MOLINARO, C., CHARETTE, A. B. Stereoselective Cyclopropanation Reactions. **Chemical Reviews**, 103 (2003), 977-1050.
14. LÉONEL, E., PAUGAM, J. P., CONDON-GUEUGNOT, S., NÉDÉLEC, J-Y. Cyclopropane Formation by Electroreductive Coupling of Activated Olefins and *gem*-Polyhalo Compunds. **Tetrahedron**, 54 (1998), 3207-3218.
15. SENGMANY, S., LÉONEL, E., PAUGAM, J. P., NÉDÉLEC, J-Y. Cyclopropane Formation by Copper-Catalysed Indirect Electroreductive Coupling of Activated Oleofins and Activated α , α , α - Tri-chloro or Gem-Dichloro Compounds. **Synthesis**, 4 (2002), 533-537.
16. DOYLE, M. P. Catalytic Methods for Metal Carbene Transformations. **Chemical Reviews**, 86 (1986), 919-939.
17. CAREY, F. A., SUNDBERG, R. J. Chapter 10: Reaction Involving Carbocations, Carbenes, and Radicals as Reactive Intermediates. In: **Advanced Organic Chemistry Part B: Structure and mechanisms**. New York: Springer, 2000, 4^a edição, p 595-691.

18. DURANDETTI, S., SIBILLE, S., PÉRICHON, J. Electrochemical Cyclopropanation of Alkenes Using Dibromomethane and Zinc on CH₂Cl₂/DMF Mixture. **The Journal of Organic Chemistry**, 56 (1991), 3255-3258.
19. CRUMRINE, D. S., HABERKAMP, T. J., SUTHER, D. J. Catalytic Decomposition of Diphenyldiazomethane by Lewis Acids, Cyclopropanation Reactions of a Diphenylcarbenoid Species. **The Journal of Organic Chemistry**, 40 (1975), 2274-2278.
20. SIMMONS, H. E., SMITH, R. D. A New Synthesis of Cyclopropanes from Olefins. **Journal of the American Chemical Society**, 80, (1958), 5323- 5324.
21. SIMMONS, H. E., SMITH, R. D. A New Synthesis of Cyclopropanes. **Journal of the American Chemical Society**, 81, (1959), 4256- 4263.
22. SAWADA, S., TAKEHANA, K., INOUE, Y. Partial Asymmetric Synthesis in the Simmon-Smith Reaction. **The Journal of Organic Chemistry**, 33 (1968), 1767-1770.
23. HARRYSON, I. T., RAWSON, R. J., TURNBULL, P., FRIED, J. H. Replacement of the Carbonyl Oxygen of Hydroxy Ketones by Methylene and 1-1-Ethano Groups by Reaction with the Simmons-Smith Reagent. **The Journal of Organic Chemistry**, 36 (1971), 3515-3517.
24. FRIEDERICH, E. C., DOMEK, J. M., PONG, R. Y. Cyclopropanations of Alkenes Using Dibromomethane. **The Journal of Organic Chemistry**, 50 (1985), 4640-4642.
25. KAWABATA, N., NAKAGAWA, T., NAKAO, T., YAMASHITA, S. Stereochemistry of the Cycloaddition Reaction of Methylcarbenoid of Zinc to Cyclic Allylic Alcohols. **The Journal of Organic Chemistry**, 42 (1977), 3031-3035.
26. KAWABATA, N., KAMEMURA, I., NAKA, M. Synthesis of Cyclopropane Derivatives from Olefins by the Reaction with Organic *gem*-Dihalides and Copper. **Journal of the American Chemical Society**, 101, (1979), 2139- 2145.

27. MARUOKA, K., FUKUTANI, Y., YAMAMOTO, H. Trialkylaluminium-Alkylidene Iodide. A Powerful Cyclopropanation Agent Unique Selectivity. **The Journal of Organic Chemistry**, 50 (1985), 4412-4414.
28. MOLANDER, G. A., HARRING, L. S. Samarium-Promoted Cyclopropanation of Allylic Alcohols. **The Journal of Organic Chemistry**, 54 (1989), 3525-3532.
29. PSARRAS, T., DESSY, R. E. Organometallic Electrochemistry. X. Organomagnesium Reagents **Journal of the American Chemical Society**, 88 (1966), 5132-5135.
30. DESSY, R. E., POHL, R. L., KING, R. B. Organometallic Electrochemistry. VII. The Nucleophilicities of Metallic and Metalloidal Anions Derived from Metals of Groups IV, V, VI, VII, and VIII. **Journal of the American Chemical Society**, 88 (1966), 5121-5124.
31. DESSY, R. E., STARY, F. E., KING, R. B., WALDROP, M. Organometallic Electrochemistry. IV. The Transition Series. **Journal of the American Chemical Society**, 88 (1966), 471-476.
32. DESSY, R. E., KITCHING, W., PSARRAS, T., SALINGER, R., CHEN, A., CHIVERS, T. Organometallic Electrochemistry. II. Carbanion Stabilities. **Journal of the American Chemical Society**, 88 (1966), 460-467.
33. DESSY, R. E., KITCHING, W., CHIVERS, T. Organometallic Electrochemistry. I. Derivatives of Group IV-B Elements. **Journal of the American Chemical Society**, 88 (1966), 453-459.
34. CHAUSSARD, J., FOLEST, J. C., NÉDÉLEC, J-Y., PÉRICHON, J., SIBILLE, S., TROUPEL, M. Use of Sacrificial Anodes in Electrochemical Functionalization of Organic Halides. **Synthesis**, 5 (1990), 369-381.
35. OUDEYER, S., LÉONEL, E., PAUGAM, J. P., SULPICE-GAILLET, C., NÉDÉLEC, J-Y. Formation of Polysubstituted Chlorocyclopropanes from

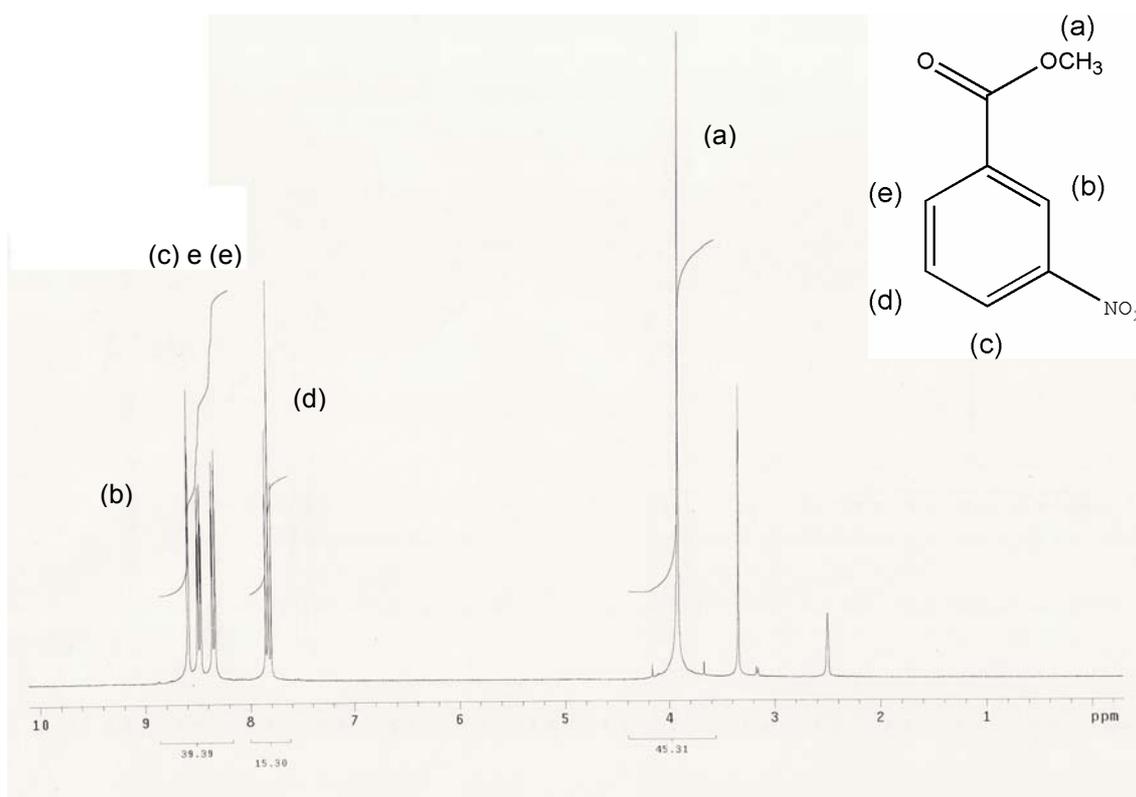
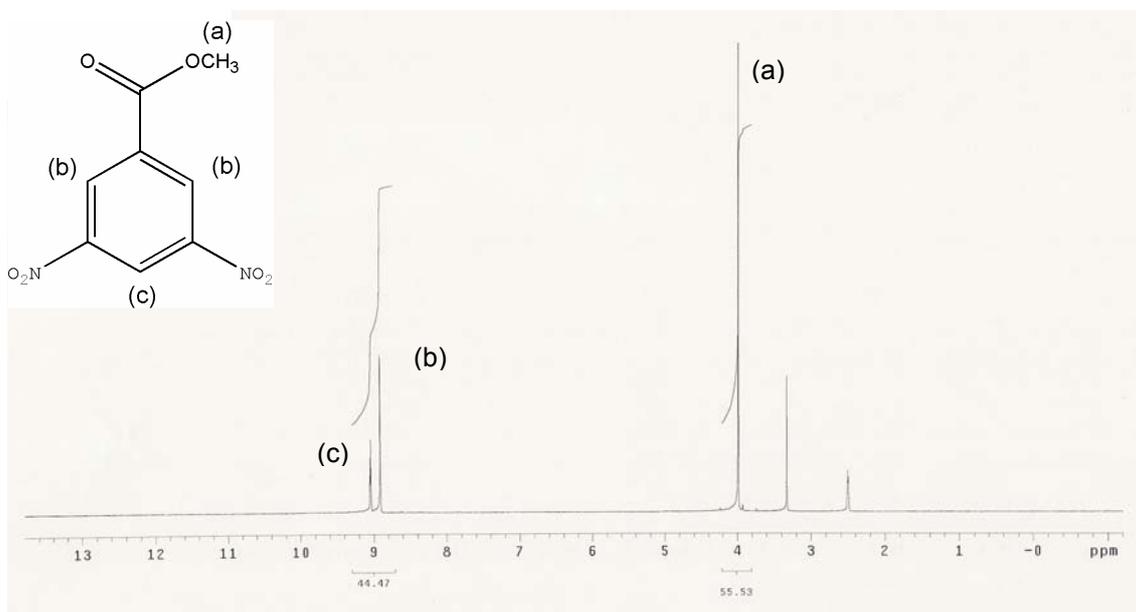
- Electrophilic Olefins and Activated Trichloromethyl Compounds. **Tetrahedron**, 62 (2006), 1583-1589.
36. SENGMAN, S., LEONEL, E., PAUGAM, J. P., NÉDÉLEC, J-Y. Cyclopropane Formation by Nickel-catalysed Electroreductive Coupling of Activated Olefins and Unactivated Gem-dibromo Compounds. **Tetrahedron**, 58 (2002), 271-277.
37. BECKER, J. Y., KERR, PLETCHER, D., ROSAS, R. The Electrochemistry of Square Planar Macrocyclic Nickel Complexes and the Reaction of Ni (I) with Alkyl Bromides: Nickel Tetraamine Complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 117 (1981), 87-99.
38. NURHADI, A., GRAF, E., GROSS, M., Electrochemical Reduction of Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II} Complexes with New Tetraaza-, Open Tetradentate Ligands. **Electrochimica Acta**, 40 (1995) 1939-1954.
39. BRATERMAN, P. S., SONG, J.-I., PEACOCK, R. D. Electronic Absorption Spectra of the Iron (III) Complexes of 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthroline, and 2,2':6',2''-Terpyridine and Their Reduction. **Inorganic Chemistry**, 31 (1992) 555-599.
40. ESTEVES, A. P., FREITAS, A. M., MEDEIROS, M. J. PLETCHER, D. Reduction Intramolecular Cyclisation of Unsaturated Halides by Ni (II) Complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 499 (2001), 95-102.
41. OLIVIER, B., CANNES, C., NÉDÉLEC, J-Y., PÉRICHON, J. Electrogenation of cobalt(I) species stabilized by pyridine and its reaction with aryl halides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 495 (2000), 57-61.
42. Buriez, O., Durandetti, M., Périchon, J. Mechanistic investigation of the iron-mediated electrochemical formation of β -hydroxyesters from α -haloesters and carbonyl compounds. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578 (2005), 63-70.

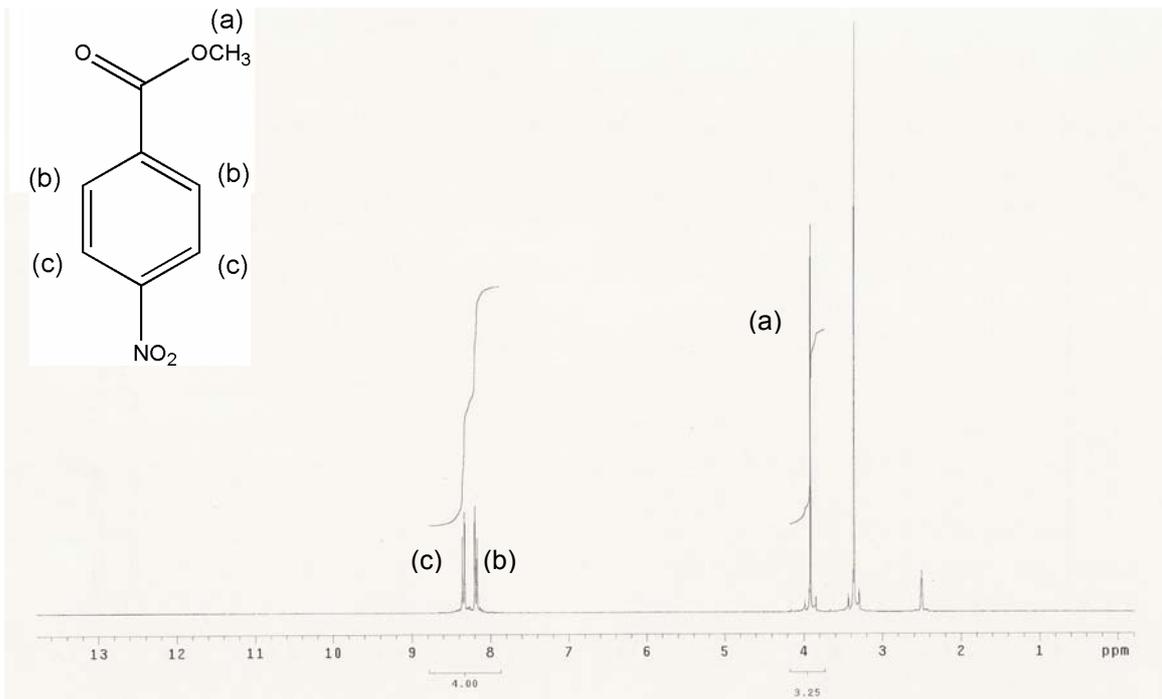
43. ANTROPOV, L. I. Part six: The Kinetics of Some Electrode Processes. In: **Theoretical Electrochemistry**. Moscow: Mir Publishers, 1977 2^a edição, tradução para o inglês da edição russa de 1975 por Artavaz Beknazarov. capítulo 23, p. 502-522.
44. SCHMID, R., KIRCHNER, K., DICKERT, F. L. Redox kinetics of metal complexes in nonaqueous solutions: reductions of tris(1,10-phenanthroline)- and tris(2,2'-bipyridine)iron(III) by hexakis(N,N-dimethylformamide)iron(II) in acetonitrile: role of first-coordination sphere, **Inorganic Chemistry**, 27 (1988), 1530–1536.
45. GREEN, M. L. H. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. **Journal of Organometallic Chemistry**, 500 (1995) 127-148.
46. NÉDÉLEC, J-Y., PÉRICHON, J., TROUPEL, M. Organic Electroreductive Coupling Reactions Usin Transition Metal Complexes as Catalysts. In: **Electrochemistry VI ; Electrorganic Synthesis : Bond Formation at Anode and Catode - Topics in current Chemistry**, Volume 185, (1997), 142-171. Springer-Verlag Berlin Heielberg, Editor: E. Steckhan.
47. FRY, A. J., SIRISOMA, N. Electrocatalytic reduction of benzal chloride by cobalt(I)(salen). A mechanistic investigation. **Journal of Organic Chemistry**, 58 (1993), 4919–4924.
48. FRY, A. J., SINGHL, A. H. J. **Journal of Organic Chemistry**, 59 (1994), 8172-8177.

ANEXO:

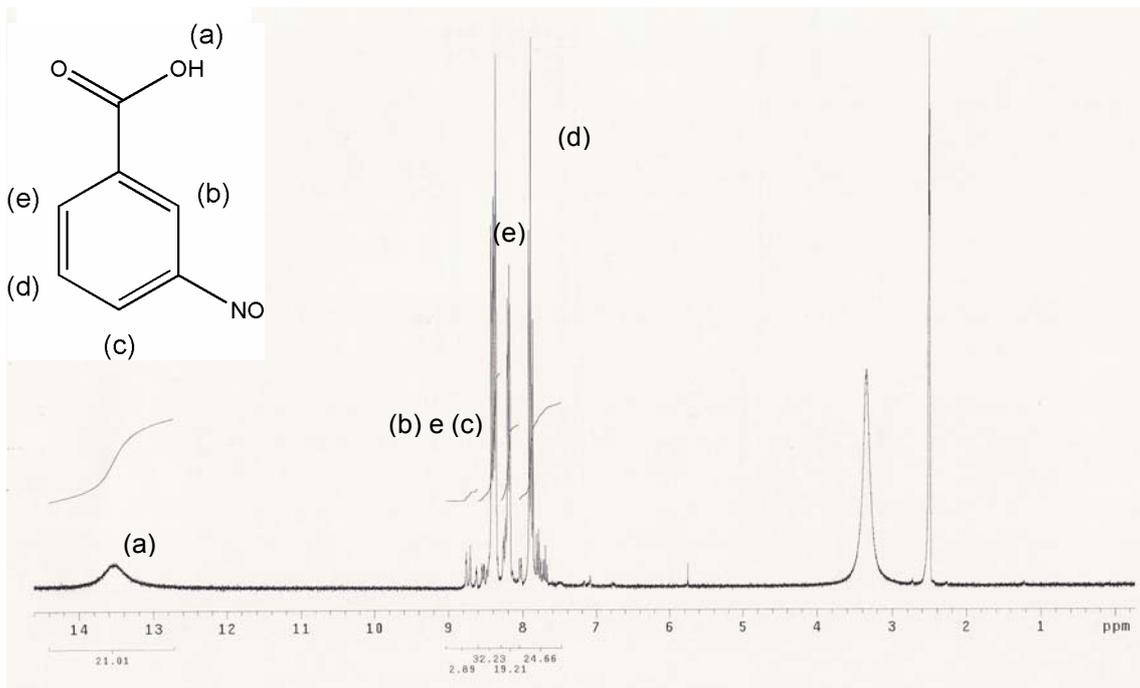
CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES SINTETIZADAS

I.1- RMN-H PARA OS ESTERES:

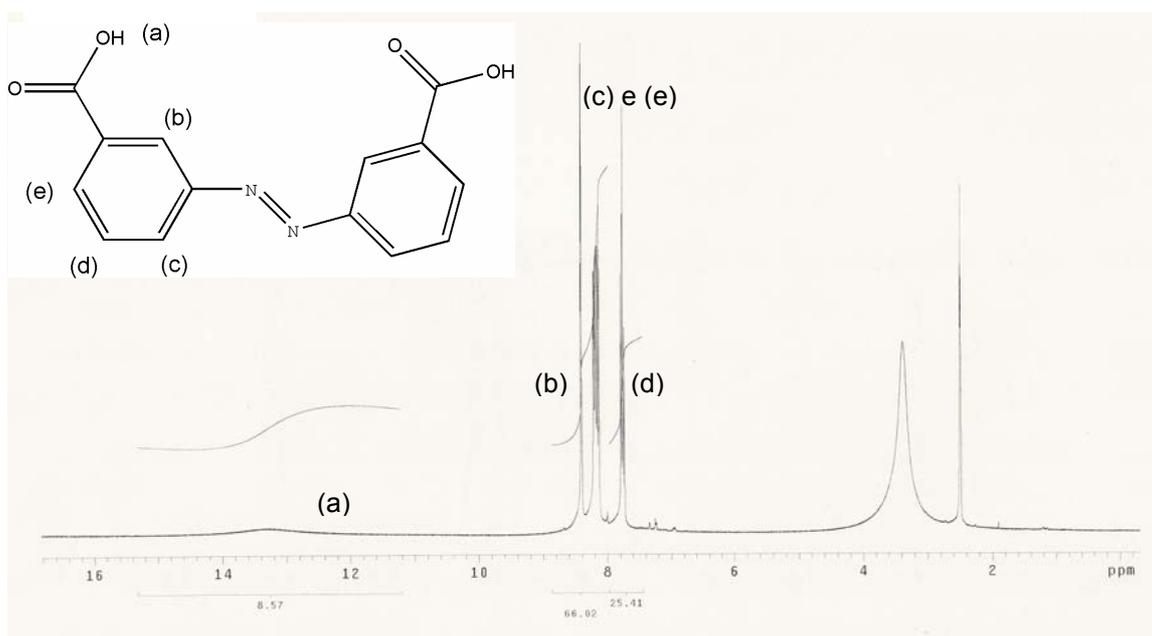




I.2- RMN-H PARA O ÁCIDO 3-NITROBENZÓICO:



I.3- RMN-H PARA O ÁCIDO 3,3'-AZODIBENZÓICO:



I.4- ANÁLISE ELEMENTAR:

Composto	Teórico			Experimental		
	N	C	H	N	C	H
E35NB	12,4	42,5	2,7	12,2	43,1	2,7
E3NB	7,7	53,0	3,9	7,8	53,7	3,9
E4NB	7,7	53,0	3,9	7,7	53,2	3,9
A3NSOB	9,3	55,6	3,3	9,1	55,0	3,4
A3AZOB	10,4	62,2	3,7	10,0	60,6	4,3