

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**WELLINGTON BELARMINO GONÇALVES**

**Sais de diazônio: síntese e eletrorredução**

**Versão corrigida da Dissertação defendida**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

**30/11/2015**



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**WELLINGTON BELARMINO GONÇALVES**

**Sais de diazônio: síntese e eletrorredução**

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de Mestre em  
Química*

*Orientador (a): Prof. Dr. Hans Viertel*

São Paulo

2015

Gonçalves, Wellington Belarmino  
G635s Sais de diazônio: síntese e eletro-redução / Wellington  
Belarmino Gonçalves. -- São Paulo, 2015.  
71p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade  
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Viertler, Hans

1. Eletroquímica : Físico-química : Orgânica I. T. II. Viertler,  
Hans, orientador.

547.137 CDD





À minha prima Ana Paula Gonçalves (*In Memoriam*)

## **AGRADECIMENTO(S)**

Agradeço a Deus por estar comigo, me guardando e sustentando em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Dr. Hans Viertler pela orientação, ensinamentos, paciência e dedicação que teve para comigo desde o começo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jonas Gruber pelas conversas e conselhos que muito contribuíram para este trabalho.

Aos colegas de laboratório Elaine Yamauchi, Juliana Cordeiro, Rosamaria Wu Chi Li e Wanderson Teixeira pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram e pela convivência saudável durante minha passagem pelo laboratório.

Ao Prof. Dr. Roberto Torresi por disponibilizar seu laboratório no momento em que mais precisei.

A todos do LOCSín que estiveram sempre à disposição para me auxiliar nos momentos de dúvida e sempre que precisei utilizar seus equipamentos.

Aos técnicos da Central Analítica por fazerem as análises com competência e dedicação, assim como os treinamentos dados por Márcio Nardeli.

A meu amigo Antonio Soares Paulino que me acompanhou nessa jornada de Recife para São Paulo sempre esteve disponível para me ajudar ao ponto de ir para bancada comigo quando foi solicitado.

À minha namorada Evelyn Perez Cervantes pelas conversas e incentivos que me ajudaram a não perder o ânimo e continuar acreditando no meu trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.



## RESUMO

Gonçalves, W. B. **Sais de diazônio: síntese e eletrorredução**. 2015. 71p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Sais de diazônio são um classe de compostos amplamente usados em química orgânica. Sua aplicação abrange uma gama de sínteses desde corantes até reações de hetero-acoplamento para produção de fármacos, mas pouco é conhecido de sua redução eletroquímica para fins sintéticos.

As metodologias empregadas na redução de sais de diazônio geralmente envolvem o uso de metais ou compostos capazes de transferir elétrons como Pd, Cu ou tetratiafulvaleno. Neste trabalho é descrita a redução eletroquímica de dois sais de diazônio: tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)benzenodiazônio (**1**) e tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)benzenodiazônio (**2**) usando três eletrodos: Pt, Hg e pó de grafite. Quando foi feita a eletrólise de (**1**) utilizando cátodo de Hg vários produtos foram formados envolvendo uma reação de ciclização intramolecular, porém não conseguimos separá-los pelos métodos cromatográficos. A eletrólise de (**2**) em condições experimentais similares conduziu a uma mistura complexa de produtos provavelmente devido a uma interação do Hg com o átomo de enxofre do substrato e seus produtos de redução.

Usando o cátodo de Pt e sal (**1**) a reação não foi eficiente pois ocorria uma queda brusca da corrente, provavelmente devido ao bloqueio da superfície do eletrodo. Concernente ao eletrodo de pó de grafite, apenas alguns experimentos preliminares foram feitos, portanto uma análise de seu desempenho é prematura.

**Palavras-chave:** Sais de diazônio, redução eletroquímica, ciclização.

## ABSTRACT

Gonçalves, W. B. **Diazonium salts: Synthesis and electrochemical reduction**. 2015. 71p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

Diazonium salts are a class of compounds largely used in organic synthesis. Their application cover a broad range from dye syntheses to hetero-coupling reactions for production of medical drugs, but little is known about their electrochemical reduction and its possible use in synthesis.

Methodologies employed for their reduction generally involve metals or compounds capable to perform an electron transfer like Pd, Cu or tetrathiafulvalene. We describe the electrochemical reduction studies of two diazonium salts: 2-(2-propen-1-yloxi)benzenediazonium (**1**) and 2-(2-propen-1-ylthio)benzenediazonium (**2**) using three electrodes: Pt, Hg and graphite powder. When (**1**) was electrolyzed using a Hg cathode several products were formed involving an intramolecular cyclization reaction, but we were unable to separate them by chromatographic methods. The electrolyses of (**2**) under similar experimental conditions gave a complex mixture of products probably due to an interaction of Hg with sulfur of the substrate and the reduction products.

Using a Pt cathode and salt (**1**) the reduction did not proceed efficiently because the current decreased rapidly probably due to a blockage of the electrode surface. Concerning the graphite powder electrode only some preliminary experiments were made, therefore an evaluation of its performance is premature.

**Keywords:** Diazonium salts, electrochemical reduction, cyclization.

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de Pschorr.....	14
Esquema 2: Ciclização utilizando TTF.....	16
Esquema 3: Tetratiafulvaleno TTF.....	16
Esquema 4: Formação do espiro composto a partir de sais de diazônio usando TTF. ....	17
Esquema 5: Reação intramolecular Heck-Matsuda .....	17
Esquema 6: Reações intra- e intermolecular via sais de diazônio.....	18
Esquema 7: Equilíbrio entre um sal de diazônio e um diazohidróxido .....	19
Esquema 8: Formação de diaril dissulfeto .....	22
Esquema 9: Formação do azobenzeno, arilaminas e biarilos compostos .....	23
Esquema 10: Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio.....	28
Esquema 11: Síntese do 1-nitro-2-(2-propen-1-ilóxi)benzeno.....	28
Esquema 12: Síntese do 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenamina 2a.....	30
Esquema 13: Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio.....	30
Esquema 14: Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio .....	30
Esquema 15: Síntese da 2-(2-propen-1-iltio)-benzenamina.....	31
Esquema 16: Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio .....	31
Esquema 17: Possíveis produtos após a formação do radical livre intermediário .....	43
Esquema 18: Produtos de ciclização da eletrorredução do sal 1 .....	46
Esquema 19: fragmentação do composto I.....	47
Esquema 20: Fragmentação do composto II.....	48
Esquema 21: Fragmentação do composto III .....	49
Esquema 22: Fragmentação do composto IV .....	49
Esquema 23: Produtos de ciclização da eletrorredução do sal 2 .....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto 1a.....	29
Figura 2: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em DMF com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $13\text{mmol.L}^{-1}$ .....	32
Figura 3: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em DMF com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $13\text{mmol.L}^{-1}$ .....	33
Figura 4: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em DMF com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ .....	33
Figura 5: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em DMF com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ .....	34
Figura 6: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	36
Figura 7: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	37
Figura 8: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{NaClO}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o início do pico de redução; C) até o potencial de pico. ....	37
Figura 9: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{NaClO}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	38
Figura 10: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iloxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	40
Figura 11: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{TBABF}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	40
Figura 12: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iloxi)-benzenodiazônio realizada em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{NaClO}_4$ em ACN com velocidade de $50\text{mV.s}^{-1}$ e concentração de substrato de $11\text{mmol.L}^{-1}$ A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. ....	41

Figura 13: Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em 0,1mol.L <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> em ACN com velocidade de 50mV.s <sup>-1</sup> e concentração de substrato de 11mmol.L <sup>-1</sup> A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução. .....	42
Figura 14: Espectro de massas do composto IV .....	50
Figura 15: Espectro de massas do composto V .....	50
Figura 16: Cella de cavidade a) cilindro de acrílico com cavidade no centro; b) papel de filtro; c) pó de grafite prensado na cavidade; d) haste de grafite; e) solução aquosa de KBr 0,1M .....	51
Figura 17: Interstícios deixados entre as moléculas de pó de grafite onde é acomodado o substrato orgânico .....	51
Figura 18: Varredura de potencial em 0,120g de pó de grafita no cátodo, velocidade de 0,2 mV.s <sup>-1</sup> , 10 mL de eletrólito de suporte (solução de KBr 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) do a) do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio e b) tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio .....	52
Figura 19: Cella de compartimento único onde a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência .....	62
Figura 20: Cella de compartimento dividido a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência e d) disco de vidro sinterizado .....	64
Figura 21: Cromatograma sal 1 no potencial de -0,4V .....	66
Figura 22: Cromatograma sal 2 no potencial -0,35V .....	66
Figura 23: Cella de cavidade a) Cilindro de acrílico; b) Tampa interna; c) Tampa externa; d) Cavidade .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Eletrólises em cátodo de mercúrio com TBABF <sub>4</sub> .....	43
Tabela 2: Eletrólises em cátodo de mercúrio com perclorato de sódio .....	45
Tabela 3: Eletrólises em cátodo de pó de grafite. ....	53
Tabela 4: Condições usadas na eletrólise dos sais de diazônio utilizando a cela A .....	63
Tabela 5: Condições usadas na eletrólise dos sais de diazônio utilizando a cela B.....	65

# Sumário

1.0	Introdução .....	14
1.1	Breve abordagem histórica .....	14
1.1.1	Reações de ciclização via sais de diazônio .....	15
1.2.1	Estudo eletroquímico dos sais de arenodiazônio .....	18
1.2.1	Eletrorredução dos sais de arenodiazônio .....	18
1.2.3	Reação de Pschorr via eletroquímica .....	20
1.3	Estudos recentes .....	21
2.0	Objetivos .....	26
2.1	Objetivo geral.....	26
2.2	Objetivos específicos.....	26
3.0	Resultados e Discussão .....	28
3.1	Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi) benzenodiazônio (1).....	28
3.2	Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio (2) .....	30
3.4	Estudo eletroquímico.....	31
3.4.1	Eletrodo de platina.....	32
3.4.2	Eletrodo de mercúrio .....	39
3.4.3	Eletrodo de pó de grafite .....	51
4.0	Conclusão.....	56
5.0	Procedimento .....	58
5.1	Materiais e Métodos .....	58
5.2	Procedimento de preparação dos compostos .....	59
5.3	Experimentos eletroquímicos .....	61
5.3.1	Voltametrias cíclicas em platina e mercúrio .....	61
5.3.2	Eletrólises com eletrodo de mercúrio .....	61
6.0	Referências.....	69
7.0	Anexo.....	0
7.1	Ressonância magnética nuclear dos compostos trabalhados.....	0





# **CAPITULO 1**

---

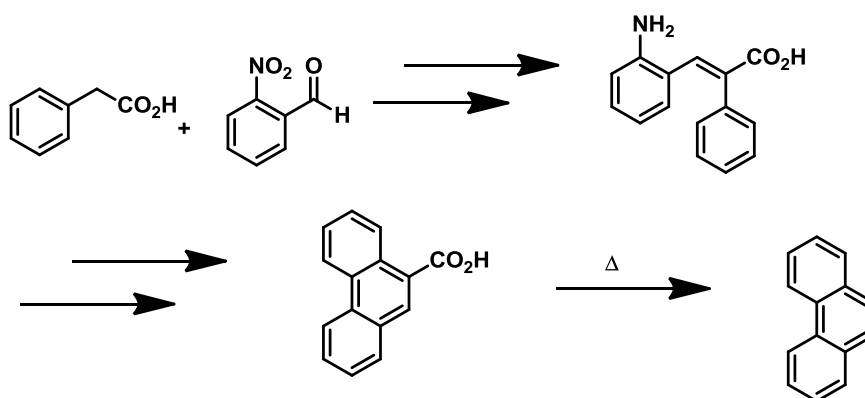
## **INTRODUÇÃO**

## 1.0 Introdução

### 1.1 Breve abordagem histórica

Dentre vários compostos de interesse sintético podemos destacar os sais de diazônio por sua reatividade e a diversidade de trabalhos realizados envolvendo essa classe de compostos. O estudo da química dos sais de diazônio começou em 1858 com a descoberta dessa classe de compostos por Peter Griess<sup>1</sup>. Em 1884 Traugott Sandmeyer<sup>2</sup>, um químico suíço, na tentativa de sintetizar o fenilacetileno utilizando cloreto de benzeno diazônio e acetileno de cobre, obteve um produto inesperado, o cloro-benzeno. Sandmeyer percebeu que reagindo sais de arenodiazônio na presença de sais cuprosos como CuCl, CuCN e CuBr poderia realizar a substituição do grupo diazônio pelo nucleófilo correspondente.

O primeiro registro da utilização de sais de arenodiazônio em reações de ciclização foi feito em 1896 por Robert Pschorr<sup>3</sup>. Nessa ocasião, Pschorr sintetizou o ácido  $\alpha$ -fenantreno carboxílico em três etapas. Partindo do acoplamento do ácido fenilacético e *o*-nitrobenzaldeído, reduziu o grupo nitro e por fim diazotizou a anilina correspondente e tratou o sal de diazônio com ácido sulfúrico diluído na presença de cobre em pó. Houve a eliminação de nitrogênio e o fechamento do anel, formando o ácido  $\alpha$ -fenantreno caboxílico. O aquecimento desse ácido resulta no fenantreno.



**Esquema 1:** Reação de Pschorr

Em 1924 Gomberg e Bachmann<sup>4</sup> desenvolveram um método para sintetizar biarilos não simétricos empregando sais de arenodiazônio na presença de uma solução alcalina de hidróxido de sódio. Esse método permitiu a síntese de diversos biarilos não simétricos. Pouco tempo depois de Gomberg e Bachmam, Schiemann<sup>5</sup> realizou a substituição do grupo diazônio por

flúor através da decomposição do sal de tetrafluoroborato de arenodiazônio por aquecimento, algo que não é possível pela reação de Sandmeyer.

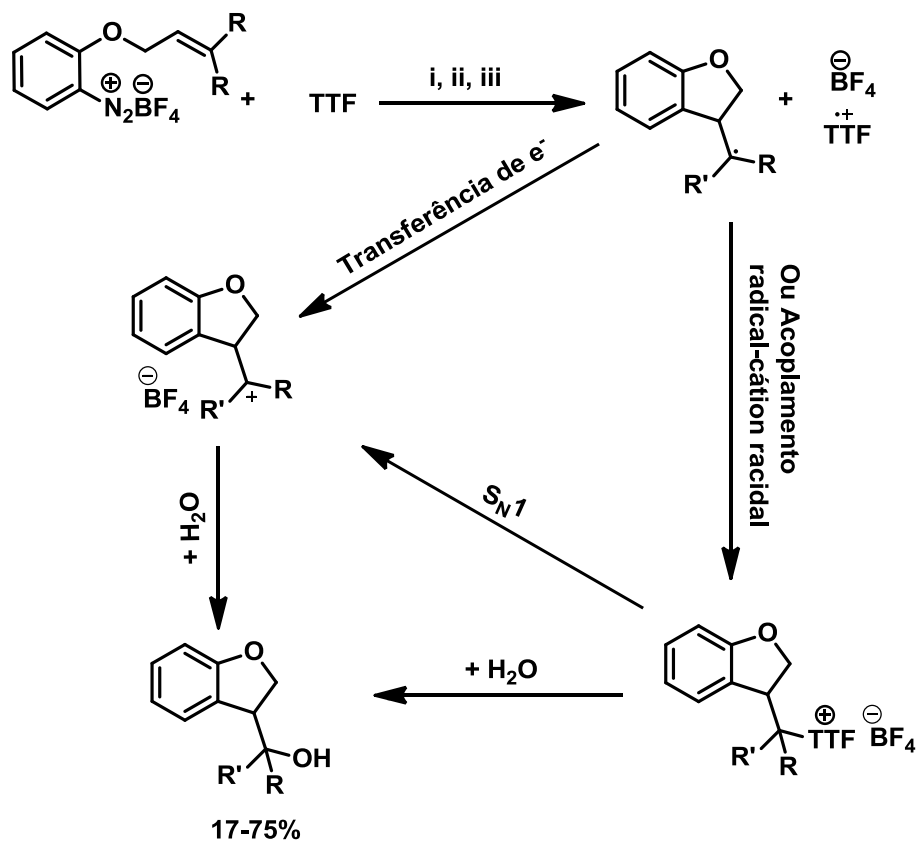
Em 1939 Meerwein e col.<sup>6,7</sup> desenvolveram uma reação que é conhecida como reação de Meerwein ou arilação de Meerwein. O sal de arenodiazônio é convertido em um radical arila na presença de cloreto de cobre (II), em quantidade catalítica, em acetona e reage com uma olefina resultando na arilação da olefina e podendo também resultar no produto de adição.

### 1.1.1 Reações de ciclização via sais de diazônio

Como mencionado anteriormente a primeira reação de ciclização utilizando sais de diazônio foi feita por Pschorr usando cobre em pó como catalisador. Essa reação abriu um novo horizonte para utilização dos sais de diazônio em síntese.

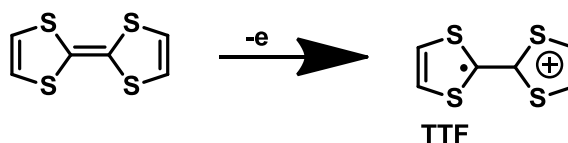
Oae e col.<sup>8</sup> realizaram a reação de Pschorr utilizando a reação de tionitrato de t-butila com aminas como a 2-aminobenzofenona em meio não-aquoso. O tionitrato de t-butila foi utilizado para a síntese dos sais de diazônio, além de ser o mediador da SET (single electron transfer, transferência de um elétron) na ciclização. Em uma única etapa o sal de diazônio é formado e ocorre a ciclização.

Observando que as reações de Sandmeyer, Pschorr e Meerwein apresentam sal de cobre que fornecem elétrons para formação de um radical, Fletcher e col.<sup>9</sup> utilizaram o tetratífulvaleno (TTF) como mediador da SET para os sais de diazônio. Dessa maneira conseguiram a ciclização intramolecular em bons rendimentos. Dois caminhos possíveis que a reação poderia seguir são sugeridos (**Esquema 2**).



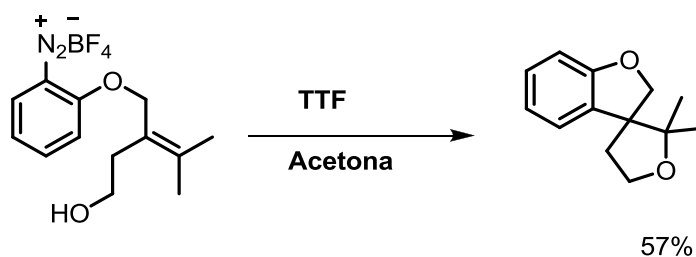
i- Transferência de elétron, ii- Perda do N<sub>2</sub>, iii- Ciclização 5-*exo-trig*

**Esquema 2:** Ciclização utilizando TTF



**Esquema 3:** Tetrathiafulvaleno TTF

Com o êxito obtido com o TTF, Fletcher e col.<sup>10</sup> estenderam a aplicação do catalisador para sistemas mais complexos e fizeram a síntese estereosseletiva de núcleos tetracíclicos de alcalóides do gênero *Aspidosperma* que é uma importante classe de compostos, dentro dos produtos naturais, por terem seus núcleos presentes em compostos biologicamente ativos. Murphy e col.<sup>11</sup> também empregaram o TTF realizar a ciclização intramolecular de sais de diazônio e sintetizar um composto espiro-bicíclico uma classe de compostos de grande interesse na síntese de produtos naturais.



**Esquema 4:** Formação do espiro composto a partir de sais de diazônio usando TTF.

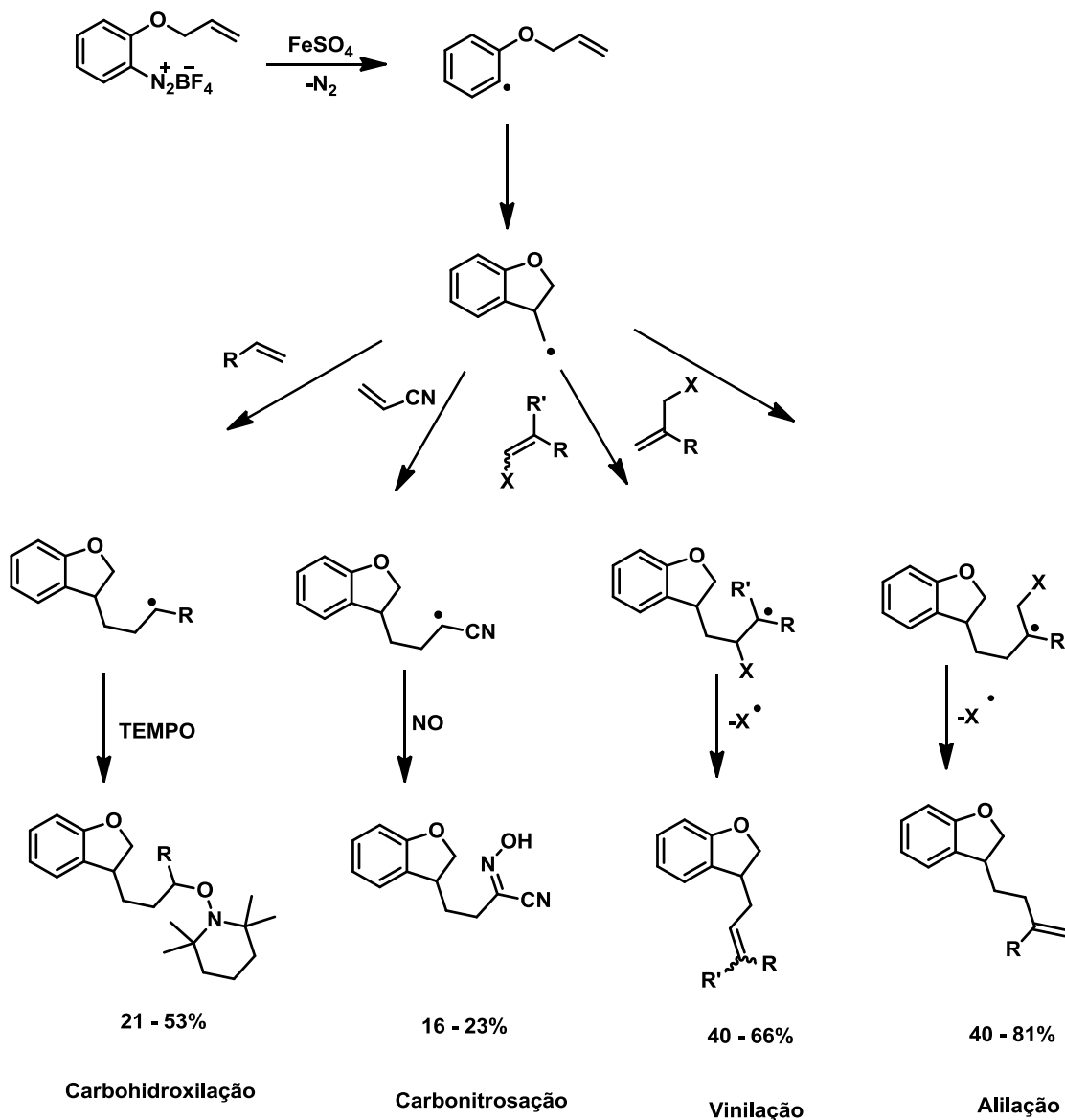
Além do TTF outros compostos são utilizados como mediadores da SET nas reações de ciclização. O paládio (Pd), por exemplo, é usado como catalisador em diversas reações envolvendo sais de diazônio<sup>12</sup>. Siqueira e col.<sup>13</sup> fizeram a primeira reação intramolecular Heck-Matsuda na síntese de benzofuranos e índóis. Os autores observaram que com sais de diazônio substituídos com grupos elétron-doadores, elétron-aceptores ou neutros, a reação de ciclização prosseguia formando o benzofurano correspondente em menor rendimento quando comparado ao sal sem substituinte. Com sais precursores de índóis, uma melhora no rendimento foi observada quando sais com substituintes doadores de elétrons eram usados.



**Esquema 5:** Reação intramolecular Heck-Matsuda

Jasch e col.<sup>14</sup> descreveram a formação de duas ligações carbono-carbono através de uma reação radicalar intra- e intermolecular de sais de diazônio. A primeira ligação carbono-carbono é formada pela ciclização intramolecular dos sais de diazônio utilizando de sulfato de ferro (II) e é comum em todos os sais de diazônio. Com o radical formado após a perda do grupo diazônio e formação do composto ciclização, quatro reações foram estudadas para formar a segunda ligação carbono-carbono: carbo-hidroxilação (ou carbo-amino-hidroxilação), carbonitrosação, vinilação e alilação. Os autores relatam que as reações de carbo-hidroxilação, vinilação e alilação foram realizadas com bons rendimentos, porém a reação de carbonitrosação não apresentou bons resultados, provavelmente devido ao fato de o sulfato de ferro (II), além de agir como redutor para o sal de diazônio, também auxilia para aumentar a solubilidade do

monóxido de nitrogênio aprisionando o radical intermediário formado. Neste trabalho observamos uma grande variedade de reações que podem ser feitas com sais de diazônio, o **Esquema 6** mostra as reações que foram feitas por um sal de diazônio em particular.



**Esquema 6:** Reações intra- e intermoleculares via sais de diazônio

### 1.2.1 Estudo eletroquímico dos sais de arenodiazônio

#### 1.2.1 Eletrorredução dos sais de arenodiazônio

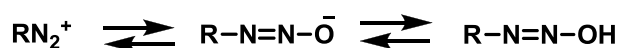
Elofson e Mecherly<sup>15</sup> estudaram a titulação amperométrica de aminas diazotizadas em cátodo de mercúrio em que foi iniciada uma série de trabalhos voltados para o estudo eletroquímico dos sais de diazônio. Utilizando a 1-fenil-3-metil-pirazolona inicialmente para

ser titulada, foi usado uma solução de  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  de cloreto de *p*-toluenodiazônio como titulante. Como parâmetro para avaliar o método foi usada a decomposição do sal de diazônio com cloreto de cobre (I) para medir a evolução de nitrogênio. Considerando o método de avaliação de evolução de nitrogênio como mais acurado que a titulação amperométrica, o erro obtido quando comparado com a titulação amperométrica não é maior do que 1 ou 2%. Assim estenderam o método para outros sais de diazônio e outros analitos, além de avaliar o efeito do pH nas titulação, concluindo que a melhor faixa de pH a ser trabalhada era entre 5 e 9.

Atkinson e col.<sup>16</sup> em 1950 estudaram a relação entre os potenciais de meia onda, pH e concentração para quatro diazocompostos em eletrodo gotejante de mercúrio. Os resultados obtidos pelos autores foram descritos da seguinte maneira:

1. “Todos os compostos estudados apresentaram dois potenciais de redução entre 0 e -1,5V;
2. A corrente de difusão diminuiu rapidamente em elevado pH;
3. Em um dado pH, ou faixa limitada de pH, a corrente de difusão foi proporcional a concentração de diazocomposto;
4. O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para cada onda variou com a concentração. Com exceção da primeira onda da anilina diazotizada; aumentando o pH causou mudança no  $E_{1/2}$  de ambas ondas para mais negativo;
5. Nenhuma onda nos casos estudados puderam ser atribuídas a produtos comuns como azobenzeno, ácido salicílico, ácido difenílico, fenilidrazina, anilina ou ácido antranílico”.

Os autores atribuíram o primeiro pico de redução ao grupo  $\text{RN}_2^+$  e o segundo pico de redução ao diazo-hidróxido formado no seguinte equilíbrio:



**Esquema 7:** Equilíbrio entre um sal de diazônio e um diazohidróxido

Outros trabalhos foram realizados de modo a confirmar algumas das afirmações de Atkinson e col. Kochi<sup>17</sup> também investigou a polarografia dos sais de diazônio e confirmou as afirmações de Atkinson e col. que o primeiro pico de redução é independente do pH e

corresponde a transferência de um elétron e o segundo pico dependente do pH e correspondente a transferência do segundo elétron.

Elofson<sup>18</sup> reinvestigou a polarografia dos sais de diazônio após os resultados de Atkinson e col. e Kochi. Ele observou em seus estudos que a concentração de substrato era proporcional à corrente para concentrações inferiores a  $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e que a corrente chegava a seu limite no primeiro pico de redução para concentrações acima de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainda foi observado que a magnitude da corrente para o primeiro pico de redução era diretamente proporcional à altura da piscina de mercúrio, levando à conclusão de que é uma onda de adsorção, enquanto o segundo pico é controlado por difusão.

Em outro trabalho de polarografia, em que o efeito de substituinte de aminas aromáticas diazotizadas foi investigado, Elofson e col.<sup>19</sup> observaram que grupos doadores de elétrons fazem o potencial de meia onda ser mais negativo, enquanto grupos retiradores de elétrons fazem o cátion diazônio ser reduzido mais facilmente.

### 1.2.3 Reação de Pschorr via eletroquímica

Após a tentativa frustrada do uso de sais de diazônio em arilações feita por Gadallah e Elofson<sup>20</sup>, quando observaram maior formação de benzeno pela abstração de prótons do solvente, Elofson e Gadallah<sup>21</sup> estudaram a redução dos sais de diazônio buscando reproduzir a reação de Pschorr via eletroquímica em solventes apróticos e fazer a comparação da mesma síntese na presença e ausência de cobre.

A redução foi feita em cátodo de mercúrio não tendo formação de subprodutos ou reações paralelas. O efeito do substituinte foi insignificante e, considerando o trabalho anterior<sup>20</sup> em que houve formação de benzeno pela abstração de próton do solvente, esta reação não foi observada, indicando que as condições utilizadas favoreceram fortemente a ciclização.

No estudo da reação de Pschorr com e sem o efeito do cobre, os autores observaram que a reação sem o metal chega a 60% de rendimento, porém com a adição do metal o rendimento aumenta para 93%. Cobre e sais de cobre facilitam a troca por brometo e cloreto nas reações de Sandmeyer, Pschoor e Meerwein, porém não é necessário quando utilizamos o íon iodeto. A explicação sugerida vem do potencial de redução do cobre e dos sais de cobre que são próximos ao potencial do primeiro pico de redução dos sais de diazônio. O íon iodeto possui um potencial de redução na faixa do primeiro pico de redução dos sais de diazônio, por isso pode ser trocado sem o auxílio do metal, já o íon fluoreto possui potencial de redução muito alto sendo necessário outros meios para sua introdução no anel aromático.



### 1.3 Estudos recentes

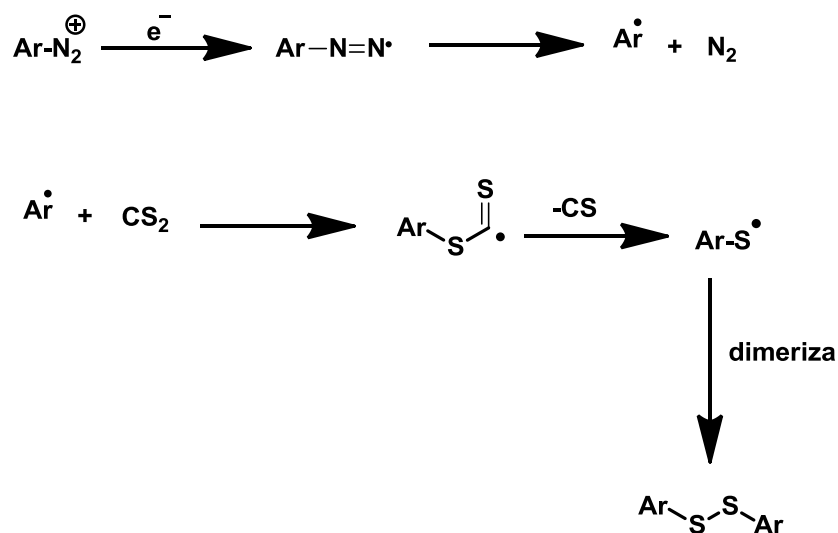
Nos últimos anos poucos trabalhos foram descritos envolvendo a eletrorredução de sais de diazônio. Trabalhos mais recentes foram feitos por Otero e col.<sup>22</sup> sintetizando ácidos carboxílicos através da redução eletroquímicas dos sais de diazônio. Neste trabalho os sais de diazônio foram reduzidos eletroquimicamente na presença de CO<sub>2</sub> em cátodo de mercúrio para formação de ácidos carboxílicos.

A voltametria cíclica apresenta dois picos de redução, e ao realizar as eletrólises na faixa de potenciais +0,02V e -0,1V vs. SCE, houve formação de sais arilmercuriais devido a formação do radical arila. A aplicação do potencial no segundo pico de redução entre -0,5V e -0,7V vs. SCE, favoreceu a formação de fenil-hidrazina. Quando o potencial de -1,0V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> foi usado houve formação do ânion arila conduzindo a carboxilação. A reação foi conduzida adicionando quantidades pequenas de substrato para evitar a dimerização. Os autores destacam quatro pontos que favorecem seu trabalho:

- Baixo potencial catódico
- Pode-se introduzir outros substituintes no anel aromático de partida
- Evita-se a hidrólise necessária na reação de Sandmeyer
- Seletividade do processo

Posteriormente Batanero e col.<sup>23</sup> estudaram a redução eletroquímica sob potencial controlado de quinonas em meio aprótico em três solventes distintos dimetilformamida (DMF), 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) e acetonitrila (ACN) na presença/ausência de tetrafluoroborato de benzenodiazônio. Este estudo fornece uma forma interessante para obter novas hidroxi-carboxamidas, dioxinas, derivados cianometilados e outros compostos úteis. São descritos o comportamento eletroquímico destes sistemas e sugeridos propostas mecanísticas.

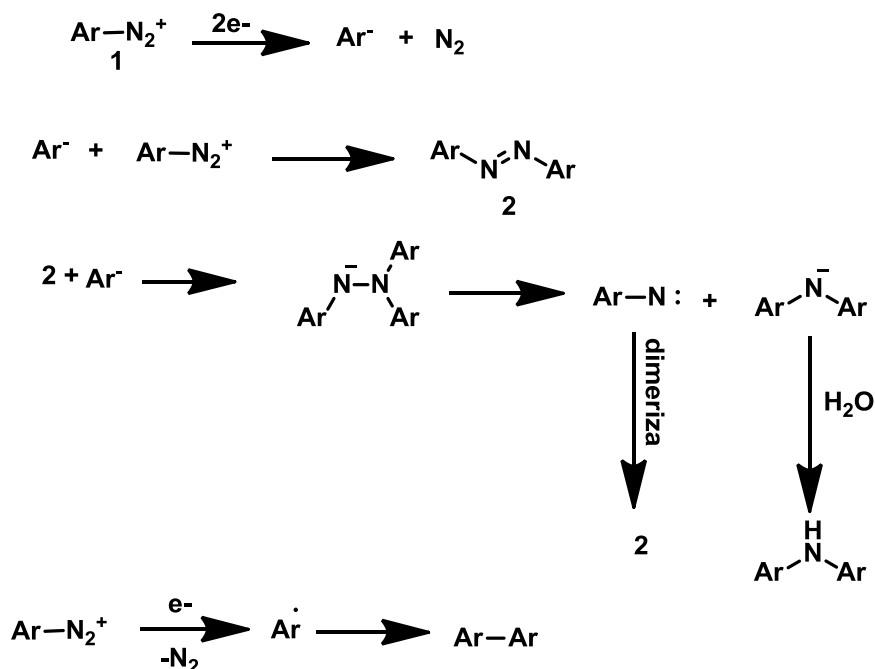
A partir do conhecimento adquirido na redução das quinonas seguido do acoplamento com solvente, Barba e col.<sup>24</sup> reduziram sais de diazônio no primeiro pico de redução para obter a formação do radical arila visando a formação de biaril dissulfetos. O radical arila formado pela eletrorredução do sal de diazônio reage com o dissulfeto de carbono, que é o solvente, formando outro radical pela adição ao dissulfeto, eliminando CS que resulta no ariltio-radical que encontra outra espécie idêntica para formar o dímero biaril dissulfeto (**Esquema 8**).



**Esquema 8:** Formação de diaril dissulfeto

Um ano depois Barba e col.<sup>25</sup> reduziram sais de diazônio no segundo pico de redução (-1,0V vs. SCE) em cátodo de mercúrio. Dois elétrons são transferidos formando um ânion que reage com outro sal obtendo azobenzenos como produto principal. O azobenzeno formado pode reagir com o ânion gerado e formar arilaminas. A transferência de um elétron ocasiona formação de radicais que antes da transferência do segundo elétron podem acoplar tendo como produto pequenas quantidades de biarilos (**Esquema 9**).

A reação foi conduzida adicionando pequenas porções de sais de diazônio para evitar grande concentração de radicais na superfície do eletrodo, evitando a dimerização. A reação foi feita em baixa temperatura para evitar a decomposição térmica dos sais.



**Esquema 9:** Formação do azobenzeno, arilaminas e biarilos compostos

Há um grande número de trabalhos envolvendo o uso de sais de diazônio, tanto para objetivos sintéticos como sensores e funcionalização de superfícies<sup>26-27</sup>. O número de trabalhos feitos com essa classe de composto demonstra sua versatilidade e importância tanto para o conhecimento científico como aplicação industrial.

O estudo eletroquímico com sais de diazônio apesar de já ter sido iniciado em 1949, há poucos trabalhos visando o uso desses sais para fins sintéticos. Seu comportamento eletroquímico é bem conhecido pelos dois picos de redução em que o primeiro é controlado por um processo de adsorção e o segundo controlado por difusão. Ainda o uso de metais e derivados como mediadores para SET ou compostos que desempenham a mesma função como o TTF prevalecem.

Levando em consideração os estudos de ciclização química dos sais de diazônio com mediadores da SET, foi estudada uma metodologia eletrossintética para redução dos sais de diazônio visando a obtenção de produtos de redução em escala preparativa, sem ser necessário o uso de mediadores para SET.



## **CAPITULO 2**

---

### **OBJETIVOS**

## **2.0 Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem por objetivo a redução de sais de diazônio utilizando métodos eletroquímicos como ferramenta para transferência de elétrons e formação do radical que é a etapa principal para obtenção de anéis heterocíclicos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Síntese dos sais de diazônio via metodologias conhecidas;
- Estudo voltamétrico dos sais sintetizados em diferentes eletrodos;
- Eletrólise dos sais sintetizados.

## **CAPITULO 3**

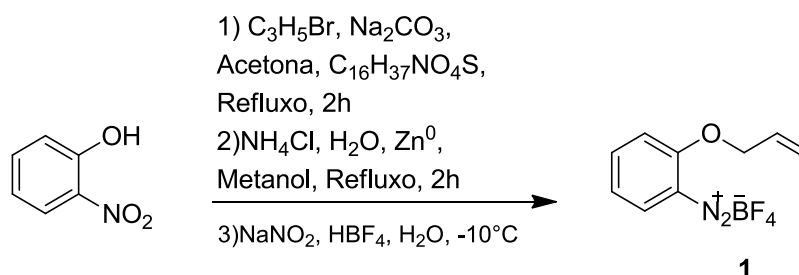
---

## **RESULTADOS**

### 3.0 Resultados e Discussão

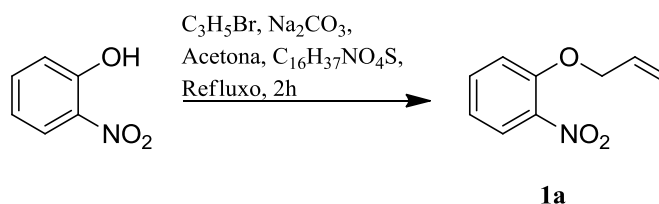
#### 3.1 Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi) benzenodiazônio (1)

A síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio foi realizada em três etapas compreendendo a alquilação da hidroxila, a redução do grupo nitro e a formação do sal desejado (**Esquema 10**).



**Esquema 10:** Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio

Iniciamos com a alquilação do orto-nitrofenol utilizando brometo de alila e carbonato de sódio, fazendo uma reação  $SN_2$ , seguindo o procedimento de Siqueira e col<sup>13</sup>. Esta reação durava oito horas usando o procedimento descrito. Para diminuir o tempo da reação utilizamos o hidrogenossulfato de tetrabutilamônio como catalisador de transferência de fase e observamos que em apenas duas horas a reação chegava ao fim resultando em 79% de rendimento após a destilação a vácuo.

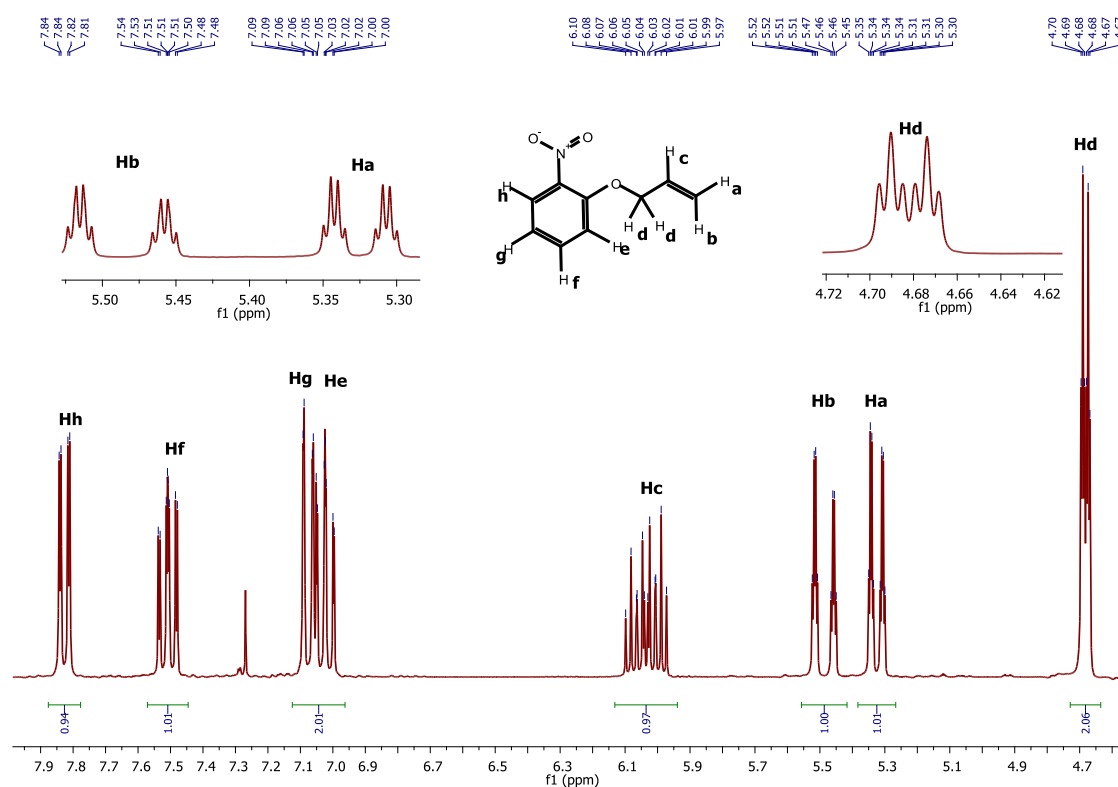


**Esquema 11:** Síntese do 1-nitro-2-(2-propen-1-ilóxi)benzeno

O composto **1a** foi caracterizado através da técnica de RMN  $^1H$  sendo observados sinais com deslocamento químico entre 6.9 - 7.9ppm característicos dos prótons aromáticos. Além disso, observamos um multiplete com deslocamento químico centrado em 6.0ppm referente ao próton  $H_c$  que acopla com os prótons  $H_b$  em trans,  $H_a$  em cis e  $H_d$ . Um sinal com deslocamento



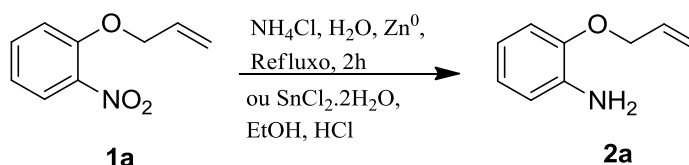
químico em 5.5ppm referente ao próton  $H_b$  que acopla com os prótons  $H_c$  em trans, acoplamento geminal com  $H_a$  e acoplamento a longa distância com  $H_d$  resultando em um duplo dubleto de tripleto que tem a aparência de um dubleto de quarteto pela superposição dos sinais, com  $J_{trans} = 17.3\text{Hz}$  e  $1.7\text{Hz}$ . Um sinal com deslocamento de 5.3ppm referente ao próton  $H_a$  que acopla com  $H_c$  em cis, acoplamento geminal com  $H_b$  e acoplamento a longa distância com  $H_d$  resultando também em um duplo dubleto de tripleto com aparência de dubleto de quarteto pelos mesmos motivos de  $H_b$  com  $J_{cis} = 10.6\text{Hz}$  e  $1.5\text{Hz}$  e um sinal com deslocamento químico de 4.6ppm referente ao próton  $H_d$  que acopla com o próton  $H_c$  e com os prótons  $H_a$  e  $H_b$  a longa distância resultando em um dubleto de tripleto<sup>28-29</sup>.



**Figura 1:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto **1a**

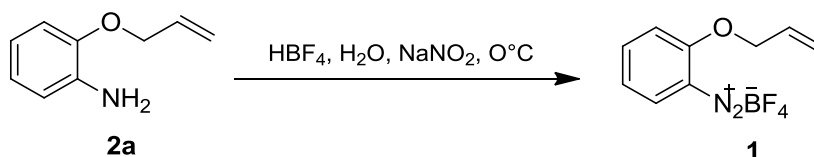
O composto **1a** foi utilizado para redução do grupo nitro e formação da respectiva anilina. Tivemos bastante dificuldade nessa etapa do trabalho, começamos adaptando o procedimento descrito por Skinner e colaboradores<sup>30</sup>. A reação ocorreu com a utilização de cloreto de amônio e zinco em pó com rendimento de 54% após purificação por destilação a vácuo. Porém apenas pequenas quantidades de nitro composto podiam ser reduzidos e ao final da reação o produto logo era oxidado e escurecia após a extração. Alternativamente utilizamos o método descrito por Siqueira e col.<sup>13</sup> reduzindo com uma solução de cloreto de estanho dihidratado em etanol e ácido clorídrico concentrado, obtendo 89% de rendimento com a

vantagem do produto não escurecer após a extração. O produto foi estocado sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>). O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **2a** está no anexo 1.



**Esquema 12:** Síntese do 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenamina **2a**

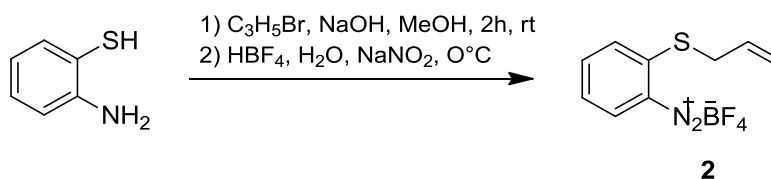
O composto **2a** foi usado para síntese do sal de diazônio baseado no procedimento de Siqueira e col.<sup>13</sup>. Foi adicionada a 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenamina a uma solução 2:1 de ácido tetrafluorobórico 48% e água a uma temperatura entre 0°C e -5°C. Nitrito de sódio foi dissolvido em pequenas quantidades de água e foi adicionado aos poucos à solução que foi mantida sob agitação por trinta minutos. Os cristais foram recristalizados com acetona/éter etílico. O sal **1** foi caracterizado utilizando RMN de <sup>1</sup>H, o espectro está disponível no anexo 1.



**Esquema 13:** Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio

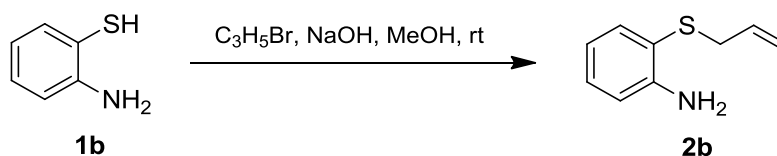
### 3.2 Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio (**2**)

O tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio foi preparado em duas etapas consistindo na alquilação do grupo SH do 2-aminobenzenotiol e a formação do sal com ácido tetrafluorobórico e nitrito de sódio.



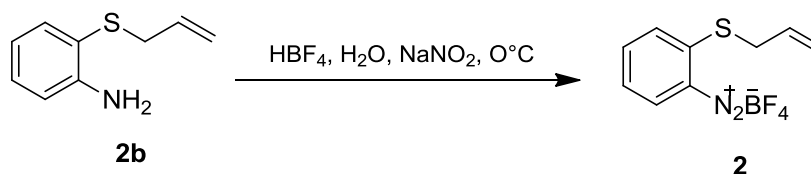
**Esquema 14:** Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio

A 2-(2-propen-1-iltio)-benzenamina **2b** foi preparada seguindo o procedimento descrito por Uchida e col.<sup>31</sup>. Alquilamos o 2-aminobenzenotiol com brometo de alila previamente destilado na presença uma solução de hidróxido de sódio. A reação prosseguiu à temperatura ambiente por duas horas. O produto foi purificado por destilação a vácuo resultando em 74% de rendimento. O espectro de RMN de <sup>1</sup>H está no anexo 1.



**Esquema 15:** Síntese da 2-(2-propen-1-iltio)-benzenamina

O composto **2b** foi usado para síntese do sal de diazônio utilizando o procedimento de Siqueira e col.<sup>13</sup>. Foi adicionada à amina **2b** uma solução 2:1 de ácido tetrafluorbórico 48% e água a uma temperatura entre 0°C e -5°C. Nitrito de sódio dissolvido em pequenas quantidades de água foi adicionado aos poucos à solução que foi mantida sob agitação por trinta minutos. Os cristais foram recristalizados com acetona/éter etílico.



**Esquema 16:** Síntese do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio

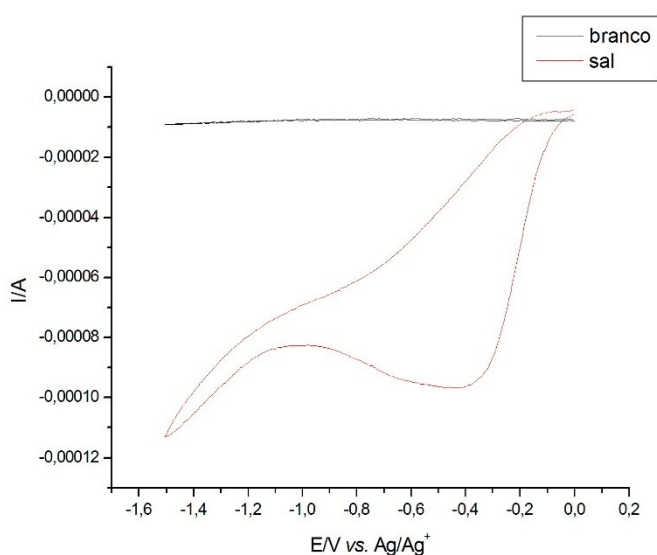
### 3.4 Estudo eletroquímico

Para o estudo eletroquímico dos sais de diazônio utilizamos três eletrodos: eletrodo de platina, eletrodo de mercúrio e eletrodo de pó de grafite.

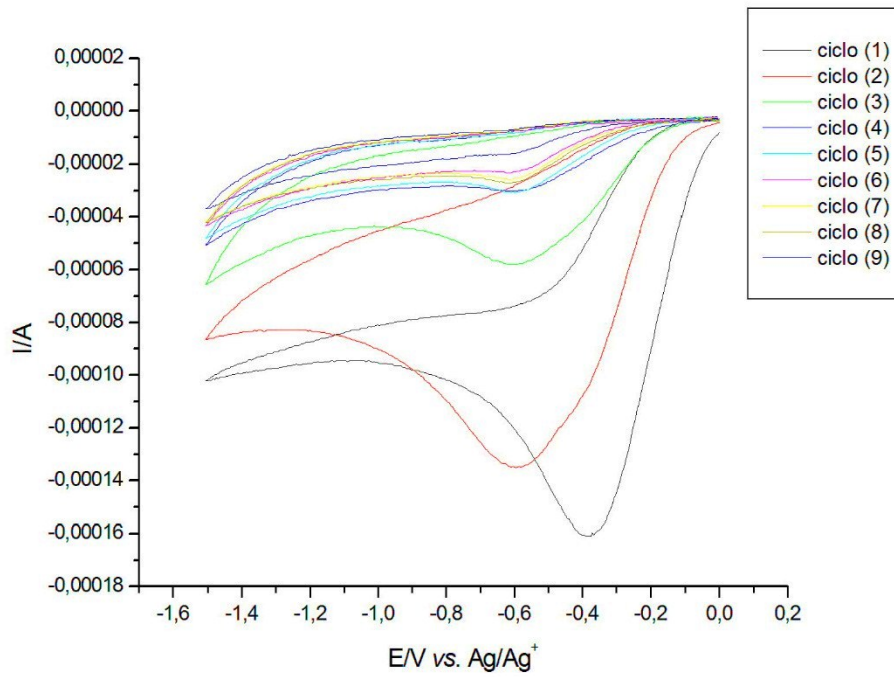
Fizemos o estudo voltamétrico dos sais sintetizados com cada um dos eletrodos para conhecer o  $E_p$  e planejar as eletrólises. Começamos nosso estudo com o eletrodo de platina.

### 3.4.1 Eletrodo de platina

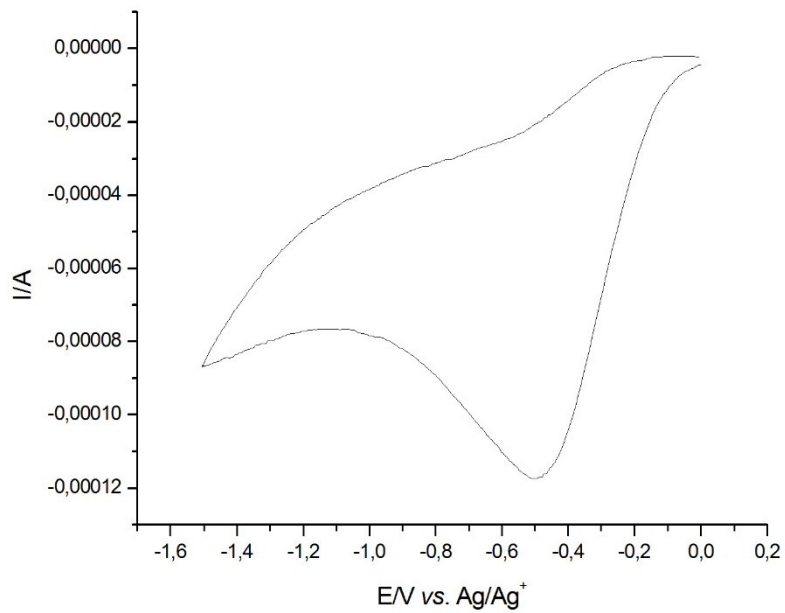
As voltametrias foram feitas utilizando como eletrodo de trabalho um fio de platina, eletrodo auxiliar uma placa de platina e eletrodo de referência um fio de prata imerso em uma solução  $0,02\text{mol.L}^{-1}$  de iodeto de tetrabutilamônio (TBAI). A velocidade de varredura foi  $50\text{mVs}^{-1}$ . O eletrólito de suporte foi uma solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF<sub>4</sub>) em dimetilformamida (DMF). As figuras 2 e 3 mostram os voltamogramas obtidos do sal **1**, enquanto as figuras 4 e 5 mostram os voltamogramas obtidos do sal **2**.



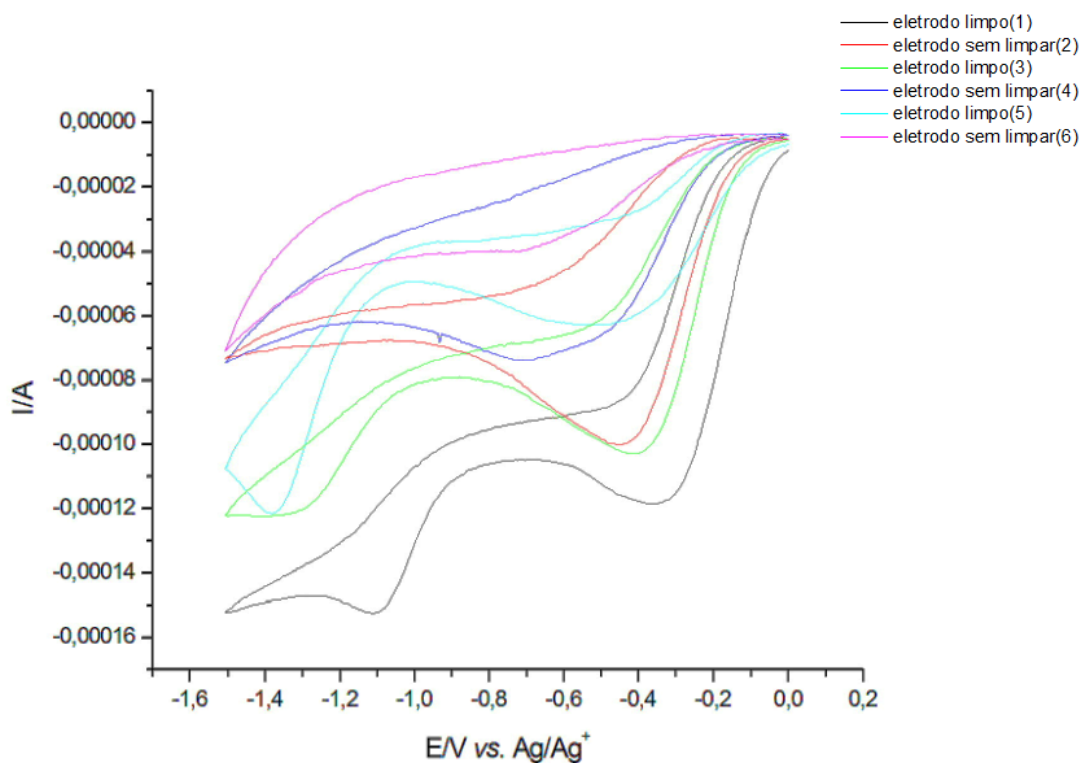
**Figura 2:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de TBABF<sub>4</sub> em DMF com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $13\text{mmol.L}^{-1}$



**Figura 3:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em DMF com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $13\text{mmol.L}^{-1}$



**Figura 4:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em DMF com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11\text{mmol.L}^{-1}$



**Figura 5:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em DMF com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11\text{mmol.L}^{-1}$

A figura 2 mostra o voltamograma do sal **1** (vermelho) com o branco (preto). O voltamograma nos mostra que a reação de transferência de elétrons é irreversível, pois apresenta apenas pico de redução e não há nenhum pico de oxidação. Logo após a transferência do elétron para o sal, o intermediário, provavelmente um radical livre, reage e forma uma espécie sem atividade eletroquímica na janela de potencial trabalhada. No segundo ciclo observamos o deslocamento do potencial de pico de  $0,15\text{V}$  e a diminuição da corrente, continuando com a sequência de ciclos a corrente medida após o terceiro ciclo já não é mais mensurável como mostrado na figura 3.

De modo semelhante, a figura 4 mostra o voltamograma do sal **2** com potencial de pico  $E_p$  em  $-0,5\text{V}$ , porém com a continuidade dos ciclos há diminuição da corrente, além do deslocamento do  $E_p$  para potenciais mais negativos assim como no voltamograma do sal **1**, além de ser um processo irreversível.

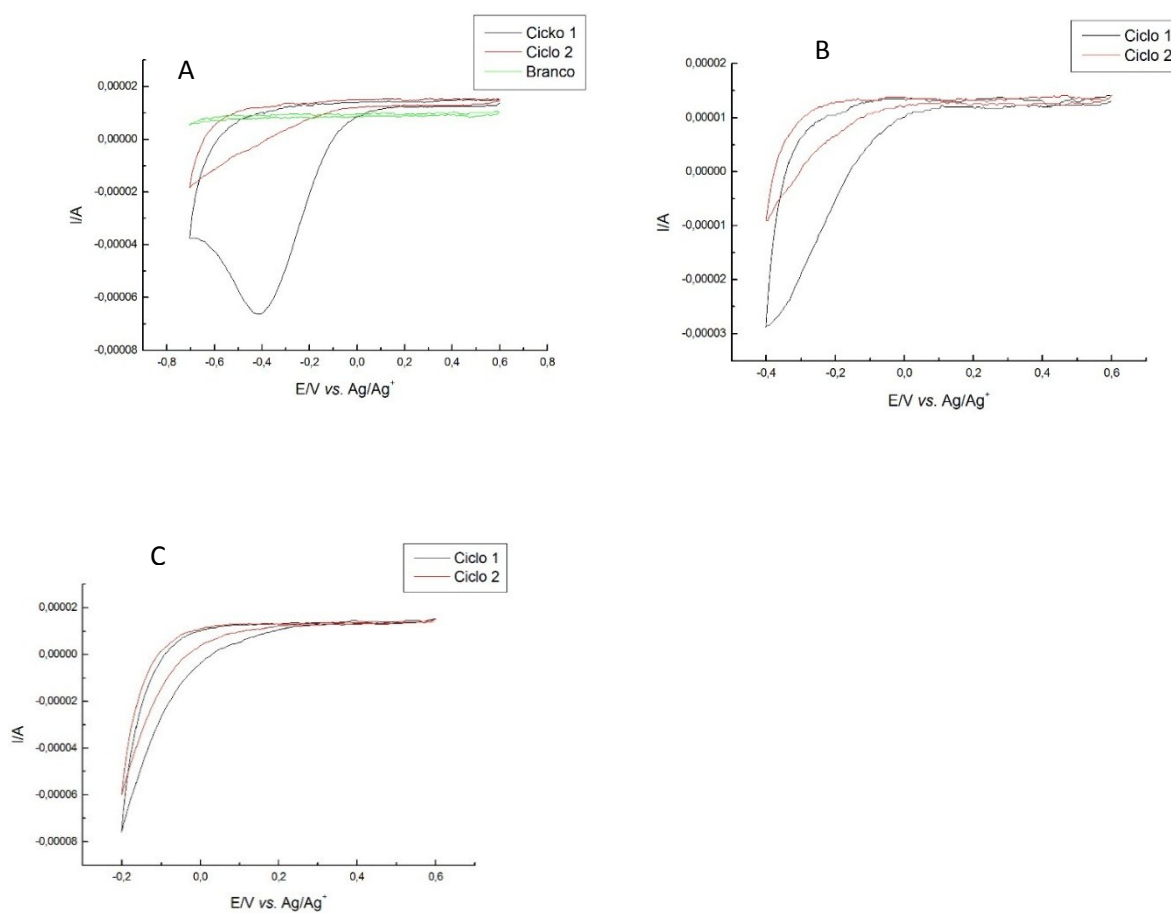
Tomando esses fatos como base, trabalhamos com a hipótese de o intermediário formado ser adsorvido no eletrodo. Para comprovar este fato fizemos voltametrias alternadas com o sal **2**, onde limpamos o eletrodo e fizemos dois ciclos consecutivos, um com eletrodo limpo e outro sem limpar o eletrodo. A figura 5 mostra o resultado desse experimento onde observamos aumento de corrente após limpar o eletrodo e diminuição da corrente nos ciclos

sem limpar o eletrodo. Esse fato não chega a ser uma surpresa pois existem trabalhos que exploram essa característica dos sais de diazônio para modificar/funcionalizar superfícies<sup>32-34</sup>.

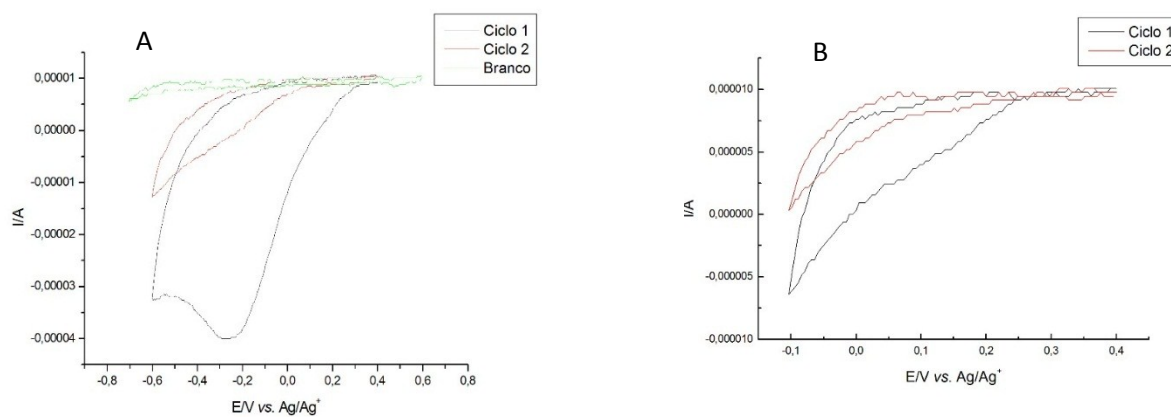
Além do fato de estar havendo adsorção no eletrodo, observamos após uma série de ciclos a diminuição da corrente, mesmo com a limpeza do eletrodo, e o aumento de um sinal próximo de -1,1V. Esse pico pode ser atribuído a transferência do segundo elétron formando um ânion como é conhecido na literatura<sup>22</sup>. Como há atividade eletroquímica do substrato conforme mostra o primeiro pico de redução e a esperada reação de ciclização envolvendo um radical livre formado após a transferência de  $1e^-$  era provável, detivemos nossa atenção na região de primeiro pico de redução.

Sabendo que alguns dos possíveis produtos a serem formados apresentam baixo ponto de ebulição, nos pareceu mais adequado utilizar acetonitrila (ACN) como solvente por ser facilmente evaporado após o término das eletrólises, enquanto o DMF necessitaria da utilização de pressão reduzida para ser removido.

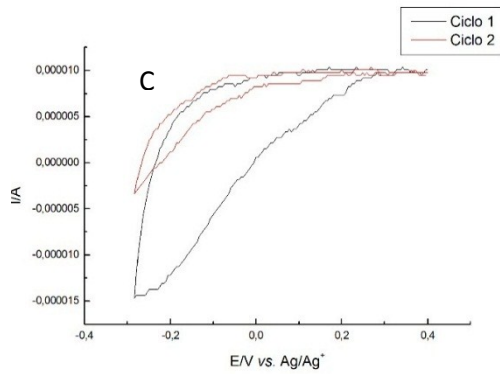
Nessa etapa do trabalho dispusemos de dois eletrólitos de suporte, o TBABF<sub>4</sub> e perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>), ambos em ACN. Como o TBABF<sub>4</sub> é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e pouco solúvel em água, isso dificulta o processo de extração dos produtos formados porque sempre o TBABF<sub>4</sub> estaria presente; já o NaClO<sub>4</sub> é facilmente retirado ao fim da eletrólise. Com os dois sistemas fizemos o estudo voltamétrico em três regiões diferentes em torno do primeiro pico de redução para observar se existia alguma região de potencial em que fosse possível trabalhar sem haver bloqueio do eletrodo após o primeiro ciclo. As janelas de potencial estudadas compreendiam até o fim do primeiro pico de redução, até o potencial de pico e até o início do pico de redução. Além disso iniciamos as voltametrias em potenciais positivos para testar a possibilidade de uma possível remoção de material adsorvido bloqueando o eletrodo. As figuras 6 – 9 mostram os voltamogramas feito com os dois eletrólitos estudados



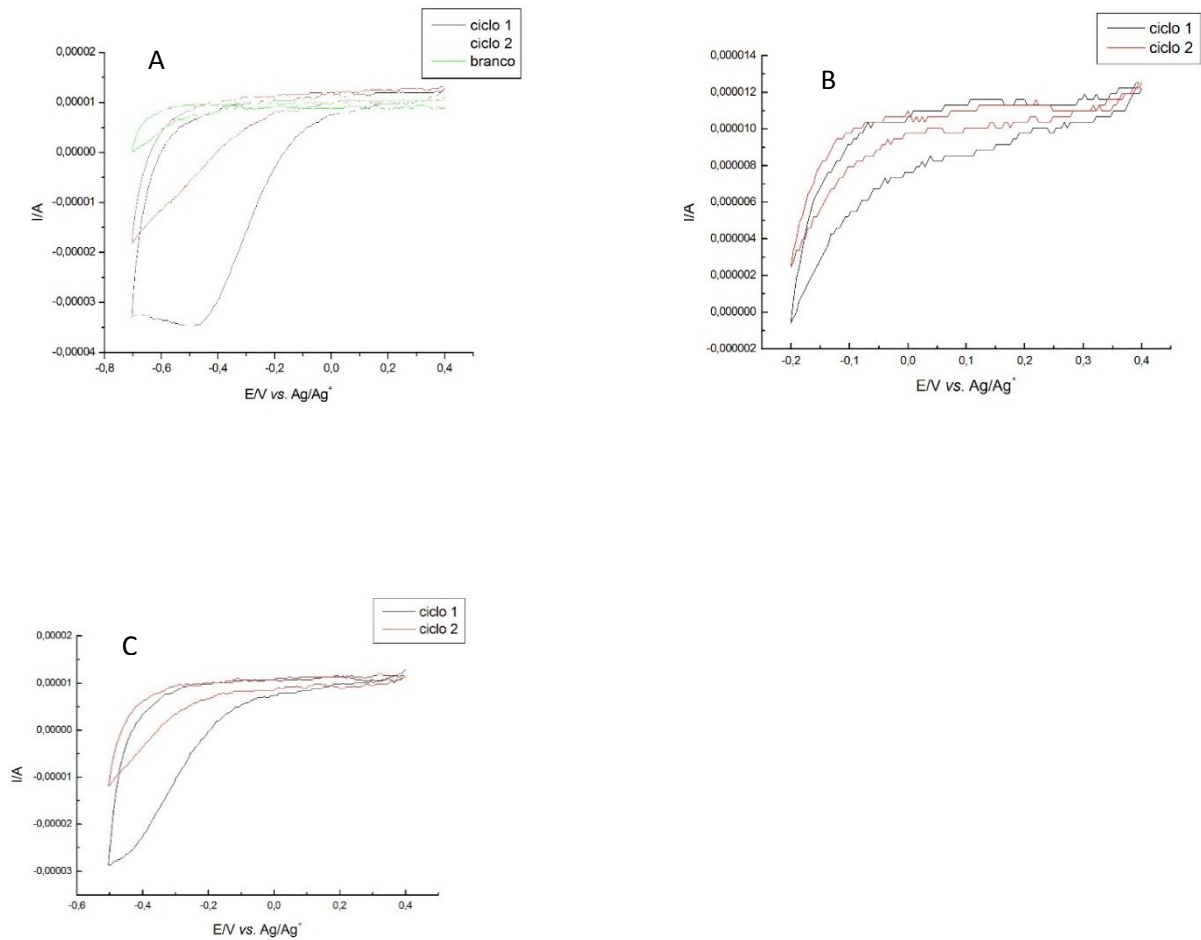
**Figura 6:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.





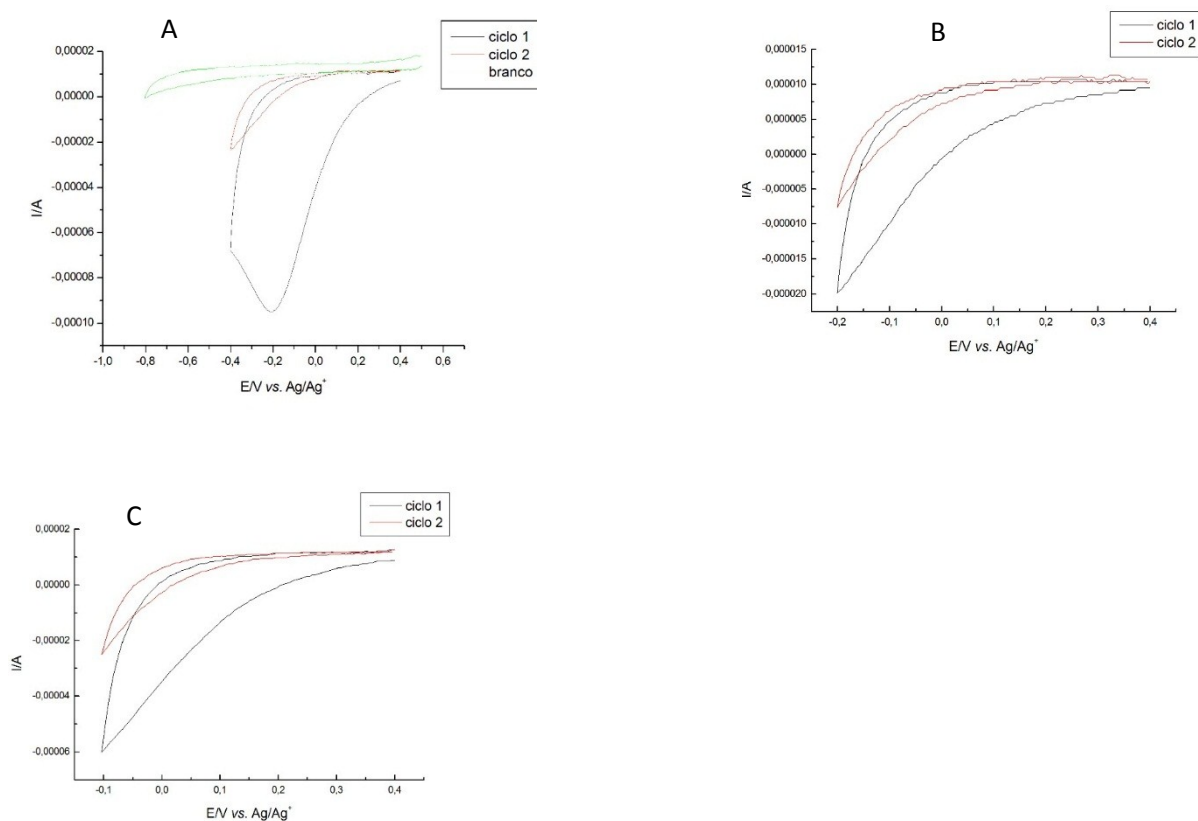


**Figura 7:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em ACN com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11 \text{ mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.



**Figura 8:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato

de  $11\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.



**Figura 9:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.

Comparando a ACN com DMF, em relação ao potencial de redução não há mudanças relevantes com relação a adsorção de substrato na superfície do eletrodo. As figura 6 e 8 mostram as voltametrias do sal **1** empregando  $\text{TBABF}_4$  como eletrólito e  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito, a figura 6A mostra o branco, o primeiro ciclo (preto) da voltametria até o primeiro pico de redução e o segundo ciclo (vermelho). Observamos que há uma diminuição significativa na corrente. A Figura 6B mostra dois ciclos consecutivos da voltametria até o  $E_p$  e o resultado é o mesmo, já a figura 6C mostra a voltametria até o início do pico de redução e o resultado também é o mesmo de 6A e 6B. Os voltamogramas apresentados na figura 8 mostram a mesma tendência que os da figura 6.

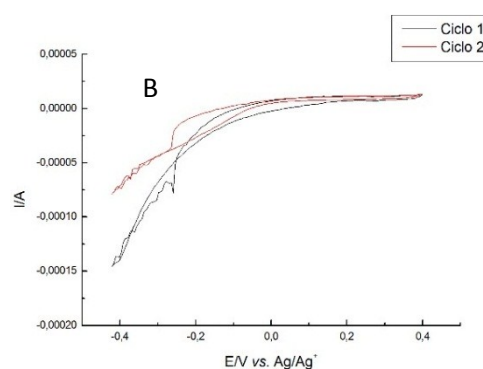
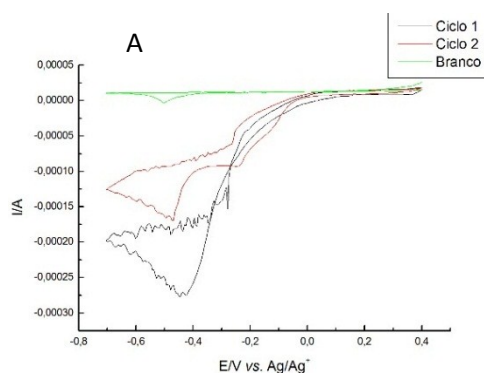
O mesmo experimento foi feito com o sal **2** e são mostrados nas figuras 7 e 9, os resultados são idênticos ao do sal **1**.

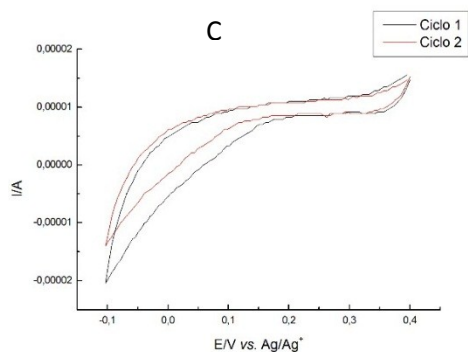
Na ausência de resultados promissores resolvemos adotar outro eletrodo que tivesse propriedades que se adequassem a classe de compostos trabalhados e pudesse solucionar o problema da adsorção de substrato afim de poder realizar as eletrólises sem haver queda na corrente. Assim com base em trabalhos descritos na literatura, começamos a trabalhar com o eletrodo de mercúrio.

### 3.4.2 Eletrodo de mercúrio

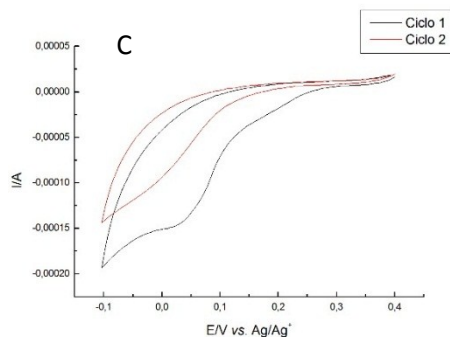
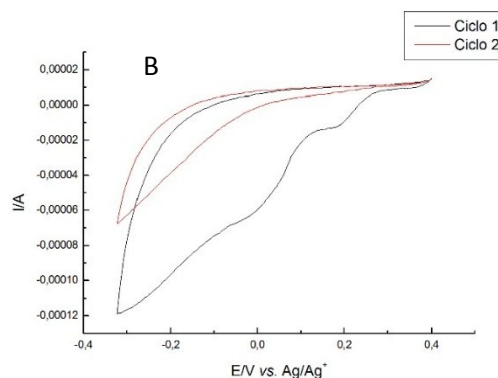
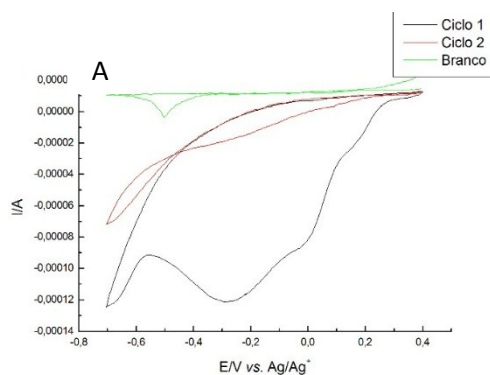
Apesar de ser um metal tóxico, o eletrodo de mercúrio foi o mais utilizado na eletrorredução dos sais de diazônio. Como é o único metal líquido, é possível renovar sua superfície impedindo a inutilidade do eletrodo pela adsorção de substratos gerados pela redução dos sais.

Para o estudo voltamétrico depositamos mercúrio em um fio de platina. Em uma solução de 0,1M de nitrato de mercúrio aplicamos uma corrente de 100mA durante 500s formando uma gota de mercúrio em volta do fio de platina. Iniciamos as voltametrias com as mesmas condições usadas no eletrodo de platina e os mesmos eletrólitos e solvente. Os voltamogramas mostrados nas figuras 10 - 13 são referentes aos sais **1** e **2**.

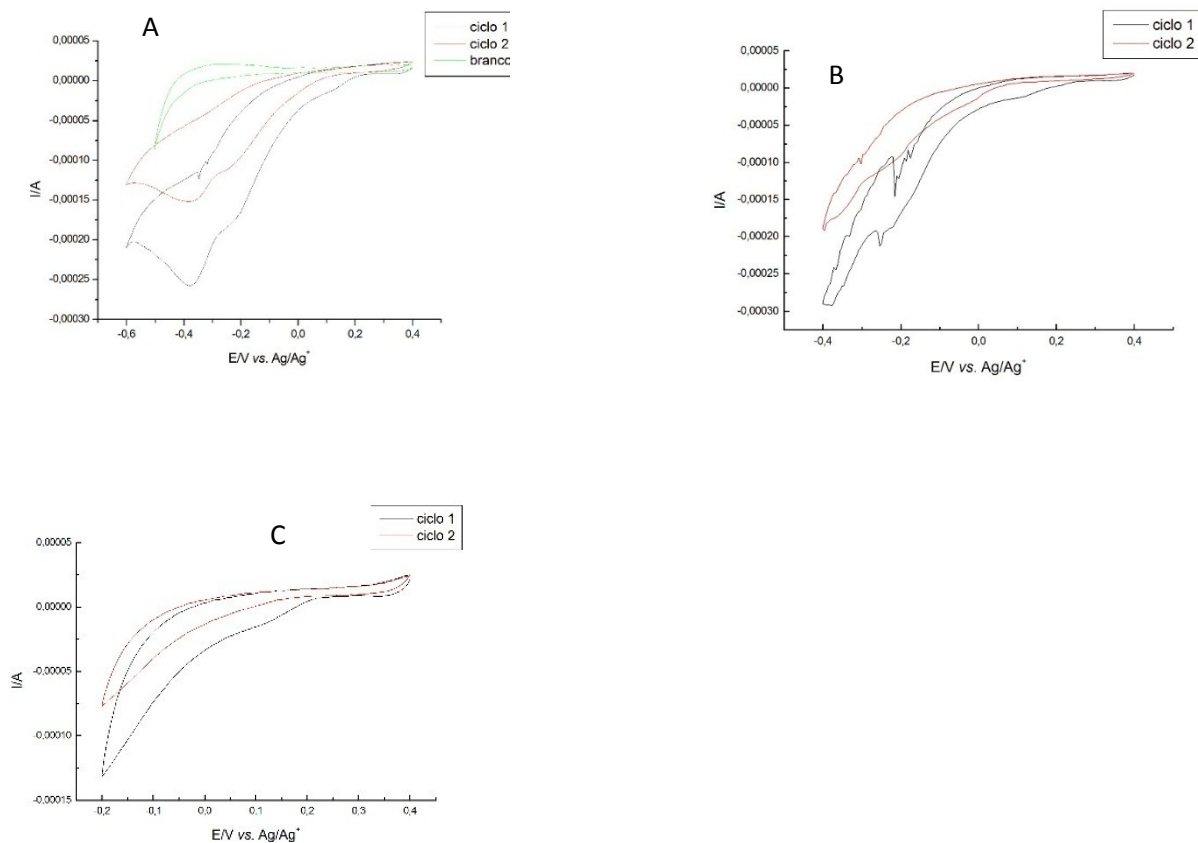




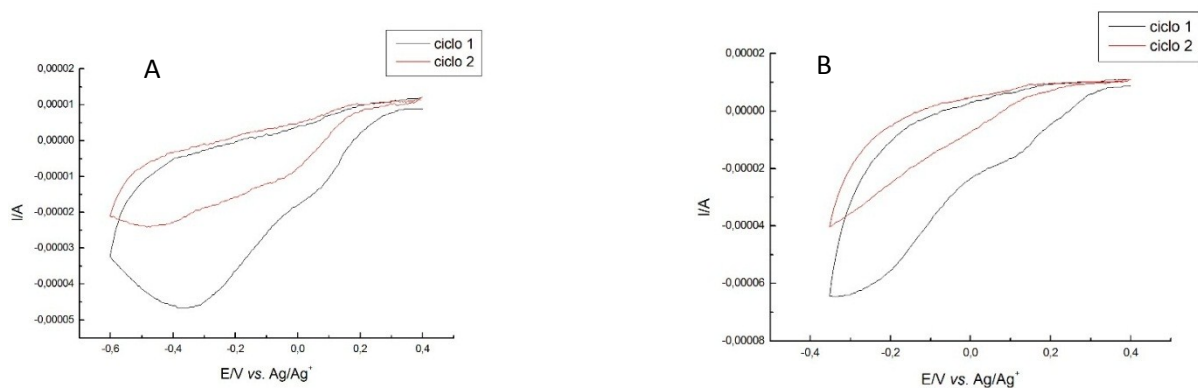
**Figura 10:** Voltametria do tetrafluorborato de 2-(2-propen-1-iloxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.

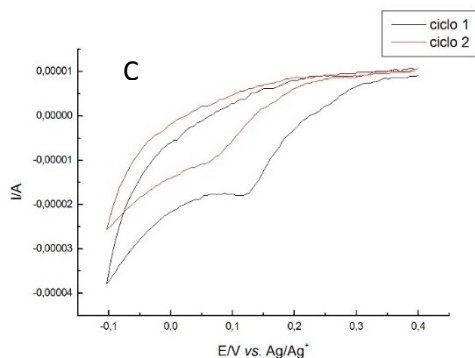


**Figura 11:** Voltametria do tetrafluorborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.



**Figura 12:** Voltametria do tetrafluorborato de 2-(2-propen-1-iloxi)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $1\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.





**Figura 13:** Voltametria do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio realizada em  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN com velocidade de  $50\text{mV.s}^{-1}$  e concentração de substrato de  $11\text{mmol.L}^{-1}$  A) primeiro pico completo; B) até o potencial de pico; C) até o início do pico de redução.

### 3.4.3 Eletrólises em eletrodo de mercúrio

Os voltamogramas apresentados mostram que a transferência de elétron é irreversível e apresenta redução drástica da corrente após o primeiro ciclo como já observado no eletrodo de platina, porém a forma de alguns voltamogramas é irregular, diferente de quando utilizamos o eletrodo de Pt, sugerindo, talvez, algum tipo de interação mais forte com o eletrodo de Hg. Para realização das eletrólises utilizamos uma “piscina de mercúrio” como eletrodo de trabalho com suave agitação para garantir a renovação da superfície do eletrodo e um eletrodo de referência flutuante, um fio de prata em uma solução do eletrólito de suporte.

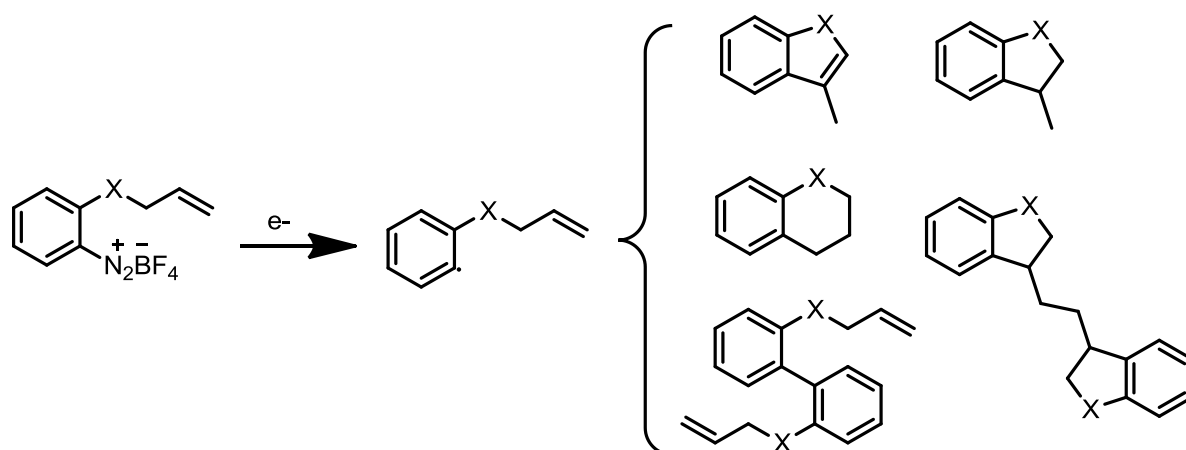
Começamos utilizando uma cela eletroquímica de dois compartimentos (cela **A**), em que o volume do anólito correspondia a uma pequena fração do católito. Para as eletrólises usando o  $\text{TBABF}_4$  como eletrólito de suporte em ACN utilizamos uma massa de 83mg para o sal **1**, que corresponde a 0,33mmol, e 100mg para o sal **2**, que corresponde a 0,38mmol. Ambos os sais foram adicionados aos poucos para evitar excesso de radicais no meio reacional<sup>25</sup>. Para encontrar as condições que favorecessem a redução dos sais com menor número de produtos, realizamos eletrólises em diferentes potencias como mostrado na tabela 1. As eletrólises foram feitas sob atmosfera de  $\text{N}_2$  e em banho de gelo.

**Tabela 1:** Eletrólises em cátodo de mercúrio com TBABF<sub>4</sub>

<i>Entrada</i>	Sal	Potencial/V	Carga	Carga/C teórica/C
1	1	-0,17	36	31,57
2	1	-0,5	36	39,03
3	2	0	32	26,61
4	2	-0,2	32	21,02

Eletrólise na cela A com ACN como solvente, 30mL da solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> de TBABF<sub>4</sub> como eletrólito de suporte, eletrodo auxiliar de grafite e eletrodo de referência Ag/Ag<sup>+</sup> (fio de Ag em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> de TBABF<sub>4</sub>). Foi feita uma pré eletrólise antes de adicionar os sais. As eletrólises foram conduzidas em banho de gelo e sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Os sais foram adicionados aos poucos, esperando sempre a corrente cair para próximo de 2mA para adicionar mais sal.

Analizamos qualitativamente os resultados das eletrólises via cromatografia gasosa. Todos os potenciais utilizados geraram um grande número de produtos. Com a transferência de um elétron para o sal esperamos a formação de um radical e liberação de N<sub>2</sub>. Quando o radical é formado existem várias possibilidades de reações, sendo difícil ter um controle dos produtos formados.

**Esquema 17:** Possíveis produtos após a formação do radical livre intermediário

Apesar disso observamos que com o potencial mais negativo há formação de maior número de produtos para o sal **1**, enquanto quase não há diferença utilizando 0,0V ou -0,20V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> de TBABF<sub>4</sub>) para o sal **2**.

Com essa observação tentamos isolar os produtos de eletrólise dos sais utilizando 0,52g do sal **1** no potencial de -0,17V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> TBABF<sub>4</sub>) chegando a uma massa de 0,26g de produto bruto. Para o sal **2** partimos de 0,10g aplicando o potencial de

-0,20V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> TBABF<sub>4</sub>) obtendo 50mg de produto bruto. Para ambos sais empregamos a técnica de cromatografia em coluna buscando de separar os produtos formados, porém devido ao número de produtos formados as alíquotas coletadas nunca estavam puras e aplicávamos em uma nova coluna para tentar separar até o ponto de não termos quantidade de produto mensurável.

A tabela 1 nos mostra um resultado que pode nos ajudar a contornar nosso problema. A carga total transferida na entrada 2 é superior a carga teórica calculada para transferência de um elétron. Isso indica que outros processos eletroquímicos podem estar ocorrendo durante a eletrólise. Como temos o eletrodo auxiliar com um volume de solução de eletrólito de suporte consideravelmente menor que o eletrodo de trabalho, pode ter ocorrido migração do ânólito para o cátólito. Além desse problema também ocorreu o que foi mencionado anteriormente com a utilização do TBABF<sub>4</sub>. Como este sal é insolúvel em água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos, ao evaporar o ACN nossa mistura reacional ficava junto com o TBABF<sub>4</sub>. Utilizamos éter para extrair, porém com receio de perder material no momento da extração, começamos a trabalhar com o NaClO<sub>4</sub> como eletrólito de suporte, por ser este solúvel em água e facilitar a extração do produto após a eletrólise. O principal motivo para utilização do TBABF<sub>4</sub> era manter o mesmo contra íon na solução do sal de diazônio, porém com a dificuldade de recuperar o TBABF<sub>4</sub> do produto de eletrólise, achamos por bem trocar pelo NaClO<sub>4</sub>.

Apesar da carga total observada nas eletrólises com TBABF<sub>4</sub> ser maior que a carga teórica calculada utilizando a cela **A**, iniciamos as eletrólises com NaClO<sub>4</sub> como eletrólito de suporte com o mesmo sistema anteriormente usado, no potencial -0,40V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>) para o sal **2** com 0,20g de massa do sal. Porém, a carga total transferida foi 36,0C maior que a carga teórica calculada, indicando que o sistema usado não era adequando. Para resolver este problema optamos por uma cela eletroquímica de dois compartimentos com o mesmo volume no cátodo e no ânodo (cela B), onde o cátodo e o ânodo são separados por uma membrana semipermeável de disco de vidro sinterizado.

Realizamos eletrólises no potencial de pico de ambos os sais estudados, para o sal **1** utilizamos 0,130g (0,52mmol) de sal no potencial de -0,4V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>) obtendo aproximadamente 870mg de produto bruto que após a cromatografia em coluna resultou em 25mg de uma mistura com quatro compostos. Para o sal **2** utilizamos 0,70g (2,65mmol) de sal no potencial de -0,35V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> (em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>) resultando em 0,350g de produto bruto que após cromatografia em coluna levou a 16mg de uma mistura com muitos produtos. Após várias tentativas utilizando cromatografia em coluna, buscamos outros potenciais para verificar a existência de maior



seletividade. Para isso realizamos eletrólises empregando três potenciais diferentes que estão descritos na tabela 2. Estes potenciais foram escolhidos levando em consideração a voltametria de cada sal estudado, sendo o potencial do início do pico de redução, o potencial de pico de redução e o potencial maior do que o pico redução. Os produtos das eletrólises foram analisados pela técnica de GC-MS.

O sal **1** apresenta um cromatograma com número menor de componentes que o sal **2** com quatro picos principais, já o sal **2**, provavelmente devido à forte interação do enxofre com o mercúrio, demonstra um grande número de produtos cuja composição dependia do potencial utilizado.

**Tabela 2:** Eletrólises em cátodo de mercúrio com perclorato de sódio

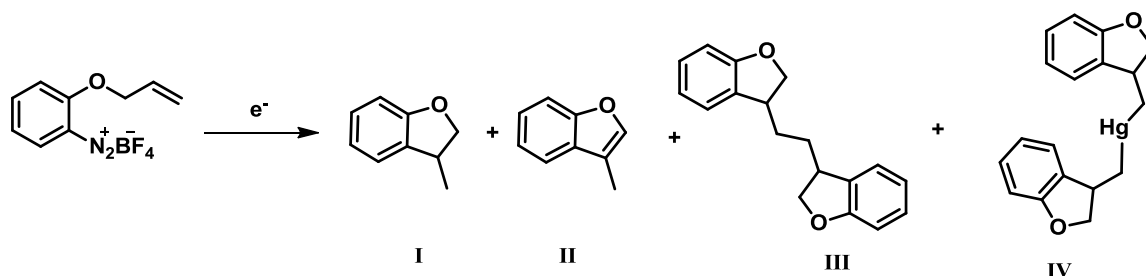
Sal	Potencial/V	Carga teórica/C	Carga total/C
<b>1</b>	-0,2	117	89
<b>1</b>	-0,4	117	95
<b>1</b>	-0,6	136	106
<b>2</b>	-0,1	109	67
<b>2</b>	-0,35	255	140
<b>2</b>	-0,5	114	90

Eletrólise na cela **B** com ACN 30mL solvente e  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito de suporte, eletrodo auxiliar de Pt e eletrodo de referência  $\text{Ag/Ag}^+$  (fio de Ag em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{TBABF}_4$ ). Foi feita uma pré eletrólise antes de adicionar os sais. As eletrólises foram conduzidas em banho de gelo e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Os sais foram adicionados aos poucos, esperando sempre a corrente cair para próximo de 2mA para adicionar mais sal.

Comparando os potenciais utilizados observamos que para ambos os sais nas eletrólises nos potenciais de pico era gerado menor um número de produtos, em especial para o sal **1**. Outro fator importante são as cargas totais transferidas que não ultrapassam as cargas teóricas calculadas para transferência de um elétron. O sal **1** continuou apresentando o mesmo padrão de transformação, com quatro compostos principais; no entanto não houve melhora nos resultados para o sal **2**. Esse fato nos levou a deter nossa atenção no sal **1** com este eletrodo.

Como nossos esforços para separar os principais produtos da eletrólise do sal **1** não foram eficientes pelo método de cromatografia em coluna, partimos para outro tipo de abordagem. Utilizando placas preparativas de sílica (TLC) aplicamos 59mg do produto bruto da eletrólise do sal **1** no potencial de pico e coletamos 51mg de massa da mancha mais intensa que equivale a 86% da massa total aplicada na placa, porém quando injetado no GC-MS os

quatro picos principais ainda estavam nas mesmas proporções. A partir desse resultado concluímos que os produtos possuem Rf muito próximos, por isso não conseguimos separar por cromatografia em coluna. Analisando o espectro de massas dos produtos da eletrólise do sal **1** comparando com os espectros já existentes na literatura chegamos as estruturas mostradas no **Esquema 18**.

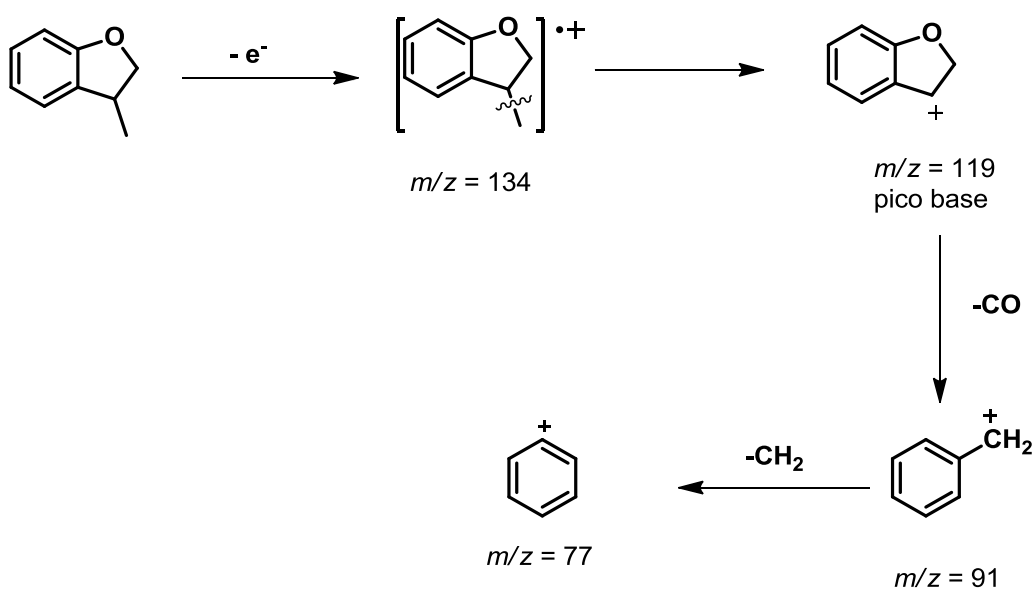
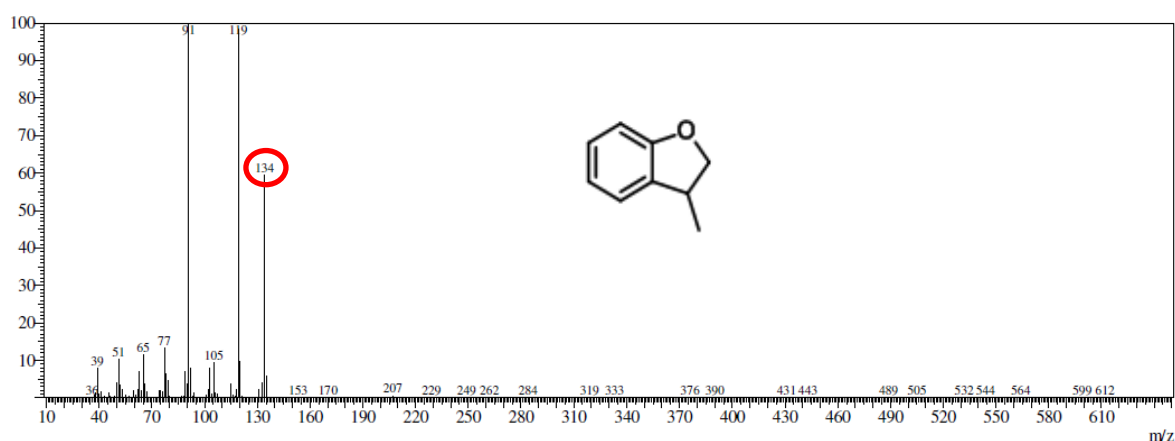


**Esquema 18:** Produtos de ciclização da eletrorredução do sal **1**

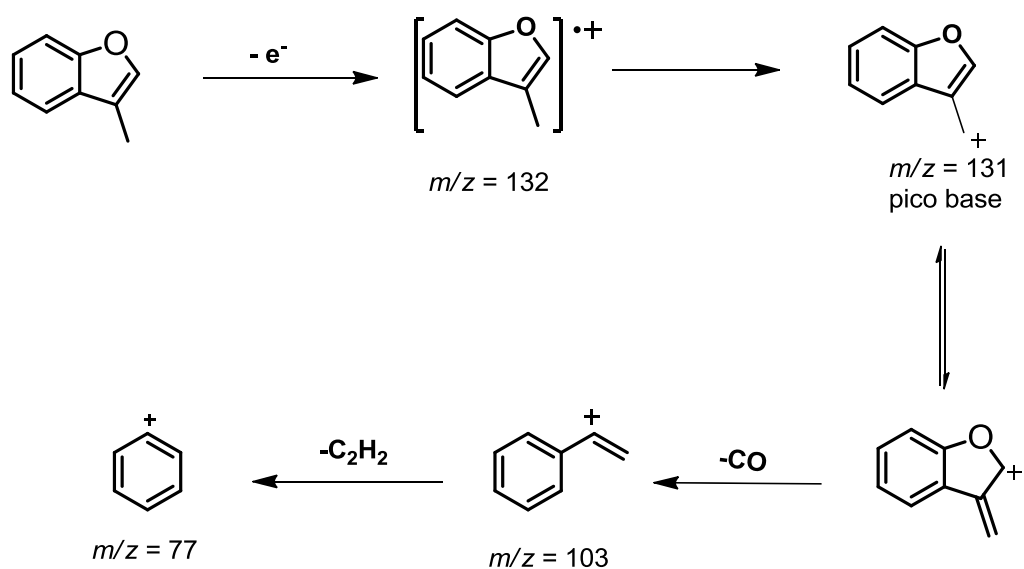
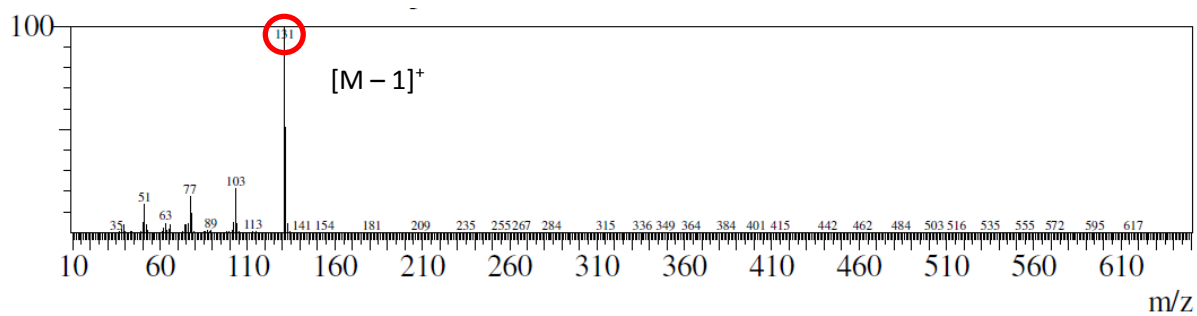
O composto **IV** é formado preferencialmente com 30% de rendimento, esse produto em particular foi identificado após muito trabalho. Apesar de termos chegado a uma mistura com quatro compostos a molécula **IV** é predominante na mistura, sendo assim fizemos o RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para tentar determinar o principal produto, porém o espectro apresentava sinais com o deslocamento químico próximo ao que era esperado para o RMN <sup>1</sup>H da molécula **III** com multipletos com  $\delta = 7,20-7,07\text{ppm}$  e  $6,90-6,78\text{ppm}$  correspondente ao anel aromático, multipletos com  $\delta = 4,66-4,54\text{ppm}$ ,  $4,25-4,10\text{ppm}$  e  $4,00-3,90\text{ppm}$  e doubleto com  $\delta = 1,35\text{ppm}$ . O RMN <sup>13</sup>C apresenta sinais com  $\delta = 40,92\text{ppm}$ ,  $\delta = 47,53\text{ppm}$ ,  $\delta = 79,52\text{ppm}$ ,  $\delta = 108,69\text{ppm}$ ,  $\delta = 119,79\text{ppm}$ ,  $\delta = 122,84\text{ppm}$ ,  $\delta = 127,04\text{ppm}$ ,  $\delta = 134,22\text{ppm}$  e  $\delta = 158,49\text{ppm}$  muitos com deslocamento químico próximo do esperado para a molécula **III**<sup>35</sup>. Após exaustiva pesquisa esgotamos todas as possíveis possibilidades de isômeros que podiam ser formados, então levamos em consideração a importância do mercúrio na reação para formação do primeiro dímero e propusemos a formação da molécula **IV**. Quando observado no espectro de massas se havia sinais com  $m/z = 468$ , que é a massa do composto **III** acrescido da massa do isótopo mais abundante do mercúrio, observamos que havia pequenos sinais correspondentes aos isótopos do mercúrio próximos ao pico em 468. Um experimento de DEPT-135 confirmou a presença de dois CH<sub>2</sub>, porém o CH<sub>2</sub> que teria  $\delta = 32\text{ppm}$  aparece com  $\delta = 47,7\text{ppm}$ , mais deslocado devido a ligação com o átomo de mercúrio. Haverá também, quatro CH's correspondente ao anel aromático e aos CH's benzílicos, além da evidência de dois carbonos quaternários que não

aparecem no DEPT. Tanto o RMN  $^{13}\text{C}$  como o DEPT e o GC-MS indicam a formação da molécula **IV**, o RMN  $^1\text{H}$  não é muito claro porque apresentou superposição de sinais correspondente às demais moléculas. Por não ser um compostos descrito e não estar puro, chegar a essas conclusões foi um trabalho desafiador.

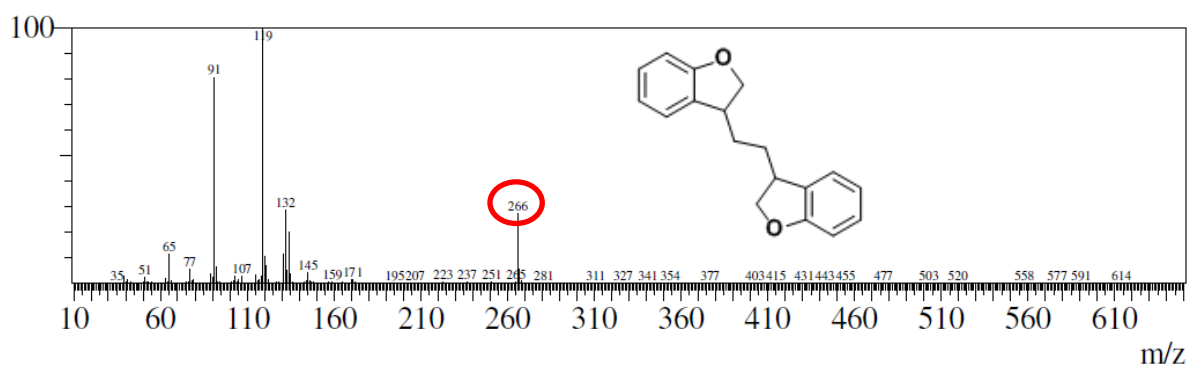
Os demais produtos foram formados com 18% de rendimento para o composto **III**, 7% de rendimento para o composto **I** e 10% de rendimento para o composto **II**. Os esquemas 19 - 22 mostram os fragmentos mais importantes do espectro de massas das moléculas **I**, **II**, **III** e **IV**<sup>35-38</sup>.

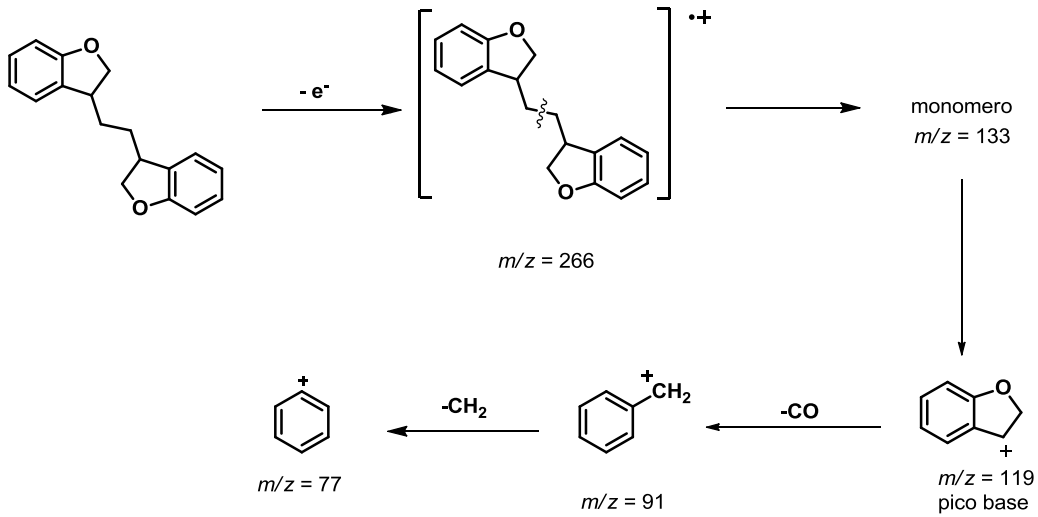


**Esquema 19:** fragmentação do composto **I**

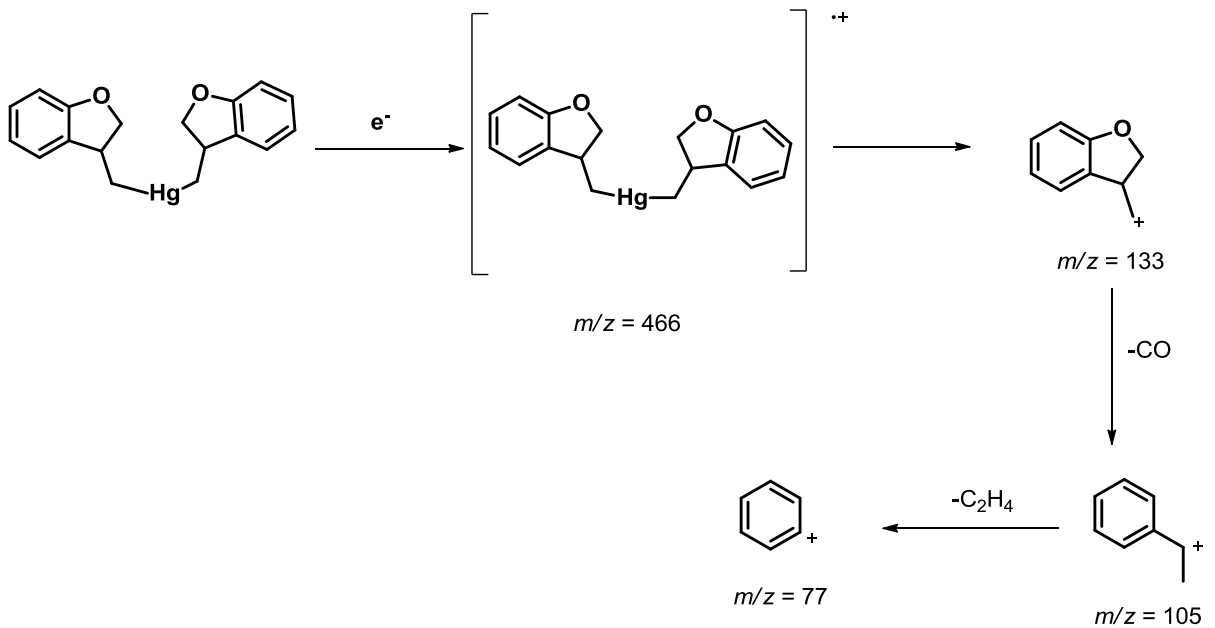
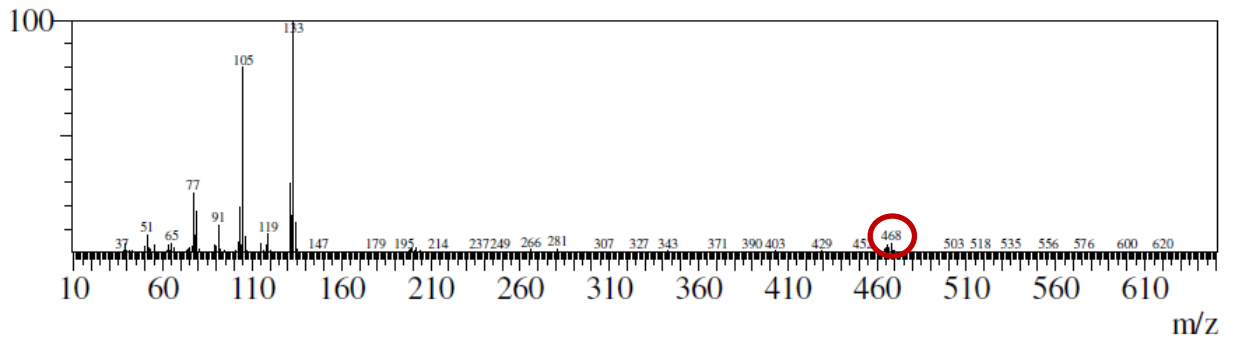


**Esquema 20:** Fragmentação do composto II





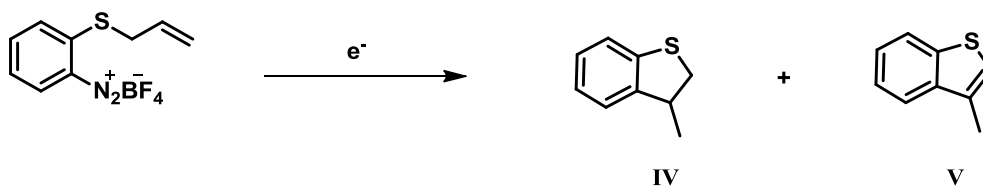
**Esquema 21:** Fragmentação do composto III



**Esquema 22:** Fragmentação do composto IV

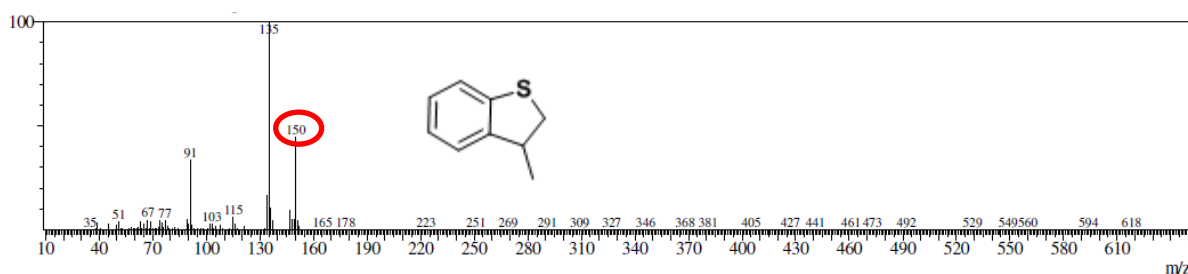
O sal **2** não apresentou nenhum padrão de redução, como mencionamos anteriormente. O potencial de pico foi o que apresentou menor mistura de produtos, porém assim como o sal

**1** não conseguimos separar os produtos. Apesar dos problemas encontrados conseguimos identificar através da comparação com a literatura dois produtos de ciclização.

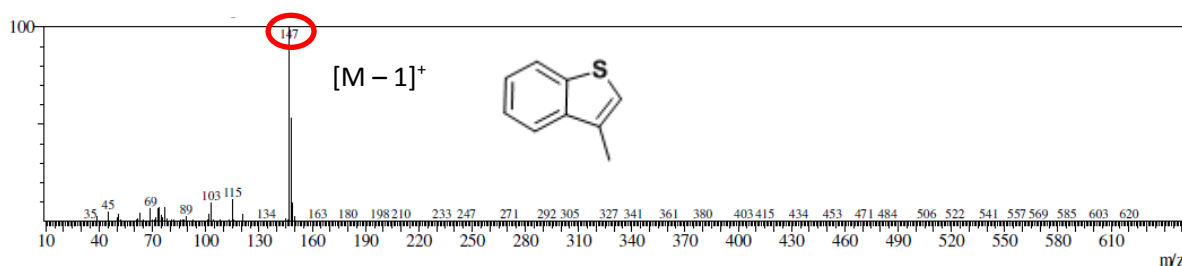


**Esquema 23:** Produtos de ciclização da eletrorredução do sal **2**

Os dois compostos identificados na redução do sal **2** são análogos aos compostos **I** e **II** da redução do sal **1**, logo os fragmentos são idênticos aos fragmentos que são apresentados nos esquemas 22 e 23, porém com a adição de +16 aos fragmentos que possuem enxofre.



**Figura 14:** Espectro de massas do composto **IV**



**Figura 15:** Espectro de massas do composto **V**

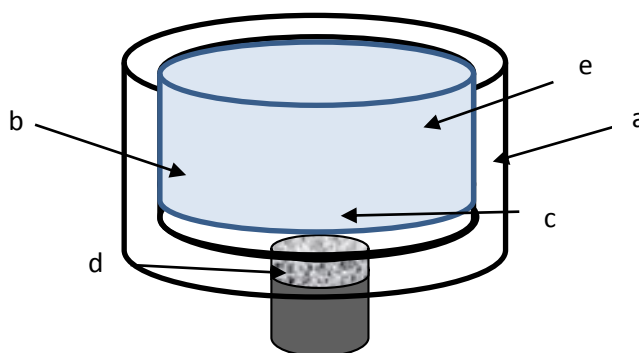
Frente as dificuldades encontradas no isolamento dos produtos assim como a grande quantidade de subprodutos formados, investimos nossos esforços em uma metodologia eletrossintética não convencional que utiliza eletrodo de pó de grafite em uma cavidade para fazer as reações.

### 3.4.4 Eletrodo de pó de grafite

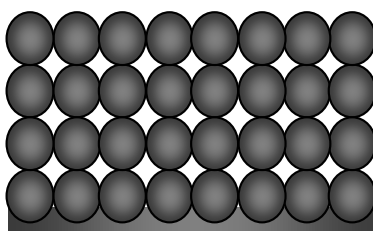
Apesar dos trabalhos que envolvem redução de sais de diazônio na literatura serem feitos em cátodo de mercúrio, há atualmente uma grande preocupação com metodologias mais limpas de maneira a não agredir o meio ambiente.

Na tentativa de não utilizar cátodo de mercúrio, não apenas pelo apelo ambiental, mas também pelas dificuldades encontradas, investimos esforços em uma metodologia recente desenvolvida por Areias e col.<sup>39</sup>, em que é utilizada uma cela de cavidade com pó de grafite em que o anólito é uma solução aquosa. O uso de tal metodologia começou com a reação de Reformatsky e se estendeu para outros trabalhos<sup>40-42</sup>.

Com base no trabalho de Areias e col. desenvolvemos um sistema parecido que atende os mesmos requisitos. Utilizamos um cilindro de acrílico com uma orifício no centro de sua base onde é inserida uma haste de grafite deixando uma cavidade que é utilizada para prensar o pó de grafite e onde é adsorvido o substrato utilizado. É inserida uma membrana (papel de filtro) para evitar que o grafite migre para fase aquosa e adicionamos 10mL de uma solução de KBr 0,1M (figura 16). O substrato se acomoda nos interstícios deixados pelo pó de grafite, como mostra a figura 17, e assim, é submetido às técnicas eletroanalíticas convencionais



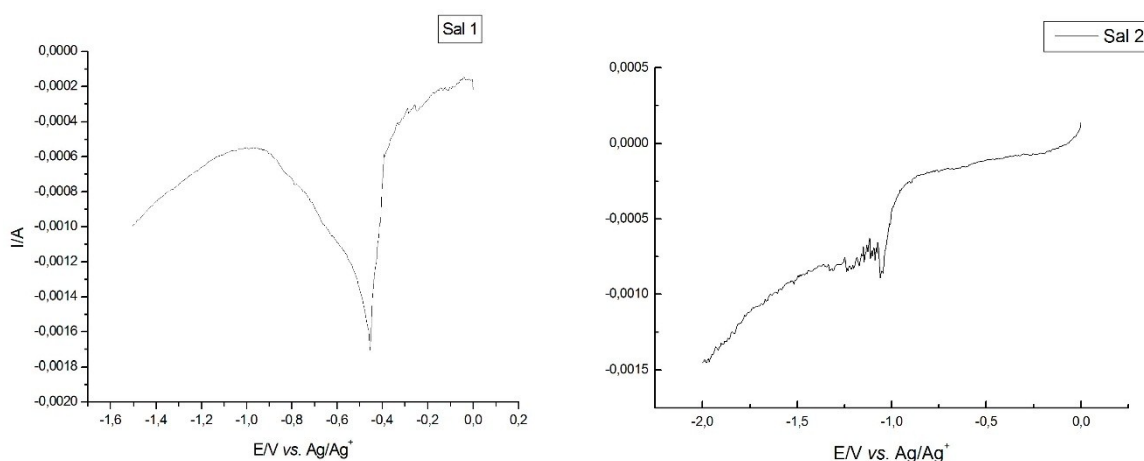
**Figura 16:** Cela de cavidade a) cilindro de acrílico com cavidade no centro; b) papel de filtro; c) pó de grafite prensado na cavidade; d) haste de grafite; e) solução aquosa de KBr 0,1M



**Figura 17:** Interstícios deixados entre as moléculas de pó de grafite onde é acomodado o substrato orgânico

Esse método apresenta diversas vantagens em relação aos métodos convencionais: grande área catódica, o processo não é limitado por difusão, geração mínima de resíduos, eletrodo simples e de baixo custo, utilização de anólito aquoso.

Diferentemente dos eletrodos de platina e mercúrio, não utilizamos voltametria cíclica para estudar o comportamento eletroquímico dos sais, empregamos voltametria de varredura linear. Como o cátodo possui uma grande área superficial, para obter o sinal é necessário uma baixa velocidade de varredura. Fizemos a voltametria sem o substrato na cavidade, em seguida fizemos as voltametrias dos sais **1** e **2** respectivamente como mostrado na figura 18.



**Figura 18:** Varredura de potencial em 0,120g de pó de grafita no cátodo, velocidade de 0,20  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 10 mL de eletrólito de suporte (solução de KBr 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do a) do tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi)-benzenodiazônio e b) tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-benzenodiazônio.

O voltamograma do sal **1** apresenta um pico de redução bem definido em -0,45V e o sal **2** apresenta pico de redução localizado em -1,0V. Em comparação com os demais eletrodos utilizados os potenciais de redução são mais negativos no cátodo de pó de grafite. Para encontrar o melhor potencial de trabalho fizemos algumas eletrólises em potenciais mais baixos no intuito de obter o potencial mais seletivo. A tabela 2 mostra os potenciais trabalhados.



**Tabela 3:** Eletrólises em cátodo de pó de grafite.

Entrada	Sal	Potencial/V	Carga/C
1	1	0,0	2,30
2	1	-0,10	1,37
3	1	-0,50	1,18
4	2	-0,20	1,49
5	2	-0,30	1,54
6	2	-0,50	5,89

Eletrólise feita em cela de cavidade com solução aquosa de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de KBr como ânodo, haste de grafite como eletrodo auxiliar e eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ). Os sais foram dissolvidos em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  em ACN e gotejados na cavidade onde estava prensado previamente o pó de grafite. O papel de filtro impedia a passagem do grafite para o ânodo. As eletrólises foram, conduzidas a temperatura ambiente com  $\sim 30\text{mg}$  em cada sal por entrada.

Os produtos das eletrólises foram analisados utilizando a técnica de cromatografia a gás. Para o sal **1** observamos uma mistura complexa de produtos quando utilizado os potenciais 0 e  $-0,1\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ), com a composição dependendo do potencial aplicado. Porém quando utilizamos  $-0,5\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ) observamos maior seletividade com apenas 2 picos no cromatograma.

O sal **2** demonstrou maior seletividade com esta metodologia. As reações no potenciais de  $-0,2$  e  $-0,3\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ) formaram quase que exclusivamente um produto, aparecendo apenas alguns pequenos picos no cromatograma. Porém no potencial de  $-0,5\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ) observamos a formação de um pico isolado seguindo a tendência do sal **1**, aumentando o potencial obtivemos maior seletividade.

Apesar de não ter rendimentos quantitativos e baixa carga transferida os cromatogramas mostraram boa seletividade nas eletrólises de ambos os sais no potencial de  $-0,5\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$  (em solução de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ) observamos. Nesse momento partimos para as eletrólises preparativas, visando o isolamento dos produtos formados. Porém ao utilizar  $100\text{mg}$  de sal para fazer as eletrólises, houve aquecimento na cavidade com ambos os sais impossibilitando a continuidade das eletrólises. Tentamos utilizar potenciais menos negativos, porém, o resultado foi o mesmo. Isso pode ter ocorrido pelo acúmulo de radicais na cavidade ou pela reação ser feita em temperatura ambiente, visto que no eletrodo de mercúrio as eletrólises foram feitas em banho de gelo. Como não nos preocupamos em utilizar o mesmo cromatógrafo que usamos nas eletrólises com eletrodo de mercúrio nas eletrólises da tabela 3, não conseguimos um

comparativo para saber se os picos formados correspondem a produtos já observados anteriormente.

## **CAPITULO 4**

---

## **CONCLUSÃO**

#### 4.0 Conclusão

Dois sais de diazônio foram sintetizados e estudados eletroquimicamente utilizando três eletrodos: platina, mercúrio e pó de grafite. Os estudos com o eletrodo de platina mostraram que a redução dos sais estudados geram uma espécie que é adsorvida na superfície do eletrodo impedindo a atividade eletroquímica. A mudança de solvente e de eletrólito de suporte não afetou significativamente o potencial de redução, apenas facilitou o manuseio do produto. O estudo voltamétrico mostrou que independentemente da janela de potencial trabalhada sempre havia diminuição drástica da corrente elétrica.

O problema encontrado no eletrodo de platina foi resolvido com o eletrodo de mercúrio, por ser um metal líquido sua superfície é renovada durante as eletrólises através da agitação magnética, porém gera um grande número de produtos de maneira a dificultar a purificação. Dos dois sistemas eletroquímicos estudados com o eletrodo de mercúrio, o de compartimento dividido nos levou a uma mistura de quatro produtos de redução para o sal **1** e uma mistura complexa para o sal **2**. Apesar de não conseguir separar os produtos, a análise por espectrometria de massas nos permitiu identificar cada moléculas que fazia parte da mistura por comparação com dados da literatura. O estudo da variação do potencial mostrou que o potencial de pico é o mais indicado para as eletrólises do sal **1**, o produto de redução foi uma mistura de quatro compostos cíclicos sendo o produto majoritário o dímero formado com o átomo de mercúrio após a ciclização (**IV**). Para o sal **2** observamos traços dos produtos de ciclização, porém demonstra um grande número de produtos cuja composição dependia do potencial utilizado sendo usado o potencial de pico para as eletrólises por apresentar a menor número de produtos.

O eletrodo de pó de grafite mostrou ser seletivo e prático apesar de apresentar baixa carga total transferida. Porém com o forte aquecimento recorrentes é necessário projetar uma cela eletroquímica que possa comportar uma quantidade maior de sal de diazônio para realizar reações seguras.

Apesar de todas as dificuldades encontradas no decorrer da pesquisa como: potenciostato quebrado, RMN quebrado, dentre outros, a proposta do trabalho foi concluída e abrimos uma nova expectativa para eletrorredução de sais de diazônio com uma metodologia ainda testada para essa classe de compostos.

## **CAPITULO 5**

---

## **PARTE EXPERIMENTAL**

## 5.0 Procedimento

### 5.1 Materiais e Métodos

Os solventes utilizados não passaram por purificação prévia, apenas nos casos que foram mencionados, adquiridos pelas empresas Syntese e sigma aldrich. Os reagentes utilizados foram purificados antes da utilização por destilação e recristalização, apenas em casos mencionados não foram purificados.

As reações foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD) utilizando sílica-gel contendo indicador fluorescente F<sub>254</sub> da Merck. Para visualização dos compostos nas placas, utilizou-se luz ultravioleta e cuba com vapor de iodo.

A estrutura dos compostos foram determinadas utilizando um equipamento de ressonância magnética nuclear (RMN) de 300MHz – INOVA (VARIAN), o solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado e os deslocamentos químicos dados em partes por milhão (ppm).

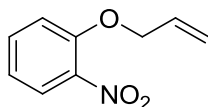
Na atribuição dos sinais do espectro de RMN utilizou-se as abreviações para singlete (s), duplete (d), duplo duplete (dd), tripleto (t), duplo tripleto (dt), multiplete (m) e dubleto de quarteto (dq). Todas as constantes de acoplamento (*J*) estão descritas em hertz (Hz). Os espectros de RMN foram processados utilizando-se o software MestreNova 6.

Os espectros de massas foram adquiridos em um aparelho GCMS Shimadzu QP2010 operando com energia de ionização de 70eV, hélio como gás de arraste e uma coluna RTX-5 30m x 0,32mm x 0,25 µm. A rampa utilizada tinha a temperatura do injetor em 70°C e detector 290°C com razão de 10°C/min durante 55 minutos.

As voltametrias cíclicas, varredura linear e eletrólises foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 128N acoplado a um PC através da interface USB, utilizando o software Autolab versão 4.9. Uma cela eletroquímica de compartimento separado foi utilizada para realização das voltametrias e eletrólise. A cela utilizada nas voltametrias cíclicas consistia de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho e contra eletrodo de platina, e o eletrodo de referência um fio de prata mergulhado em uma solução 0,1M de iodeto de tetrabutilamônio. Foi usado 10mL de eletrólito de suporte, que consistiu em uma solução de 0,1M de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio em acetonitrila (ACN). As voltametrias foram feitas com velocidade de 50mV.s<sup>-1</sup>.

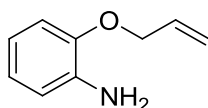
## 5.2 Procedimento de preparação dos compostos

### 1-nitro-2-(2-propen-1-ilóxi)benzeno (1a)

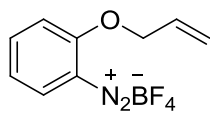


Em um balão de fundo redondo adicionar 0,05mol (7g) do orto-nitrofenol, 10mL de acetona, 0,05mol (6,9g) de carbonato de sódio, 2,5mmol de hidrogenossulfato de tetrabutilamônio e 0,05mol (4,3mL) de brometo de alila. Deixar a mistura sob refluxo, equipado com tubo secante por 2horas sob agitação magnética. A mistura foi lavada com 30mL de água destilada e transferida para um funil de separação onde foi extraída com quatro porções de 10mL de éter etílico. Lavamos a fase orgânica com 5mL de uma solução de 2M de hidróxido de sódio e secamos com carbonato de potássio. Filtrar o carbonato e remover o solvente sob pressão reduzida obtendo. O produto foi purificado por destilação a vácuo (121°C/1,3mmHg) resultando no nitro composto em 79% de rendimento<sup>43</sup>. Líquido amarelo escuro. Os dados de RMN <sup>1</sup>H estão de acordo com a literatura<sup>28</sup>. RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ 7.8 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1Hz, <sup>4</sup>J = 1.7Hz, 1H); δ 7.5 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.5, <sup>4</sup>J = 1.7Hz, 1H); δ 7.1 – 6.9 (m, 2H); δ 5.9 – 6.1 (m, 1H); δ 5.4 (ddt <sup>3</sup>J = 17.3Hz e <sup>4</sup>J = 1.7Hz, 1H); δ 5.3 (ddt, <sup>3</sup>J = 10.6.0Hz, <sup>4</sup>J = 1.5Hz, 1H); δ 4.6 (dt, <sup>3</sup>J = 4.9Hz e <sup>4</sup>J = 1.6Hz, 2H).

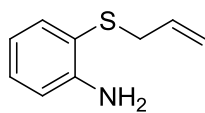
### 2-(2-propen-1-ilóxi)benzenamina (1b)



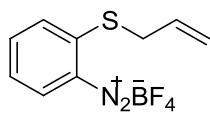
Em um balão de três bocas de fundo redondo adaptador um agitador mecânico e um condensador de refluxo. Adicionar 0,014mol (2,5g) do composto 1, 60mL de metanol e 0,024mol (1,3g) de cloreto de amônio em 7mL de água destilada e deixar aquecer. Após o início do refluxo, adicionar a quente 0,14mol (9g) de zinco em pó no período de 15minutos e manter a mistura reacional sob refluxo por duas horas. Após as duas horas, filtrar e evaporar o etanol sob pressão reduzida. Lavado o composto com água, transferir para um funil de separação, extrair com diclorometano e secar com sulfato de magnésio. Purificar o produto por destilação a vácuo (77°C/0,35mmHg) resultando na anilina em 54% de rendimento<sup>13</sup>. Líquido amarelo claro. Os dados de RMN <sup>1</sup>H estão de acordo com a literatura<sup>30</sup>. RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ 6.7-6.9 (m, 4H); δ 6.0-6.2 (m, 1H); δ 5.36 (dq, <sup>3</sup>J = 17.3Hz, <sup>4</sup>J = 3.3Hz, 1.5H); 5.24 (dq <sup>3</sup>J = 10.5Hz, <sup>4</sup>J = 3.0Hz, 1.5H); δ 4.6 (m, 2H); δ 3.8 (s, 2H).

**Tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-ilóxi) benzenodiazônio (1)**

Em um balão de fundo redondo contendo 1mmol (0,149g) de 2-alilóxi-anilina entre 0°C e -5°C foram adicionados 2mL de uma solução 2:1 de ácido tetrafluorbórico 48% e água destilada. Foram adicionados aos poucos 0,069g de nitrito de sódio. A reação foi mantida sob agitação por 30min e Filtrada sob vácuo. O produto foi seco no dessecador e recristalizado com acetona/éter etílico resultando em 48% de rendimento. RMN  $^1\text{H}$  (300MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8.31ppm (dd  $^3J = 8.5\text{Hz}$  e  $^4J = 1.6\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  8.19ppm (ddd  $J = 9.1, 7.5, 1.7\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  7.51ppm (d  $J = 8.9\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  7.41ppm (t  $J = 8.0\text{Hz}$ , 1H 5ppm (dt,  $^3J = 5,5\text{Hz}$  e  $^4J = 1.3\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  6.14ppm (m, 1H);  $\delta$  5.62 – 5.42ppm (m, 2H);  $\delta$  5.01ppm (dt  $^3J = 5.5\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.3\text{Hz}$ , 2H).

**2-(2-propen-1-iltio)-benzenamina (2a)**

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 80mmol (8,6mL) do 2-aminotioanilina em 100mL de etanol, 80mmol (3,2g) de hidróxido de sódio dissolvido em 70mL de água destilada e 80mmol (6,8mL) de brometo de alila, previamente purificado por destilação. A mistura seguiu sob vigorosa agitação por três horas e trinta minutos à temperatura ambiente. O etanol foi evaporado à pressão reduzida e o produto foi transferido para um funil de separação onde foi extraído com clorofórmio e em seguida seco com sulfato de magnésio. O produto foi purificado por destilação a vácuo (65°C/0,4mmHg) resultando na anilina com 73,8% de rendimento<sup>44</sup>. Óleo amarelo. Os dados de RMN  $^1\text{H}$  estão de acordo com a literatura<sup>31</sup>. RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  7.3 (dd,  $^3J = 8.1\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.7\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  7.11 – 7.1 (m, 1H);  $\delta$  6.6 – 6.7 (m, 2H);  $\delta$  5.8 – 5.9 (m, 1H);  $\delta$  5.0 (m, 2H);  $\delta$  4.3 (sl, 1H);  $\delta$  3.3 (m, 2H)

**tetrafluoroborato de 2-(2-propen-1-iltio)-1-benzenodiazônio (2)**

Em um balão de fundo redondo contendo 1mmol (0,166g) de 2-aliltio-anilina entre 0°C e -5°C foram adicionados 2mL de uma solução 2:1 de ácido tetrafluorbórico 48% e água destilada. Foram adicionados aos poucos 0,069g de nitrito de sódio. A reação foi mantida



sob agitação por 30min e filtrada sob vácuo. O produto foi seco no dessecador e recristalizado com acetona/éter etílico resultando em 58% de rendimento. RMN  $H^1$  (300MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  8.46ppm (dd  $^3J = 8.4\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.4\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  815ppm (m, 1H);  $\delta$  7.94ppm (dd  $^3J = 8.3\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.0\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  7.73ppm (ddd  $J = 8.4, 7.4, 1.1\text{Hz}$ , 1H);  $\delta$  5.95ppm (m, 1H);  $\delta$  5.38 – 5.20ppm (m, 2H); 3.97ppm (dt  $^3J = 6.9\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.1\text{Hz}$ , 2H).

### 5.3 Experimentos eletroquímicos

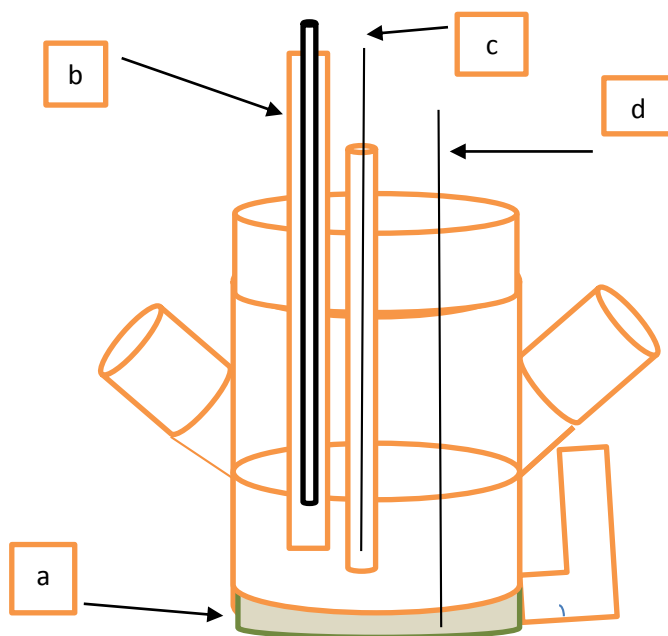
#### 5.3.1 Voltametrias cíclicas em platina e mercúrio

As voltametrias cíclicas foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 128N acoplado a um PC através da interface USB, utilizando o software Autolab versão 4.9. Uma cela eletroquímica de compartimento separado foi utilizada para realização das voltametrias. A cela utilizada nas voltametrias cíclicas consistia de três eletrodos, sendo para o eletrodo de platina: eletrodo de trabalho um fio de platina, contra eletrodo uma placa de platina, e o eletrodo de referência um fio de prata mergulhado em uma solução 0,01M de TBAI em ACN. Para o eletrodo de mercúrio: eletrodo de trabalho um fio de platina com mercúrio depositado através da passagem de 100mA no período de 500s; como contra eletrodo uma placa de platina e eletrodo de referência um fio de prata imerso em uma solução de TBAI. Foi usado um volume de 10mL de eletrólito de suporte. Foram empregadas três soluções diferentes: uma solução de 0,1M de TBABF<sub>4</sub> em dimetilformamida (DMF), 0,1M de TBABF<sub>4</sub> em acetonitrila (ACN) e 0,1M de NaClO<sub>4</sub> em ACN. As voltametrias foram feitas com velocidade de 50mV.s<sup>-1</sup>.

#### 5.3.2 Eletrólises com eletrodo de mercúrio

As eletrólises foram feitas em duas celas eletroquímicas de compartimento dividido. Todas as eletrólises foram feitas em banho de gelo e sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

### Cela A



**Figura 19:** Cella de compartimento único onde a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho é uma “piscina” de mercúrio com 4 cm de diâmetro, um fio de cobre fazendo o contato elétrico e um agitador magnético. O eletrodo auxiliar é uma haste de grafite dentro de um pequeno compartimento com disco de vidro sinterizado de baixa porosidade, o eletrodo de referência um fio de prata imerso na mesma solução do eletrólito de suporte que é 0,23V deslocado para região menos negativo do que o eletrodo de referência utilizado nas voltametrias.

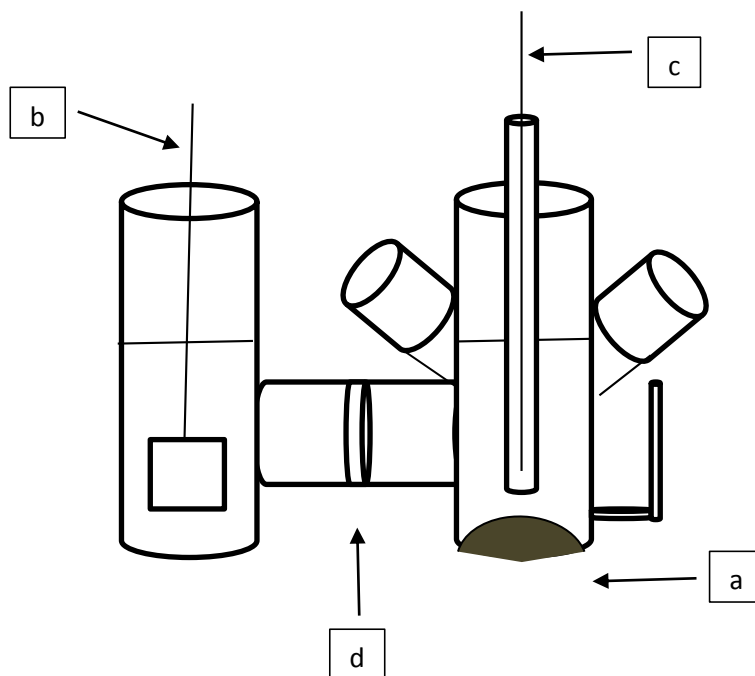
É adicionado 30mL do eletrólito de suporte, uma solução de 0,1M de TBABF<sub>4</sub> em ACN, e é feita uma pré-eletrólise sem os sais por um período de 900s, então colocamos a cela em banho de gelo e adicionamos os sais. As eletrólises prosseguiram até a corrente inicial cair para valores menores que 1mA.

Após encerrar a eletrólise o compartimento catódico foi separado rapidamente do compartimento anódico, filtramos o mercúrio, evaporamos o solvente e lavamos com água destilada. O produto foi extraído com três porções de 10mL de éter etílico e seco com sulfato de magnésio anidro. A tabela 4 mostra alguns dos experimentos feitos utilizando esse sistema eletroquímico e diferentes condições.

**Tabela 4:** Condições usadas na eletrólise dos sais de diazônio empregando a cela A

<b>Entrada</b>	<b>sal</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Massa de sal (mg)</b>	<b>Massa de produto bruto(mg)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Eletrólito</b>
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>-0,50</b>	<b>600</b>	<b>-</b>	<b>DFM</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>-0,50</b>	<b>83</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>-0,17</b>	<b>83</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>4</b>	<b>1</b>	<b>-0,17</b>	<b>520</b>	<b>260</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>5</b>	<b>2</b>	<b>-0,40</b>	<b>590</b>	<b>320</b>	<b>DMF</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>6</b>	<b>2</b>	<b>0,0</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>7</b>	<b>2</b>	<b>0,0</b>	<b>120</b>	<b>50</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>8</b>	<b>2</b>	<b>-0,45</b>	<b>~500</b>	<b>200</b>	<b>ACN</b>	<b>TBABF<sub>4</sub></b>
<b>9</b>	<b>2</b>	<b>-0,35</b>	<b>200</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>

Eletrólise na cela A com ACN como solvente, 30mL da solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBABF<sub>4</sub> como eletrólito de suporte, eletrodo auxiliar de grafite e eletrodo de referência Ag/Ag<sup>+</sup> (fio de Ag em solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBABF<sub>4</sub>). Foi feita uma pré eletrólise antes de adicionar os sais. As eletrólises foram conduzidas em banho de gelo e sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Os sais foram adicionados aos poucos, esperando sempre a corrente cair para próximo de 2mA para adicionar mais sal.

**Cela B**

**Figura 20:** Cella de compartimento dividido a) eletrodo de trabalho; b) eletrodo auxiliar; c) eletrodo de referência e d) disco de vidro sinterizado.

O eletrodo de trabalho é uma “piscina” de mercúrio com 2,4 cm de diâmetro, um contato elétrico e agitador magnético, o eletrodo auxiliar uma placa de platina e o eletrodo de referência um fio de prata imerso na solução de eletrólito de suporte que apresenta o potencial de pico na mesma região que o eletrodo utilizado nas voltametrias. Os dois compartimentos são separados por um disco de vidro sinterizado.

Em cada compartimento são adicionados 40mL da solução do eletrólito de suporte, 0,1M de  $\text{NaClO}_4$  em ACN e é feita uma pré-eletrólise sem os sais por um período de 900s, então a cela foi colocada em banho de gelo e adicionamos os sais. As eletrólises prosseguiram até a corrente inicial cair para valores menores que 1mA.

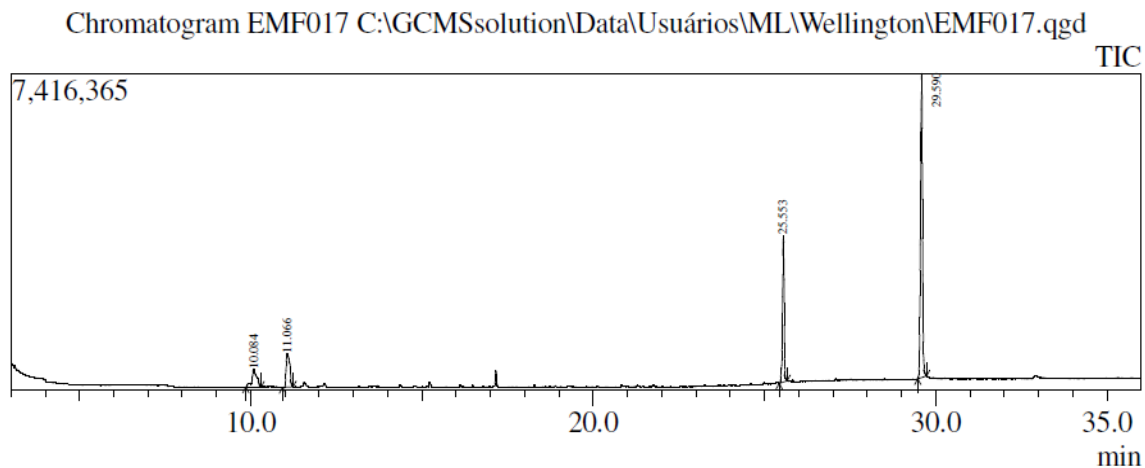
Após encerrar a eletrólise o mercúrio é filtrado do compartimento catódico e lavado com ACN, evaporamos o solvente e lavamos com água destilada. O produto foi extraído com três porções de 10mL de éter etílico e seco com sulfato de magnésio anidro.

**Tabela 5:** Condições usadas na eletrólise dos sais de diazônio utilizando a cela B

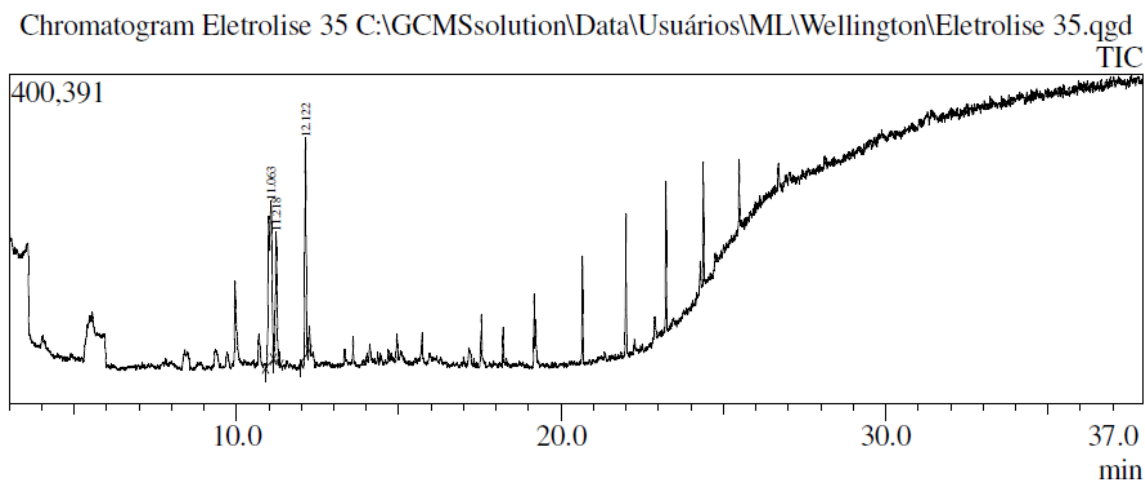
<b>Entrada</b>	<b>Sal</b>	<b>Potencial (V)</b>	<b>Massa de sal (mg)</b>	<b>Massa de produto bruto(mg)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Eletrólito</b>
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>-0,40</b>	<b>334</b>	<b>167</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>-0,20</b>	<b>300</b>	<b>199</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>-0,60</b>	<b>350</b>	<b>223</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>-0,35</b>	<b>700</b>	<b>350</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>
<b>5</b>	<b>2</b>	<b>-0,10</b>	<b>300</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>
<b>6</b>	<b>2</b>	<b>-0,50</b>	<b>310</b>	<b>-</b>	<b>ACN</b>	<b>NaClO<sub>4</sub></b>

Eletrólise na cela **B** com ACN 40mL solvente e 0,1mol.L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> como eletrólito de suporte, eletrodo auxiliar de Pt e eletrodo de referência Ag/Ag<sup>+</sup> (fio de Ag em solução de 0,1mol.L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub>). Foi feita uma pré eletrólise antes de adicionar os sais. As eletrólises foram conduzidas em banho de gelo e sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Os sais foram adicionados aos poucos, esperando sempre a corrente cair para próximo de 2mA para adicionar mais sal.

Os cromatogramas do produto bruto de redução do sal **1** e sal **2** são mostrados seguir nos no potencial de pico.



**Figura 21:** Cromatograma da mistura reacional da eletrólise do sal 1 empregando o potencial de -0,4V

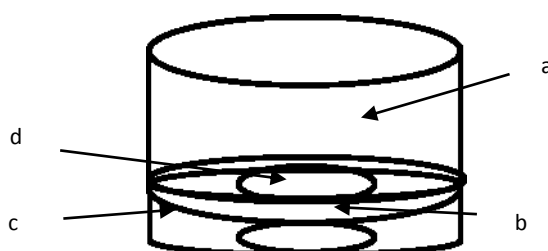


**Figura 22:** Cromatograma da mistura reacional da eletrólise do sal 2 empregando o potencial de -0,35V

### 5.3.3 Voltametria de varredura linear

As voltametrias de varredura linear foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 128N acoplado a um PC através da interface USB, utilizando o software Autolab versão 4.9. Uma cela eletroquímica de cavidade de pó de grafite foi utilizada.

A cela foi confeccionada a partir de um cilindro de acrílico com uma tampa interna e outra externa fixadas uma na outra onde é feito uma circunferência de 8mm de diâmetro onde é introduzido uma haste de grafite de maneira a deixar uma pequena cavidade com 5mm de altura totalizando  $251\text{mm}^3$  de volume como mostrado na **Figura 23**. Na cavidade é prensado o pó de grafite (120mg) da empresa Synth. O grafite possui densidade de  $2,25\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , logo o volume de 120mg é aproximadamente  $53\mu\text{L}$ , assim o volume intersticial é de  $198\mu\text{L}$ . Os sais foram dissolvidos (30mg de sal) em uma solução de 0,1M de  $\text{TBABF}_4$  em ACN e gotejado no pó de grafite



**Figura 23:** Cella de cavidade a) Cilindro de acrílico; b) Tampa interna; c) Tampa externa; d) Cavidade

É posto um papel de filtro para impedir a migração do grafite para a solução aquosa e então o cilindro é preenchido com uma solução de  $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KBr e adicionado o eletrodo auxiliar, que é uma haste de grafite e o eletrodo de referência que é um fio de prata imerso em uma solução saturada de iodeto de tetrabutilamônio. Como há uma grande área catódica fizemos a voltametria com velocidade de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 5.3.4 Eletrólises em cela de cavidade

Os sais foram dissolvidos no eletrólito de suporte (56mg do sal **1** e 66mg do sal **2**) e gotejados no pó de grafite prensado previamente na cavidade. Deixamos o papel de filtro saturado com a solução do eletrólito de suporte e colocamos no fundo do cilindro e então adicionamos a solução de  $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KBr no compartimento anódico.

As eletrólises duraram até a corrente permanecer constante. Ao fim das eletrólises, removemos a solução do compartimento anódico, lavamos a cavidade com água destilada transferindo o pó de grafite para um béquer onde o produto foi extraído com duas porções de

10mL de diclorometano e o grafite filtrado. O extrato orgânico foi lavado com água e seco com sulfato de magnésio.



## 6.0 Referências

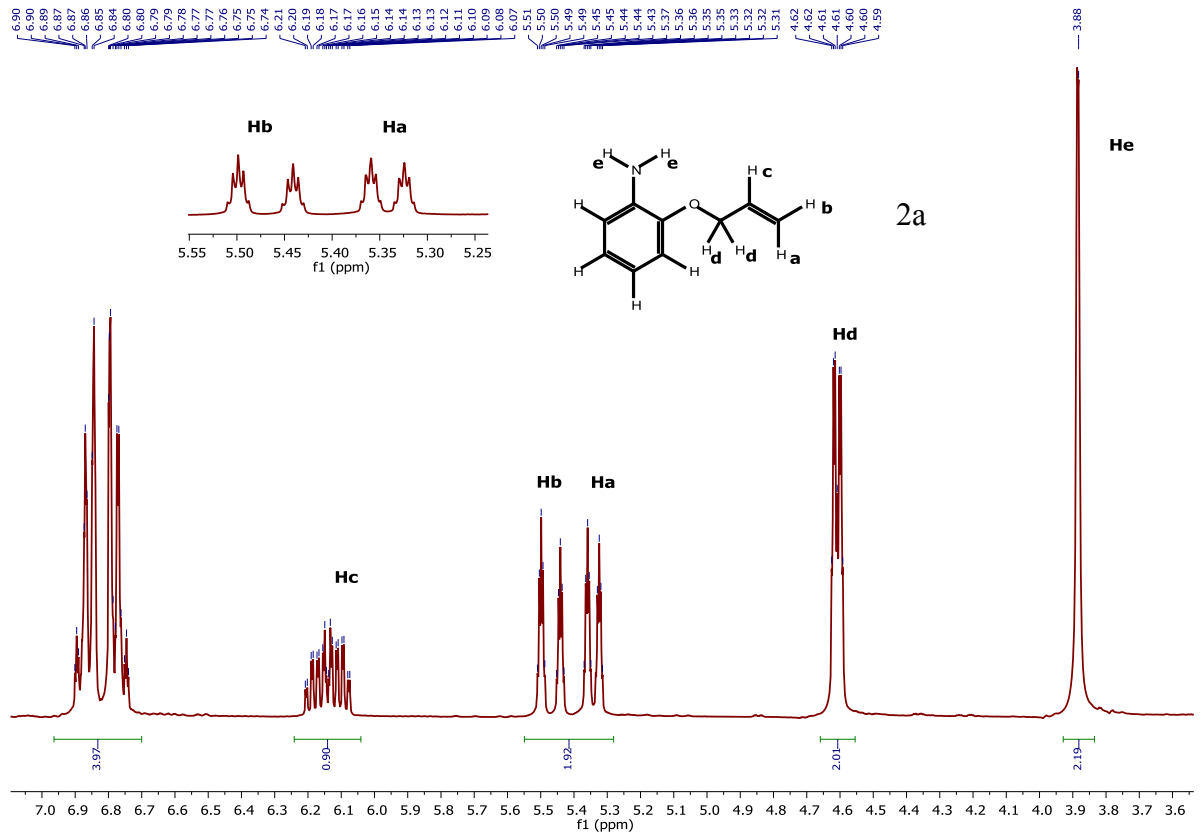
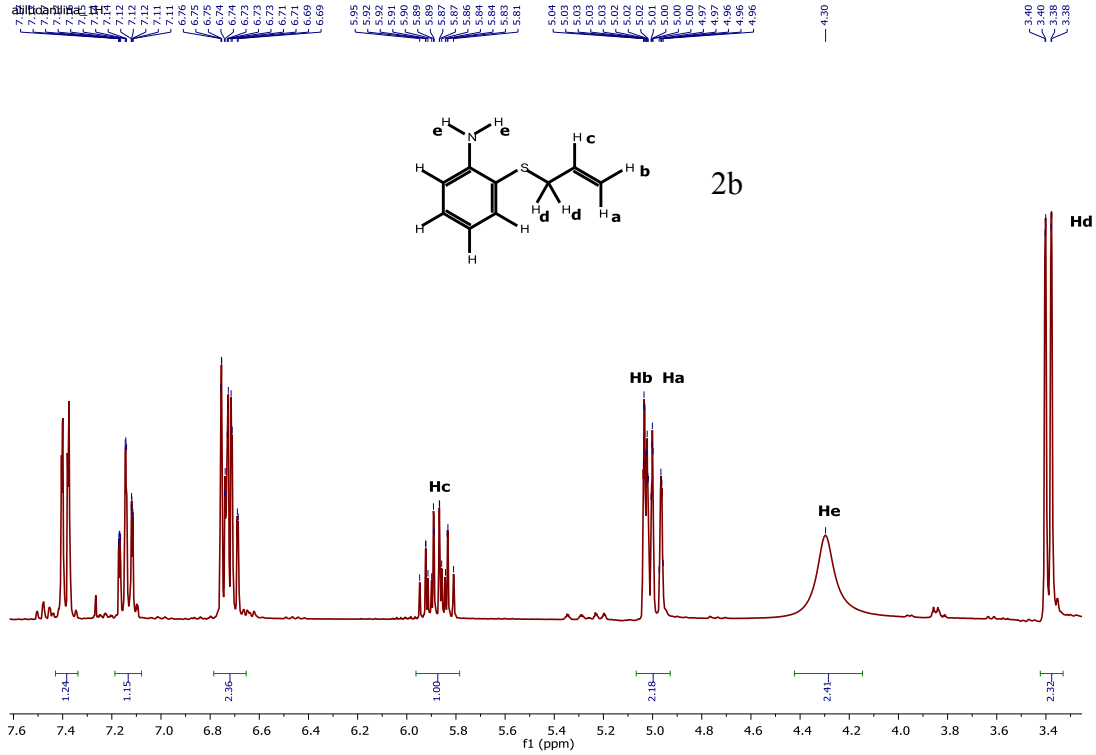
- (1) Heines, S. V. *J. Chem. Educ.* **1958**, *35*, 187.
- (2) Hodgson, H. H. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 251–277.
- (3) Leake, P. H. *Chem. Rev.* **1956**, *56*, 27–48.
- (4) Gomberg, M.; Bachmann, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2339–2343.
- (5) Galli, C. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 765–792.
- (6) Meerwein, H.; Büchner, E.; van Emster, K. *J. für Prakt. Chemie* **1939**, *152*, 237–266.
- (7) Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5090–5092.
- (8) Oae, S.; Iida, K.; Shinhama, K.; Takata, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2374–2378.
- (9) Fletcher, R. J.; Lampard, C.; Murphy, J. A.; Lewis, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 623–633.
- (10) Fletcher, R.; Kizil, M.; Lampard, C.; Murphy, J. A.; Roome, S. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2341–2352.
- (11) Murphy, J. A.; Rasheed, F.; Roome, S. J.; Scott, K. A.; Lewis, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2331–2340.
- (12) Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1582.
- (13) Siqueira, F. A.; Taylor, J. G.; Correia, C. R. D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2102–2105.
- (14) Jasch, H.; Landais, Y.; Heinrich, M. R. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8411–8416.
- (15) Elofson, R. M.; Mecherly, P. A. *Anal. Chem.* **1949**, *21*, 565–567.
- (16) Atkinson, E. R.; Warren, H. H.; Abell, P. I.; Wing, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 915–918.
- (17) Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3208–3211.
- (18) Elofson, R. M. *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1207–1210.
- (19) Elofson, R. M.; Gadallah, F. F. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 854–857.
- (20) Gadallah, F. F.; Elofson, R. M. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3335–3338.
- (21) Elofson, R. M.; Gadallah, F. F. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1769–1771.

- (22) Otero, M. D.; Batanero, B.; Barba, F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8215–8216.
- (23) Batanero, B.; Saez, R.; Barba, F. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4872–4879.
- (24) Barba, F.; Ranz, F.; Batanero, B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6798–6799.
- (25) Barba, F.; Batanero, B.; Tissaoui, K.; Raouafi, N.; Boujlel, K. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 973–976.
- (26) Santos, L.; Ghilane, J.; Lacroix, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5476–5479.
- (27) Raicopol, M.; Necula, L.; Ionita, M.; Pilan, L. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44*, 1081–1085.
- (28) Merişor, E.; Conrad, J.; Klaiber, I.; Mika, S.; Beifuss, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 3353–3355.
- (29) Hartmann, M.; Studer, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 8180–8183.
- (30) Skinner, W. A.; Marc, G. M. S.; Baker, B. R. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1554–1557.
- (31) Uchida, M.; Otsubo, K.; Matsubara, J.; Ohtani, T.; Morita, S.; Yamasaki, K. *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 693.
- (32) Cougnon, C.; Nguyen, N. H.; Dabos-Seignon, S.; Mauzeroll, J.; Bélanger, D. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661*, 13–19.
- (33) Han, S.; Yuan, Y.; Hu, L.; Xu, G. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1746–1748.
- (34) Picot, M.; Lapinsonnière, L.; Rothballer, M.; Barrière, F. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *28*, 181–188.
- (35) Hogan, A.-M. L.; O’Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2008**, *9*, 3839.
- (36) Kaiser, S.; Smidt, S. P.; Pfaltz, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 5194–5197.
- (37) Hogan, A.-M. L.; O’Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2008**, *112*, 3839.
- (38) Hogan, A.-M. L.; O’Shea, D. F. *Chem. Commun.* **2008**, 3839.
- (39) Areias, M. C. C.; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F. B.; Leonel, E.; Cachet-Vivier, C.; Nedelec, J.-Y. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6477–6483.
- (40) de Souza, R. F. M.; de Souza, C. a.; Areias, M. C. C.; Cachet-Vivier, C.; Laurent, M.; Barhdadi, R.; Léonel, E.; Navarro, M.; Bieber, L. W. *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 575–579.

- (41) de Souza, R. F. M.; Areias, M. C. C.; Bieber, L. W.; Navarro, M. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1118.
- (42) de Souza, C. A.; de Souza, R. F. M.; Navarro, M.; Malvestiti, I.; da Silva, A. P. F.; Bieber, L. W.; Areias, M. C. C. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 631–634.
- (43) Vogel, A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*; 5th ed.; 1989.
- (44) van Otterlo, W. a. L.; Morgans, G. L.; Khanye, S. D.; Aderibigbe, B. A. A.; Michael, J. P.; Billing, D. G. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9171–9175.

## 7.0 Anexo

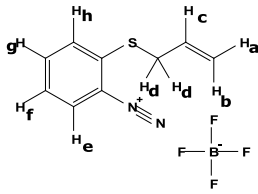
### 7.1 Ressonância magnética nuclear dos compostos trabalhados



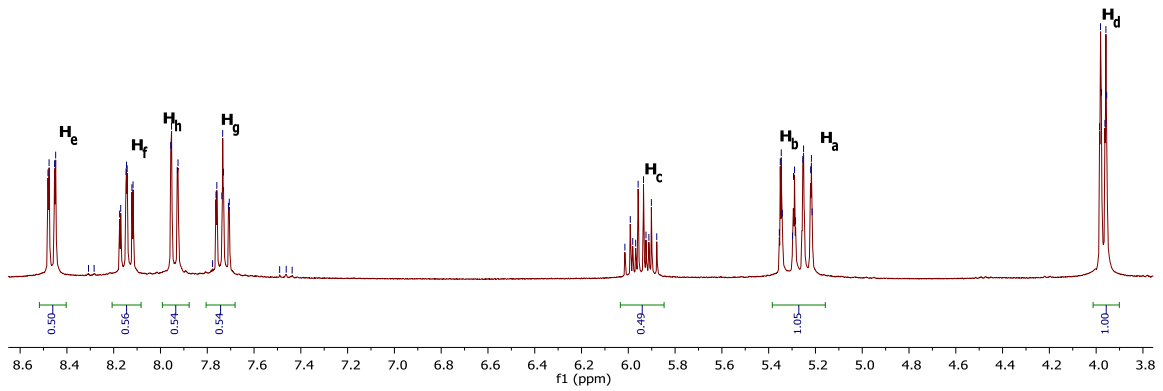
8.602  
8.582  
8.45  
8.31  
8.28  
8.17  
8.15  
8.14  
8.12  
7.95  
7.93  
7.92  
7.78  
7.76  
7.74  
7.73  
7.71  
7.68  
7.46  
7.44

6.01  
5.99  
5.98  
5.97  
5.96  
5.94  
5.91  
5.90  
5.88  
5.35  
5.35  
5.35  
5.30  
5.29  
5.29  
5.25  
5.22  
5.22  
5.21

3.99  
3.98  
3.96  
3.95



Sal2



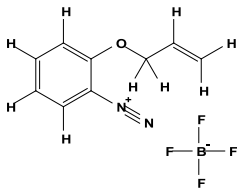
8.35  
8.33  
8.30  
8.29  
8.22  
8.20  
8.19  
8.17  
8.16

7.53  
7.50  
7.44  
7.41  
7.38

6.20  
6.17  
6.15  
6.14  
6.13  
6.11  
6.09  
6.07

5.59  
5.59  
5.53  
5.53  
5.48  
5.44

5.02  
5.01  
5.00  
4.99



Sal1

