

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE DOUTORADO EM QUÍMICA

CIBELI MAY ARÉVALOS VILLALBA

ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL E  
ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO *P*-XILENO E DO 2,5-DICIANO-*P*-  
XILENO

PONTA GROSSA  
2018

**CIBELI MAY ARÉVALOS VILLALBA**

**ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL E  
ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO *P*-XILENO E DO 2,5-DICIANO-*P*-  
XILENO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora. Programa Associado de Pós-Graduação em Química - Doutorado UEL/UEPG/UNICENTRO. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

**PONTA GROSSA  
2018**

A683

Arevalos Villalba, Cibeli May

Estudo da cinética da reação química tradicional e eletroquímica de tetrabromação do P-Xileno e do 2,5-Dicloro-P-Xileno/ Cibeli May Arevalos Villalba. Ponta Grossa, 2018.

244f. : il.

Tese (Doutorado em Química- Área de Concentração Físico-química), Universidade Estadual de Londrina - Universidade Estadual de Ponta Grossa - Universidade do Centro Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

1. Tetrabromação benzílica. 2. Reação de Wohl-Ziegler. 3. Bromação eletroquímica. 4. Acompanhamento cinético. I. Garcia, Jarem Raul. II. Universidade Estadual de Londrina. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. III. Universidade do Centro Oeste. IV. T.

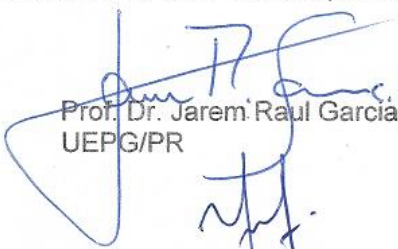
CDD: 540

**TERMO DE APROVAÇÃO****CIBELI MAY ARÉVALOS VILLALBA**

**“ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL E ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO P-XILENO E DO 2,5-DICIANO-P-XILENO”.**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

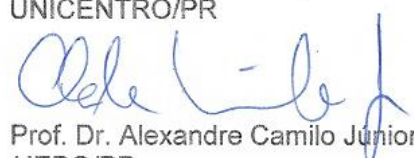
Orientador:



Prof. Dr. Jarem Raul Garcia  
UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Yohandra Reyes Torres  
UNICENTRO/PR



Prof. Dr. Alexandre Camilo Junior  
UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Laura Oliveira Péres Philadelphi  
UNIFESP/SP



Prof.ª Dr.ª Juliana Regina Kloss  
UTFPR/PR

**Ponta Grossa, 13 de abril de 2018.**

## **AGRADECIMENTOS**

- ❖ A Deus, que nunca me abandona e sempre me dá força para recomeçar quando necessário.
- ❖ A coordenação do Programa de Pós-Graduação, principalmente ao professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara pela paciência e compreensão.
- ❖ Ao Prof. Dr. Jarem Raul Garcia, pela oportunidade e sugestões na orientação desta tese.
- ❖ A Giovana Fagnoli por toda ajuda.
- ❖ Ao meu marido Ramón Damián pelo amor, apoio, incentivo de sempre e compreensão.
- ❖ Aos meus filhos, Victor Rafael e Henry Lionel por me darem esperança e me fazerem acreditar que a vida é boa.
- ❖ A minha mãe Seli e ao meu sogro Victor que sempre oram por mim.
- ❖ Ao Dr. Thiago de C. Rozada, pela imensa ajuda paciência e explicações.
- ❖ A minha irmã Eliane pela colaboração nas análises e carinho.
- ❖ A minha irmã Jaqueline pelo carinho.
- ❖ Ao pessoal do L-10 por toda a ajuda, principalmente ao Fábio, Karine, Rodolfo, Alex, Gustavo e Deize.
- ❖ À UEPG.
- ❖ Ao pessoal do C-LabMu, pelas análises.
- ❖ As minhas colegas de trabalho (professoras) por torcerem muito por mim.
- ❖ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

***Muito obrigada!***

*"Depois de termos conseguido  
subir a uma grande montanha, só  
descobrimos que existem ainda mais  
grandes montanhas para subir"*

(Nelson Mandela)

## RESUMO

O texto deste trabalho está dividido em três capítulos. No Capítulo 1 tem-se a revisão bibliográfica onde é apresentada a aplicação dos compostos orgânicos bromados, a principal forma de síntese destes e as mudanças que vêm ocorrendo devido o uso de solventes prejudiciais à camada de ozônio. Serão descritos métodos alternativos de sínteses, sendo que o mais abordado é o método eletroquímico usado, portanto neste trabalho, por meio do qual é possível realizar a bromação de anéis aromáticos e bromação de aromáticos na posição benzílica. Também serão apresentadas as aplicações dos compostos sintetizados:  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno. No Capítulo 2 são apresentados os estudos experimentais e teóricos, onde se buscou uma explicação para as diferenças observadas na reação química tradicional de tetrabromação benzílica no 2,5-diciano-*p*-xileno em comparação ao *p*-xileno. Para isso se realizou para cada composto a reação de Wohl-Ziegler por 10 horas, recolhendo-se amostras em cada tempo determinado, estas amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de  $H^1$ ) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS). Também foi realizado um estudo teórico de carga a partir de simulação computacional. O que se observa é que o composto contendo o substituinte nitrila apresenta uma reação de bromação mais lenta com a formação de quatro compostos intermediários, enquanto que para o composto sem substituinte a reação é mais rápida e apenas dois compostos intermediários são observados. No Capítulo 3 é descrito um método alternativo de síntese para a tetrabromação benzílica do 2,5-diciano-*p*-xileno e do *p*-xileno. A obtenção destes compostos ocorre usando-se reações eletroquímicas, onde não é necessário o uso de solventes de venda proibida ( $CCl_4$ ). Também se realizou um acompanhamento cinético, analisando-se as amostras coletadas por RMN de  $H^1$  e CG-MS, para fazer a comparação de síntese pelo método tradicional e eletroquímico. Sendo que a principal diferença observada é que no método eletroquímico as reações são mais lentas, também com este método é possível continuar adicionando bromos na posição benzílica ao composto *p*-xileno, obtendo-se este composto pentabromado e hexabromado.

**Palavras Chave:** tetrabromação benzílica, reação de Wohl-Ziegler, bromação eletroquímica, acompanhamento cinético.

## ABSTRACT

The text of this paper is divided into three chapters. In Chapter 1 there is a bibliographic review where the application of brominated organic compounds is presented, the main form of synthesis of these and the changes that have been occurring due to the use of solvents harmful to the ozone layer. It will be described alternative methods of synthesis, and the most approached is the electrochemical method used, therefore in this work, through which it is possible to perform the bromination of aromatic rings and bromination of aromatics in the benzylic position. The applications of the synthesized compounds:  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xylene and  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-dicyano-*p*-xylene will also be presented. In Chapter 2 we present experimental and theoretical studies, where an explanation was sought for the differences observed in the traditional chemical reaction of benzylic tetra-bromination in 2,5-dicyano-*p*-xylene compared to *p*-xylene. In order to do this, the reactions of Wohl-Ziegler were carried out for 10 hours. Samples were collected at each determined time. These samples were analyzed by Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance ( $H^1$  NMR) and Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry (CG-MS). A theoretical load study was also carried out from a computer simulation. What is observed is that the compound containing the nitrile substituent has a slower bromination reaction with the formation of four intermediate compounds, whereas for the compound without substituent the reaction is faster and only two intermediate compounds are observed. In Chapter 3 an alternative method of synthesis for the benzylic tetra-bromination of 2,5-dicyano-*p*-xylene and *p*-xylene is described. The production of these compounds occurs using electrochemical reactions, where it is not necessary to use solvents of prohibited sale ( $CCl_4$ ). Also, a kinetic monitoring was performed, analyzing the samples collected by  $H^1$  NMR and CG-MS, to make the comparison of synthesis by the traditional and electrochemical method. As the main difference observed is that in the electrochemical method the reactions are slower, also with this method it is possible to continue adding bromines in the benzylic position to the compound *p*-xylene, obtaining this compound pentabromado and hexabromado.

**Keywords:** benzylic tetra-bromination, Wohl-Ziegler reaction, electrochemical bromination, kinetic monitoring.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1:  | Reação de Wohl-Ziegler.....                                                                                                                                                                                                                                    | 22 |
| Figura 1.2:  | Reação de estado sólido de bromação.....                                                                                                                                                                                                                       | 27 |
| Figura 1.3:  | Síntese de bromação usando NBS em presença de iodo como catalisador.....                                                                                                                                                                                       | 29 |
| Figura 1.4:  | Oxidação de álcool benzílico por meio de reação eletroquímica em duas fases...                                                                                                                                                                                 | 35 |
| Figura 2.1:  | Esquema para síntese do 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                                      | 44 |
| Figura 2.2:  | Esquema para síntese do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                                     | 45 |
| Figura 2.3:  | Esquema para síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                             | 46 |
| Figura 2.4:  | Esquema para síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                         | 47 |
| Figura 2.5:  | Espectro de RMN de $H^1$ para 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                                | 49 |
| Figura 2.6:  | Espectro de RMN de $H^1$ para 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                               | 51 |
| Figura 2.7:  | Compostos identificados durante o acompanhamento cinético para a síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                         | 52 |
| Figura 2.8:  | RMN de $H^1$ para Amostra 11 com 210 minutos de reação.....                                                                                                                                                                                                    | 53 |
| Figura 2.9:  | Figura 2.9: Esquema de todos os componentes da mistura, a – Espectro de RMN $^1H$ da região do Anel Aromático, b– região do Grupo - $CHBr_2$ , c – região do Grupo - $CH_2Br$ e d – região do Grupo - $CH_3$ .....                                             | 54 |
| Figura 2.10: | Compostos usados na construção da curva padrão .....                                                                                                                                                                                                           | 58 |
| Figura 2.11: | Cromatograma (CG-MS) da mistura padrão contendo: CN_1, H_3, H_6 e CN_6.                                                                                                                                                                                        | 59 |
| Figura 2.12: | Espectro de razão massa carga para o CN_1.....                                                                                                                                                                                                                 | 60 |
| Figura 2.13: | Espectro de razão massa carga para o H_3.....                                                                                                                                                                                                                  | 61 |
| Figura 2.14: | Espectro de razão massa carga para o H_6.....                                                                                                                                                                                                                  | 61 |
| Figura 2.15: | Espectro de razão massa carga para CN_6.....                                                                                                                                                                                                                   | 61 |
| Figura 2.16: | Pico obtido para o $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno no modo SIM, onde é possível observar o íon de quantificação 312 (em preto) e os dois de confirmação 314 e 152 (em azul e rosa, respectivamente)..... | 62 |
| Figura 2.17: | Limite de quantificação para o H_6.....                                                                                                                                                                                                                        | 63 |
| Figura 2.18: | Limite de detecção para o H_6.....                                                                                                                                                                                                                             | 63 |
| Figura 2.19: | Curva analítica para o CN_1 com 9 pontos de 0,1 a 10 ug/mL.....                                                                                                                                                                                                | 64 |
| Figura 2.20: | Curva analítica para o H_3 com 7 pontos de 0,255 a 8,16 ug/mL.....                                                                                                                                                                                             | 65 |
| Figura 2.21: | Curva analítica para o H_6 com 6 pontos de 0,25375 a 6,09 ug/mL.....                                                                                                                                                                                           | 65 |
| Figura 2.22: | Curva analítica para o CN_6 com 5 pontos de 2,04 a 10,2 ug/mL.....                                                                                                                                                                                             | 66 |
| Figura 2.23: | Concentração (mg/mL) de 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno e $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno por tempo (h).....                                                                                               | 67 |
| Figura 2.24: | Compostos identificados durante o acompanhamento cinético para a síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                     | 68 |
| Figura 2.25: | Espectro de RMN de $H^1$ contendo uma mistura de compostos para a reação de tetrabromação do <i>p</i> -xileno – tempo de reação 90 minutos.....                                                                                                                | 69 |
| Figura 2.26: | Região do anel aromático para as estruturas H_3, H_5 e H_6.....                                                                                                                                                                                                | 70 |

|              |                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.27: | Concentração (mg/mL) de H <sub>6</sub> e H <sub>3</sub> por tempo (h).....                                                                                                                                                                                 | 72 |
| Figura 2.28: | Conformação para o composto <b>CN_1</b> obtida em M06-2X/6-311++G(2d,2p)...                                                                                                                                                                                | 74 |
| Figura 2.29: | Conformações para o composto <b>CN_2</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                            | 74 |
| Figura 2.30: | Conformações para o composto <b>CN_3</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                            | 75 |
| Figura 2.31: | Conformações para o composto <b>CN_4</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                            | 75 |
| Figura 2.32: | Conformações para o composto <b>CN_5</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                            | 76 |
| Figura 2.33: | Conformações para o composto <b>CN_6</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                            | 76 |
| Figura 2.34: | Mapa de potencial eletrostático para as conformações mais estáveis dos derivados do 2,5-dimetil-1,4-dinitrilbenzeno calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p). Escala de cor vermelho (-0.20), laranja (-0.10), amarelo (0.00), verde (0.10) e azul (0.20)..... | 77 |
| Figura 2.35: | Compostos derivados do <i>p</i> -xileno analisados.....                                                                                                                                                                                                    | 78 |
| Figura 2.36: | Conformação para o composto <b>H_1</b> obtida em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                               | 79 |
| Figura 2.37: | Conformações para o composto <b>H_2</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p)..                                                                                                                                                                                | 80 |
| Figura 2.38: | Conformações para o composto <b>H_3</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p)..                                                                                                                                                                                | 80 |
| Figura 2.39: | Conformações para o composto <b>H_4</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                             | 81 |
| Figura 2.40: | Conformações para o composto <b>H_5</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p)..                                                                                                                                                                                | 81 |
| Figura 2.41: | Conformações para o composto <b>H_6</b> obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                             | 81 |
| Figura 2.42: | Figura 2.42: Mapa de potencial eletrostático para as conformações mais estáveis dos derivados do <i>p</i> -xileno calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p). Escala de cor vermelho (-0.20), laranja (-0.10), amarelo (0.00), verde (0.10) e azul (0.20).....   | 82 |
| Figura 2.43: | Radicais para o composto <b>CN_2-2</b> obtidos em M06-2X/6-311++G(2d,2p)....                                                                                                                                                                               | 83 |
| Figura 2.44: | Radicais para o composto <b>H_2</b> obtidos em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                                                                                                                                 | 83 |
| Figura 2.45: | Gráfico para a cinética da reação de bromação do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                        | 85 |
| Figura 2.46: | Bromação do <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                                                          | 86 |
| Figura 2.47: | Gráfico para reação de bromação do <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                                   | 87 |
| Figura 2.48: | Estrutura H <sub>1</sub> e CN <sub>1</sub> .....                                                                                                                                                                                                           | 88 |
| Figura 3.1:  | Reação eletroquímica de tetrabromação do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                | 97 |
| Figura 3.2:  | Reação eletroquímica de tetrabromação do <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                                                             | 98 |
| Figura 3.3:  | Espectro de RMN de H <sup>1</sup> para α, α, α', α'-tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                          | 99 |
| Figura 3.4:  | Gráfico obtido com os resultados de RMN de H <sup>1</sup> para acompanhamento cinético                                                                                                                                                                     |    |

|              |                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|              | da reação de obtenção de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno (concentração x tempo de reação) .....                                                                   | 102 |
| Figura 3.5:  | Resultados de RMN de $H^1$ para obtenção de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno (concentração x tempo de reação).....                                                 | 104 |
| Figura 3.6:  | Concentração (mg/mL) de CN_1 e CN_6 por tempo h).....                                                                                                                                                          | 105 |
| Figura 3.7:  | Espectro de RMN de $H^1$ do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno em $CDCl_3$ .....                                                                                                 | 106 |
| Figura 3.8:  | Compostos identificados durante o acompanhamento cinético da reação eletroquímica de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                         | 107 |
| Figura 3.9:  | Gráfico obtido com os resultados de RMN de $H^1$ para acompanhamento cinético da reação de obtenção de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno (concentração x tempo de reação) ..... | 109 |
| Figura 3.10: | Concentração (mg/mL) de H_6 e e H_3 por tempo (h).....                                                                                                                                                         | 110 |
| Figura 3.11: | Esquema da homólise do peróxido de benzoíla.....                                                                                                                                                               | 111 |
| Figura 3.12: | Esquema de formação do radical bromo.....                                                                                                                                                                      | 111 |
| Figura 3.13: | Esquema da abstração do átomo de hidrogênio do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                              | 112 |
| Figura 3.14: | Esquema da entrada do bromo no radical de <i>p</i> -xileno formando o composto CN_2.....                                                                                                                       | 112 |
| Figura 3.15: | Bromo molecular sendo regenerado.....                                                                                                                                                                          | 112 |
| Figura 3.16: | Representação para o meio aquoso e orgânico da reação eletroquímica de bromação do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                          | 114 |

## LISTA DE TABELAS

|              |                                                                                                                                                                                                                     |     |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1:  | Bandas encontradas no espectro de infravermelho do 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                | 49  |
| Tabela 2.2:  | Deslocamentos encontrados no espectro de RMN $H^1$ do 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                             | 50  |
| Tabela 2.3:  | Bandas encontradas no espectro de infravermelho do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                               | 50  |
| Tabela 2.4:  | Deslocamentos encontrados no espectro de RMN de $H^1$ do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                         | 51  |
| Tabela 2.5:  | Amostras e tempo de reação para a tetrabromação do composto 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno por rota química.....                                                                                                     | 52  |
| Tabela 2.6:  | Proporção relativa de cada componente calculada para reação orgânica de acompanhamento cinético para obtenção de de $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....      | 55  |
| Tabela 2.7   | Rampa de temperatura do forno da coluna para as análises por GC-MS.....                                                                                                                                             | 57  |
| Tabela 2.8:  | Tempo de retenção para os padrões usados na curva de calibração e para o padrão interno.....                                                                                                                        | 60  |
| Tabela 2.9:  | Íons de quantificação e de confirmação 1 e 2.....                                                                                                                                                                   | 62  |
| Tabela 2.10: | Limites de quantificação e limites de detecção para cada padrão.....                                                                                                                                                | 64  |
| Tabela 2.11: | Amostras e tempo de reação para a tetrabromação do composto <i>p</i> -xileno por rota química tradicional.....                                                                                                      | 68  |
| Tabela 2.12: | Proporção relativa de cada componente calculada para reação química de acompanhamento cinético para obtenção de $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno....                       | 70  |
| Tabela 2.13. | Energia relativa ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e ângulo diedro para as conformações dos derivados CN calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p).....                                                                         | 73  |
| Tabela 2.14: | Ângulo diedro para as conformações dos derivados $H_1$ calculados em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).....                                                                                                                   | 79  |
| Tabela 2.15: | Cargas atômicas ATP e NBO para os derivados de $CN_1$ calculados em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).....                                                                                                                    | 88  |
| Tabela 2.16: | Cargas atômicas ATP e NBO para os derivados de $H_1$ calculados em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).....                                                                                                                     | 88  |
| Tabela 3.1:  | Deslocamentos encontrados no espectro de RMN $H^1$ para $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                  | 100 |
| Tabela 3.2:  | Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica de acompanhamento cinético para obtenção de de $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno..... | 101 |
| Tabela 3.3:  | Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica para obtenção de $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                               | 103 |
| Tabela 3.4:  | Deslocamentos encontrados no espectro de RMN $H^1$ do $H_6$ .....                                                                                                                                                   | 106 |
| Tabela 3.5:  | Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica de acompanhamento cinético para obtenção de $H_6$ .....                                                                                   | 108 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|                           |                                                             |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------|
| AIDS                      | síndrome da imunodeficiência adquirida                      |
| $\text{AlBr}_3$           | brometo de alumínio                                         |
| $\text{AlCl}_3$           | cloreto de alumínio                                         |
| $\text{Br}_2$             | bromo molecular                                             |
| $\text{Br}_2\text{O}$     | óxido dibromo                                               |
| $\text{CaCl}_2$           | cloreto de cálcio                                           |
| $\text{CCl}_4$            | tetracloreto de carbono                                     |
| $\text{Ca(OH)}_2$         | hidróxido de cálcio                                         |
| $\text{CDCl}_3$           | clorofórmio deuterado                                       |
| CFCs                      | clorofluorocarbonos                                         |
| $\text{CH}_3\text{Br}$    | bromometano                                                 |
| $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ | tricloroetano                                               |
| $\text{CHCl}_3$           | clorofórmio                                                 |
| $\text{CH}_3\text{CN}$    | acetonitrila                                                |
| CTCs                      | tetracloretos de carbono                                    |
| CG-MS                     | cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas    |
| DBDMH                     | 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína                           |
| DFT                       | <i>Density Functional Theory</i>                            |
| DMF                       | N-N-dimetilformamida                                        |
| DMSO                      | dimetilsulfóxido                                            |
| DPTBE                     | 1,2-dipiridinioditribromo-etano                             |
| EDTA                      | ácido etilenodiamino tetra-acético                          |
| $\text{FeCl}_3$           | Cloreto de ferro III                                        |
| FTIR                      | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier |
| HBr                       | Brometo de hidrogênio                                       |
| HCFCs                     | hidroclorofluorcarbonos                                     |
| $\text{H}_2\text{O}_2$    | peróxido de hidrogênio                                      |
| HPLC                      | cromatografia líquida de alta eficiência                    |
| $\text{HNO}_3$            | ácido nítrico                                               |
| HOBr                      | ácido hipobromoso                                           |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$   | ácido sulfúrico                                             |

|                                 |                                                                      |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| KBr                             | brometo de potássio                                                  |
| KMnO <sub>4</sub>               | permanganato de potássio                                             |
| LD                              | limites de detecção                                                  |
| LED                             | <i>light-emitting diod</i>                                           |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | carbonato de sódio                                                   |
| NaHSO <sub>3</sub>              | bissulfito de sódio                                                  |
| NaIO <sub>4</sub>               | periodato de sódio                                                   |
| NBO                             | <i>Natural Bond Orbital</i>                                          |
| NBS                             | N-bromosuccinimida                                                   |
| NH <sub>4</sub> Br              | brometo de amônio                                                    |
| NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | nitrato de amônio                                                    |
| OATBs                           | amônio orgânico tribromado                                           |
| ODP                             | potencial de depleção de ozônio                                      |
| OLEDs                           | diodo orgânico emissor de luz - <i>Organic Light Emitting Diodes</i> |
| PI                              | padrão interno                                                       |
| RMN de H <sup>1</sup>           | ressonância magnética nuclear de hidrogênio                          |
| SDOs                            | substâncias destruidoras da camada de ozônio                         |
| SIM                             | <i>selected íon monitoring</i>                                       |
| TBATB                           | tribrometo de tetrabutilamônio                                       |
| TMS                             | tetrametilsilano                                                     |
| TVs                             | televisores                                                          |
| UV                              | ultravioleta                                                         |
| ZPE                             | <i>zero-point energy</i>                                             |
| 1,2,4,5-TCB                     | 1,2,4,5-tetraclorobenzeno                                            |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                                                                                              |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|          | INTRODUÇÃO.....                                                                                                                                                                              | 17 |
|          | CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica.....                                                                                                                                                      | 19 |
| 1        | CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica.....                                                                                                                                                      | 20 |
| 1.1      | Apresentação.....                                                                                                                                                                            | 20 |
| 1.2      | Importância e aplicação dos compostos orgânicos bromados.....                                                                                                                                | 20 |
| 1.3      | Reação de bromação de Wohl-Ziegler.....                                                                                                                                                      | 21 |
| 1.4      | Destruição da Camada de Ozônio e Protocolo de Montreal.....                                                                                                                                  | 22 |
| 1.5      | Reações alternativas de bromação.....                                                                                                                                                        | 25 |
| 1.6      | Reação eletroquímica de bromação.....                                                                                                                                                        | 32 |
| 1.7      | Aplicações dos compostos $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno e $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                      | 37 |
|          | Referências Bibliográficas – Capítulo 1.....                                                                                                                                                 | 37 |
|          | CAPITULO 2 - ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL DE TETRABROMAÇÃO DE 2,5-DICIANO- <i>P</i> -XILENO COMPARADO A TETRABROMAÇÃO DE <i>P</i> -XIELENO.....   | 41 |
| 2        | 2 CAPITULO 2 - ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL DE TETRABROMAÇÃO DE 2,5-DICIANO- <i>P</i> -XILENO COMPARADO A TETRABROMAÇÃO DE <i>P</i> -XIELENO..... | 42 |
| 2.1      | Apresentação.....                                                                                                                                                                            | 42 |
| 2. 2     | OBJETIVOS.....                                                                                                                                                                               | 43 |
| 2.2.1    | Objetivo geral.....                                                                                                                                                                          | 43 |
| 2.2.2    | Objetivos específicos.....                                                                                                                                                                   | 43 |
| 2.3      | MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                                                                                                                     | 44 |
| 2. 3.1   | Reação de síntese do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                       | 44 |
| 2. 3.1.1 | Reação de síntese do 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                       | 44 |
| 2.3.1.2  | Reação de síntese do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                      | 44 |
| 2. 3.1.3 | Reação de síntese por rota química do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-                                                                                                    |    |

|            |                                                                                                                                                                                        |    |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|            | diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                                         | 45 |
| 2.3.2      | Reação de síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                    | 46 |
| 2. 3.3     | Caracterização das amostras obtidas por FTIR e RMN de $H^1$ .....                                                                                                                      | 47 |
| 2. 3. 4    | Caracterização das amostras obtidas por GC-MS.....                                                                                                                                     | 47 |
| 2. 3. 5    | Estudos teóricos.....                                                                                                                                                                  | 47 |
| 2. 4       | RESULTADOS E DISCUSSAO.....                                                                                                                                                            | 48 |
| 2.4.1      | Resultados obtidos para o estudo cinético da síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                     | 48 |
| 2. 4.1.1   | Reação de síntese do 2,5-diiodo- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                                 | 48 |
| 2. 4.1.2   | Reação de obtenção do 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                               | 50 |
| 2. 4.1.3   | Cinética para a síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                  | 51 |
| 2. 4.1.4   | CG-MS.....                                                                                                                                                                             | 56 |
| 2. 4.1.4.1 | Quantificação por GC-MS.....                                                                                                                                                           | 56 |
| 2. 4.1.4.2 | Análises qualitativas por CG-MS .....                                                                                                                                                  | 58 |
| 2.4.1.4.3  | Dados obtidos por CG-MS.....                                                                                                                                                           | 66 |
| 2. 4. 2    | Resultados obtidos para o estudo cinético da síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                                 | 67 |
| 2. 4.2.1   | Análise por RMN de $H^1$ .....                                                                                                                                                         | 67 |
| 2. 4.2.2   | Análise por CG-MS ( <i>Full Scan</i> ).....                                                                                                                                            | 71 |
| 2. 4. 3    | Estudo teórico.....                                                                                                                                                                    | 72 |
| 2. 4.3.1   | Estudos para os derivados do composto 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                                                                               | 72 |
| 2. 4.3.2   | Estudos para os derivados do composto <i>p</i> -xileno.....                                                                                                                            | 78 |
| 2. 4.3.3   | Radicais.....                                                                                                                                                                          | 78 |
| 2. 4. 4    | Tetrabromação de 2,5-diciano- <i>p</i> -xileno comparado a tetrabromação do <i>p</i> -xileno.....                                                                                      | 84 |
| 2.5        | CONCLUSÃO.....                                                                                                                                                                         | 91 |
|            | Referências Bibliográficas – Capítulo 2.....                                                                                                                                           | 91 |
|            | CAPITULO 3: ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO <i>P</i> -XILENO E DE 2,5-DICIANO- <i>P</i> -XILENO COMPARADO A CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL..... | 93 |
| 3          | CAPITULO 3: ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO <i>P</i> -XILENO E DE                                                                                       |    |

|               |                                                                                                                                                                             |     |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|               | 2,5-DICIANO- <i>P</i> -XILENO COMPARADO A CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL.....                                                                                       | 94  |
| <b>3.1</b>    | <b>Apresentação.....</b>                                                                                                                                                    | 94  |
| <b>3. 2</b>   | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                                                                                                                       | 95  |
| <b>3. 2.1</b> | <b>Objetivo geral.....</b>                                                                                                                                                  | 95  |
| <b>3. 2.2</b> | <b>Objetivos específicos.....</b>                                                                                                                                           | 95  |
| <b>3. 3</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                                                                                                             | 96  |
| <b>3. 3.1</b> | <b>Reação de obtenção do 2,5-diciano-<i>p</i>-xileno.....</b>                                                                                                               | 96  |
| 3. 3.1.1      | Reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....                                                            | 96  |
| <b>3. 3.2</b> | <b>Reação de obtenção do <math>\alpha</math>, <math>\alpha</math>, <math>\alpha'</math>, <math>\alpha'</math>-tetrabromo-<i>p</i>-xileno.....</b>                           | 97  |
| <b>3. 3.3</b> | <b>Caracterização das amostras obtidas por RMN de <math>H^1</math>.....</b>                                                                                                 | 98  |
| <b>3. 3.4</b> | <b>Caracterização das amostras obtidas por GC-MS.....</b>                                                                                                                   | 98  |
| <b>3. 4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                                                                          | 98  |
| <b>3. 4.1</b> | <b>Reação de obtenção do CN_6 e H_6.....</b>                                                                                                                                | 98  |
| 3. 4.1.1      | Reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.                                                                | 98  |
| 3. 4.1.2      | Resultados de RMN de $H^1$ para a cinética da reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno.....              | 100 |
| 3. 4.1.3      | Resultados obtidos por CG-MS para reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano- <i>p</i> -xileno por reação eletroquímica..... | 104 |
| <b>3. 4.2</b> | <b>Cinética para o <math>\alpha</math>, <math>\alpha</math>, <math>\alpha'</math>, <math>\alpha'</math>-tetrabromo-<i>p</i>-xileno.....</b>                                 | 105 |
| 3. 4.2.1      | Reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                                                                        | 105 |
| 3. 4.2.2      | Resultados de RMN de $H^1$ para a cinética da reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno.....                          | 107 |
| 3. 4.1.3      | Resultados obtidos por CG-MS para reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo- <i>p</i> -xileno por reação eletroquímica.....             | 109 |
| <b>3. 4.3</b> | <b>Comparação entre as reações de tetrabromação por reação química tradicional e eletroquímica.....</b>                                                                     | 110 |
| 3. 4.3.1      | Mecanismo para a reação química e eletroquímica.....                                                                                                                        | 110 |
| 3. 4.3.2      | Comparação entre a reação química e eletroquímica de obtenção do CN_6.....                                                                                                  | 114 |
| 3. 4.3.3      | Comparação entre a reação química e eletroquímica de obtenção do H_6.....                                                                                                   | 116 |

|            |                                                     |            |
|------------|-----------------------------------------------------|------------|
| <b>3.5</b> | <b>CONCLUSÃO.....</b>                               | <b>117</b> |
|            | <b>Referências Bibliográficas – Capítulo 3.....</b> | <b>117</b> |
|            | <b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>                    | <b>118</b> |
|            | <b>APÊNDICE A.....</b>                              | <b>119</b> |
|            | <b>APÊNDICE B.....</b>                              | <b>183</b> |
|            | <b>APÊNDICE C.....</b>                              | <b>222</b> |

## INTRODUÇÃO

Este texto aborda um estudo da cinética da reação química tradicional e eletroquímica de tetrabromação do *p*-xileno e do 2,5-diciano-*p*-xileno. Estes compostos segundo a literatura vêm sendo estudados para que suas aplicações farmacêuticas sejam exploradas já que estudos mostram propriedades interessantes em ensaios para tratamento da doença de Alzheimer, medicamentos contra a AIDS (síndrome da imunodeficiência adquirida), e como anticancerígenos. Também podem ser usados em eletrosíntese para a obtenção de polímeros condutores.

O problema está na forma de síntese destes, que tradicionalmente é realizada com o uso do solvente tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>), que é prejudicial à camada de ozônio e não pode mais ser vendido. Sendo assim, neste trabalho além de se realizar um estudo da cinética da reação tradicional de obtenção destes compostos por meio de estudo experimental e teórico, também se testou um método alternativo de síntese usando-se de reações de bromação eletroquímica por meio do qual é possível realizar a bromação de aromáticos na posição benzílica sem o uso do CCl<sub>4</sub>.

Para uma melhor organização do trabalho, este texto foi dividido em capítulos. O primeiro capítulo traz informações da literatura sobre os compostos estudados, além da principal forma de síntese destes e as mudanças que vêm ocorrendo devido o uso de solventes prejudiciais à camada de ozônio, também é descrito métodos alternativos de sínteses, sendo que o mais abordado é o método eletroquímico que foi usado neste trabalho. O segundo capítulo tem os estudos experimentais e teóricos por meio dos quais se buscou uma explicação para as diferenças observadas na reação química tradicional de tetrabromação benzílica no 2,5-diciano-*p*-xileno em comparação com o *p*-xileno. Descreve a realização para cada composto da reação de *Wohl-Ziegler* por 10 horas, e a coleta de amostras em cada tempo determinado as quais foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de H<sup>1</sup>) e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS). Além disso, apresenta a descrição sobre um estudo teórico a partir de simulação computacional.

O terceiro capítulo descreve um método alternativo de síntese para a tetrabromação benzílica do 2,5-diciano-*p*-xileno e do *p*-xileno, onde a obtenção destes compostos foi realizada usando se reações eletroquímicas, sem o uso do solvente CCl<sub>4</sub>. Da mesma forma que para o método tradicional também se realizou

um acompanhamento cinético e as amostras coletadas foram analisadas por RMN de  $H^1$  e CG-MS, para que se realizasse a comparação de síntese pelo método tradicional e eletroquímico.

Por meio destes estudos foi possível comparar a reação química e eletroquímica para obtenção dos compostos  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, destacando se as diferenças e semelhanças observadas nos dois métodos de síntese. Sendo que o método eletroquímico é o mais importante, pois foi possível por meio deste se obter os compostos tetrabromados de interesse sem o uso do reagente de venda proibida.

## **CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 1 CAPÍTULO 1 – Revisão Bibliográfica

### 1.1 Apresentação

Nesta revisão bibliográfica será apresentada a importância e a aplicação dos compostos orgânicos bromados, os principais métodos de síntese destes e quais mudanças vêm ocorrendo nesta área, já que alguns solventes utilizados são prejudiciais ao meio ambiente e tiveram sua venda proibida.

Serão também descritas as reações de bromação eletroquímica, que é um método alternativo de síntese utilizado tanto na bromação de anéis aromáticos, quanto para bromação de aromáticos na posição benzílica.

Posteriormente, serão apresentadas as aplicações/importância dos compostos sintetizados neste trabalho:  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-dicloro-*p*-xileno.

### 1.2 Importância e aplicação dos compostos orgânicos bromados

O bromo é um dos elementos mais importantes e essenciais da tabela periódica. Os compostos orgânicos contendo bromo encontrados na natureza são formados por meio de reações fotoquímicas, eventos geotérmicos e caminhos metabólicos.<sup>1</sup>

A bromação é geralmente usada como uma importante reação para formar os compostos intermediários que são muito utilizados para alcançar funcionalidades e estruturas complexas desejadas.<sup>2</sup> O tolueno bromado na posição benzílica é um exemplo, ele pode ser usado como composto intermediário para originar vários outros compostos.<sup>3</sup>

Os compostos bromados possuem diversos usos: biocidas, polímeros, produtos farmacêuticos, desinfetantes, medicamentos antibacterianos, antivirais, agroquímicos e corantes. Também servem como compostos intermediários na produção de agroquímicos e compostos farmacêuticos.<sup>1, 3, 4</sup>

Compostos de bromo utilizados na indústria e agricultura são fabricados a partir do bromo elementar. Este composto é perigoso, pois é um forte irritante. Em reações usando bromo às vezes é necessário também adicionar um catalisador, pois o mesmo não é seletivo, ou seja, não irá produzir uma proporção elevada do

produto desejado com quantidades muito pequenas de produtos secundários. Os catalisadores auxiliam no deslocamento do halogênio através de um ataque eletrófilo ao anel. Sendo assim, nos últimos anos os pesquisadores desenvolveram diferentes agentes e procedimentos de bromação mais efetivos e seletivos.<sup>1</sup>

Bromar compostos é importante porque entre os processos de halogenação, a cloração é menos seletiva do que a bromação, e a fluoração além de menos seletiva, é altamente exotérmica. O bromo é um melhor grupo de saída, que o cloro e o flúor, portanto compostos bromados resultam em um maior rendimento do produto.<sup>1</sup>

Devido às várias aplicações dos compostos orgânicos bromados, as haloperoxidases marinhas que são enzimas que catalisam a oxidação de um halogenato, resultando na halogenação de substratos orgânicos foram isoladas e estudadas. Por causa da presença de grandes quantidades de halogênios na água do mar, os organismos marinhos desenvolveram meios de incorporá-los nos seus metabolismos, onde um dos objetivos é manter longe os predadores. Esses compostos possuem interesse farmacológico, devido as suas atividades biológicas, podem servir como antifúngicos, antibacterianos, antiviral, anti-inflamatório, entre outras atividades. Pode-se citar como exemplo de compostos halogenados do meio ambiente marinho o 1,4-dibromopreparapilisilina, 2- (2'-bromofenoxi) - 3,4,5,6-tetrabromofenol, 5-bromo-N, N-dimetiltriptamina.<sup>5</sup>

### **1.3 Reação de bromação de Wohl-Ziegler**

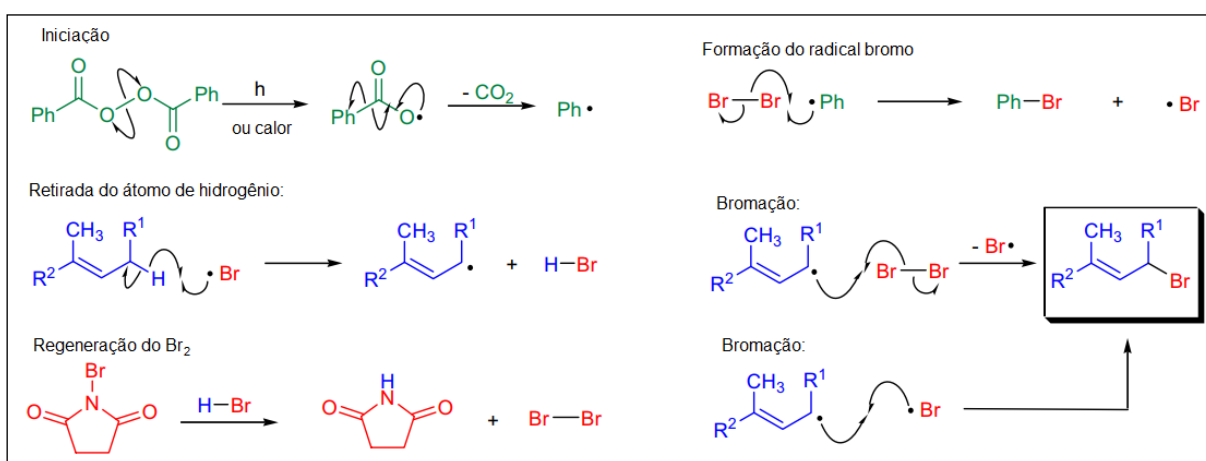
A forma mais tradicional de se bromar compostos é por meio de reações químicas com o uso de NBS (N-Bromosuccinimida).

O NBS passou a ser usado em grande quantidade como agente de bromação alílica e benzílica desde a publicação dos trabalhos de Ziegler em 1942. Ele atua por radical livre e, é facilmente sintetizado por bromação da succinamida em solução alcalina. Pode ser usado também como agente desidrogenante e oxidante.<sup>6</sup>

Em 1919, A. Wohl fez a reação de bromação de um grupo metila em 2,3-dimetil-2-butenol. Estudos mais detalhados sobre a bromação alílica de olefinas foram realizados por K. Ziegler e colegas em 1942. O reagente NBS foi usado como agente de bromação, e depois para aumentar a taxa de reação e bromar alguns

compostos que eram não reativos, P. Karrer descobriu que era interessante usar também na síntese 5-10% de peróxido de benzoíla, que cliva homoliticamente a ligação do  $\text{Br}_2$  que foi gerado pelo NBS. Esta reação de bromação (Figura 1) ficou conhecida como reação de Wohl-Ziegler.<sup>3, 7</sup> Na reação Wohl-Ziegler, apesar de se ter solventes alternativos como o benzeno, clorofórmio, o melhor solvente é o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), devidos a sua solubilidade, temperatura de reação e facilidade em isolar o produto obtido. O subproduto succinimida pode ser removido por filtração e o  $\text{CCl}_4$  rotaevaporado, ficando apenas com o produto bromado.<sup>8</sup>

Figura 1.1: Reação de Wohl-Ziegler



Fonte: KÜRTI, L.; CZAKÓ, B, 2005.<sup>7</sup>

O NBS apresenta várias vantagens, pois é comercialmente disponível, se armazenado no escuro e longe da umidade é estável, nas reações produzirá uma menor quantidade de produtos secundários, a bromação é regioseletiva e ocorre na posição mais substituída; aromáticos, alquilados e heteroaromáticos são bromados nas posições benzílicas e não no anel. A reação ocorre na temperatura de ebulição do solvente ou em temperaturas mais baixas com a irradiação de uma luz UV (ultravioleta).<sup>7</sup>

A reação de Wohl-Ziegler é muito eficiente, porém atualmente possui um problema com relação ao solvente  $\text{CCl}_4$  que é usado na mesma. Este solvente é prejudicial à camada de ozônio e teve sua fabricação proibida com o Protocolo de Montreal.

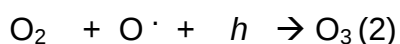
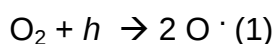
#### 1. 4 Destruição da Camada de Ozônio e Protocolo de Montreal

Inicialmente as geladeiras usavam gases tóxicos, como amônia e dióxido de enxofre, que apresentavam muito perigo ao vazarem. Em 1920, Roy Plunkett e Jack Rebok encontraram um substituto, os clorofluorocarbonos (CFCs), que são gases inodoros, insípidos e não tóxicos aos animais e seres humanos. Estes gases passaram a ser usados pela indústria por vários anos, não apenas como refrigerantes, mas também, como propulsores em produtos de aerossol e agentes espumantes para plásticos de espuma. Assim milhares de toneladas de CFCs foram parar na atmosfera.<sup>9</sup>

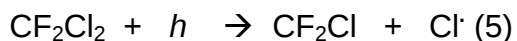
Em 1970, químicos ambientais, propuseram que esses compostos podem destruir a camada de ozônio,<sup>9</sup> pois neste ano foi detectado um buraco na camada de ozônio sob a Antártica e em seguida no Pólo Norte<sup>10</sup>

A camada de ozônio protege a superfície da Terra da radiação prejudicial UV.<sup>11</sup> Os raios são de três tipos: UV-A, que tem comprimento de onda de 315-400 nm e são fracamente absorvidos pelo O<sub>3</sub> sendo assim mais facilmente transmitidos para a superfície da Terra, UV-B, com comprimento de onda de 280-315 nm, estes raios são parcialmente absorvidos por O<sub>3</sub> e UV-C com comprimento de onda variando de 100 a 280 nm, sendo completamente absorvidos pelo O<sub>3</sub>.<sup>12</sup>

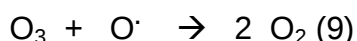
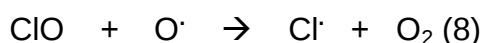
A formação do gás ozônio ocorre da seguinte forma: a radiação ultravioleta (h) quebra homoliticamente a ligação no oxigênio molecular (equação 1). Ao receber mais radiação ultravioleta, o radical oxigênio reage com outra molécula de oxigênio e forma a molécula de ozônio, ou forma novamente a molécula de oxigênio (equação 2). A radiação ultravioleta também pode dissociar moléculas de ozônio produzindo átomo de oxigênio eletronicamente excitado e molécula de oxigênio.<sup>9</sup>



Essas reações ocorrem em cadeia, e continuam sempre que há oxigênio e radiação ultravioleta disponível, resultando na absorção da maior parte da radiação ultravioleta que atingiria a superfície da terra e prejudicaria animais e vegetais. Porém alguns CFCs também podem absorver radiação nos mesmos comprimentos de onda que o oxigênio molecular e o ozônio, quando isso acontece um ligação C-Cl cliva homoliticamente formando um átomo de cloro (equações 4 e 5):<sup>9</sup>



O átomo de cloro que é formado pode reagir com o ozônio para produzir ClO e oxigênio molecular. E o ClO reage como oxigênio atômico para formar um átomo de cloro e uma molécula de oxigênio (equações 6 e 7). Ou seja, somando-se as duas reações o que ocorre é formação de O<sub>2</sub> e a diminuição do O<sub>3</sub> (equação 9):<sup>9</sup>



As reações com o cloro ocorrem sem a presença da radiação ultravioleta e também ocorrem mais facilmente que as reações envolvendo apenas oxigênio e ozônio. Assim, uma molécula de ozônio é destruída enquanto que um átomo de Cl é regenerado. Estas reações ocorrem a 25-40 km acima da superfície terrestre, e os CFCs terão uma longa vida na atmosfera devido a sua baixa reatividade, o tempo necessário estimado para que eles se difundam para atmosfera superior é de 40 a 150 anos. Outras substâncias também reagem com o ozônio de maneira similar, são os óxidos de nitrogênio (escape de automóveis) e radicais hidroxilas.<sup>9</sup>

As quantidades de ozônio variam, e existem várias teorias propostas para explicar isso, há a teoria natural, a dinâmica e a química. Na teoria natural o que diminui as quantidades de O<sub>3</sub> são fenômenos naturais (erupção vulcânica, variações do ciclo solar), na teoria dinâmica o ozônio não diminui mais sim se redistribui na estratosfera e na teoria química, diferentes produtos químicos são responsáveis pela destruição do ozônio, provocando mais aquecimento superficial pela radiação solar UV-A, queimaduras solares, catarata, mudanças climáticas, entre outros.<sup>12</sup>

O átomo de cloro encontrado em alguns compostos halogenados: CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> (tricloroetano), HCFCs (hidroclorofluorcarbonos), CH<sub>3</sub>Br (bromometano) e gases CFCs são catalisadores eficazes que participam de ciclos na destruição da camada de ozônio. Para proteger a camada de ozônio o tratado internacional Protocolo de Montreal foi assinado em 1987, com o objetivo de eliminar o uso destes compostos prejudiciais, graças a isso os níveis de cloro estratosféricos estão em declínio. Os clorometanos (exceto o CCl<sub>4</sub>) em comparação com os CFCs, liberam

uma quantidade pequena de átomos de cloro, porque são facilmente atacados por  $\cdot\text{OH}$  ainda na troposfera sendo pouco transportados para a estratosfera. Eles tem uma baixa vida atmosférica e potencial de depleção de ozônio (ODP) relativamente pequenos.<sup>11</sup>

O Protocolo de Montreal é um tratado internacional de grande porte que envolve 191 países e tem como objetivo promover o controle do uso de alguns gases que fazem mal à vida e ao meio ambiente, pois o crescimento industrial resultou em poluição atmosférica e degradação ambiental. A finalidade do Protocolo de Montreal é substituir as Substâncias Destruidoras da Camada de Ozônio (SDOs), como os grupos Clorofluocarbonos (CFCs), Halons, Tetracloretos de Carbono (CTCs) e Hidroclorofluorcarbono (HCFCs). Em 1989 entrou em vigor e sofreu emendas nas reuniões de Londres (1990), Copenhague (1992), Viena (1995), Montreal (1997) e Pequim (1999).<sup>10</sup>

Sendo assim, novas formas de sínteses que são menos poluentes, eficientes, baratas e interessantes para as indústrias vem sendo buscadas, sendo que hoje já é possível fazer reações sem o uso de solventes. Tais reações são consideradas verdes, ou seja, fazem parte da química sustentável, onde se busca eliminar o uso de substâncias perigosas. Alguns princípios da química verde são: não gerar lixo, em vez de se preocupar em tratá-lo, as metodologias sintéticas devem se preocupar em produzir ou utilizar substâncias que sejam pouco ou não tóxicas, para a saúde das pessoas e meio ambiente. Também se devem evitar gastos de energias, portanto as reações devem sempre que possível ser realizadas a temperatura e pressão ambiente, usar matérias-primas renováveis, as substâncias escolhidas nas sínteses orgânicas devem ser escolhidas de forma a evitar acidentes como lançamentos na atmosfera, explosões e incêndios.<sup>8</sup>

### **1. 5 Reações alternativas de bromação**

Vários solventes alternativos vêm sendo usados nas sínteses de bromação com o objetivo de substituir os solventes prejudiciais à camada de ozônio. Podem ser utilizados, por exemplo, acetato de metila, 1,2-diclorobenzeno, acetato de etila, trifluorometilbenzeno, líquidos iônicos,  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$ , água, acetonitrila, diclorometano. Até mesmo reações sem o uso de solventes vêm sendo realizadas, nestas reações os reagentes são incorporado em matrizes sólidas.

Dentre os métodos alternativos, os tribrometos são mais adequados que o bromo líquido, por ser cristalino, ou seja, de fácil armazenamento e transporte. O 1,2-Dipiridinioditribromo-etano (DPTBE) foi sintetizado e explorado como um novo agente de bromação eficiente. Ele é estável por meses e atua como uma fonte segura de bromo tem reatividade notável, pode ser recuperado e regenerado após a reação. A reação ocorre sem o uso de solvente e ocorre a monobromação do anel em, por exemplo: anilina, fenol, derivados do fenol, entre outros.<sup>13</sup>

Também com a intenção de substituir o bromo, e não usar solvente, reações de bromação foram realizadas utilizando amônio orgânico tribromado (OATBs). Dentre eles, o mais versátil usado foi o tribrometo de tetrabutilamônio (TBATB),  $(C_4H_9)_4N^+(Br_3)$ , ele é estável, cristalino, fácil de manusear e funciona bem como agente de bromação. Neste método as reações ocorrem em um reator onde 1 mmol de substrato orgânico é misturado a 1 mmol de TBATB e levemente moído e levado a câmara de microondas a temperatura de 90°C. Os rendimentos obtidos são de moderados a altos e o tempo de reação é curto. Neste caso foi possível monobromar no anel naftaleno e antraceno, anilina, 4-nitroanilina, ácido 2-aminobenzoico, fenóis e seus derivados, entre outros.<sup>14</sup>

Outro método regioseletivo é descrito para a bromação de fenóis, éteres e anilinas, utilizando uma mistura de  $ZrBr_4$  / diazeno, em reações a temperatura ambiente. A bromação de vários compostos ocorreu no anel.<sup>15</sup>

Normalmente as reações são realizadas utilizando-se solventes, pois o mesmo é útil para que os reagentes interajam eficazmente, já que a solução homogênea facilita a agitação, também é possível aquecer e resfriar o meio reacional facilmente, o solvente é responsável por aumentar ou reduzir a velocidade de uma reação, apesar das vantagens o solvente também pode interferir no meio reacional. Reagentes, produtos e estados de transição sofrem solvatação, efeitos eletrostáticos, efeitos conformacionais, entre outros, a vantagem é que os solventes não fazem parte do produto final das reações. Várias são as substâncias utilizadas como solventes: hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, alguns éteres, ésteres, alcoóis, amônia, dissulfeto de carbono, água, entre outros, que são escolhidos com base em suas propriedades.<sup>8</sup>

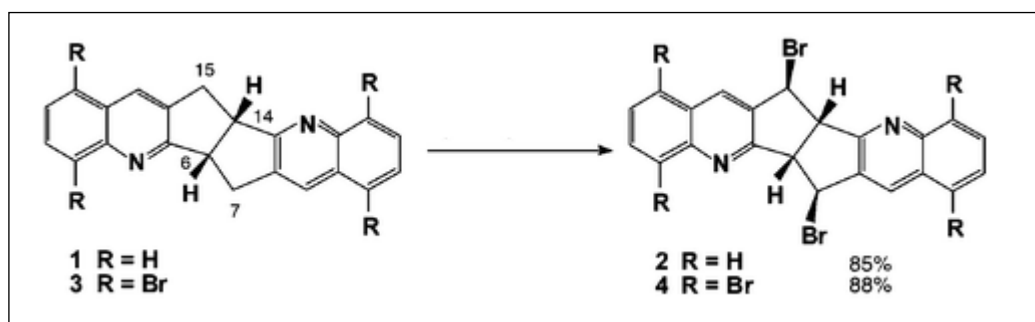
Porém hoje, com a preocupação em se desenvolver produtos sintéticos ecológicos, estudos têm sido realizados em busca de sínteses com a ausência de solventes. Estas reações do estado sólido têm diversas vantagens: não ocorrem

gastos com solvente, a taxa de reação é alta, não é necessária a etapa de purificação para remover o solvente.<sup>8</sup>

Uma reação sem solvente pode ser feita incorporando os reagentes em argilas, zeólitos, sílica, alumina ou outras matrizes, para que a reação ocorra pode se empregar processo térmico, irradiação com UV, microondas ou ultra-som. Os substratos envolvidos são triturados em uma argamassa de vidro ou cocrystalizado, são aquecidos em banho de óleo, ou irradiados por radiação adequada. Hoje mesmo com o uso de solventes alternativos, como líquidos iônicos, água e outros ainda têm se como uma das melhores opções a realização de reação sem o uso de solventes.<sup>8</sup>

Reações de estado sólido podem ser usadas em bromação, como mostra a reação da Figura 2, o composto bromado foi obtido como único produto após 6 horas de moagem mecânica da diquinolina e NBS. Na purificação do produto obtido se utilizou acetona e o material solúvel foi separado usando-se cromatografia de coluna. Produtos idênticos aos obtidos pelo método de solvente  $\text{CCl}_4$  podem ser obtidos com esse método de reações de estado sólido.<sup>16</sup>

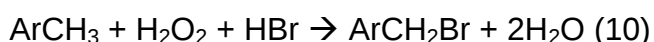
Figura 1.2: Reação de estado sólido de bromação



Fonte: RAHMAN, A. N. M. M. et al., 2005.<sup>16</sup>

Vários são os métodos que buscam uma forma alternativa para bromação com uso de reagentes ambientalmente seguros, regioseletivos, controlável e econômico. Um exemplo disso é o uso de bromo molecular juntamente com um reagente ecológico  $\text{NH}_4\text{Br}$  em meio aquoso, por meio do qual ocorre uma bromação instantânea e fácil, que pode ser usada em escala industrial. Este método (sistema aquoso  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Br}_2$ ), foi estudado na bromação de ácido salicílico para conversão deste em ácido 3,5-dibromosalicílico, usando como solvente acetonitrila, com reações ocorrendo a temperatura ambiente.<sup>17</sup>

Entre os métodos alternativos para bromação de compostos aromáticos na posição benzílica, está o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr em água. Usando este sistema vários toluenos substituídos foram bromados (H, Me, *t*Bu, Br, COOEt, CPh,  $\text{NO}_2$ ).<sup>19</sup> Na natureza a halogenação ocorre por meio das enzimas haloperoxidases, que contém sítios ativos com íons de vanádio que convertem íons halogenetos, com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido, em ácido hipoálico que serve como agente de halogenação. Estas reações ocorrem em meio aquoso, enquanto que as reações artificiais normalmente são feitas em solventes orgânicos. Seria ambientalmente correto se estes solventes orgânicos fossem substituídos por água. Porém a maioria dos compostos orgânicos não são solúveis em água e quando ela é usada gera baixo rendimento; apesar de que estudos têm mostrado que as reações podem ser aceleradas pela adição de água, em reações radicais. Assim nesta reação a ação das enzimas haloperoxidases foi imitada, onde o peróxido de hidrogênio é usado como oxidante, como fonte de bromo usa-se o HBr, o meio reacional é água e como iniciador da reação usou-se luz visível (lâmpada 40 W a 10 cm do balão, fonte de luz constante) sem o uso de íons metálicos para catalisar a reação. Com esta reação os produtos podem ser facilmente isolados, pois o subproduto gerado é água (equação 10). Reações foram realizadas com xilenos, ocorrendo a entrada de um bromo em uma metila, sendo que o *p*-xileno apresentou menor rendimento.<sup>18</sup>

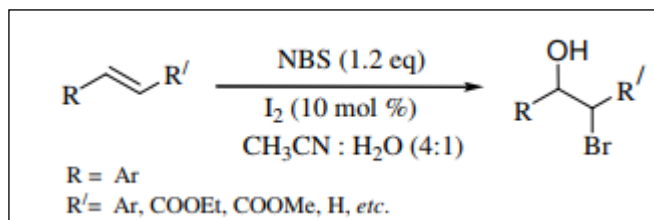


Também se realizaram bromações na posição benzílica de vários toluenos substituídos com NBS em água pura, sendo induzidas por luz visível (lâmpada incandescente de 40 W), em substituição ao tetracloreto de carbono que tradicionalmente é usado nas reações de bromação de Wohl-Ziegler. A água possui várias vantagens: não é tóxica, é barata, disponível, não inflamável. O problema maior é que a maioria das moléculas orgânicas não são solúveis em água. Vários testes foram realizados para a melhor bromação de 4-terc-butiltolueno, fazendo-se o uso de calor, ou iniciador. Chegou-se a conclusão que a melhor condição era usar o substrato, uma quantidade equimolar de NBS, em 10 mL de água, essa mistura era agitada e iluminada com uma lâmpada incandescente de 40 W, a uma temperatura ambiente que no caso foi 27 °C. Durante a reação os metilbenzenos formam uma camada em cima da água, porém quando bromados tornam-se mais densos e vão

para o fundo do recipiente, sendo necessário apenas uma separação de fases, já que o NBS é solúvel em água. Os compostos que possuíam grupos ativadores foram bromados no anel, enquanto que compostos sem grupos ativadores foram bromados nas metilas.<sup>19</sup>

Várias olefinas puderam ser bromadas e receber um grupo hidroxí em reações onde o composto foi colocado em presença de NBS, e solvente acetonitrila juntamente com uma quantidade de água, o catalisador utilizado foi o iodo que também foi adicionado no meio reacional (Figura 3). O iodo se comporta como um ácido de Lewis devido à presença de um orbital d vazio, assim ele ativa o NBS por ligação coordenada com o oxigênio do grupo carbonila. A ligação N-Br é enfraquecida, facilitando a transferência de grupos  $\text{Br}^+$  ao alceno, seguido do ataque nucleofílico pela água, depois acontece a desprotonação do complexo formando a bromo-hidrina.<sup>20</sup>

Figura 1.3: Síntese de bromação usando NBS em presença de iodo como catalisador



Fonte: LODH, R. S.; BORAH, A. J.; PHUKAN, P., 2014.<sup>20</sup>

A acetonitrila também pode ser utilizada em substituição ao  $\text{CCl}_4$ . Neste sentido, vários compostos (19 substratos) foram bromados na posição benzílica, usando este solvente. Para este procedimento o composto é colocado em acetonitrila e NBS, e a reação radical é ativada por uma lâmpada fluorescente (25 W), e um reator de fluxo simples, com base em tubos transparentes de polímero etileno fluorado. Todos os substratos testados tiveram bons rendimentos nas bromações (70-93%).<sup>21</sup>

Compostos aromáticos vêm sendo halogenados no anel por meio de N-cloro, N-bromo e N-iodosuccinimida, em presença de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  e acetonitrila. O solvente acetonitrila foi utilizado com o objetivo de que não houvesse bromação benzílica, pois outros solventes como DMF, DMSO não apresentaram resultados satisfatórios. De acordo com o catalisador utilizado obtiveram-se compostos *para* e *orto* bromotolueno. Os catalisadores testados foram, por exemplo,

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , entre outros, chegando-se a conclusão que o melhor catalisador para realizar a bromação do anel foi o ácido fraco de Lewis  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sendo que  $\text{FeCl}_3$  também apresentou bons resultados. Outros substratos (cloro-benzeno, nitro-benzeno, etil-benzeno, benzeno e outros) além do tolueno foram testados e o catalisador que resultou em maior rendimento e liderou os produtos monobromados foi o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , para estes compostos. Na realização deste método dificilmente os compostos com grupos metilas e etilas apresentaram bromação na posição benzílica. Usando este método também foi possível realizar a cloração de vários compostos.<sup>22</sup>

Compostos foram bromados na cadeia lateral usando como catalisador o cloreto de zircônio (IV) (ácido de Lewis), e como reagente de bromação o 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (DBDMH) em solvente diclorometano. Quando usado ácido de Brønsted a bromação ocorreu no anel, devido às diferenças das vias de reação, pois o ácido de Lewis ajuda na geração de radical benzílico de DBDMH para que ocorra a reação Wohl-Ziegler, já o ácido de Brønsted ativa DBDMH por protonações e aceleraria uma reação de Friedrich-Crafts. Já haviam sido realizados estudos onde o reagente de bromação era o NBS, porém com a substituição deste por DBDMH, houve um grande aumento no rendimento da reação. A luz também foi importante para que a reação usando-se ácido de Lewis como catalisador resultasse em alto rendimento, no escuro a reação não ocorre. Já a irradiação por laser verde acelerou muito a reação, concluindo assim que a reação envolve a geração de radicais. Uma série de aromáticos foi bromada usando cloreto de zircônio (IV) como catalisador ou trifluorometanossulfonimida, em todos os resultados ocorre a bromação benzílica dos compostos exceto em compostos ricos em elétrons que a bromação é no anel, já quando o catalisador é ácido de Brønsted a bromação ocorre no anel. As reações são mais baratas que quando o NBS é usado.<sup>23</sup>

Usando a técnica de moagem, brometo de amônio e persulfato de amônio,  $\alpha$ -bromoalcanonas foram sintetizadas, obtendo um alto rendimento de produtos. Nesta reação não houve o uso de bromo molecular que é prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana, porque é corrosivo e tóxico. Essa técnica de moagem para bromação é interessante, pois não usa produtos químicos perigosos, o período de reação é curto e apresenta alto rendimento. Nessa técnica é realizada uma mistura de alcanonas com brometo de amônio e persulfato de amônio e algumas gotas de água, que é moída por 15 minutos. Com este método foi possível obter 3-

bromoacetil cumarina, 2-bromoacetil benzofurano e 3-bromoacetil cinolina, que são intermediários de várias sínteses.<sup>24</sup>

Houve a mono bromação de ciclo hexano, hexano, ciclo octano e tolueno, utilizando-se  $\text{CBr}_4$  como fonte de bromo, e a reação foi iniciada por irradiação de diodos emissores de luz. Nesta síntese não foram necessários aditivos, catalisadores e aquecedores. O procedimento realizado foi extremamente simples, onde o LED ativa o  $\text{CBr}_4$  para gerar radicais de bromo.<sup>25</sup>

Vários compostos, como por exemplo, fenol, *orto*-metilfenol, anilina, entre outros, puderam ser bromados no anel pelo método em que se usa  $\text{KBr}$  como fonte de bromo, água (para substratos líquidos) ou etanol (para substratos sólidos) como solvente, 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante e 5% de ácido bórico como catalisador. Neste método as reações são realizadas a temperatura ambiente e possuem alto rendimento. O método é ecológico, pois o catalisador é reciclável e é removido pela lavagem com bicarbonato, além disso, é barato e seguro de manusear. Sem ocorrer o uso de  $\text{Br}_2$  e de solventes orgânicos voláteis.<sup>26</sup>

Várias são as vantagens de se realizar uma reação de bromação sem o uso de solventes orgânicos e a temperatura ambiente, pois as mesmas são mais ambientalmente amigáveis e mais fáceis de serem realizadas. Um estudo foi feito para a bromação de compostos como fenol e anilina que contém grupos elétrons-retiradores como ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), nitro ( $-\text{NO}_2$ ) e aldeído ( $-\text{CHO}$ ) com o uso de  $\text{AlBr}_3\text{-Br}_2$ , em meio aquoso, com isso não ocorreu a geração de resíduos, pois a molécula de  $\text{Br}_2$  sofre quebra homolítica, um átomo se liga ao substrato, o outro forma  $\text{HBr}$ , que é neutralizada com  $\text{Ca(OH)}_2$ , e o  $\text{AlBr}_3$  é recuperado. A água como solvente tem a vantagem de estar disponível, ser não inflamável, não é tóxica. Com isso foi possível a utilização de um sistema mais barato, limpo e eficaz para a obtenção de compostos que quando bromados podem ser usados como intermediários em sínteses farmacêuticas.<sup>27</sup>

Os métodos que usam agentes oxidantes como  $\text{KMnO}_4$ , bromato de sódio ou peróxido de hidrogênio para oxidar o brometo metálico para gerar molécula de bromo, possuem a desvantagem de ao gerar  $\text{Br}_2$ , este se converter em parte do produto e  $\text{HBr}$  que é corrosivo, possui também baixo rendimento. Já a reação utilizando  $\text{NaIO}_4$  em 10% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{LiBr}$  possui bom rendimento com a desvantagem destes reagentes serem caros. O método usando NBS apesar de ser o mais usado gera succinimida que deve ser reciclada ou descartada, além do uso

de alta temperatura, sendo que em alguns casos possui rendimento insatisfatório. Outro método usado recentemente na bromação de compostos aromáticos foi o brometo combinado -  $\text{H}_2\text{O}_2$  que funciona a temperatura ambiente, onde é usado peróxido e três equivalentes de ácido na presença de irradiação UV. O excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  precisa ser removido depois do término da reação e é lavado com 40% (m/v) de  $\text{NaHSO}_3$ , o rendimento não é alto devido a formação de subprodutos.<sup>3</sup>

Vários solventes vêm sendo testados (benzeno, hexano, éter etílico, diclorometano e 1,2-diclorobenzeno) como substitutos para o  $\text{CCl}_4$ , na bromação do composto metoxiimino-o-tolil-acético ácido metil ester, para formar o (2-bromometil-fenil)-metoxiimino-acético ácido metil ester, onde realizando-se as reações e comparando-se tempo e rendimento chegou-se a conclusão que o solvente alternativo substituinte mais adequado é o 1,2-diclorobenzeno, sendo que este quando comparado ao uso do  $\text{CCl}_4$  apresentou um rendimento maior.<sup>28</sup>

## 1. 6 Reação eletroquímica de bromação

Nos anos 80, cloreto de benzilo e clorotoluenos, foram produzidos pela eletrólise do tolueno em sistemas de duas fases não miscíveis.<sup>29</sup>

Dentre os métodos usados para obtenção de compostos bromados é interessante destacar o método eletroquímico, que é um método limpo, simples, não requer equipamentos complexos. As espécies irritantes e sensíveis produzidas durante a bromação são produzidas *in situ*, não há a necessidade de reagentes sólidos serem inseridos durante a reação. Tem também a vantagem de não ocorrer o envenenamento dos eletrodos devido à presença de duas fases (fase orgânica e fase aquosa) na cela eletroquímica e não é necessário o uso de células porosas apenas uma célula simples.<sup>3</sup>

Esta reação é econômica, pois a eletrólise ocorre na fase aquosa, onde a condutividade é alta e a tensão é baixa, gastando assim pouca energia, o produto é facilmente separado por uma simples separação de fase.<sup>3</sup> A bromação eletroquímica se apresenta como um método alternativo e eficiente, com uso de aparelhos simples, sem produtos secundários, seletivo e com altos rendimentos.<sup>30</sup>

Reações de cloração começaram a ser realizadas usando-se o método eletroquímico em duas fases onde era feito a obtenção do cloreto de benzila a partir do tolueno. O cloreto de benzila pode ser convertido em ftalato de butil-benzila,

álcool benzílico, e outros, é matéria prima para perfumes, desinfetantes, corantes. Nesta reação, a fase aquosa (fonte de cloreto) contém NaCl e ácido sulfúrico (age como catalisador e neutraliza a base gerada durante a eletrólise), enquanto que a fase orgânica contém o tolueno em clorofórmio, com os eletrodos de platina na fase aquosa sem tocar a fase orgânica. A eletrólise foi conduzida galvanostaticamente, por 15 horas a 30°C, e por acompanhamento por HPLC, observou-se a obtenção de 81% de cloreto de benzila, 9% de clorotolueno e 9% de tolueno que não reagiu. Quando a reação foi realizada em uma única fase a cloração ocorre no anel e não na metila, formando *orto* e *para* cloro-tolueno. Esta reação eletroquímica em comparação com as reações orgânicas tradicionais tem a vantagem de apresentar um rendimento muito maior, menor formação de produtos secundários, cloração seletiva, alta conversão e baixo custo. O ácido sulfúrico funciona como catalisador, pois ele neutraliza a basicidade gerada conforme a reação prossegue, na ausência dele o rendimento da reação diminui.<sup>30</sup>

As espécies de cloração geradas na fase aquosa são transportadas para a fase orgânica onde a cloração da cadeia lateral ocorre, a reação ocorre na interfase das duas fases, quanto maior essa interfase mais rapidamente a reação ocorre. Diferentes eletrodos foram utilizados, platina, titânio, demonstrando a mesma eficiência. Este método é eficiente, possui baixo custo de produção, alta conversão e rendimento e cloração seletiva.<sup>30</sup>

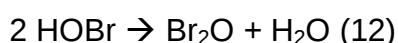
Substâncias orgânicas contendo halogênios são muito usadas no setor químico, eletrônico, metalúrgico e farmacêutico. A halogenação eletroquímica é realizada sem a necessidade de transporte, armazenamento de produtos tóxicos, possibilita o controle sobre a halogenação, na cloração eletroquímica de produtos orgânicos é possível economizar energia, quando comparado com o método químico. Vários estudos de halogenação eletroquímica de compostos orgânicos de várias classes vêm ocorrendo devido às diversas vantagens apresentadas com o uso de métodos eletroquímicos em relação ao método tradicional. De forma generalizada a halogenação eletroquímica consiste na substituição de um hidrogênio por um halogênio. As reações envolvendo bromo e iodo ocorrem mais lentamente que as reações com o cloro, devido à atividade do cloro ser maior.<sup>31</sup>

A reação eletroquímica apresenta altos rendimentos e seletividade quando é feita usando-se duas fases. Já quando feita em sistemas homogêneos é menos

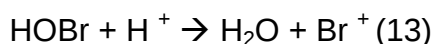
seletiva porque ocorre à oxidação do substrato na superfície do eletrodo, o que resulta em uma mistura de isômeros *orto* / *para*.<sup>3</sup>

A bromação eletroquímica em duas fases normalmente é realizada em diferentes solventes, usando-se uma solução aquosa de NaBr 25-50% (m/v) como fonte de bromo. No tolueno bromado a bromação ocorre na posição *alfa* da cadeia lateral, e não ocorre a formação de um produto polibromado. Nestas reações não ocorre o uso de Br<sub>2</sub>, NBS ou tribrometo de piridínio. Já no caso do 2-metilnaftaleno, a bromação ocorreu no anel dando origem ao 1-bromo-2-metilnaftaleno.<sup>3</sup>

Nos eletrodos ocorre à geração de Br<sub>2</sub> no ânodo e a formação do íon hidróxido e H<sub>2</sub> no cátodo. Dependendo da concentração eletrolítica, pH e temperatura ocorre a formação de ácido hipobromoso, que é um oxidante forte, instável a temperatura normal e estável em solução. Na bromação do tolueno, os mecanismos que ocorrem segue um mecanismo de radicais livres obtendo-se as espécies bromadas que são o monóxido de dibromo (Br<sub>2</sub>O), formado pela reação do Br<sub>2</sub> com água, que resulta em HOBr e HBr (equação 11). Os HOBr irão reagir dando origem ao Br<sub>2</sub>O por meio da perda de água (equação 12). Esta espécie instável é extraída pela fase orgânica e é quebrada homoliticamente.<sup>3</sup>



Já para um composto contendo um anel aromático ativo como, por exemplo, o 4-metoxitolueno, o que irá ocorrer é a bromação do anel e da cadeia lateral, pois ocorre também o ataque do anel por Br<sup>+</sup> que é gerado a partir de HOBr (equação 13).<sup>3</sup>



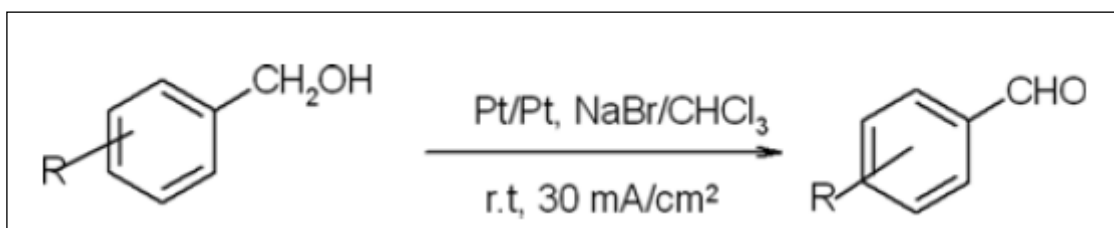
Usando este método, vários compostos aromáticos vêm sendo bromados, por meio de reações em temperaturas baixas usando-se de compostos menos tóxicos, onde o HBr é usado como catalisador, brometo de sódio como gerador de Br<sub>2</sub> e clorofórmio. O Br<sub>2</sub>O gerado é eficiente em bromações de cadeia lateral de anéis não ativados, como por exemplo, o metil-benzeno. Porém a reação também pode ser eficiente para bromar compostos com anel ativado como, por exemplo, o

3,5-dimetilfenol que deu origem ao produto 2,4,6-tribromo-3,5-dimetil fenol com alto rendimento 90%.<sup>3</sup>

Neste método de bromação a eletrólise foi realizada aplicando-se uma densidade de corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup> e usando-se dois eletrodos de platina (10 cm<sup>2</sup>). Depois da formação dos produtos, para obtê-los é necessário apenas realizar uma separação da fase orgânica da fase aquosa e a fase aquosa pode ser reutilizada, adicionando-se apenas mais HBr, economizando-se assim reagentes, pois o eletrólito foi reutilizado em várias reações realizadas, e a maioria apresentou um alto rendimento. Compostos aromáticos contendo metoxi, hidroxí ou grupo amino, vem sendo bromados com alto rendimento.<sup>3</sup>

Essas reações em duas fases podem também ser usadas na oxidação de álcool benzílico (Figura 4), com a vantagem de uma menor geração de resíduos ambientais (evita-se o uso de óxido de cromo (VI), dicromato de potássio, permanganato de potássio) e altos rendimentos.<sup>3</sup>

Figura 1.4: Oxidação de álcool benzílico por meio de reação eletroquímica em duas fases



RAJU, T. et al., 2005.<sup>3</sup>

Com a síntese eletroquímica também foi possível converter estireno em epóxido, que é um produto muito utilizado para fabricação de produtos farmacêuticos e na área de produtos naturais. Quando a reação foi realizada em uma fase homogênea usando-se acetonitrila como solvente, o produto obtido foi o epóxido, pode-se obter um rendimento maior substituindo-se o NaBr pelo líquido iônico brometo de 1-butil-3-metil imidazólio (Bmim)Br, que possui uma maior seletividade e condutividade.<sup>3</sup>

Através de reações de eletrólise também é possível realizar a *alfa*-bromação de cetonas, compostos importantes em química orgânica sintética como intermediários na síntese biológica de compostos ativos. Pelos métodos tradicionais a reação de obtenção destas se utiliza de altas temperaturas e catalisadores

específicos e iniciadores de radicais livres. No método eletroquímico este procedimento é realizado com rendimentos de 70 a 90%, usando-se apenas uma cela eletroquímica contendo  $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$  com 20% de HBr (m/v), como eletrólito.<sup>3</sup>

Compostos aromáticos bromados são importantes como intermediários em síntese orgânica e produtos de importância industrial e substratos ativos como antitumorais, antifúngicos, antibacterianos, compostos antineoplásicos e antivirais. Vários métodos de bromação são descritos na literatura, sendo que se utilizam de reagentes algumas vezes perigosos, tóxicos ou caros. A bromação pode ser feita no anel para compostos aromáticos utilizando-se eletrólise em duas fases. O mecanismo pode ser explicado da seguinte forma, acredita-se que o bromo gerado eletroquimicamente, combina com a água, dando uma molécula de HOBr e uma molécula de HBr. O HOBr é instável, e na presença de ácido bromídrico, perde uma molécula de água originando  $\text{Br}^+$ , que ataca o anel aromático rico em elétrons, bromando-se assim o anel. Este é um método eficiente, econômico e ecológico, para se bromar anéis aromáticos, na posição *para* por eletrolise em duas fases.<sup>32</sup>

A bromação eletroquímica também é descrita usando um sistema com duas fases, produzindo anéis monobromados ou dibromados na posição benzílica, com alto rendimento. É importante que durante as reações sejam controlada a temperatura, pois temperaturas altas geram uma mistura de compostos bromados na posição benzílica e no anel.<sup>33</sup>

A reação realizada em duas fases tem vantagem sobre a reação homogênea que resulta em misturas de isômeros *orto* e *para* e brometo de cadeia lateral, pois é regioseletiva. Brometo de benzila foi obtido com um rendimento de 91 %, usando-se reações de duas fases numa célula de um único compartimento à 0°C, sem a formação de produtos poli-bromados. Na célula eletroquímica a fase aquosa foi constituída por NaBr 60% e HBr 5%.<sup>34</sup>

Neste trabalho também foi bromado no anel o 2-metilnaftaleno, resultando em um único produto o 1-bromo-2-metilnaftaleno. O monóxido de dibromo é reativo exclusivamente com compostos aromáticos de alquilos desativados. No caso do 4-metoxitolueno, a porcentagem de anel bromado será maior devido à bromação de anel de aromáticos ativados pelo ataque de  $\text{Br}^+$  que é gerado a partir de HOBr. Em ausência de HBr o produto produzido é uma mistura de brometo de cadeia lateral e produtos bromados no anel. Este método eletroquímico é um procedimento alternativo, resultando em reações de alto rendimento, usando-se de equipamentos

muito simples, com vantagens de não formar produtos secundários, ser barato e seletivo.<sup>34</sup>

### **1.7 Aplicações dos compostos $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno**

O composto *p*-xileno foi convertido no composto  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno, que vem sendo estudado para que suas aplicações farmacêuticas sejam exploradas, pois estudos têm demonstrado propriedades interessantes em ensaios para tratamento da doença de Alzheimer, medicamentos contra a AIDS, e como anticancerígenos.<sup>35</sup> Além disso, é utilizado na obtenção de polímeros da classe PPV (polifenileno vinileno) por eletrosíntese. Estes polímeros estão atraindo a atenção dos pesquisadores desde 1990, devido a suas propriedades que permitem que esses materiais sejam aplicados em dispositivos de emissão de luz OLEDs e em células fotovoltaicas.<sup>36</sup>

Já o composto 2,5-diciano-*p*-xileno pode ser convertido no composto  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, que vem sendo estudado devido à busca por polímeros condutores com propriedades bem definidas (resistência, alta condutividade), para aplicação em dispositivos fotovoltaicos,<sup>37</sup> materiais fotoluminescentes, entre outros.<sup>38</sup>

Os polímeros condutores são usados para obter os diodos emissores de luz (OLEDs) para serem utilizados na produção de telas portáteis e TVs 4K, que são de grande interesse da indústria.<sup>39</sup> Estes compostos chamam atenção graças a suas propriedades eletroativas em superfícies de eletrodos, propriedades eletrocromáticas e condutâncias eletrônicas de estado sólido, podendo ser usados como modificadores de superfícies de eletrodos facilitando reações eletroquímicas orgânicas, eletrodos de bateria, janelas eletrocromáticas, dispositivos eletrônicos, entre outros.<sup>40</sup>

## **Referências Bibliográficas – Capítulo 1**

<sup>1</sup> SAIKIA, I.; BORAH A. J.; PHUKAN, P. Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 6837–7042, 2016.

- <sup>2</sup> JAKHAR, K.; MAKRANDI, J.K. An eco-friendly oxidative bromination of alkanones by an aqueous grinding technique. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 1, n. 4, p. 219-221, 2008.
- <sup>3</sup> RAJU, T.; KULANGIAPPAR, K. Electrochemical bromination and oxidation of alkyl aromatic compounds by two-phase electrolysis. **Chemical Engineering Journal**, Korean, v. 31, n. 3, p. 365-373, 2014.
- <sup>4</sup> SHARMA, S. K.; AGARWAL, D.D.  $\text{NH}_4\text{Br} - \text{Br}_2$  Catalysed Oxidative Bromination of Aromatic Compounds. **Journal of Agriculture and Life Sciences**, v. 1, n. 1, 2014.
- <sup>5</sup> BUTLER, A.; WALKER, J. V. Marine Haloperoxidases. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 5, p. 1937-1944, 1998.
- <sup>6</sup> MATOS, R. T. de; LACHTER, E. R.; NETO, A. C. Oxidações com N-Bromo-Succinamida. **Química Nova**, v. 8, n. 1, p. 17-26, 1985.
- <sup>7</sup> KÜRTI, L.; CZAKÓ, B. **Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. Disponível em: <[http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab\\_study/uploadFiles/NAME%20REACTION.pdf](http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab_study/uploadFiles/NAME%20REACTION.pdf)>. Acesso em: 17 de jul.2017.
- <sup>8</sup> MARVANIYA, H. M.; MODI, K. N.; SEN, D. J. Greener Reactions Under Solvent Free Conditions. **International Journal of Drug Development and Research**, v. 3, n. 2, p. 42-51, 2011.
- <sup>9</sup> DALEY, R. F.; DALEY, S. J. **Organic Chemistry**, Chapter 21, Radical Reactions, 2005. Disponível em: <[www.ochem4free.com](http://www.ochem4free.com)>. Acesso em: 13 de jul. 2017.
- <sup>10</sup> SILVA, D. H. Montreal and Kyoto Protocols: common points and essential differences. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v. 52, n. 2, p. 155-172, 2009.
- <sup>11</sup> WEN-TIEN, T. Fate of Chloromethanes in the Atmospheric Environment: Implications for Human Health, Ozone Formation and Depletion, and Global Warming Impacts. **Toxics**, v. 5, n. 23, p. 1-13, 2017.
- <sup>12</sup> JANA, P. K.; SAHA, D. K.; SARKAR, D. Contribution of some ozone depleting substances (ODS) and greenhouse gases (GHGs) on total column ozone growth at Srinagar (34°N, 74.8°E), **Journal of Earth System Science**, India, v. 122, n. 1, p. 239–252, 2013.
- <sup>13</sup> KAVALA, V.; NAIK, S.; PATEL, B. K. New Recyclable Ditribromide Reagent for Efficient Bromination under Solvent Free Condition, **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, p. 4267-4271, 2005.
- <sup>14</sup> BERNARD, A. et al. An Efficient Microwave-Induced Solvent-Free Organic Bromination Using Tetrabutylammonium Tribromide. **Acta Chimica Slovenica**, v. 56, p. 457–461, 2009.

- <sup>15</sup> STROPNIK, T. et al. Regioselective bromination of activated aromatic substrates with a  $\text{ZrBr}_4$ /diazene mixture, **Tetrahedron Letters**, v. 49, p. 1729–1733, 2008.
- <sup>16</sup> RAHMAN, A. N. M. M. et al. Solid-state regio- and stereo-selective benzylic bromination of diquinoline compounds using N-bromosuccinimide. **Green Chemistry**, v. 7, p. 207-209, 2005.
- <sup>17</sup> SHARMA, S. K.; AGARWAL, D.D.  $\text{NH}_4\text{Br} - \text{Br}_2$  Catalysed Oxidative Bromination of Aromatic Compounds. **Journal of Agriculture and Life Sciences**, v. 1, n. 1, 2014.
- <sup>18</sup> PODGORSEK, A. et al. Free radical bromination by the  $\text{H}_2\text{O}_2$ –HBr system on water. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 7245–7247, 2006.
- <sup>19</sup> PODGORSEK, A. et al. Visible light induced ‘on water’ benzylic bromination with N-bromosuccinimide. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 1097–1099, 2006.
- <sup>20</sup> LODH, R. S.; BORAH, A. J.; PHUKAN, P. Synthesis of bromohydrins using NBS in presence of iodine as catalyst. **Indian Journal of Chemistry**, v. 53 B, p. 1425-1429, 2014.
- <sup>21</sup> CANTILLO, D. et al. A Scalable Procedure for Light-Induced Benzylic Brominations in Continuous Flow. **Journal of Organic Chemistry**, v. 79, n. 1, p. 223–229, 2014.
- <sup>22</sup> TANEMURA, K. et al. Halogenation of Aromatic Compounds by N-chloro-, N-bromo-, and N-iodosuccinimide. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 10, p. 932-933, 2003.
- <sup>23</sup> SHIBATOMI, K.; ZHANG, Y.; YAMAMOTO, H. Lewis Acid Catalyzed Benzylic Bromination. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 3, n. 8-9, p. 1581-1584, 2008.
- <sup>24</sup> JAKHAR, K.; MAKRANDI, J. K. An eco-friendly oxidative bromination of alkanones by an aqueous grinding technique. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 1, n. 4, p. 219-221, 2008.
- <sup>25</sup> NISHINA, Y.; OHTANI, B.; KIKUSHIMA, K. Bromination of hydrocarbons with  $\text{CBr}_4$ , initiated by light-emitting diode irradiation. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 9, p. 1663–1667, 2013.
- <sup>26</sup> NATH, J.; CHAUDHURI, M. K. Boric acid catalyzed bromination of a variety of organic substrates: an eco-friendly and practical protocol. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 1, n. 4, p. 223-230, 2008.
- <sup>27</sup> SHARMA, S. K.; AGARWAL, D. D. A direct and simplistic bromination of commercially important organic compounds in aqueous media by eco-friendly  $\text{AlBr}_3$ - $\text{Br}_2$  reagent system. **Universal Journal of Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 65-79, 2015.
- <sup>28</sup> LEE, S.; RA, C. S. Benzylic Brominations with N-Bromosuccinimide in 1,2-Dichlorobenzene: Effective Preparation of (2-Bromomethyl-phenyl)-Methoxyiminoacetic Acid Methyl Ester. **Clean Technologies**, v. 22, n. 4, p. 269-273, 2016.

- <sup>29</sup> MORITA, M.; YAMAMOTO, S.; MATSUDA, Y. Chlorination of toluene by two-phase electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n. 3, p. 491-492, 1988.
- <sup>30</sup> RAJU, T. et al. Electrochemical chlorination of toluene by two-phase electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 356–360, 2005.
- <sup>31</sup> LYALIN, B. V.; PETROSYANZ, V. A. Electrochemical Halogenation of Organic Compounds. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 6, p. 497–529, 2013.
- <sup>32</sup> RAJU, T. et al. Site directed nuclear bromination of aromatic compounds by an electrochemical method. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 4581–4584, 2006.
- <sup>33</sup> KULANGIAPPAR, K.; KARTHIK, G.; KULANDAINATHAN, A. M. Electrochemical Method for the Preparation of Dibromomethyl, Bis(bromomethyl), and Bis(dibromomethyl) Arenes, **Synthetic Communications**, v. 39, p.2304–2309, 2009.
- <sup>34</sup> RAJU, T. et al. A simple and regioselective  $\alpha$ -bromination of alkyl aromatic compounds by two-phase electrolysis. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 7047–7050, 2005.
- <sup>35</sup> ALI, M. M.; GEORGE, G.; RAMALINGAM, S.; PERIANDY, S.; GOKULAKRISHNAN, V. Spectroscopic investigation and chemical properties analysis on anticancer compound;  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetrabromo-p-Xylene with computational analysis. **Journal of Molecular Structure**, v. 1106, p. 37-52, 2016.
- <sup>36</sup> KIN T.; PARK, S. Electrochemistry of conductive polymers: XXXI: Electrochemical preparation of poly(p-phenylene vinylene) in acetonitrile. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 7-8, p. 1461-1467, 2005.
- <sup>37</sup> GARCIA, J. R., GEHLEN, M. H., OLIVEIRA, H. P. M DE, NART, F. C. Time Resolved Emission Spectroscopy of Poly(2,5-dicyano-p-phenylene-vinylene) Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1306-1310, 2008.
- <sup>38</sup> XIE, W., LI, Y., LI, F., SHEN, F. AND MA, Y. Amplified spontaneous emission from cyano substituted oligo(p-phenylene vinylene) single crystal with very high photoluminescent efficiency. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 141110, 2007.
- <sup>39</sup> CAO, H.; LIU, Z.; WANG, O. Stereospecific reductive coupling polymerization of bis(benzylic gem-dibromide)s via formation of a trans-C=C bond. **Polymer Chemistry**, v. 25, p. 3767-3850, 2017.
- <sup>40</sup> KIM, T. K.; PARK, S.- M. Electrochemistry of conductive polymers XXXI: Electrochemical preparation of poly(p-phenylene vinylene) in acetonitrile, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1461-1467, 2005.

**CAPÍTULO 2- ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA CINÉTICA DA REAÇÃO  
QUÍMICA TRADICIONAL DE TETRABROMAÇÃO DE 2,5-DICIANO-*P*-XILENO  
COMPARADO A TETRABROMAÇÃO DE *P*-XIELENO**

## 2 CAPITULO 2 - ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL DE TETRABROMAÇÃO DE 2,5-DICIANO-*P*-XILENO COMPARADO A TETRABROMAÇÃO DE *P*-XIELENO

### 2.1 Apresentação

Durante a realização desta pesquisa foram realizados estudos experimentais e teóricos buscando uma explicação para as diferenças observadas nas reações orgânicas de tetrabromação no 2,5-diciano-*p*-xileno comparada ao composto *p*-xileno, realizando para cada composto a reação de Wohl-Ziegler por 10 horas recolhendo-se amostras em cada tempo determinado. Essas amostras foram analisadas por RMN de  $H^1$  e CG-MS. Para complementar e entender a diferença entre as reações foi realizado também um estudo teórico a partir de simulação computacional. Os resultados mostraram que o composto contendo o substituinte nitrila apresenta uma reação de bromação mais lenta com a formação de quatro compostos intermediários, enquanto que para o composto sem substituinte, a reação é mais rápida e apenas dois compostos intermediários foram observados.

## 2.2 OBJETIVOS

### 2.2.1 Objetivo geral

Realizar o estudo experimental e teórico da cinética da reação química tradicional de tetrabromação de 2,5-diciano-*p*-xileno (2,5-dimetiltereftalonitrila) comparado à tetrabromação de *p*-xileno (1,4-dimetilbenzeno).

### 2.2.2 Objetivos específicos

- Obter o composto 2,5-diiodo-*p*-xileno.
- A partir do composto 2,5-diiodo-*p*-xileno obter o 2,5-diciano-*p*-xileno.
- Realizar a reação pelo método Wohl-Ziegler para o composto 2,5-diciano-*p*-xileno para obter o composto  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, retirando alíquotas para acompanhamento cinético durante 10 horas de reação.
- Realizar reação pelo método Wohl-Ziegler para o composto *p*-xileno para obtenção do composto  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno, retirando alíquotas para acompanhamento cinético durante 10 horas de reação.
- Analisar as amostras obtidas usando RMN de  $H^1$  e CG-MS para identificação dos compostos.
- Fazer um estudo teórico realizando cálculos funcionais de densidade para compreender as mudanças eletrônicas nos grupos de metileno durante as etapas de adição de átomos de bromo nos reagentes
- Comparar os dados teóricos e experimentais obtidos, discutindo as diferenças observadas na cinética da reação de tetrabromação de 2,5-diciano-*p*-xileno e tetrabromação de *p*-xileno.

## 2. 3 MATERIAIS E MÉTODOS

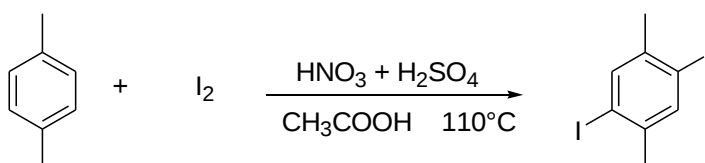
### 2. 3.1 Reação de síntese do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

Para sintetizar o  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno foi necessário obter inicialmente o composto de partida que é o 2,5-diciano-*p*-xileno, a partir do diiodo-*p*-xileno.

#### 2. 3.1.1 Reação de síntese do 2,5-diiodo-*p*-xileno

Este composto foi obtido utilizando-se 0,04 mol  $I_2$  com 0,04 mol de *p*-xileno; adicionando-se lentamente 54 mL de ácido acético glacial PA; 2,4mL de  $HNO_3$  PA e 4,8 mL de  $H_2SO_4$  PA em um balão de três bocas, sob o qual se adaptou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se a mistura, sob agitação magnética, até 110 °C, usando um banho de óleo.<sup>1</sup> A reação (Figura 2.1) ocorreu por aproximadamente 5 horas. Quando a mistura atingiu a temperatura ambiente dobrou-se seu volume com água destilada. O composto obtido foi filtrado, recristalizado utilizando-se álcool etílico PA 96% e caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e RMN de  $H^1$ .

Figura 2.1: Esquema para síntese do 2,5-diiodo-*p*-xileno



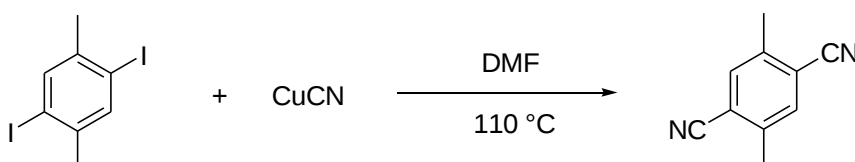
Fonte: O Autor

#### 2.3.1.2 Reação de síntese do 2,5-diciano-*p*-xileno

Com o 2,5-diiodo-*p*-xileno obteve-se o composto 2,5-diciano-*p*-xileno. As reações foram realizada misturando-se 0,0112 mol de 2,5-diiodo-*p*-xileno com 0,026 mol de CuCN e 25 mL de dimetilformamida, sob aquecimento (110 °C) e refluxo por aproximadamente 6 horas, sob forte agitação magnética (Figura 2.2).<sup>1</sup> Ao composto obtido antes de resfriar totalmente, adicionou-se uma solução concentrada de ácido

etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e aguardou-se cerca de 20 minutos, o precipitado foi filtrado à vácuo. Lavou-se este com clorofórmio separando-se assim a fase orgânica da fase aquosa, à fase orgânica adicionou-se o agente secante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , após duas horas filtrou-se, o solvente foi rotaevaporado e o produto foi recristalizado usando-se álcool etílico PA 96%. O produto foi caracterizado por FTIR e RMN de  $^1\text{H}$ .

Figura 2.2: Esquema para a síntese do 2,5-diciano-*p*-xileno.



Fonte: O Autor

### 2.3.1.3 Reação de síntese por rota química do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

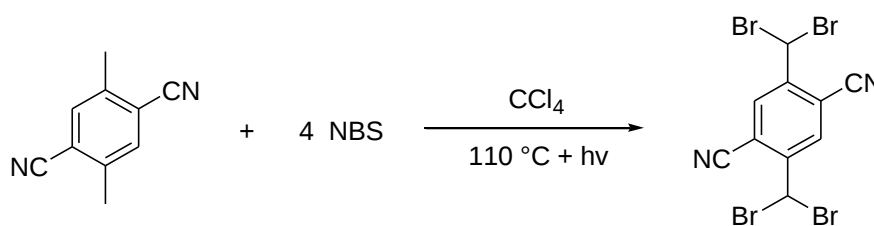
A partir do composto 2,5-diciano-*p*-xileno obteve-se o  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno pelo método Wohl-Ziegler.<sup>10</sup> Para a realização desta reação foi necessário realizar um pré-tratamento dos reagentes para eliminar o máximo possível da umidade do meio reacional. Sendo assim, o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) foi misturado com pentóxido de fósforo em um balão de uma boca 250 mL e a ele acoplado um funil de adição contendo peneira molecular e ao funil de adição foi acoplado um condensador contendo na ponta um tubo de vidro com algodão de vidro e o cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) como agente secante. Após 8 horas em refluxo o  $\text{CCl}_4$  foi coletado no funil de adição. O reagente NBS foi dissolvido em água, recristalizado e posteriormente, armazenado em dessecador. O peróxido de benzoíla e o 2,5-diciano-*p*-xileno também ficaram 12 horas no dessecador.

Para a realização da reação usou-se um balão de uma boca onde foi adicionado 30 mL de  $\text{CCl}_4$ , 1,65 g de 2,5-diciano-*p*-xileno (0,01 mol); 8,25 g de NBS e 1,5 mg (6,2  $\mu\text{mol}$ ) de peróxido de benzoíla (Figura 2.3). Foi acoplado um condensador de refluxo e após iniciar o processo deixou-se a reação por 10 h, sob forte agitação (agitador magnético) e sob a iluminação de uma lâmpada incandescente de 500 W.<sup>1</sup> Durante estas 10 horas foram coletadas amostras de 0,6 mL para o acompanhamento cinético, nas duas primeiras horas coletaram-se

amostras a cada 15 minutos, nas duas horas seguintes a cada 30 minutos e nas três próximas horas a cada 1 hora e posteriormente a cada duas horas, totalizando assim 16 amostras.

O  $\text{CCl}_4$  presente nas amostras foi evaporado e estas redissolvidas em 0,8 mL de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), para serem filtradas devido à presença do NBS. O  $\text{CHCl}_3$  foi evaporado e as amostras sólidas redissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para às análises de RMN  $\text{H}^1$  e Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS).

Figura 2.3: Esquema para a síntese do  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: O Autor

### 2. 3. 2 Reação de síntese do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

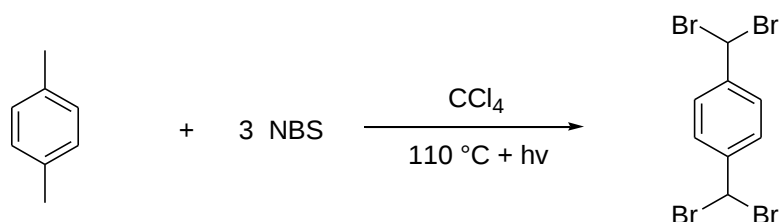
Com o reagente *p*-xileno obteve-se o composto  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno, também pelo método Wohl-Ziegler.<sup>10</sup> Como já descrito anteriormente realizaram-se um pré-tratamento dos reagentes para eliminação da umidade do meio.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 30 mL de  $\text{CCl}_4$ , 1,916 mL de *p*-xileno (0,015 mol); 8,25 g de NBS e 1,5 mg de peróxido de benzoíla (Figura 2.4). Foi acoplado ao balão um condensador de refluxo e após iniciar o processo deixou-se a reação ocorrendo por 10 h, sob forte agitação magnética e sob a iluminação de um lâmpada incandescente de 500 W. Durante o tempo reação foram coletadas amostras em de 0,6 mL para o acompanhamento cinético, nas duas primeiras horas coletou-se amostras a cada 15 minutos, nas duas horas seguintes a cada 30 minutos e nas três próximas horas a cada 1 hora e, posteriormente, a cada duas horas, totalizando 16 amostras.

O  $\text{CCl}_4$  presente nas amostras foi evaporado e estas redissolvidas em 0,8 mL de  $\text{CHCl}_3$  para serem filtradas devido a presença do NBS. O  $\text{CHCl}_3$  foi

evaporado e as amostras sólidas redissolvidas em  $\text{CDCl}_3$  e foram submetidas as análises de RMN  $\text{H}^1$  e CG-MS.

Figura 2.4: Esquema para a síntese do  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno



Fonte: O Autor

### 2. 3.3 Caracterização das amostras obtidas por FTIR e RMN de $\text{H}^1$

As amostras foram caracterizadas por FTIR e RMN- $\text{H}^1$ .

Os resultados de FTIR foram obtidos utilizando-se um espectrômetro SHIMATZU FT-IR- Prestige-21, no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se pastilhas de KBr. Analisou-se nos espectros o tipo de vibração, o grupo funcional das principais bandas de absorção e a frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Os espectros de RMN de  $\text{H}^1$  foram obtidos na Universidade Estadual de Ponta Grossa em um espectrômetro Bruker AVANCE operando a 400,13 MHz para o núcleo de  $\text{H}^1$ . Expressaram-se os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) em parte por milhão (ppm) sendo que a referência interna foi o TMS (tetrametilsilano).

### 2. 3. 4 Caracterização das amostras obtidas por GC-MS

As análises de GC-MS foram realizadas em um cromatógrafo modelo QP 2010 Plus hifenado a um analisador de massas triplo quadrupolo TQ-8030 (Shimadzu, Kyoto, Japão), localizado na Universidade Federal de São Carlos – São Paulo. Para injeção automática foi usado um amostrador automático AOC 5000 (Shimadzu, Kyoto, Japão). Como gás de arraste utilizou-se hélio 5.0 (99.9995%) (White Martins, São Carlos, SP, Brasil). Os dados foram avaliados pelo uso da suíte do software GCMS Solution (Shimadzu, Kyoto, Japão).

### 2. 3. 5 Estudos teóricos

Os estudos teóricos foram realizados em estações de trabalho na UEPG em ambiente Linux, utilizando o pacote de programas Gaussian 09 <sup>2</sup> para os cálculos de estrutura eletrônica e para as análises envolvendo a teoria dos orbitais naturais de ligação (NBO, do inglês *Natural Bond Orbital*) o módulo NBO 5.9. <sup>3</sup>

Cálculos de superfície de energia potencial relacionados aos ângulos diedros C-C-C-Br foram realizados no nível de teoria M06-2X/6-31G para cada composto com 24 passos de 15°. Os pontos de mínimo foram então otimizados com o método DFT (do inglês *Density Functional Theory*) M06-2X <sup>4</sup> e o conjunto de funções de base 6-311++G(2d,2p) <sup>5</sup> no vácuo.

O método funcional híbrido M06-2X é adequado para obtenção de dados termoquímicos, cinéticos e para casos em que interações não covalentes são importantes em sistemas envolvendo átomos do grupo principal. <sup>6</sup> Cálculos de frequência com o mesmo nível de teoria foram realizados para caracterizar as estruturas obtidas como pontos estacionários ou estado de transição, obter propriedades termodinâmicas e a energia de correção do ponto zero (ZPE, do inglês zero-point energy). <sup>7</sup>

Para os compostos monobromados foram realizados cálculos de otimização e frequência para a estrutura do radical no mesmo nível de teoria aplicado para as estruturas neutras. Também foram gerados mapas de potencial eletrostático para a conformação mais estável de cada composto.

## 2. 4 RESULTADOS E DISCUSSAO

### 2. 4. 1 Resultados obtidos para o estudo cinético da síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

#### 2. 4.1.1 Reação de síntese do 2,5-diiodo-*p*-xileno

Para obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, realizou-se inicialmente reações para a obtenção do 2,5-diiodo-*p*-xileno, e para a caracterização do sólido branco obtido com rendimento de 72%, utilizou-se FTIR e RMN de  $H^1$ .

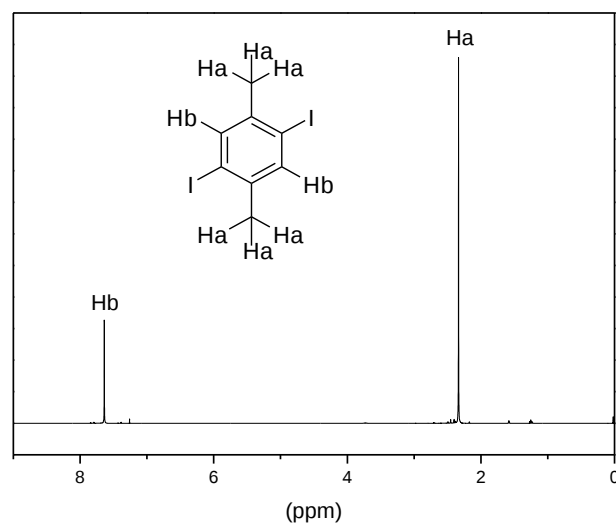
O espectro de infravermelho, obtido em pastilha de KBr, para o composto sintetizado apresentou as seguintes bandas (Tabela 2.1) que caracterizam o composto 2,5-diiodo-*p*-xileno.

Tabela 2.1: Bandas encontradas no espectro de infravermelho do 2,5-diiodo-*p*-xileno.

| Banda (cm <sup>-1</sup> ) | Tipo de vibração   | Ligação química        |
|---------------------------|--------------------|------------------------|
| 2973 e 2944               | Deformação axial   | C – H (metilas)        |
| 1466 e 1331               | Deformação axial   | C = C (anel aromático) |
| 1042                      | Deformação angular | C-H                    |
| 833                       | Vibração angular   | C – I                  |
| 442                       | Deformação angular | C=C (anel aromático)   |

Fonte: O Autor

A caracterização por RMN H<sup>1</sup> de próton (Figura 2.5) teve por principal motivo confirmar que o composto obtido foi realmente o 2,5-diiodo-*p*-xileno.

Figura 2.5: Espectro de RMN de H<sup>1</sup> para 2,5-diiodo-*p*-xileno.

Fonte: O Autor

A Tabela 2.2 relaciona os deslocamentos químicos, a multiplicidade e o número de hidrogênio de cada sinal observado no espectro de RMN de H<sup>1</sup>.

Tabela 2.2: Deslocamentos encontrados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2,5-diiodo-*p*-xileno.

| Hidrogênios | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade | Nº de Hidrogênios |
|-------------|----------------|----------------|-------------------|
| Hb          | 7,64           | s              | 2                 |
| Há          | 2,33           | s              | 6                 |

Fonte: O Autor

O espectro de RMN  $^1\text{H}$ , obtido apresentou um pico singlete em 2,33 ppm referente a 6  $^1\text{H}$ , três de cada grupo metila, e um outro pico singlete em 7,64 ppm referente aos 2  $^1\text{H}$  ligados ao anel aromático.

#### 2. 4.1.2 Reação de obtenção do 2,5-diciano-*p*-xileno

A partir do 2,5-diiodo-*p*-xileno, obteve-se o 2,5-diciano-*p*-xileno com rendimento de 39%, o qual foi caracterizado por meio de FTIR e RMN  $^1\text{H}$ .

Com o espectro de infravermelho para o composto sintetizado obteve-se a Tabela 2.3, e se caracterizou o composto.

Tabela 2.3: Bandas encontradas no espectro de infravermelho do 2,5-diciano-*p*-xileno.

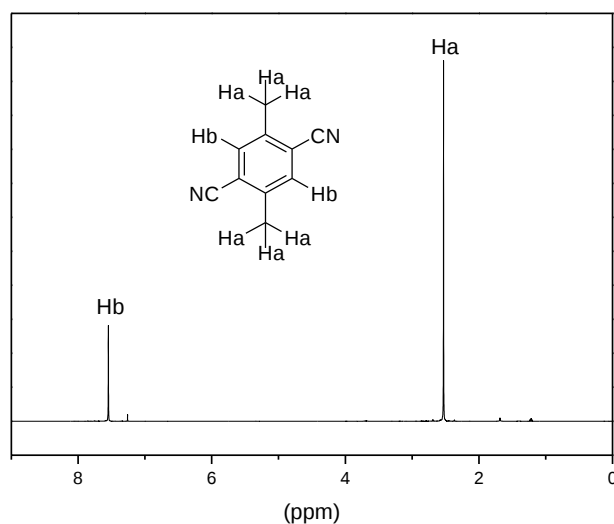
| Banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tipo de vibração   | Ligação química      |
|----------------------------|--------------------|----------------------|
| 3038                       | Deformação axial   | C – H (metilas)      |
| 2224                       | Vibração axial     | CN                   |
| 1494, 1390 e 1281          | Deformação angular | C-H                  |
| 906                        | Deformação angular | =C-H                 |
| 465                        | Deformação angular | C=C (anel aromático) |

Fonte: O Autor

Observando a tabela foi possível ver que o produto obtido foi o composto desejado. Comparando-se as bandas obtidas, com as bandas que foram obtidas anteriormente para o 2,5-diiodo-*p*-xileno foi notável que ocorre o desaparecimento da banda em  $833\text{ cm}^{-1}$  que se deve à vibração axial da ligação C-I e surge a banda em  $2224\text{ cm}^{-1}$  que foi devido à presença do grupo CN. <sup>1</sup>

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Espectro de RMN de  $H^1$  para 2,5-diciano-*p*-xileno.



Fonte: O Autor

A Tabela 2.4 relaciona os deslocamentos químicos, a multiplicidade e o número de hidrogênio de cada sinal observado no espectro de RMN de  $H^1$ .

Tabela 2.4: Deslocamentos encontrados no espectro de RMN de  $H^1$  do 2,5-diciano-*p*-xileno.

| Hidrogênios | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade | Nº de Hidrogênios |
|-------------|----------------|----------------|-------------------|
| Hb          | 7,55           | s              | 2                 |
| Há          | 2,53           | s              | 6                 |

Fonte: O Autor

O espectro de RMN  $^1H$ , apresentou um pico singlete em 2,53 ppm referente a 6  $^1H$ , três de cada grupo metila, e um outro pico singlete em 7,55 ppm referente aos 2  $^1H$  ligados ao anel aromático, confirmando a obtenção do 2,5-diciano-*p*-xileno.

#### 2. 4.1.3 Cinética para a síntese do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

Para o estudo cinético no decorrer das 10 horas de reação foram recolhidos alíquotas da mistura reacional, obtendo-se no total 16 amostras (Tabela 2.5) que foram analisadas por CG-MS e por RMN  $H^1$ .

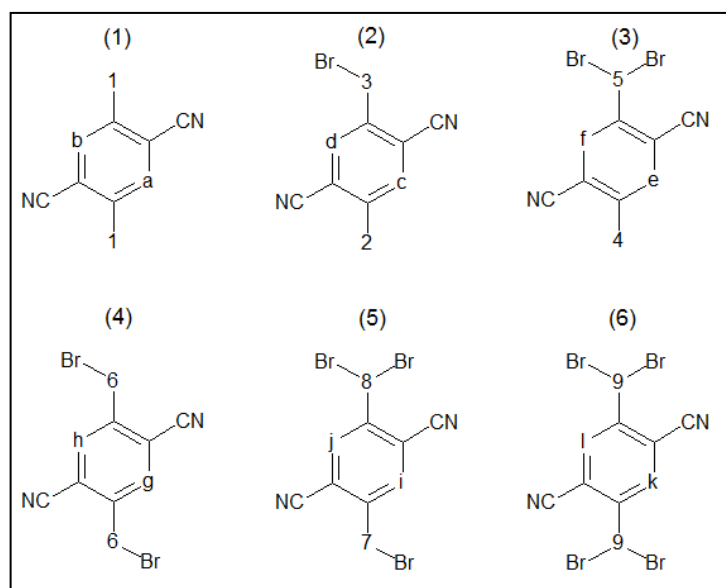
Tabela 2.5: Amostras e tempo de reação para a tetrabromação do composto 2,5-diciano-*p*-xileno por rota química

| <b>Amostra</b> | Tempo de reação (min) | <b>Amostra</b> | Tempo de reação (min) |
|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| <b>1</b>       | 15                    | <b>9</b>       | 150                   |
| <b>2</b>       | 30                    | <b>10</b>      | 180                   |
| <b>3</b>       | 45                    | <b>11</b>      | 210                   |
| <b>4</b>       | 60                    | <b>12</b>      | 240                   |
| <b>5</b>       | 75                    | <b>13</b>      | 300                   |
| <b>6</b>       | 90                    | <b>14</b>      | 360                   |
| <b>7</b>       | 105                   | <b>15</b>      | 480                   |
| <b>8</b>       | 120                   | <b>16</b>      | 600                   |

Fonte: O Autor

Após a análise dos resultados obtidos por CG-MS e RMN  $H^1$  (APÊNDICE A) percebeu-se a presença de seis compostos no meio reacional que são apresentados na Figura 2.7.

Figura 2.7: Compostos identificados durante o acompanhamento cinético para a síntese do  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno



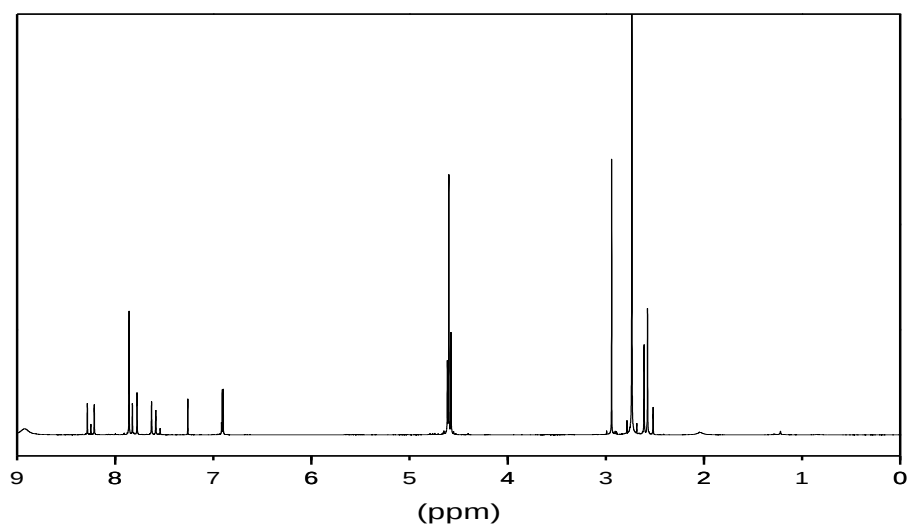
Fonte: O Autor

Na Figura 2.8 é apresentado um espectro de RMN de  $H^1$  com a mistura de compostos. Cada pico do espectro foi atribuído aos hidrogênios presentes nas

estruturas acima, e assim pode-se fazer um estudo da porcentagem de cada composto presente na amostra em cada tempo da reação (Figura 2.9).

Para este estudo usou-se a região do espectro onde aparecem os sinais para os hidrogênios presentes no anel aromático (aproximadamente de 8,4 a 7,5 ppm). Para cada pico calculou-se a integral, e obteve-se a porcentagem relativa de acordo com o número de hidrogênio que corresponde cada pico.

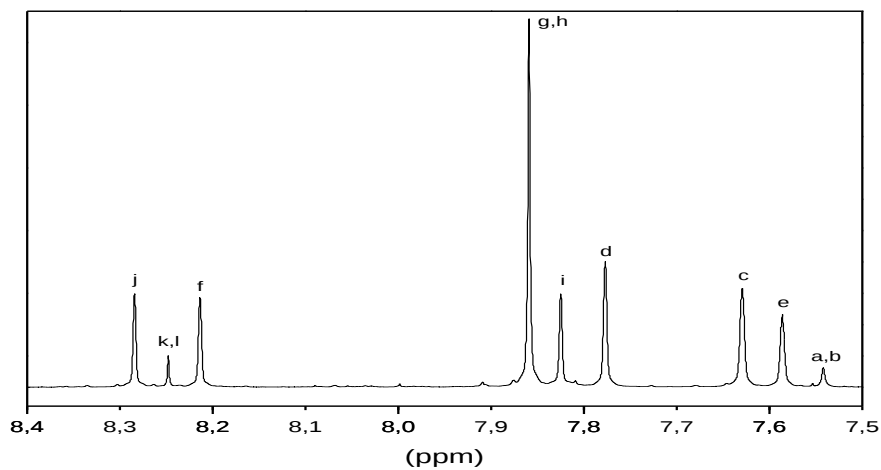
Figura 2.8: RMN de  $H^1$  para Amostra 11 com 210 minutos de reação



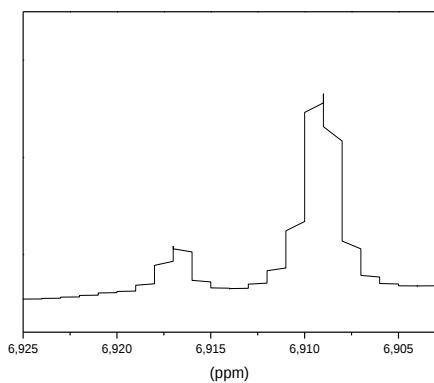
Fonte: O Autor

Figura 2.9: Esquema de todos os componentes da mistura, a – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da região do Anel Aromático, b– região do Grupo  $-\text{CHBr}_2$ , c – região do Grupo  $-\text{CH}_2\text{Br}$  e d – região do Grupo  $-\text{CH}_3$

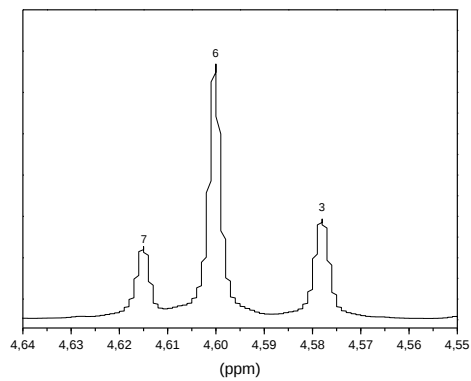
a) Região do anel aromático expandida, indicando a qual composto se deve cada pico



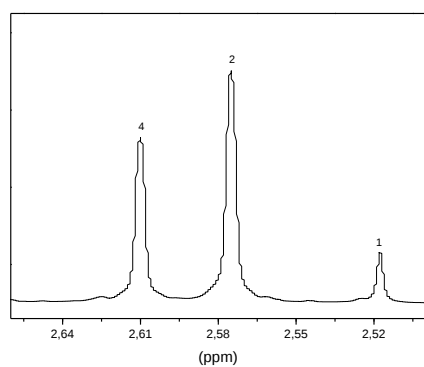
b) Região do grupo  $\text{CHBr}_2$



c) Região do grupo  $\text{CH}_2\text{Br}$



d) Região do grupo  $\text{CH}_3$



Conhecendo os componentes da mistura, pode-se atribuir cada um dos sinais observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , portanto utilizando os valores de integrais de cada sinal para quantificar cada um dos componentes. A Figura 2.8 mostra espectro de RMN  $^1\text{H}$  de uma mistura obtida para que seja exemplificada a metodologia usada na obtenção das quantidades relativas de cada composto presente e a Figura 2.9a mostra os sinais dos prótons aromáticos que foram utilizados na quantificação. Escolheu-se esta região por apresentar uma maior resolução dos sinais comparativamente aos sinais dos grupos  $-\text{CHBr}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{Br}$  e  $-\text{CH}_3$  (Figura 2.9 item b, c e d respectivamente).

A quantidade dos compostos foi calculada determinando-se o valor da integral relativa a cada próton ( $^1\text{H}$ ) pertencentes a ambientes químicos diferentes, em seguida, somaram-se estes valores e considerou-se esta soma como sendo 1. A porcentagem de cada componente da mistura foi então obtida.

Para o exemplo mostrado na Figura 2.9a teríamos os seguintes valores:

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0225$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,2871$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1907$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2911$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,1888$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0197$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Essa determinação foi realizada para cada uma das 16 amostras obtidas nesta reação, como mostrado no APÊNDICE A, e com isso obteve-se a tabela 2.6 que mostra as porcentagens relativas de cada composto obtido em cada etapa da reação. Quando se encerrou a reação a porcentagem de  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno obtida foi de 14,93 %. Se a reação proseguisse esta porcentagem relativa de produto obtida seria maior.

Tabela 2.6: Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação orgânica de acompanhamento cinético para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

| Porcentagem relativa para as estruturas (%) |       |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Amostras                                    | Tempo | CN_1 | CN_2 | CN_3 | CN_4 | CN_5 | CN_6 |

|       | (min) | (1)   | (2)   | (3)   | (4)   | (5)   | (6)   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Am 1  | 15    | 85,11 | 14,89 | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 2  | 30    | 57,43 | 39,40 | 3,17  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 3  | 45    | 51,35 | 40,26 | 4,66  | 3,74  | 0,00  | 0,00  |
| Am 4  | 60    | 40,45 | 46,58 | 7,31  | 5,67  | 0,00  | 0,00  |
| Am 5  | 75    | 38,99 | 45,16 | 8,49  | 6,06  | 1,29  | 0,00  |
| Am 6  | 90    | 35,24 | 47,29 | 9,52  | 6,49  | 1,47  | 0,00  |
| Am 7  | 105   | 25,85 | 51,09 | 12,13 | 8,63  | 2,30  | 0,00  |
| Am 8  | 120   | 21,21 | 51,88 | 13,83 | 10,00 | 3,07  | 0,00  |
| Am 9  | 150   | 10,17 | 49,15 | 20,56 | 13,73 | 5,94  | 0,44  |
| Am 10 | 180   | 4,39  | 41,06 | 26,11 | 17,33 | 10,31 | 0,80  |
| Am 11 | 210   | 2,25  | 28,71 | 29,11 | 19,07 | 18,88 | 1,97  |
| Am 12 | 240   | 1,78  | 22,65 | 29,36 | 19,72 | 23,58 | 2,92  |
| Am 13 | 300   | 0,57  | 15,92 | 28,79 | 20,23 | 29,85 | 4,64  |
| Am 14 | 360   | 0,00  | 12,45 | 26,74 | 19,17 | 34,82 | 6,83  |
| Am 15 | 480   | 0,00  | 7,33  | 23,86 | 17,13 | 42,05 | 9,63  |
| Am 16 | 600   | 0,00  | 3,02  | 19,09 | 13,36 | 49,59 | 14,93 |

#### 2. 4.1.4 CG-MS

##### 2.4.1.4.1 Quantificação por GC-MS

Para análise por GC-MS foram testadas três colunas diferentes antes do início da quantificação dos compostos. Foram testadas as colunas de sílica fundida Rxi-1ms, Rtx-5MS e Rtx-PCB, sendo escolhida para a realização da análise a coluna Rxi-1ms (Restek, Bellefonte,PA, EUA). Essa coluna possui dimensões de 30mx0,25mm i.d., e revestimento interno com espessura de 0,25 µm.

A primeira coluna testada foi a Rtx-5MS, que é uma coluna apolar amplamente usada por separar a maior parte dos compostos em cromatografia gasosa, tem como fase estacionária dimetilpolisiloxano 5% fenil. Com essa coluna foi possível separar 3 dos compostos que seriam usados na construção da curva de calibração para quantificação das amostras o CN\_1, o H\_3 e o H\_6 no entanto, não foi possível recuperar o CN\_6. Antes de descartar o uso dessa coluna, várias possibilidades foram testadas: temperatura do injetor, rampa de aquecimento e fluxo do gás. Variou-se a temperatura do injetor de 250 a 300 °C; variou-se a temperatura final da rampa de 280 até 300 °C, com tempo de espera na última temperatura de 1

minuto a 20 minutos; variou-se o fluxo de gás de 1,5 a 1,8 mL por minuto, sem se obter resultados melhores.

A segunda coluna testada foi a Rxi-1ms com fase estacionária dimetilpolisiloxano. Nessa coluna obteve-se a separação de todos os compostos na ordem o CN\_1, o H\_3, o H\_6 e o CN\_6. No entanto, os últimos dois compostos apresentaram baixas intensidades em relação aos demais, por isso resolveu-se testar uma terceira coluna com fase estacionária desconhecida, mas separação muito semelhante a Rtx-5MS. A coluna testada foi a Rtx-PCB, com a qual obteve-se picos muito intensos para os 3 primeiros compostos, porém, não foi possível obter o pico do último composto o CN\_6. Sendo assim, a coluna escolhida para ser usada foi a Rxi-1ms a qual foi instalada e condicionada para a análise, esperando-se dois dias para a estabilização do vácuo para uma análise quantitativa confiável.

A temperatura do injetor foi ajustada para 250 °C e a temperatura da interface e fonte de íons foi ajustada para 280 °C. A rampa de temperatura utilizada no forno contendo a coluna está descrita na Tabela 2.7 e teve duração de 13 minutos. Os compostos foram injetados no modo *Split*, com divisão de fluxo de 1:10 e o fluxo do gás de arraste foi ajustado para 1,5 mL/min. A quantificação foi feita por meio do uso do 1,2,4,5-tetraclorobenzeno como padrão interno, com o espectrometro de massas operando no modo de monitoramento de íons selecionados, modo SIM (*selected ion monitoring*), que aprimora os limites de detecção por meio da fixação de unidades de  $m/z$  específicas para a avaliação. A análise qualitativa, no entanto, foi feita no modo de monitoramento de íons totais também conhecida como *Full Scan*, a qual por não ser seletiva possibilita a obtenção do espectro de massas completo para todos os íons do composto fragmentados a 70 eV. Essa análise foi feita com uma janela de massas variando de 40 a 600  $m/z$ .

Tabela 2.7: Rampa de temperatura do forno da coluna para as análises por GC-MS.

| Taxa de aumento<br>(°C/min) | Temperatura (°C) | Tempo de espera<br>(min) |
|-----------------------------|------------------|--------------------------|
| ---                         | 70               | 1                        |
| 20                          | 290              | 1                        |

Fonte: O autor

Foram observados figuras de mérito relevantes para a semi-validação do método analítico, como linearidade, precisão e exatidão da curva, LOQ e LOD.

Para a análise quantitativa as amostras sólidas foram resuspendidas em 1 a 4 mL em clorofórmio HPLC, e diluídas até que atingissem uma concentração que estivesse dentro da curva analítica contruída para a análise. Para a análise qualitativa alguns pontos do experimento de cinética de reação foram injetados com diluição próxima a 50 vezes para que fosse possível a comparação da variação dos outros produtos da reação para os quais não havia padrão disponível. A quantificação foi realizada apenas para os compostos H\_3 e H\_6 da reação orgânica e eletroquímica e para os compostos CN\_1 e CN\_6, também para as reações orgânica e eletroquímica.

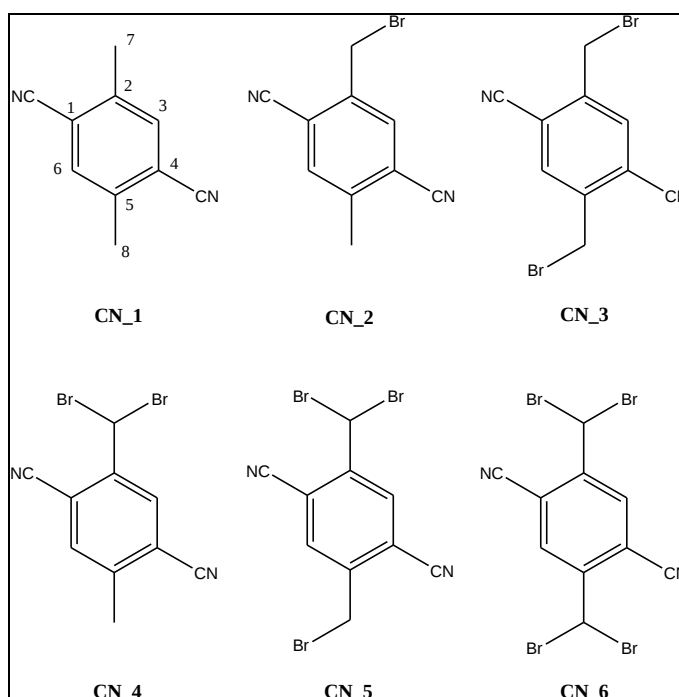
#### 2.4.1.4.2 Análises qualitativas por CG-MS

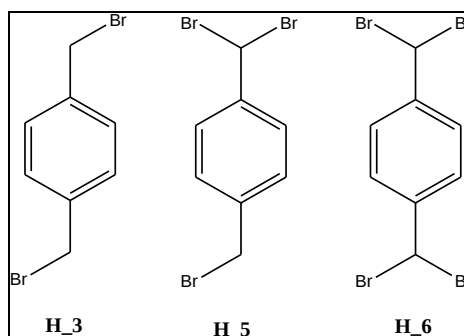
Em cada tempo de reação recolheram-se duas alíquotas de amostra uma para as análises por RMN de  $H^1$  e outra para análise por CG-MS.

Os compostos mencionados nesta análise encontram-se nas Figuras 2.10 a) e b).

Figura 2.10: Compostos usados na construção da curva padrão

a) Derivados do 2,5-diciano-*p*-xileno



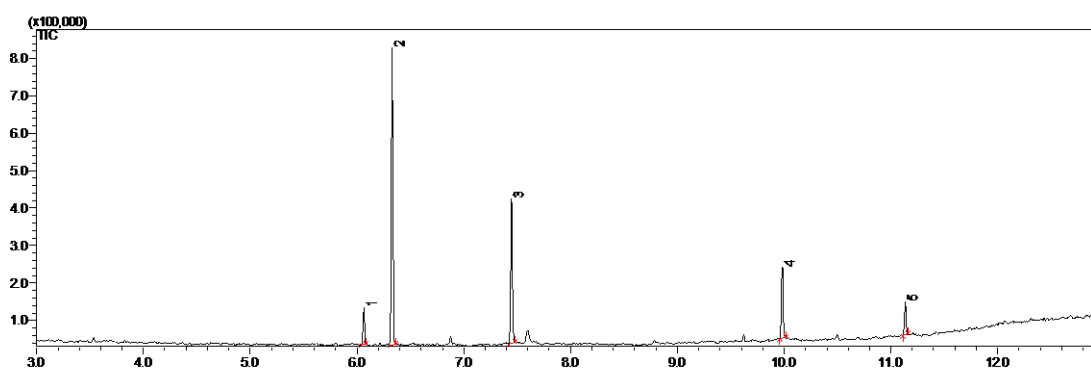
b) Derivados do *p*-xileno

Fonte: O autor

Por CG-MS foi possível realizar a quantificação do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno para cada tempo de reação.

Inicialmente para se realizar esta análise e construir as curvas de calibração foi feito uma mistura padrão, contendo os padrões: CN\_1, CN\_6 e H\_3 e H\_6, cada um na concentração de 5 ppm. Esta corrida (Figura 2.11) foi realizada no modo *Full Scan*, identificando-se assim o tempo de retenção para cada padrão, inclusive para o padrão interno o 1,2,4,5-tetraclorobenzeno e também, a pureza destes compostos.

Figura 2.11: Cromatograma (CG-MS) da mistura padrão contendo: CN\_1, H\_3, H\_6 e CN\_6.



Fonte: O Autor

Com a realização desta corrida foi possível identificar o tempo de retenção para cada padrão e para o padrão interno, listados na Tabela 2.8.

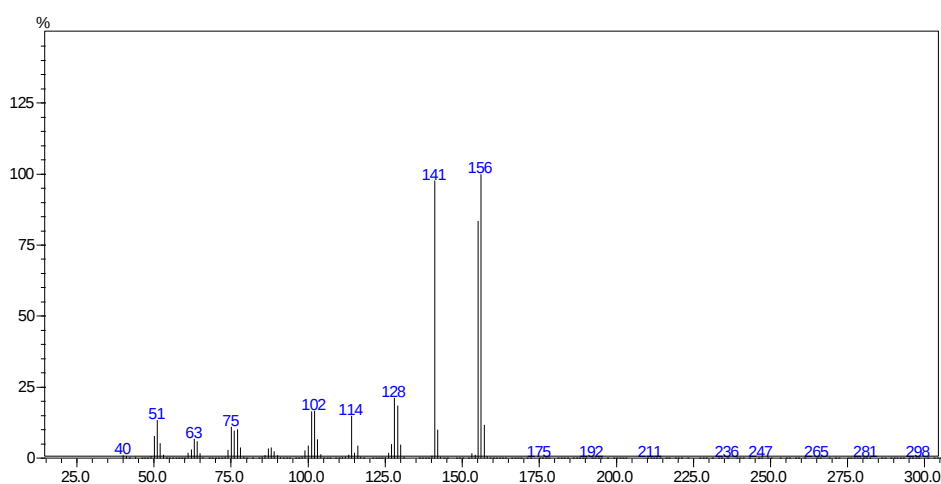
Tabela 2.8: Tempo de retenção para os padrões usados na curva de calibração e para o padrão interno

| Composto         | Tempo de retenção (minutos) |
|------------------|-----------------------------|
| 1,2,4,5-TCB (PI) | 6.065                       |
| CN_1             | 6.329                       |
| H_3              | 7.447                       |
| H_6              | 9.982                       |
| CN_6             | 11.135                      |

Fonte: O Autor

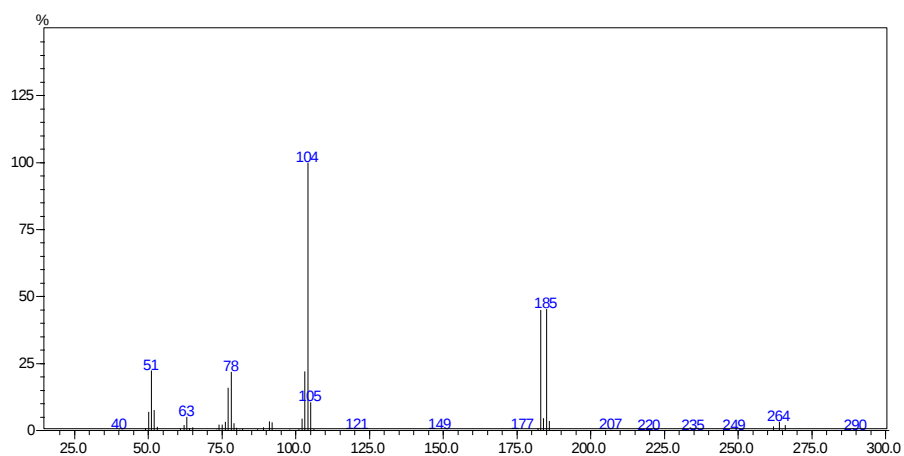
Para iniciar a metodologia de quantificação no modo SIM (*selected ion monitoring*) fez-se uma corrida em *Full Scan* e selecionaram-se os respectivos íons de quantificação e confirmação para cada um dos compostos, inclusive para o padrão interno (PI) 1,2,4,5-tetraclorobenzeno. Obtiveram-se estes íons de quantificação e confirmação por meio da inspeção dos espectros de massa com ionização por elétrons de cada analito e padrão interno (Figura 2.12, Figura 2.13, Figura 2.14 e Figura 2.15).

Figura 2.12: Espectro de razão massa carga para o CN\_1



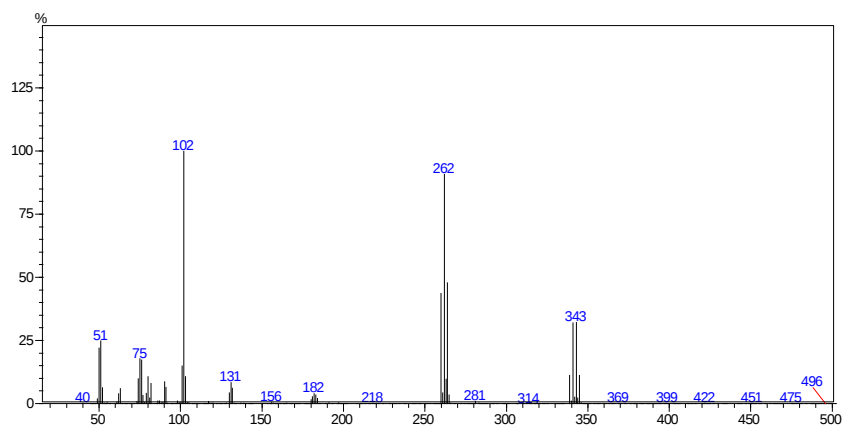
Fonte: O Autor

Figura 2.13: Espectro de razão massa carga para o H\_3



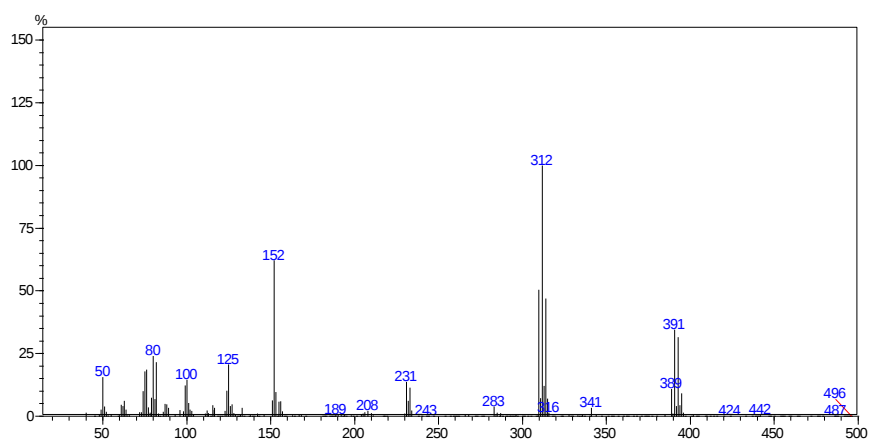
Fonte: O Autor

Figura 2.14: Espectro de razão massa carga para o H\_6



Fonte: O Autor

Figura 2.15: Espectro de razão massa carga para CN\_6



Fonte: O Autor

Por meio destes resultados foi possível obter os íons de quantificação e de confirmação 1 e 2 que se encontram na tabela abaixo (Tabela 2.9).

Tabela 2.9: Íons de quantificação e de confirmação 1 e 2

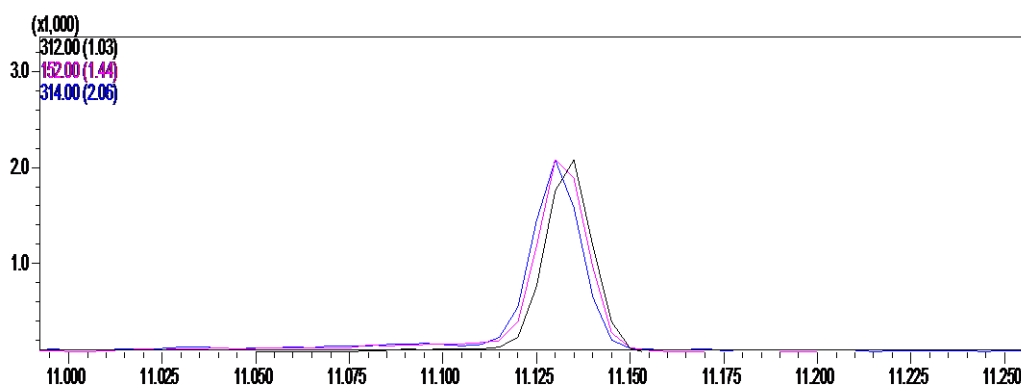
| Padrões                 | Massa molecular (g/mol) | Íon de quantificação | Íon de confirmação 1 | Íon de confirmação 2 |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>1,2,4,5-TCB (PI)</b> | 216                     | 216                  | 214                  | 179                  |
| <b>CN_1</b>             | 156                     | 156                  | 155                  | 141                  |
| <b>H_3</b>              | 264                     | 183                  | 185                  | 104                  |
| <b>H_6</b>              | 422                     | 262                  | 260                  | 102                  |
| <b>CN_6</b>             | 472                     | 312                  | 314                  | 152                  |

Fonte: O Autor

O valor 179 é equivalente à perda de um cloro para o 1,2,4,5-TCB. Já o valor 141 é equivalente à perda de um metil pelo CN\_1. O composto H\_3, pode ser identificado pelos valores 183 e 104 equivalentes a perda de um bromo e dois bromos, respectivamente. Para identificação do H\_6 obsevou-se os valores 262 e 102, equivalentes à perda de dois e quatro bromos respectivamente.

E finalmente, para confirmação do composto CN\_6 pode-se observar o valor 312 equivalente à perda de dois bromos e o valor 152 equivalente à perda de quatro bromos por esse composto, isso pode ser observado na figura 2.16.

Figura 2.16: Pico obtido para o  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno no modo SIM, onde é possível observar o íon de quantificação 312 (em preto) e os dois de confirmação 314 e 152 (em azul e rosa, respectivamente):

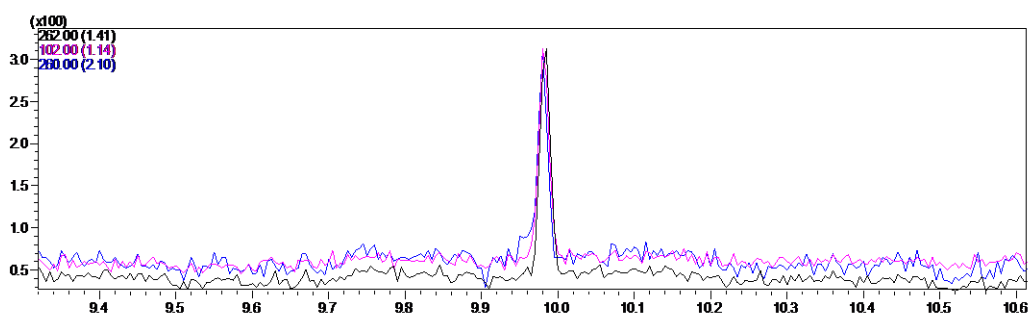


Fonte: O Autor

O modo *Full Scan*, com varredura dos íons totais, sempre é usado em análises qualitativas onde se deseja o espectro de massa completo dos compostos contidos na amostra, no entanto, para a análise quantitativa um modo mais seletivo deve ser utilizado com a seleção de íons específicos para cada composto, para evitar a quantificação de picos que não estejam puros, ou seja, que apresentam coeluição de impurezas da amostra.

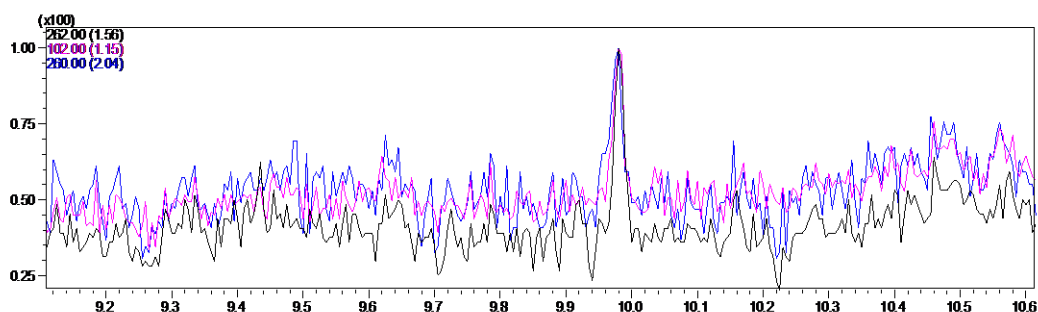
Depois do método SIM estar pronto determinou-se os limites de quantificação (LQ), 10 vezes o sinal ruído, e os limites de detecção (LD), 3 vezes o sinal ruído, para os compostos, como exemplo segue as figuras 2.17 e 2.18 para o H\_6.

Figura 2.17: Limite de quantificação para o H\_6.



Fonte: O Autor

Figura 2.18: Limite de detecção para o H\_6.



Fonte: O Autor

Os LQs e LDs para os compostos foram determinados pelo método da diluição e se encontram na tabela 2.10.

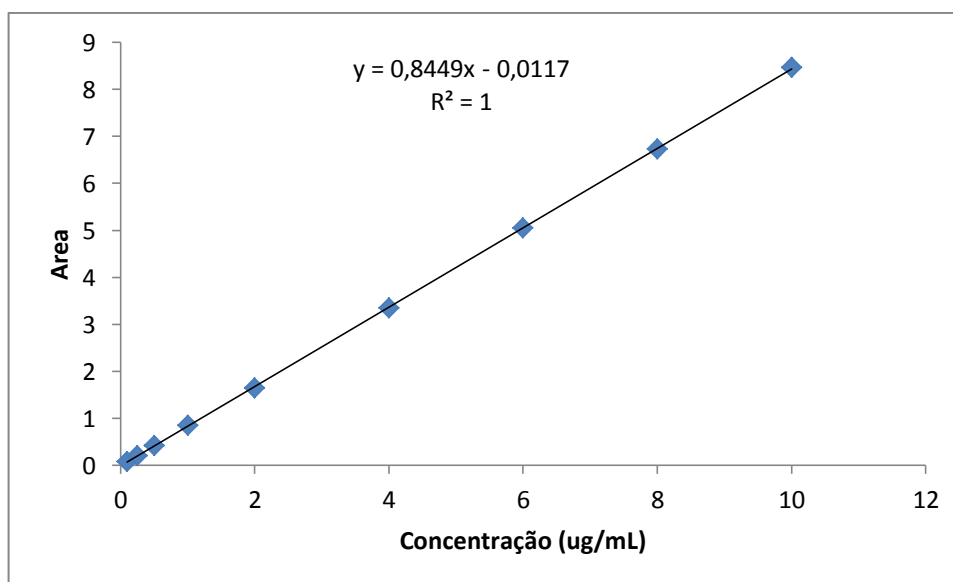
Tabela 2.10: Limites de quantificação e limites de detecção para cada padrão.

| Compostos | CN_1 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | H_3 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | H_6 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) | CN_6 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| LQ        | 0,01                           | 0,027                         | 0,054                         | 0,25                           |
| LD        | 0,0015                         | 0,01                          | 0,01                          | 0,08                           |

Fonte: O Autor

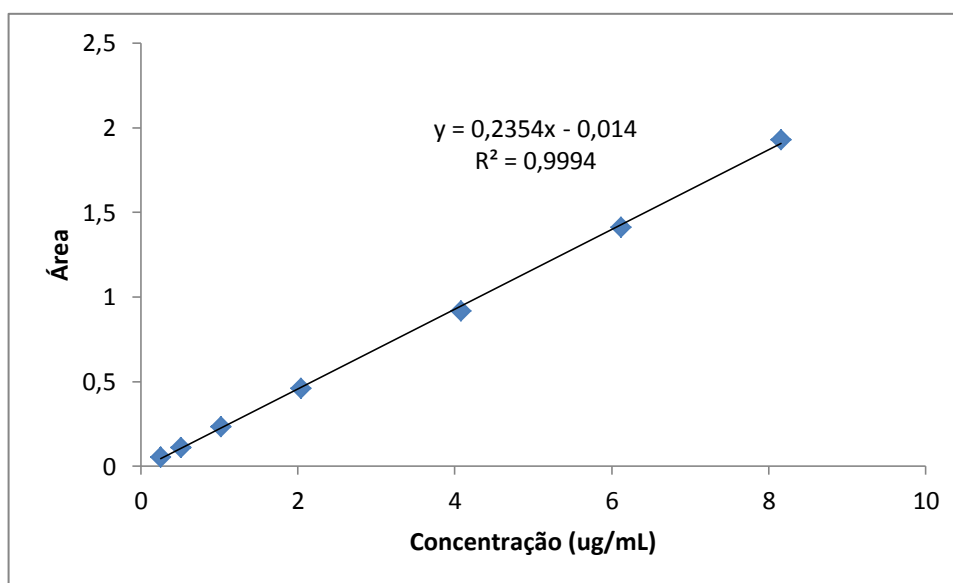
A curva foi determinada a partir da injeção de 9 pontos (de 0,1 a 10 ug/mL) da solução de trabalho a 10 ug/ml. A solução de trabalho foi feita a partir da diluição de 4 soluções estoque: CN\_1 0,4 mg/mL; H\_3, H\_6 e CN\_6 1 mg/mL. A partir dos dados obtidos por meio dos 9 pontos foi determinado a faixa linear de trabalho para cada composto, sendo que somente para o CN\_1 foi possível utilizar os 9 pontos. Para os demais foi escolhido pelo menos 5 pontos (como recomenda a legislação) para a construção da curva na faixa em que esta se apresentou linear (Figura 2.19, 2.20, 2.21 e 2.22).

Figura 2.19: Curva analítica para o CN\_1 com 9 pontos de 0,1 a 10 ug/mL.



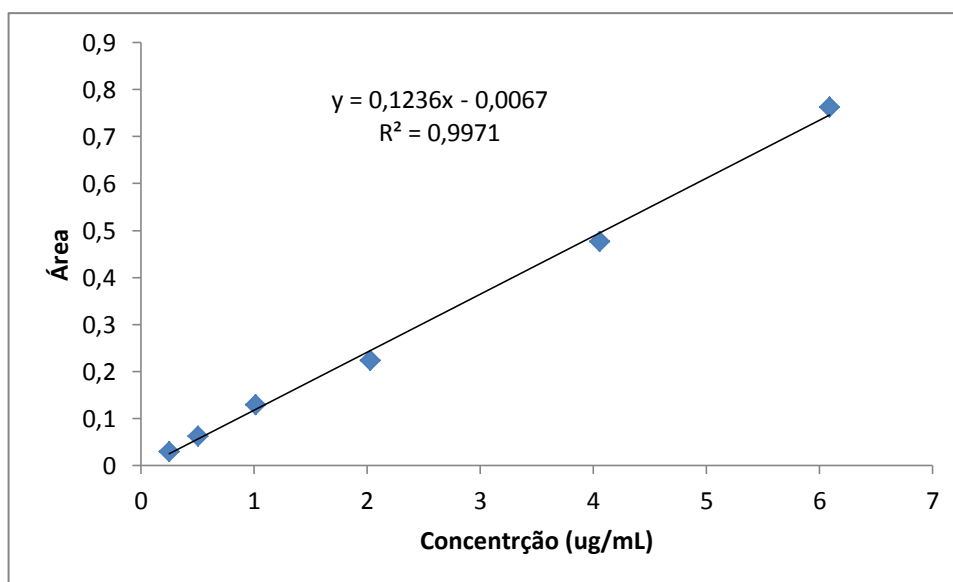
Fonte: O Autor

Figura 2..20: Curva analítica para o H\_3 com 7 pontos de 0,255 a 8,16 ug/mL.



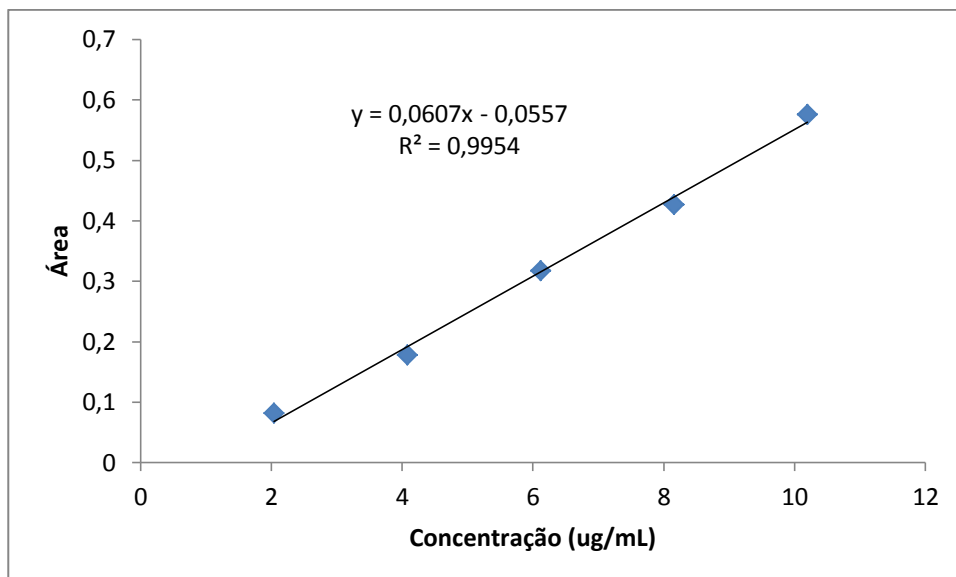
Fonte: O Autor

Figura 2.21: Curva analítica para o H\_6 com 6 pontos de 0,25375 a 6,09 ug/mL.



Fonte: O Autor

Figura 2.22: Curva analítica para o CN\_6 com 5 pontos de 2,04 a 10,2 ug/mL.



Fonte: O Autor

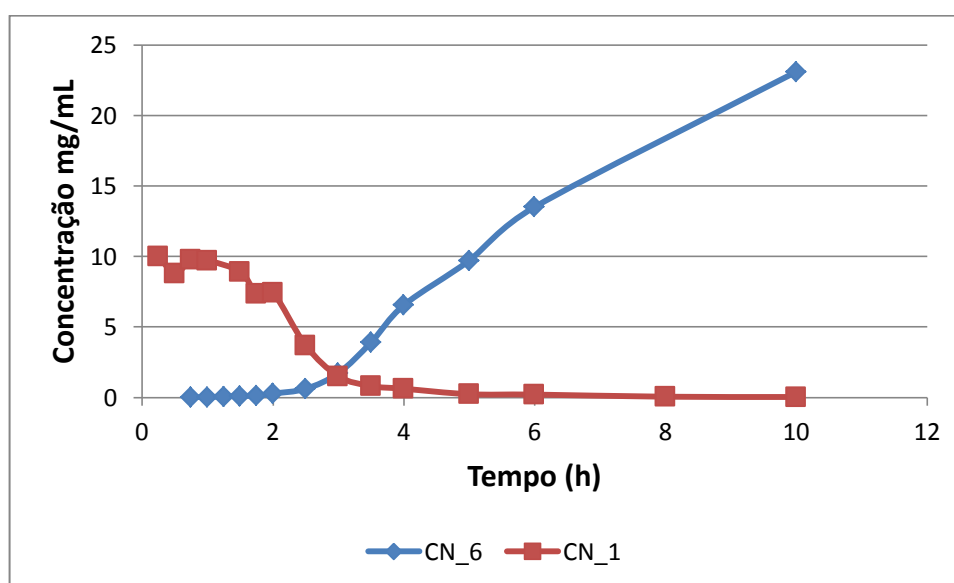
#### 2.4.1.4.3 Dados obtidos por CG-MS

Todos os *FullScan* e Espectros de razão massa carga se encontram descritos detalhadamente no **APÊNDICE B** desse texto, por meio destes dados foi possível obter muitas informações importantes que complementam/comprovam os dados obtidos por RMN  $H^1$ .

Resumidamente, pode-se observar com os dados obtidos como CG-MS que durante a reação há a presença de seis compostos também. Com a análise dos *Full Scan* notou-se que no tempo 600 minutos de reação o composto de partida (CN\_1) é totalmente consumido, já a quantidade do composto (CN\_2) que é observado em pequena quantidade desde os primeiros 15 minutos de reação, tem sua quantidade aumentada, porém começa a diminuir com 4 horas de reação. Após 1 hora de reação já é possível observar a presença dos compostos CN\_3 e CN\_4, que aumentam de quantidade com o decorrer da reação e no tempo 600 minutos (10 horas) de reação é possível observar que sua quantidade diminui. O composto CN\_5 é observado após duas horas de reação e aumenta de quantidade ao longo do tempo, enquanto que o produto final da reação que é o composto CN\_6 a surgir no tempo 240 minutos de reação (4 horas), e sua quantidade aumentam com o passar do tempo.

Também foi possível obter o gráfico na Figura 2.23 que indica a concentração do composto tetrabromado com o decorrer da reação comparado ao composto de partida 2,5-diciano-*p*-xileno (CN\_1), novamente vê-se que os dados concordam com os dados obtido por RMN de  $H^1$ , pois aproximadamente no tempo 300 minutos de reação a quantidade de composto de partida é praticamente zero, e a quantidade de composto com quatro bromos (CN\_6) começa a ser observada com 150 minutos de reação e tem um aumento em sua quantidade até o fim das 10 horas de reação.

Figura 2.23: Concentração (mg/mL) de 2,5-diciano-*p*-xileno e  $\alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno por tempo (h)



Fonte: O Autor

## 2. 4. 2 Resultados obtidos para o estudo cinético da síntese do $\alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

### 2. 4.2.1 Análise por RMN de $H^1$

O composto  $\alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno foi obtido por meio de reação de bromação química, a partir do *p*-xileno, com um rendimento percentual de 18, 27%.

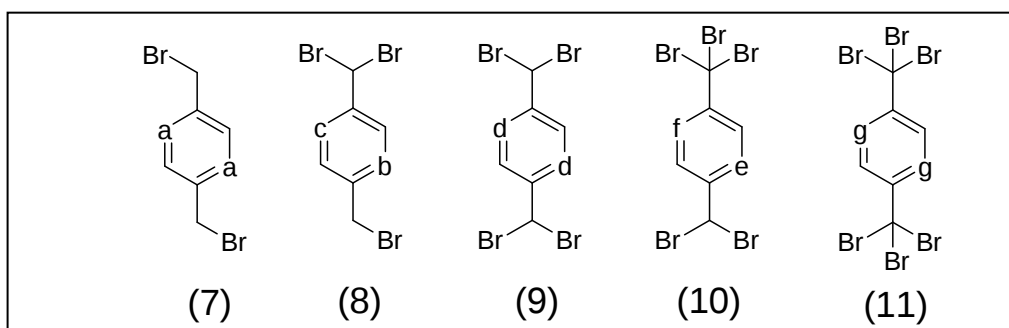
Para o estudo cinético no decorrer das 10 horas de reação foram recolhidas alíquotas da mistura reacional, obtendo-se no total 16 amostras (Tabela 2.11) que foram analisadas por CG-MS e por RMN  $H^1$ .

Tabela 2.11: Amostras e tempo de reação para a tetrabromação do composto *p*-xileno por rota química tradicional

| Amostra | Tempo de reação (min) | Amostra | Tempo de reação (min) |
|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| 1       | 15                    | 9       | 150                   |
| 2       | 30                    | 10      | 180                   |
| 3       | 45                    | 11      | 210                   |
| 4       | 60                    | 12      | 240                   |
| 5       | 75                    | 13      | 300                   |
| 6       | 90                    | 14      | 360                   |
| 7       | 105                   | 15      | 480                   |
| 8       | 120                   | 16      | 600                   |

Após a análise dos resultados obtidos por CG-MS e RMN  $H^1$  para esta reação identificou-se a presença de 3 compostos formados no decorrer da síntese, que se encontram na figura 2.24. Todos os dados (espectros) de CG-MS e RMN de  $H^1$  analisados se encontram no APENDICE A e B.

Figura 2.24: Compostos identificados durante o acompanhamento cinético para a síntese do  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tetrabromo-*p*-xileno

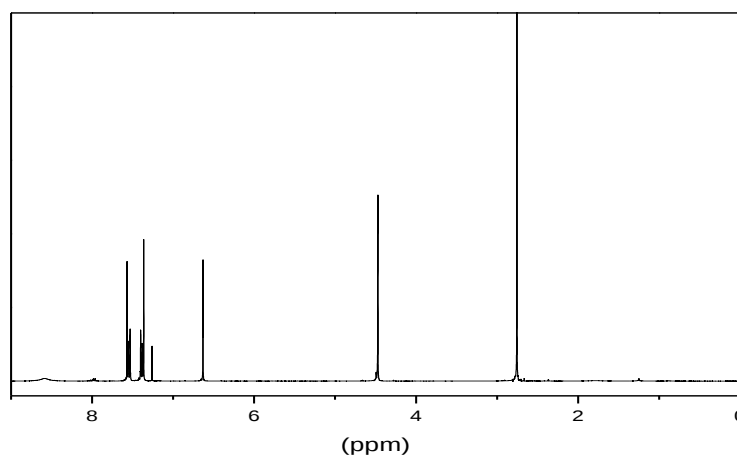


Fonte: O Autor

Na Figura 2.25 é apresentado um espectro com a mistura dos compostos. Cada pico do espectro foi atribuído aos hidrogênios presentes nas estruturas acima

e assim, pode-se fazer um estudo da porcentagem relativa de cada composto presente na amostra em cada tempo da reação.

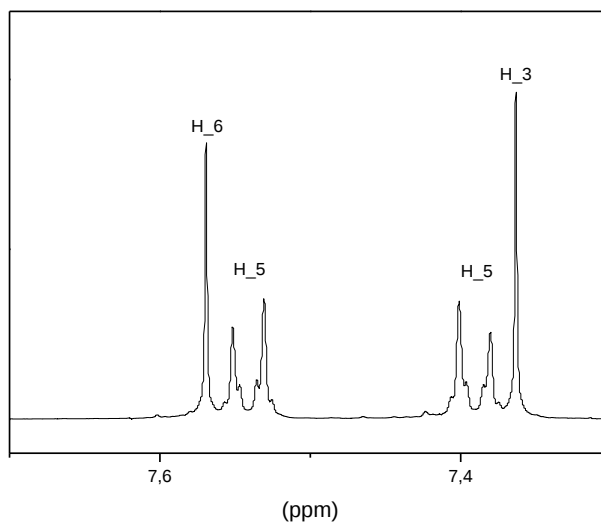
Figura 2.25: Espectro de RMN de  $H^1$  contendo uma mistura de compostos para a reação de tetrabromação do *p*-xileno – tempo de reação 90 minutos



Fonte: O Autor

Para este estudo usou-se a região do espectro onde aparecem os sinais para os hidrogênios presentes no anel aromático, devido a melhor resolução (aproximadamente de 7,7 a 7,3 ppm), Figura 2.26. Para cada pico calculou-se a integral, e obteve-se a porcentagem relativa de acordo com o número de hidrogênio que corresponde cada pico. O que contribuiu para a atribuição dos picos foram os resultados de CG-MS, pois os mesmos indicavam que durante está reação houve a formação de três compostos diferentes, sendo assim chegou-se a conclusão que havia picos sofrendo acoplamento, estes representam o composto H\_5 (8). Assim, foi possível atribuir a cada pico as quantidades de hidrogênio e identificar as estruturas.

Figura 2.26: Região do anel aromático para as estruturas H\_3, H\_5 e H\_6.



Fonte: O Autor

Como para a reação anterior, a quantidade dos compostos foi calculada determinando-se o valor da integral relativa a cada próton ( $^1\text{H}$ ) pertencentes a ambientes químicos diferentes, em seguida, somaram-se estes valores e considerou-se esta soma como sendo 1. A porcentagem relativa de cada componente da mistura foi então obtida, como pode ser observado na tabela 2.12.

Tabela 2.12: Proporção relativa de cada componente calculada para reação química de acompanhamento cinético para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

| Porcentagem relativa para as estruturas (%) |            |            |            |
|---------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Tempo (min)                                 | H_3<br>(7) | H_5<br>(8) | H_6<br>(9) |
| 15                                          | 100,0      | 0,00       | 0,00       |
| 30                                          | 65,09      | 32,59      | 2,32       |
| 45                                          | 32,67      | 56,22      | 11,10      |
| 60                                          | 21,65      | 60,48      | 17,86      |
| 75                                          | 21,17      | 60,52      | 18,32      |
| 90                                          | 21,13      | 60,70      | 18,17      |
| 105                                         | 20,72      | 60,50      | 18,78      |
| 120                                         | 20,55      | 60,77      | 18,69      |

|     |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|
| 150 | 20,81 | 60,72 | 18,47 |
| 180 | 20,42 | 61,15 | 18,42 |
| 210 | 20,93 | 60,74 | 18,33 |
| 240 | 21,21 | 61,07 | 17,71 |
| 300 | 21,47 | 60,28 | 18,24 |
| 360 | 20,28 | 60,85 | 18,87 |
| 480 | 20,03 | 61,04 | 18,93 |
| 600 | 20,79 | 60,93 | 18,27 |

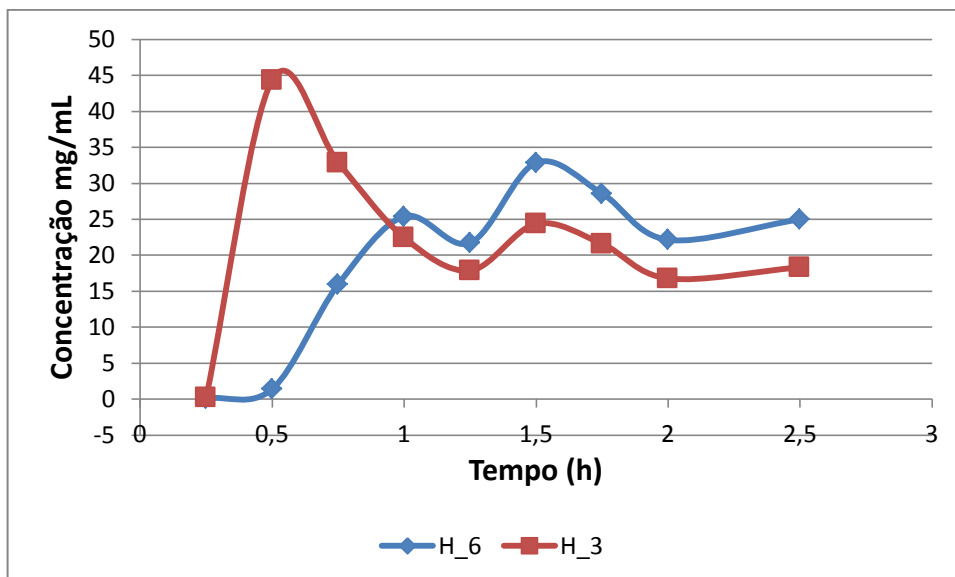
#### 2. 4.2.2 Análise por CG-MS (*Full Scan*)

Assim como para a reação anterior, todos os *Full Scan* e cromatogramas de razão massa carga se encontram descritos detalhadamente no **APÊNDICE B** desse texto, por meio destes dados foi possível obter muitas informações importantes que complementam/comprovam os dados obtidos por RMN  $H^1$ .

Analisando-se os *Full Scan* nota-se que esta reação é rápida e os primeiros 60 minutos são suficientes para ela chegar ao fim. Durante a análise da cinética desta reação notou-se a formação de apenas três compostos. Sendo que nos primeiros 15 minutos de reação já se nota a presença do composto H\_3 e do composto H\_5. E, na amostra 4 analisada já se nota a formação do composto H\_6, que a partir de uma hora de reação mantém sua concentração constante com o decorrer do tempo.

Também foi possível obter o gráfico 2.27 que indica a concentração do composto tetrabromado com o decorrer da reação, comparado ao composto com dois bromos, novamente vê-se que os dados concordam com os dados obtidos por RMN  $H^1$ , pois também se observa a partir de um certo ponto a reação fica praticamente constante. Sem ocorrer aumento de H\_6 (9) e diminuição do H\_3 (7).

Figura 2.27: Concentração (mg/mL) de H\_6 e H\_3 por tempo (h).



Fonte: O Autor

### 2. 4. 3 Estudo teórico

#### 2. 4.3.1 Estudos para os derivados do composto 2,5- diciano-*p*-xileno

A Figura 2.10 apresenta os compostos estudados derivados do 2,5-diciano-*p*-xileno (CN\_1).

Cálculos de superfície de energia potencial foram realizados e todos os pontos de mínimo foram otimizados, mas algumas conformações obtidas nessa análise preliminar acabaram convergindo para outras conformações mais estáveis. A Tabela 2.13 apresenta a energia relativa das conformações obtidas para cada composto do derivado CN, assim como o valor do ângulo diedro C-C-C-Br para cada conformação.

Tabela 2.13. Energia relativa ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e ângulo diedro para as conformações dos derivados CN\_1 calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Entr. | Conf.  | $\Delta E^a$ | Ângulo diedro <sup>b</sup> |                            |             |                            |
|-------|--------|--------------|----------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
|       |        |              | C1-C2-C7-Br                | C1-C2-C7-Br <sub>(2)</sub> | C4-C5-C8-Br | C4-C5-C8-Br <sub>(2)</sub> |
| 1     | CN_1   | -            | -                          | -                          | -           | -                          |
| 2     | CN_2-1 | 0,96         | 180,00                     | -                          | -           | -                          |
| 3     | CN_2-2 | 0,00         | 86,15                      | -                          | -           | -                          |
| 4     | CN_3-1 | 1,68         | -172,57                    | -                          | -172,65     | -                          |
| 5     | CN_3-2 | 0,87         | 170,87                     | -                          | -89,14      | -                          |
| 6     | CN_3-3 | 0,13         | 86,76                      | -                          | 86,76       | -                          |
| 7     | CN_3-4 | 0,00         | 86,76                      | -                          | -           | -                          |
| 8     | CN_4-1 | 0,00         | 128,06                     | - 107,90                   | -           | -                          |
| 9     | CN_4-2 | 1,62         | - 62,99                    | 62,97                      |             | -                          |
| 10    | CN_5-1 | 1,60         | - 64,14                    | 62,00                      | 89,49       |                            |
| 11    | CN_5-2 | 0,00         | 120,22                     | -116,09                    | 86,67       |                            |
| 12    | CN_6-1 | 0,00         | 107,63                     | -128,50                    | -128,03     | 107,97                     |
| 13    | CN_6-2 | 1,47         | 111,70                     | -124,58                    | 62,42       | -63,04                     |
| 14    | CN_6-3 | 3,03         | -63,04                     | 63,04                      | 63,04       | -63,04                     |

<sup>a</sup> com correção ZPE.

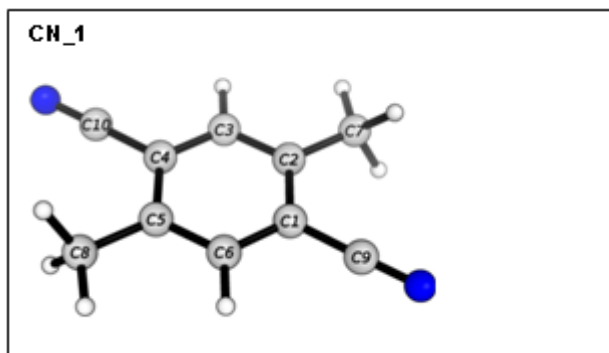
<sup>b</sup> ângulo diedro em graus.

Fonte: O Autor

A orientação mais estável observada para o diedro C-C-C-Br para metilas mono- substituídas foi com a ligação C-Br, aproximadamente, perpendicular ao plano do anel aromático. No caso de metilas dissustituídas cada uma das ligações C-Br fica orientada para cima e para baixo do anel aromático com um ângulo de aproximadamente  $60^\circ$  para o anel, de forma que a ligação C-H remanescente ficasse aproximadamente no plano do anel aromático. A orientação mais favorável para as metilas dibromadas é quando elas estão na direção oposta do grupo nitrila.

Para o composto **CN\_1**, que não apresenta nenhum bromo ligado, foi obtido apenas uma conformação, apresentada na Figura 2.28.

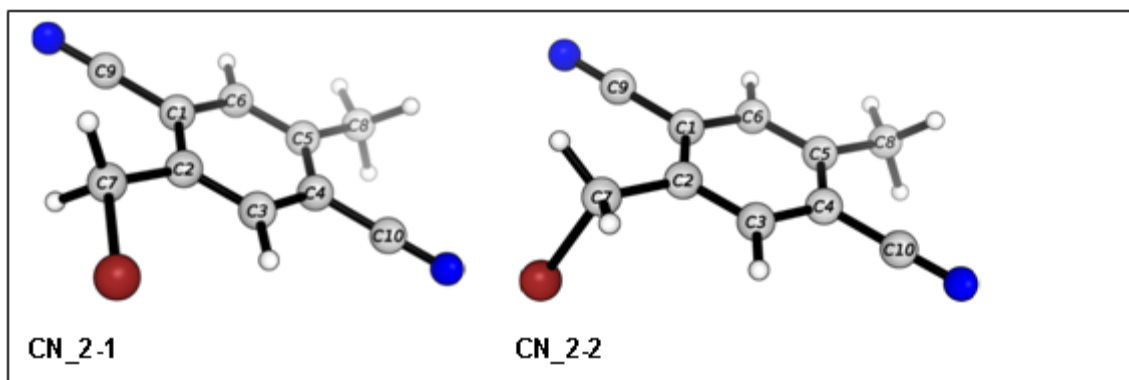
Figura 2.28: Conformação para o composto **CN\_1** obtida em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Para o composto **CN\_2** foram obtidas duas conformações (Figura 2.29) que diferem, principalmente, no ângulo diedro C1-C2-C7-Br (180,00° e 86,15° para **CN\_2-1** e **CN\_2-2**, respectivamente), sendo a conformação **CN\_2-2** foi 0,96 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que a conformação **CN\_2-1**.

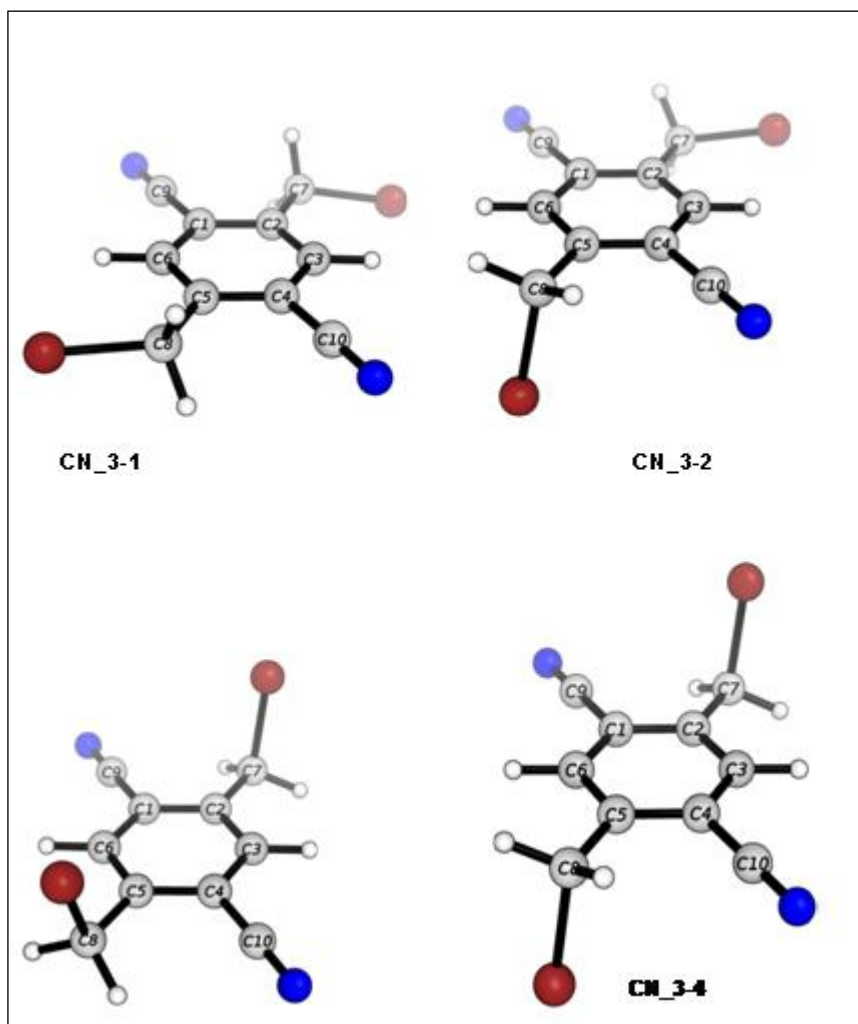
Figura 2.29: Conformações para o composto **CN\_2** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

O composto **CN\_3**, que é um composto dibromado, mas com um bromo em cada metila, apresentou quatro diferentes conformações (Figura 2.30) que diferem nos ângulos diedros C1-C2-C7-Br e C4-C5-C8-Br (Tabela 1), sendo a conformação **CN\_3-4** a mais estável.

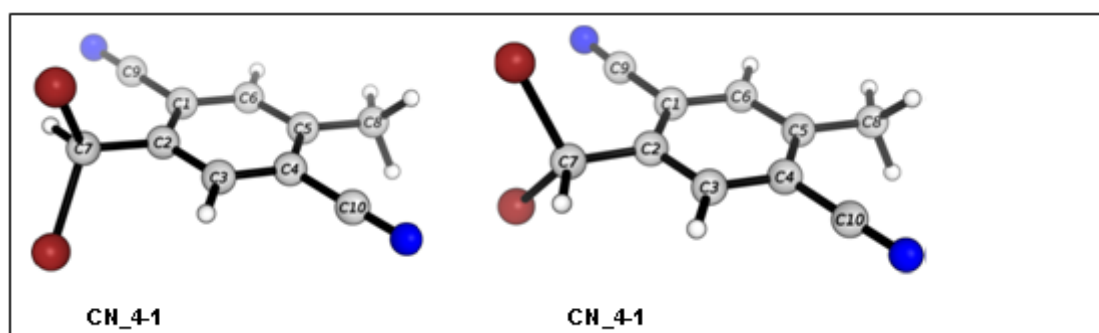
Figura 2.30: Conformações para o composto **CN\_3** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Para o composto **CN\_4**, que é o derivado dibromado geminal, foram observadas duas conformações (Figura 2.31), sendo a conformação **CN\_4-1** a mais estável.

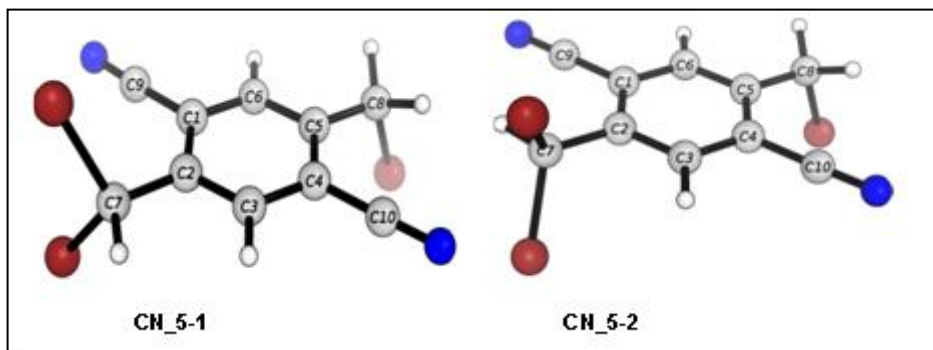
Figura 2.31: Conformações para o composto **CN\_4** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Após a otimização foram encontradas duas conformações para o composto tribromado **CN\_5** (Figura 2.32), com a conformação **CN\_5-2** sendo 1,60 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que a conformação **CN\_5-1**.

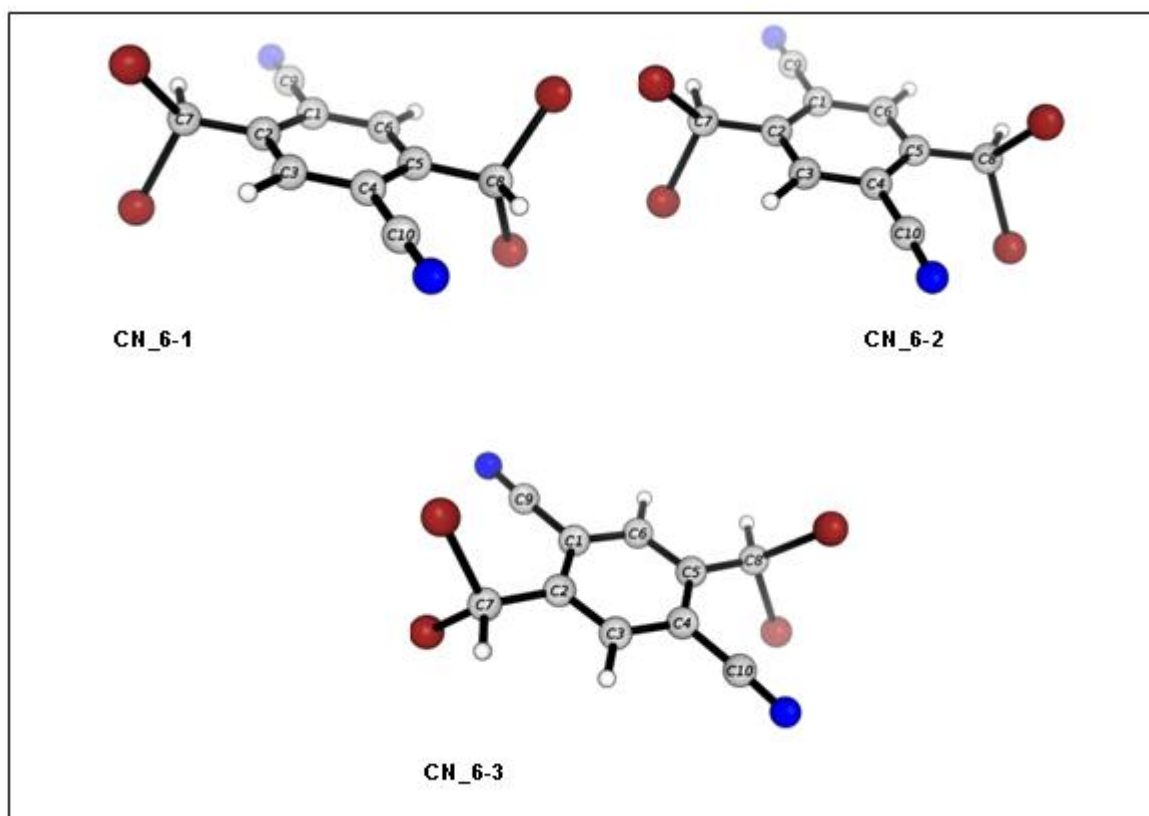
Figura 2.32: Conformações para o composto **CN\_5** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Para o composto tetrabromado, **CN\_6**, foi observado três diferentes conformações (Figura 2.33). Os ângulos diedros C-C-C-Br podem ser encontrados na Tabela 2.13.

Figura 2.33: Conformações para o composto **CN\_6** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



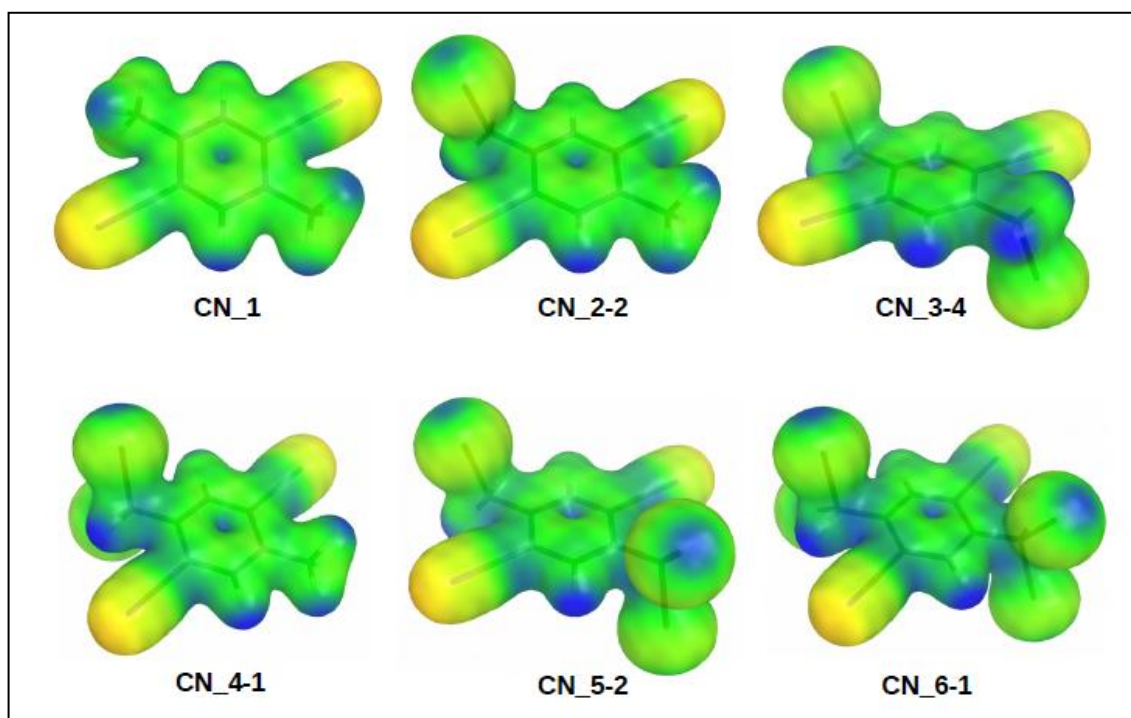
Fonte: O Autor

A Figura 2.34 apresenta o mapa de potencial eletrostático para a conformação mais estável dos derivados CN estudados.

Quanto mais átomos de bromo ligados na metila, pode-se notar o maior o caráter positivo nesse carbono. Para verificar essa observação a carga atômica foi determinada através de três métodos diferentes: a análise de cargas pelo método dos orbitais naturais de ligação (NBO);<sup>8</sup> as cargas de Mulliken; e cargas do tipo ATP. Como a carga atômica não é uma observável quântica, todos os métodos para computá-la são necessariamente arbitrários.<sup>9</sup>

O APÊNDICE C apresenta as cargas atômicas calculadas para os confôrmeros mais estáveis de todos os derivados CN. As cargas do tipo NBO e ATP mostram um caráter cada vez mais positivo nos átomos de C7 e C8 dos derivados conforme os hidrogênios da metila são substituídos por átomos de bromo, isso devido ao efeito indutivo (retirador de elétrons) do bromo.

Figura 2.34: Mapa de potencial eletrostático para as conformações mais estáveis dos derivados do 2,5-diciano-*p*-xileno calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p). Escala de cor vermelho (-0.20), laranja (-0.10), amarelo (0.00), verde (0.10) e azul (0.20).



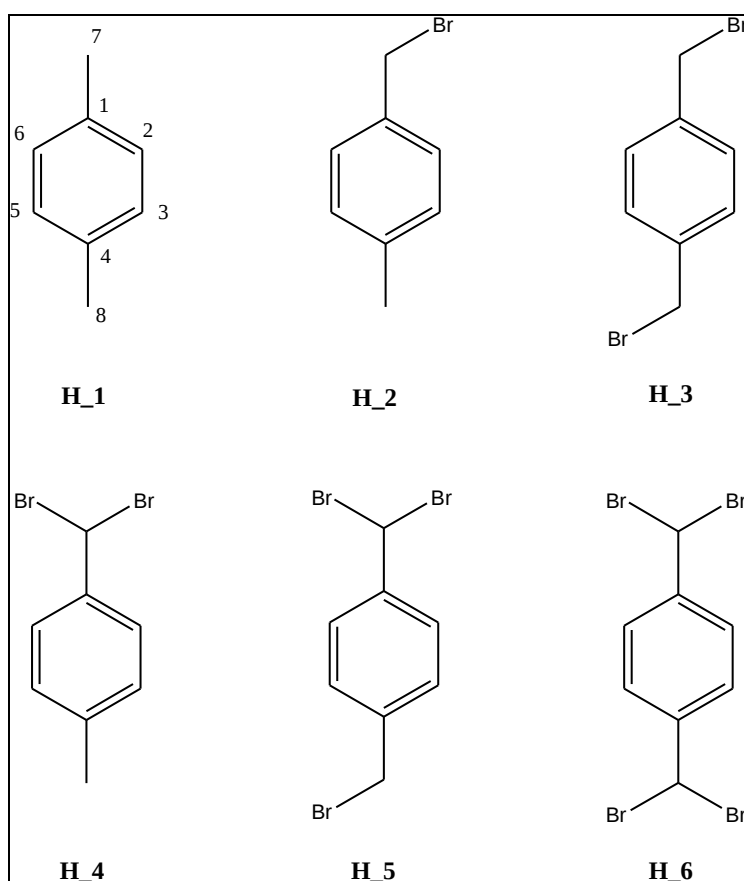
Fonte: O Autor (Figura obtida usando o programa Pymol)

#### 2. 4.3.2 Estudos para os derivados do composto *p*-xileno

A Figura 2.35 apresenta os derivados do *p*-xileno (H) analisados e a numeração empregada para eles ao longo do trabalho.

A Tabela 2.14 apresenta os ângulos diedros de interesse para cada composto. Apenas o composto **H\_3** apresentou mais de uma conformação após a otimização de todos os pontos de mínimo encontrados na análise de superfície de energia potencial envolvendo os diedros C-C-C-Br dos compostos estudados.

Figura 2.35: Compostos derivados do *p*-xileno analisados.



Fonte: O Autor

Tabela 2.14: Ângulo diedro para as conformações dos derivados H\_1 calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

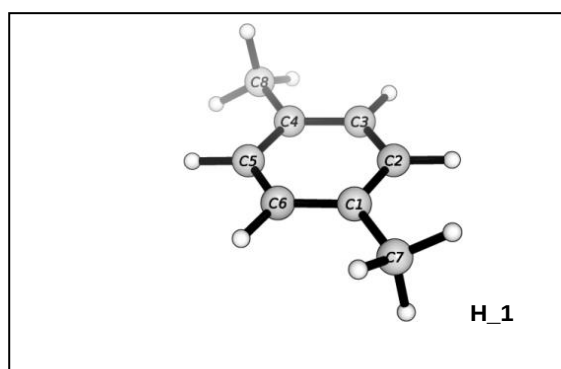
| Entr. | Conf. | Ângulo diedro <sup>a</sup> |                            |             |                            |
|-------|-------|----------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
|       |       | C1-C2-C7-Br                | C1-C2-C7-Br <sub>(2)</sub> | C4-C5-C8-Br | C4-C5-C8-Br <sub>(2)</sub> |
| 1     | H_1   | -                          | -                          | -           | -                          |
| 2     | H_2   | -90,79094                  | -                          | -96,40638   | -                          |
| 3     | H_3-1 | -96,40159                  | -                          | -89,95974   | -                          |
| 4     | H_3-2 | 89,9175                    | -                          | -           | -                          |
| 5     | H_4   | 117,81305                  | -118,21478                 | -           | -                          |
| 6     | H_5   | -93,25609                  | -59,752332                 | 64,2014     | -                          |
| 7     | H_6   | 118,20856                  | -117,83618                 | -118,16988  | 117,87393                  |

<sup>a</sup> ângulo diedro em graus.

Fonte: O Autor

A estrutura otimizada para o composto **H\_1** é apresentada na Figura 2.36.

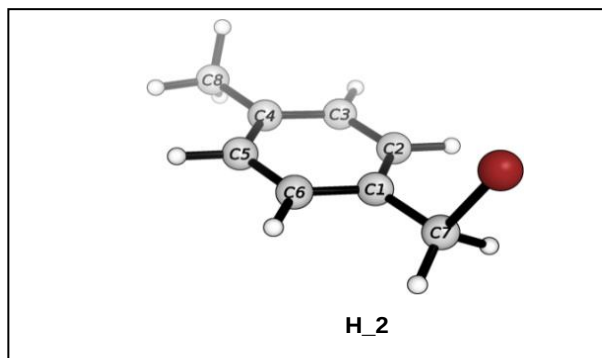
Figura 2.36: Conformação para o composto **H\_1** obtida em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

O comportamento em relação ao diedro C-C-C-Br para os derivados *H* foi semelhante ao dos derivados *CN*, ou seja, a orientação da ligação carbono-bromo nas metilas monobromadas foi aproximadamente perpendicular ao anel aromático, com ângulos diedros próximos a 90° conforme pode ser observado na estrutura do composto **H\_2** na Figura 2.37.

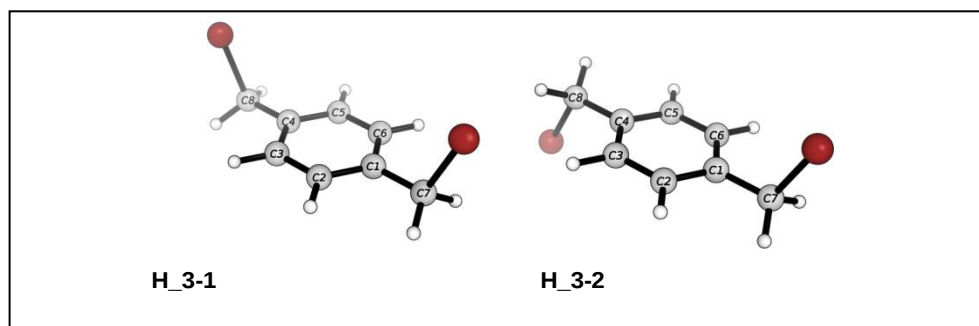
Figura 2.37: Conformações para o composto **H\_2** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

O composto **H\_3** foi o único derivado *H* com duas conformações (Figura 2.38), sendo que a conformação **H\_3-2**, com as duas ligações carbono-bromo orientadas para diferentes lados do anel aromático, foi  $0.39 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que a conformação **H\_3-1**, onde ambos os átomos de estão voltados para o mesmo lado do anel aromático.

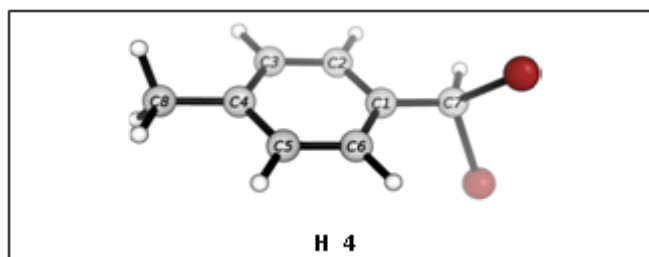
Figura 2.38: Conformações para o composto **H\_3** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

A conformação adotada pelo composto **H\_4** (Figura 2.39) mostra um comportamento das metilas dibromadas dos derivados *H* novamente semelhante ao observado nos derivados *CN*.

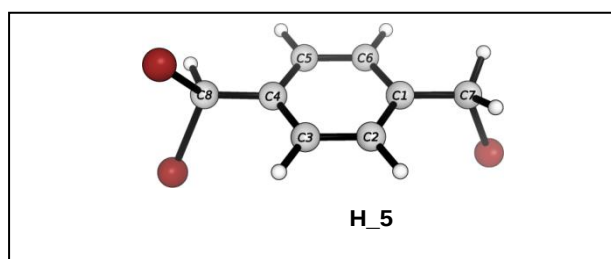
Figura 2.39: Conformações para o composto **H\_4** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

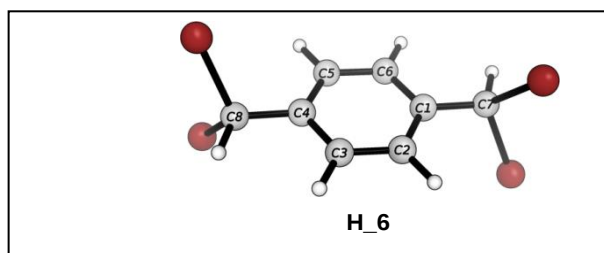
As Figuras 2.40 e a Figura 2.41 apresentam as geometrias mais estáveis obtidas para os compostos **H\_5** e **H\_6**, respectivamente.

Figura 2.40: Conformações para o composto **H\_5** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Figura 2.41: Conformações para o composto **H\_6** obtidas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

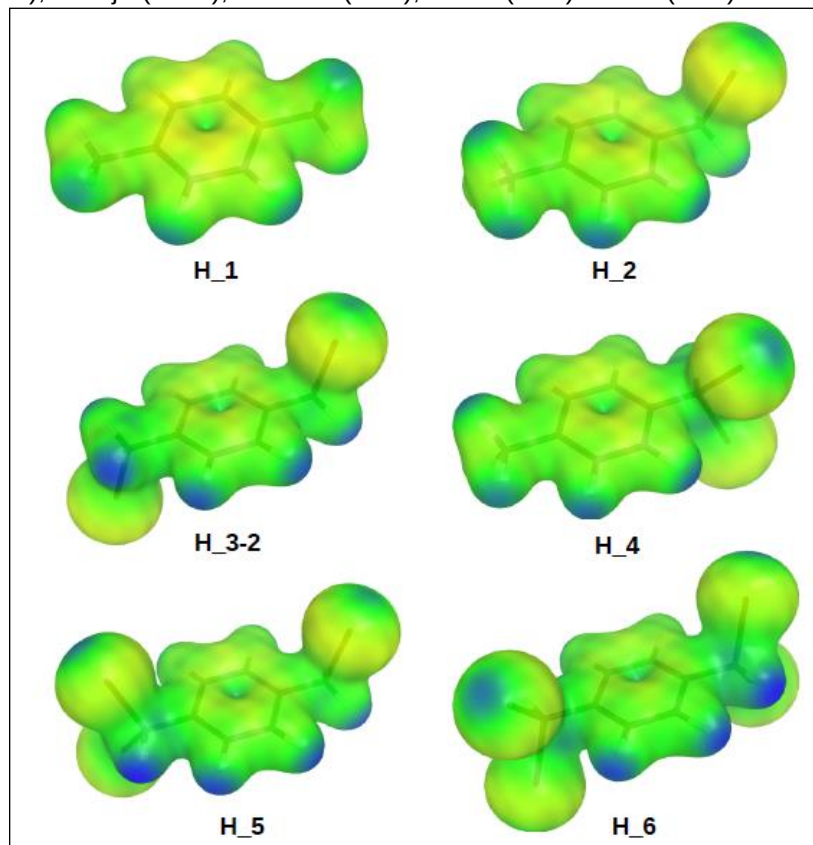
A Figura 2.42 apresenta o mapa de potencial eletrostático para a conformação mais estável dos derivados *H* estudados.

Assim como no mapa de potencial eletrostático dos derivados *CN*, para os derivados *H* percebe-se um caráter cada vez mais positivo nas metilas conforme seus hidrogênios são substituídos por átomos de bromo. Em relação à carga nos

átomos do anel aromático, a comparação da Figura 2.34 com a Figura 2.42 indica uma carga mais positiva nos derivados que possuem grupo nitrila no anel.

No APÊNDICE C podem ser encontradas as cargas atômicas calculadas para os confôrmeros mais estáveis de todos os derivados *H*.

Figura 2.42: Mapa de potencial eletrostático para as conformações mais estáveis dos derivados do *p*-xileno calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p). Escala de cor vermelho (-0.20), laranja (-0.10), amarelo (0.00), verde (0.10) e azul (0.20).



Fonte: O Autor

#### 2. 4.3.3 Radicais

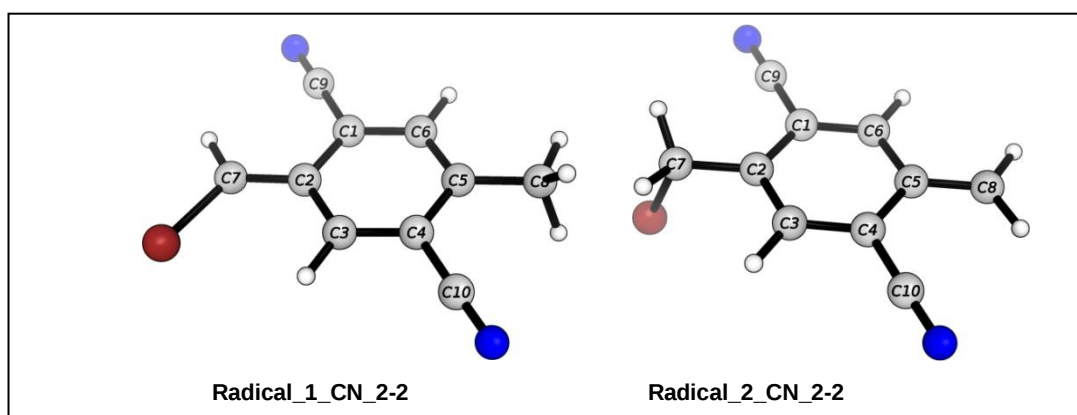
As estruturas dos radicais dos derivados monobromados também foram investigadas (CN\_2-2 e H\_2). Neste caso, um hidrogênio foi removido com um elétron primeiramente da metila monobromada (radical\_1\_CN\_2-2 e radical\_1\_H\_2) e num segundo cálculo o hidrogênio com um elétron foi removido da metila sem a presença do bromo (radical\_2\_CN2-2 e radical\_2\_H\_2) de modo a se avaliar qual é a diferença de energia entre os dois radicais para cada série de

compostos. A Figura 2.43 mostra os dois radicais para o composto CN\_2-2 e a Figura 2.44 para o composto H\_2.

Em ambos os casos o radical na metila monobromada foi mais estável do que o radical na metila sem substituinte, mas a diferença de energia foi maior no caso dos radicais do derivado da 2,5-diciano-*p*-xileno ( $2,51 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) do que nos radicais do derivado do *p*-xileno ( $1,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

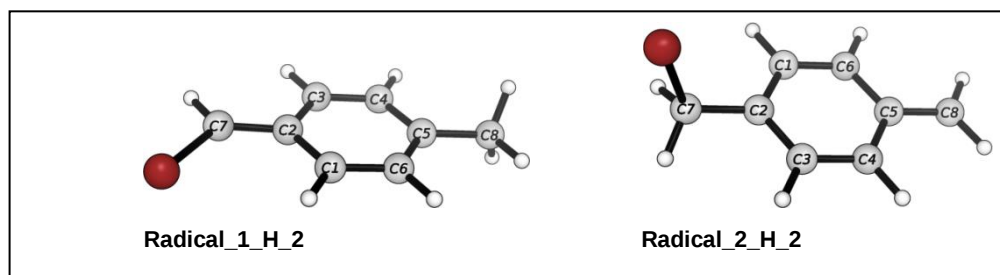
Dessa forma, na hora de se obter o intermediário radicalar para a segunda bromação existe uma preferência termodinâmica pelo radical na metila monobromada em ambos os derivados, mas que é mais acentuada para o derivado que possui os dois substituintes cianetos no anel aromático.

Figura 2.43: Radicais para o composto **CN\_2-2** obtidos em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

Figura 2.44: Radicais para o composto **H\_2** obtidos em M06-2X/6-311++G(2d,2p).



Fonte: O Autor

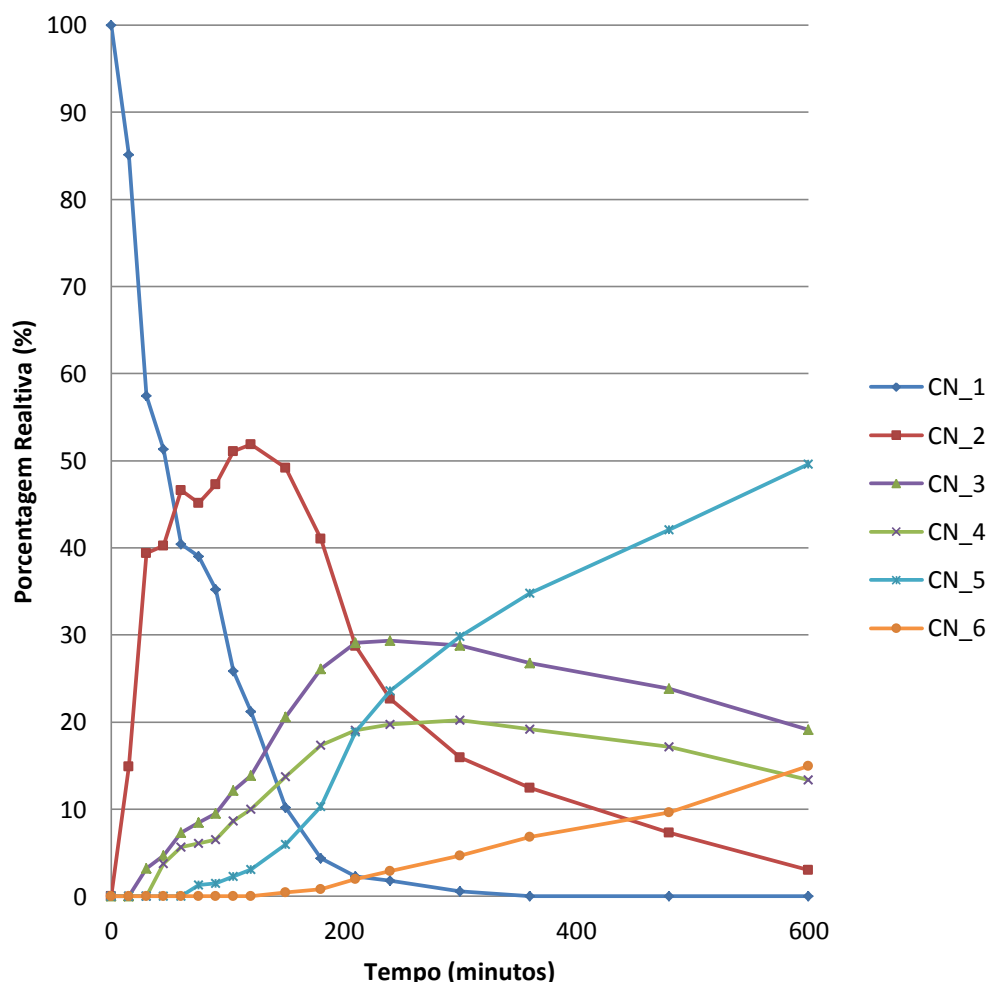
#### 2. 4. 4 Tetrabromação de 2,5-diciano-*p*-xileno comparado à tetrabromação do *p*-xileno

Com os resultados apresentados anteriormente sobre o estudo cinético das reações de tetrabromação do H\_1 e tetrabromação do CN\_1 foi possível explicar as diferenças na entrada dos átomos de bromo nas metilas, quando o composto contém ou não os substituintes CN no anel.

A reação Wohl-Ziegler é radicalar. Neste mecanismo o NBS gera o bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ), este reage com o agente iniciador que é o peróxido de benzoíla que em presença da luz/calor é quebrado homoliticamente. Assim o radical de bromo é produzido, este radical retira um átomo de hidrogênio da posição alílica ou benzilica do composto que será bromado, gerando um radical benzílico (estabilizado por ressonância) e HBr. O HBr reage com NBS e forma mais  $\text{Br}_2$  e succinimida. O radical benzílico abstrai um bromo do composto  $\text{Br}_2$ , formando o composto bromado.<sup>10</sup>

Durante a reação para CN\_1 observou-se a presença de seis compostos cujas concentrações foram variando com o decorrer da reação.

Com a Tabela 2.6 contendo as porcentagens relativas de cada um dos seis compostos, calculada usando se os espectros de RMN de  $\text{H}^1$ , para reação orgânica de acompanhamento cinético para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, obteve-se o gráfico da Figura 2.45.

Figura 2.45: Gráfico para a cinética da reação de bromação do 2,5-diciano-*p*-xileno

Fonte: O Autor

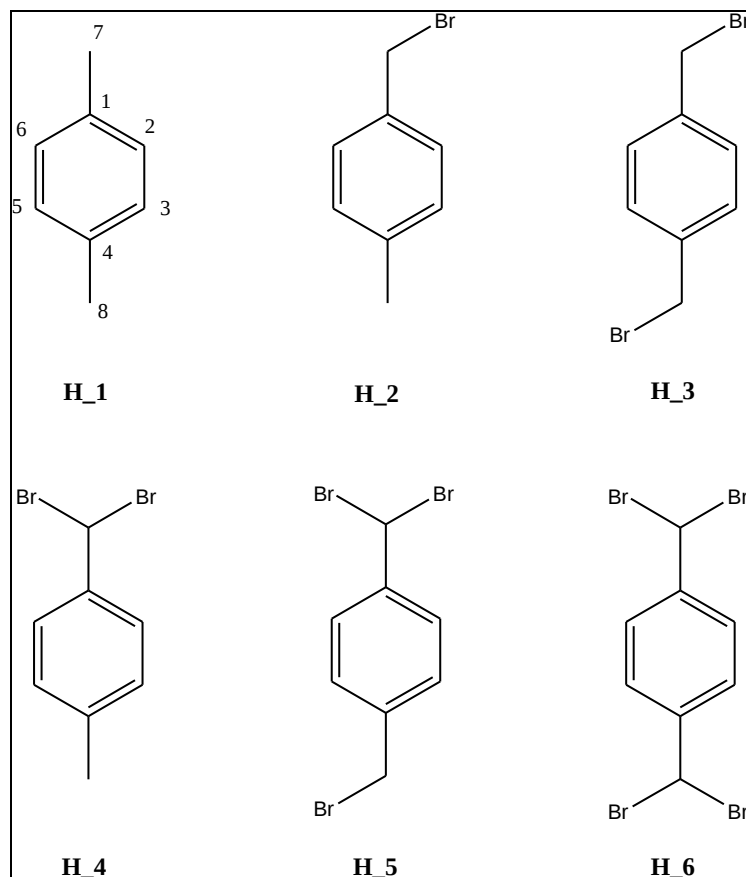
O que se observa é que no início da reação primeiro foi necessária a formação de, aproximadamente, 40 % de CN\_2 para começar a formar os compostos dibromados (CN\_3 e CN\_4). Observa-se que a entrada de bromos em metilas opostas ou na mesma metila ocorre praticamente na mesma proporção, mas com uma leve preferência pela entrada do radical  $\text{Br}^\cdot$  na metila oposta devido ao maior número de colisões eficazes proporcionados por esta geometria.

Para que comece a aumentar de forma significativa a formação de estruturas com três bromos é necessário que se tenha, aproximadamente, 20 % de estruturas com dois bromos (CN\_3 e CN\_4), e só após a porcentagem relativa deste aumentar também, aproximadamente, 20 % começa a ocorrer a formação das estruturas com quatro bromos (CN\_6). Enquanto que as estruturas com dois bromos começam a ter suas porcentagens relativas diminuídas. A reação prossegue durante as 10 horas e

o que ocorre é um aumento do composto tetrabromado CN\_5 e CN\_6, sendo devido à entrada de um terceiro ou quarto bromo nos compostos já contendo dois bromos.

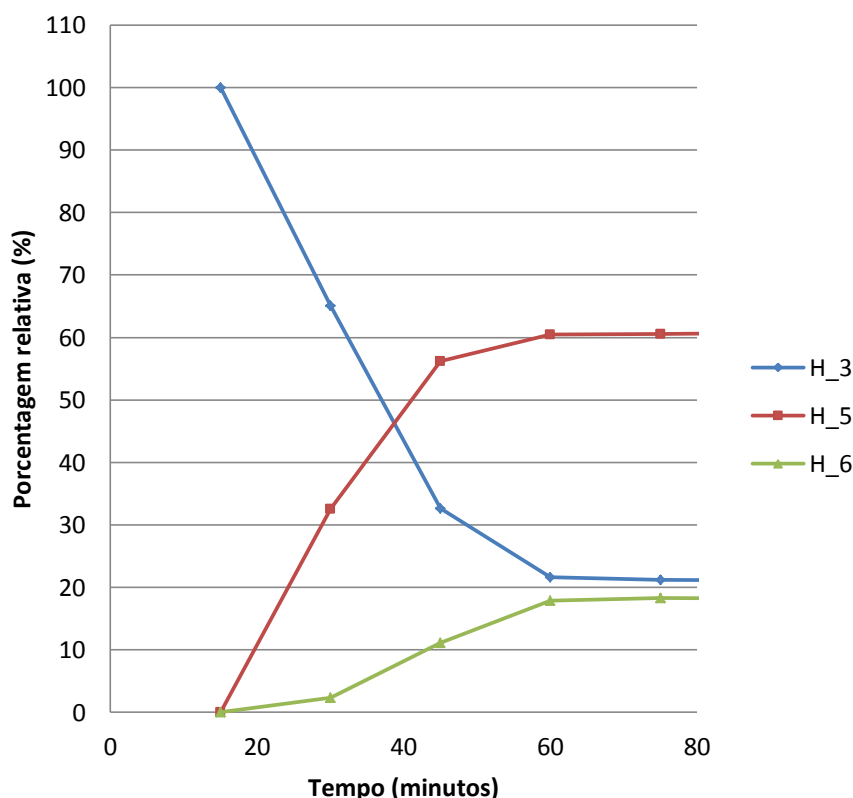
Já para o composto *p*-xileno, foi observada a formação de apenas dois compostos intermediários o H\_3 e o H\_5, observados na Figura 2.46.

Figura 2.46: Bromação do *p*-xileno



Fonte: O Autor

A formação do composto com apenas um bromo (H\_2) não foi observada, pois a primeira amostra foi retirada com 15 minutos de reação e neste ponto já se observou a formação de 100% do composto dibromado (H\_3), como observado na Figura 2.47. Com a diminuição da porcentagem relativa do composto H\_3 se observa o aumento da porcentagem relativa do composto com três bromos (H\_5). Quando a porcentagem relativa deste é aproximadamente 30% já se observa o aumento do composto com quatro bromos H\_6 ( $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno), que com o passar do tempo de reação tem sua porcentagem relativa aumentada até o NBS ser totalmente consumido.

Figura 2.47: Gráfico para reação de bromação do *p*-xileno

Fonte: O Autor

As reações observadas para o *p*-xileno sem e com substituintes no anel são diferentes com relação à velocidade. Com 1 hora de reação o *p*-xileno já estava com uma porcentagem relativa de 20% tetrabromado. Enquanto que o composto com substituinte (CN\_1) apresentou uma reação lenta, pois depois de 10 horas de reação estava apenas com aproximadamente 15% de composto tetrabromado. Acredita-se que a reação para o CN\_1 tem uma maior energia de ativação, por isso é mais lenta.

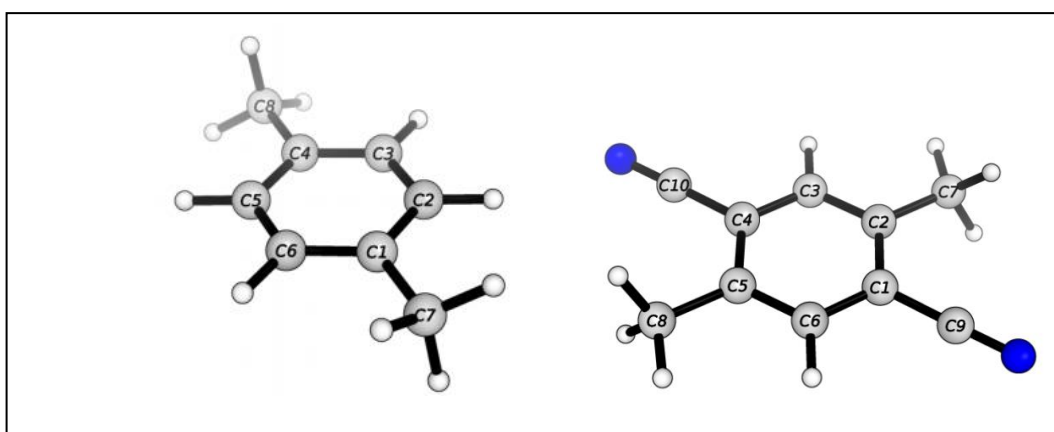
Para melhor explicar o que ocorre em cada estrutura realizaram-se os cálculos de estrutura eletrônica. Para isso cálculos de superfície de energia potencial foram realizados e todos os pontos de mínimo foram otimizados, mas algumas conformações obtidas nessa análise preliminar acabaram convergindo para outras conformações mais estáveis. Foram estudados os mapas de potencial eletrostático para as conformações mais estável dos derivados dos dois compostos.

Observou-se que quanto mais átomos de bromo ligados na metila, maior o caráter positivo nesse carbono. Para verificar essa observação a carga atômica foi determinada através de três métodos diferentes: a análise de cargas pelo método

dos orbitais naturais de ligação (NBO);<sup>9</sup> as cargas de Mulliken; e cargas do tipo ATP (todas as tabelas encontram-se no APÊNDICE C). Como a carga atômica não é uma observável quântica, todos os métodos para computá-la são necessariamente arbitrários.<sup>9</sup>

Na tabelas 2.15 e 2.16 se podem observar os valores de carga ATP e NBO obtidos para os carbonos C7 e C8 de ambos os compostos (Figura 2.48).

Figura 2.48: Estrutura H\_1 e CN\_1



Fonte: O Autor

Tabela 2.15: Cargas atômicas ATP e NBO para os derivados de CN\_1 calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomos   | CN_1     | CN_2     | CN_3     | CN_4     | CN_5     | CN_6     |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C7 (ATP) | 0,01543  | 0,339539 | 0,33186  | 0,65489  | 0,64519  | 0,63763  |
| C8 (ATP) | 0,01543  | 0,004049 | 0,33186  | -0,00094 | 0,32272  | 0,64231  |
| C7 (NBO) | -0,63483 | -0,43337 | -0,43696 | -0,38264 | -0,38349 | -0,41465 |
| C8 (NBO) | -0,63483 | -0,60722 | -0,43696 | -0,60578 | -0,43936 | -0,38510 |

Tabela 2.16: Cargas atômicas ATP e NBO para os derivados de H\_1 calculados em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomos   | H_1      | H_2      | H_3      | H_4      | H_5      | H_6      |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C7 (ATP) | 0,05079  | 0,457983 | 0,44700  | 0,79655  | 0,77433  | 0,770656 |
| C8 (ATP) | 0,05079  | 0,035603 | 0,44699  | 0,02910  | 0,42480  | 0,770696 |
| C7 (NBO) | -0,59260 | -0,40475 | -0,41002 | -0,34447 | -0,35150 | -0,35369 |
| C8 (NBO) | -0,59260 | -0,59465 | -0,41001 | -0,59587 | -0,41391 | -0,35367 |

Baseado no caráter de positividade dos carbonos C7 e C8 pode se realizar uma comparação destes valores teóricos com os dados experimentais. E assim

sugerir uma explicação sobre o comportamento distinto das duas reações. As reações ocorrem com a formação de radicais, o carbono com menor densidade eletrônica (carga mais alta) faz com que ocorra um enfraquecimento da ligação carbono hidrogênio, facilitando assim a abstração do hidrogênio e formação do radical benzílico. Quando se observa a carga ATP para o CN\_2, nota-se que a densidade eletrônica do C8 fica menor devido a entrada de um bromo do lado oposto. Enquanto que para o outro composto (H\_2), os valores de carga observados possuem uma diferença menor, a carga para o C8 neste caso é apenas um pouco menos positiva que a carga do C8 no H\_1.

Este comportamento das cargas, realmente influencia, pois, comparando-se com os dados experimentais vê-se que o composto *p*-xileno (H\_1) é totalmente dibromado logo no início da reação, para posteriormente surgir outros compostos, enquanto que o 2,5-dicloro-*p*-xileno (CN\_1) primeiramente tem 40 % de sua estrutura monobromada só então surgem às estruturas dibromadas.

Sugere-se que devido estas diferenças de cargas observadas, a formação do composto H\_3 contendo bromo nos C7 e C8 é muito rápida, não podendo ser detectada o composto H\_2 na primeira amostra retirada aos 15 minutos. Neste tempo, o que se observa é formação de 100 % de H\_3, para, posteriormente, surgirem outros compostos.

Já para o composto CN\_2 a entrada do segundo bromo não ocorre rapidamente, devido ao efeito de carga ATP dos carbonos C7 e C8 e também do fator estérico. A molécula com os grupos CN fortemente retiradores de elétrons deve produzir intermediários radicalares menos estáveis, portanto os estados de transição são menos estáveis, a energia de ativação é maior e conseqüentemente a velocidade é menor. Assim a porcentagem relativa dos compostos dibromados formados CN\_3 e CN\_4 chega apenas a 20-30%, após um tempo de reação aproximado de 250 minutos, sendo que CN\_3 é formado em maior quantidade.

O terceiro átomo de bromo pode entrar tanto no C7 quanto no C8 na estrutura sem o substituinte, sendo assim rapidamente as estruturas contendo dois bromos H\_3, se convertem em H\_5, se estabilizando com 60 minutos decorrido do início da síntese.

Pode se comparar a energia entre as estruturas dibromadas, CN\_3 e H\_3 (dois átomos de bromo em diferentes metilas) com CN\_4 e H\_4 (dois átomos de bromo na mesma metila). Os compostos CN\_3 e H\_3 são mais estáveis do que os

compostos CN\_4 e H\_4. A diferença entre CN\_3 e CN\_4 é de 2,22 kcal mol<sup>-1</sup>, enquanto que a diferença entre H\_3 e H\_4 é de 3,63 kcal mol<sup>-1</sup>.

No caso dos intermediários radicais que levam a formação da segunda bromação é o contrário. O radical na metila que já sofreu a monobromação é mais estável que o radical na metila sem bromo, mas a diferença de energia foi maior no caso dos radicais do derivado do 2,5-dicloro-*p*-xileno (2.51 kcal mol<sup>-1</sup>) do que nos radicais do derivado do *p*-xileno (1.44 kcal mol<sup>-1</sup>).

Na estrutura contendo substituinte (CN\_3 ou CN\_4), a entrada de um terceiro átomo de bromo pode se dar após 75 minutos de reação. Ela pode ser originada pela inserção de um átomo de bromo no C7-Br formando o C7-Br<sub>2</sub> ou no C8-H, originando o C8-Br.

A entrada do quarto átomo de bromo em ambas as estruturas é governada pelo impedimento estérico, bem como o caráter de uma reação radicalar. O percentual de formação da estrutura H\_6 torna-se constante e com percentual em torno de 18% com 75 minutos de reação. A estrutura CN\_6, é detectada apenas com 150 minutos em um percentual de 0,44% e tem aumento percentual gradativo e mesmo sem estabilização após 600 minutos atinge valor de apenas 14,93%.

## 2.5 CONCLUSÃO

Por meio dos estudos experimentais e teóricos realizados para a reação química de tetrabromação do *p*-xileno e 2,5-diciano-*p*-xileno, foi possível explicar as diferenças observadas na ocorrência destes produtos, quanto à porcentagem relativa, compostos intermediários e caráter de positividade dos carbonos das metilas.

A molécula sem a presença do ciano apresenta uma reação muito mais favorável, devido aos efeitos eletrônicos, pois a partir dos 60 minutos, a reação já permaneceu constante com aproximadamente 17% (porcentagem relativa) de composto de interesse formado (H\_6), enquanto que a reação para o composto contendo o substituinte, com 10 horas de reação (600 minutos) chegou a uma porcentagem de apenas aproximadamente 14% (CN\_6).

Também foram encontradas diferenças nas quantidades de compostos intermediários formados, enquanto que na reação com o *p*-xileno foi possível observar a formação de dois intermediários, para a reação com o 2,5-diciano-*p*-xileno foi observado 4 compostos intermediários.

Com cálculos de carga pode-se observar que o caráter de positividade dos carbonos das metilas afeta a ocorrência da reação.

## Referências Bibliográficas – Capítulo 2

<sup>1</sup> GARCIA, J. R. **Síntese e Caracterização do Poli(2,5-Diciano-*p*-Fenilenovinileno) ou DCNPPV**. Tese (Doutorado em Química, Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.

<sup>2</sup> FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., CARICATO, M., LI, X., HRATCHIAN, H. P., IZMAYLOV, A. F., BLOINO, J., ZHENG, G., SONNENBERG, J. L., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T. MONTGOMERY, J. A., PERALTA, JR. J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, J. J., BROTHERS, E., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J. M., KLENE, M., KNOX, J. E., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W.,

MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V. G., VOTH, G. P., DANNENBERG, J., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., FARKAS, Ö., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

<sup>3</sup> REED, A. E., GLENDENING, E. D., BADENHOOP, J. K., CARPENTER, J. E., BOHMANN, J. A., MORALES, C. M.; WEINHOLD, F. **Nbo 5.9**. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2009; Disponível em: <<http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>>. Acesso em: 27 mai. 2017.

<sup>4</sup> ZHAO Y.; TRUHLAR, D. G. The Mo6 of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four Mo6-class functionals and 12 other functional. **Theoretical Chemistry Accounts**. v. 120, p. 215-241, 2008.

<sup>5</sup> KRISHNAN, R., BINKLEY, J. S., SEEGER, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **Journal of Chemical Physics**, v. 72, p. 650-654, 1980.

<sup>6</sup> ZHAO Y.; TRUHLAR, D. G. Density functionals with broad applicability in chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 157-167, 2008.

<sup>7</sup> JENSEN, J. H. **Molecular Modeling Basics**. CRC Press: Boca Raton, p. 190, 2010.

<sup>8</sup> GLENDENING E. D. et al. Natural bond orbital methods. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2:1, p. 1–42, 2011.

<sup>9</sup> FORESMAN J. B; FRISCH Æ. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2 ed. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1996.

<sup>10</sup> KURTI, L.; CZACÓ, B. **Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. Disponível em: <[http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab\\_study/uploadFiles/NAME%20REACTION.pdf](http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab_study/uploadFiles/NAME%20REACTION.pdf)>. Acesso em: 17 de jul. 2017.

**CAPITULO 3:** ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE  
TETRABROMAÇÃO DO *P*-XILENO E DE 2,5-DICIANO-*P*-XILENO COMPARADO A  
CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL

### **3 CAPÍTULO 3: ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TETRABROMAÇÃO DO *P*-XILENO E DE 2,5-DICIANO-*P*-XILENO COMPARADO A CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA TRADICIONAL**

#### **3.1 Apresentação**

Estudos já vinham sendo realizados pelo grupo de pesquisa do GEGATES, em busca de reações que pudessem ser realizadas sem o uso do solvente tetracloreto de carbono. Este reagente possui venda proibida desde 2010 devido a sua toxicidade e por fazer parte do grupo dos clorofluorocarbonados que são destruidores da camada de ozônio.

Sendo assim, buscou-se uma maneira alternativa de sintetizar os compostos tetrabromados a partir do *p*-xileno e 2,5-diciano-*p*-xileno, usando reação eletroquímica. Fez-se um acompanhamento cinético da reação eletroquímica e comparou-se com a cinética de reação de obtenção destes via rota química tradicional, descrevendo-se o mecanismo das reações. Para entender o mecanismo das reações realizou-se um estudo experimental onde a cada tempo determinado coletaram-se amostras que foram analisados por RMN de  $H^1$  e CG-MS.

## 3. 2 OBJETIVOS

### 3. 2.1 Objetivo geral

Realizar o estudo cinético da reação eletroquímica realizada sem o uso do solvente proibido ( $\text{CCl}_4$ ) e comparar com a cinética da reação química tradicional para obtenção dos compostos  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno.

### 3. 2.2 Objetivos específicos

- Realizar a reação de obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno a partir do diciano-*p*-xileno por rota eletroquímica, sem o uso do solvente  $\text{CCl}_4$ .
- Realizar a reação de obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno a partir do *p*-xileno por rota eletroquímica, sem o uso do solvente  $\text{CCl}_4$ .
- Caracterizar os compostos obtidos por RMN de  $\text{H}^1$  e CG-MS.
- Descrever e comparar os mecanismos para a reação química e eletroquímica para obtenção dos compostos  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno.

### 3. 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3. 3.1 Reação de obtenção do 2,5-diciano-*p*-xileno

A obtenção do composto de partida 2,5-diciano-*p*-xileno, já foi descrita no capítulo 2. É a partir deste composto que se obtém o  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno.

##### 3. 3.1.1 Reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

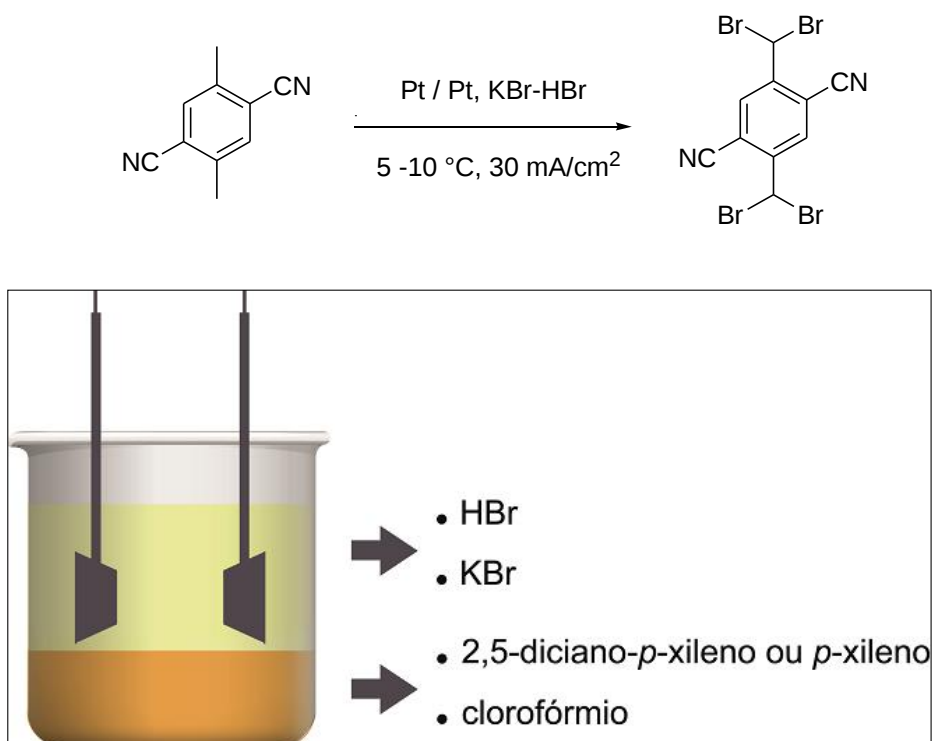
Para o acompanhamento cinético de obtenção deste usou-se de duas rotas uma rota química (já descrita no capítulo 2) e outra eletroquímica que será aqui descrita.

Na obtenção do CN\_6 para o acompanhamento cinético foram realizadas reações de bromação eletroquímica utilizando-se uma cela eletroquímica do tipo copo, dois eletrodos de platina de área 7,41 cm<sup>2</sup> e potenciostado, aplicando-se uma densidade de corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup>. Adicionou-se a cela eletroquímica 0,00153 mol de 2,5-dicioano-*p*-xileno, 37,5 mL de CHCl<sub>3</sub> e um agitador magnético, estes dois reagentes formam a fase orgânica da mistura. Na sequência adicionou-se 62,5 mL de KBr 40% (brometo de potássio) e 6,25 mL de HBr 46% (ácido bromídrico) que formam a fase aquosa da mistura (Figura 3.1). Tampou-se a cela com a tampa contendo os dois eletrodos de platina (eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) de forma que estes não atinjam a fase orgânica e levou-se a um banho de gelo por 552 horas (mantendo-se a temperatura de 5-10°C), sendo que a cada três dias retirava-se 22 mL de solução da fase aquosa acrescentando-se 20 mL de KBr 40% e 2 mL de HBr 46%. Durante este tempo recolheram-se alíquotas: primeiro após 5 horas de reação, depois após 18 horas de reação, após 24 horas e posteriormente uma amostra a cada 24 horas, totalizando 25 amostras. As amostras obtidas foram caracterizadas por meio de medidas espectroscópicas de RMN de <sup>1</sup>H e CG-MS.

No início deste estudo esta síntese foi repetida muitas vezes, pois não se conseguia obter o monômero  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno puro. Por meio de variações de tempo de reação (quantidade de carga aplicada) e de concentração do composto de partida após vários testes conseguiu-se obter o

monômero puro e posteriormente realizar o acompanhamento cinético, de sua formação.

Esquema 3.1: Reação eletroquímica de tetrabromação do 2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: O Autor

### 3. 3.2 Reação de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

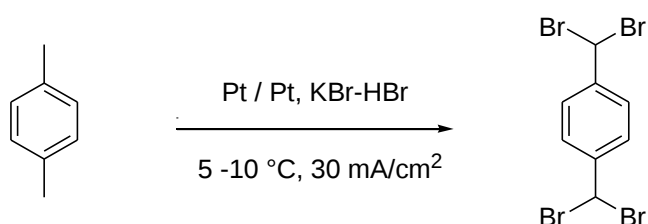
Para o acompanhamento cinético de obtenção deste monômero usou-se de duas rotas: uma rota química (já descrita no capítulo 2) e outra eletroquímica, que será aqui descrita.

As reações de bromação eletroquímica foram realizadas como já descrito anteriormente. Adicionou-se a cela eletroquímica 0,003 mol *p*-xileno, 39 mL de CHCl<sub>3</sub> (clorofórmio) e um agitador magnético. Na sequência adicionou-se 62,5 mL de KBr 40% (brometo de potássio) e 6,25 mL de HBr 46%. Tampou-se a cela com a tampa contendo um eletrodo e um contra-eletrodo de platina de forma que estes não atinjam a fase orgânica e levou-se a um banho de gelo por 46 horas, sendo que a cada 15 horas retirava-se 22 mL de solução da fase aquosa acrescentando-se 20

mL de KBr 40% e 2 mL de HBr 46% (Figura 3.2). Durante este tempo recolheram-se alíquotas de 0,4 mL: primeiro após 3 horas de reação, depois após 6 horas, após 10 horas e posteriormente uma amostra a cada 4 horas, totalizando 12 amostras. As amostras obtidas foram caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e CGMS.

No início deste estudo o composto H\_6 não era obtido puro. Por meio de variações de tempo de reação (quantidade de carga) e de concentração do composto de partida após vários testes conseguiu-se obter o monômero puro e posteriormente realizar o acompanhamento cinético.

Esquema 3.2: Reação eletroquímica de tetrabromação do *p*-xileno



Fonte: O Autor

### 3. 3.3 Caracterização das amostras obtidas por RMN – $\text{H}^1$

Como já mencionado no capítulo 2 os espectros de RMN de  $\text{H}^1$  foram obtidos na Universidade Estadual de Ponta Grossa em um espectrômetro Bruker AVANCE operando a 400,13 MHz para o núcleo de  $\text{H}^1$ . Expressou-se os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) em parte por milhão (ppm) sendo que a referencia interna foi o TMS.

### 3. 3.4 Caracterização das amostras obtidas por GC-MS

Toda a descrição deste método usado já foi realizado no Capítulo 2.

## 3. 4 RESULTADOS E DISCUSSAO

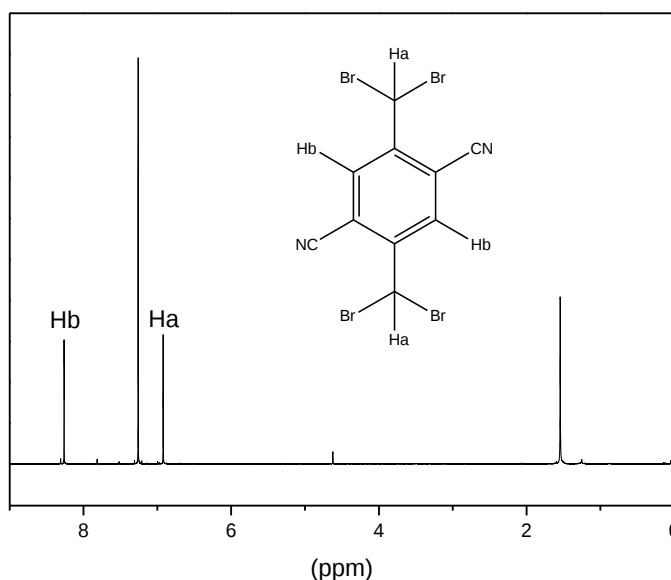
### 3. 4.1 Reação de obtenção do CN\_6 e H\_6

#### 3. 4.1.1 Reação de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

O composto 2,5-diciano-*p*-xileno foi submetido a reações orgânica e eletroquímica, para comparação da cinética de reação para obtenção do  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno. Sendo que a síntese por rota orgânica ocorre com o uso de  $\text{CCl}_4$ , que é um reagente de venda proibida. É importante destacar que foi possível encontrar uma nova forma de sintetizar este composto sem o uso deste reagente.

Por meio de reação eletroquímica após várias tentativas de síntese com variações na concentração de reagente usado e variações na quantidade de carga aplicada, foi possível inserir quatro átomos de bromo no composto 2,5-diciano-*p*-xileno. Após a purificação do composto obtiveram-se cristais brancos que foram caracterizados por CG-MS e RMN de  $^1\text{H}$ . A Figura 3.3 apresenta o RMN de  $^1\text{H}$  deste composto puro obtido.

Figura 3.3: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: O Autor

A Tabela 3.1 indica os picos e as integrais de cada hidrogênio presente no composto, obtidos por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ .

Tabela 3.1: Deslocamentos encontrados no espectro de RMN  $H^1$  para  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

| Hidrogênios | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade | Nº de Hidrogênios |
|-------------|----------------|----------------|-------------------|
| Hb          | 8,26           | s              | 2                 |
| Ha          | 6,92           | s              | 2                 |

Fonte: O Autor

Este composto puro foi obtido ao se realizar a reação eletroquímica utilizando-se de 397, 5 F/mol. Esta quantidade de carga pode ser diminuída com o aumento da área do eletrodo. Porém, neste trabalho foi buscado realizar o estudo cinético para comparação das sínteses orgânica e eletroquímica, sem se preocupar em otimizar a reação.

#### 3. 4.1.2 Resultados de RMN de $H^1$ para a cinética da reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

Para o estudo cinético no decorrer da reação foi recolhido alíquotas do composto, obtendo-se no total 25 amostras que foram analisadas por CG-MS e por RMN  $H^1$ .

Observando-se os compostos intermediários obtidos durante as duas sínteses, tanto a química quanto a eletroquímica, percebe-se que são os mesmos. Durante esta reação percebeu-se a formação de seis compostos que já foram apresentados na figura 2.10.

Para todas as 25 amostras foi realizada a análise por RMN de  $H^1$  (APÊNDICE A), e com estes dados fez-se um estudo da porcentagem de cada composto presente em cada tempo da reação, da mesma forma já explicada no Capítulo 2, obtendo-se assim a tabela 3.2, com estes dados para as 25 amostras. Quando se encerrou a reação a porcentagem de CN\_6 obtida foi de 29,80 %.

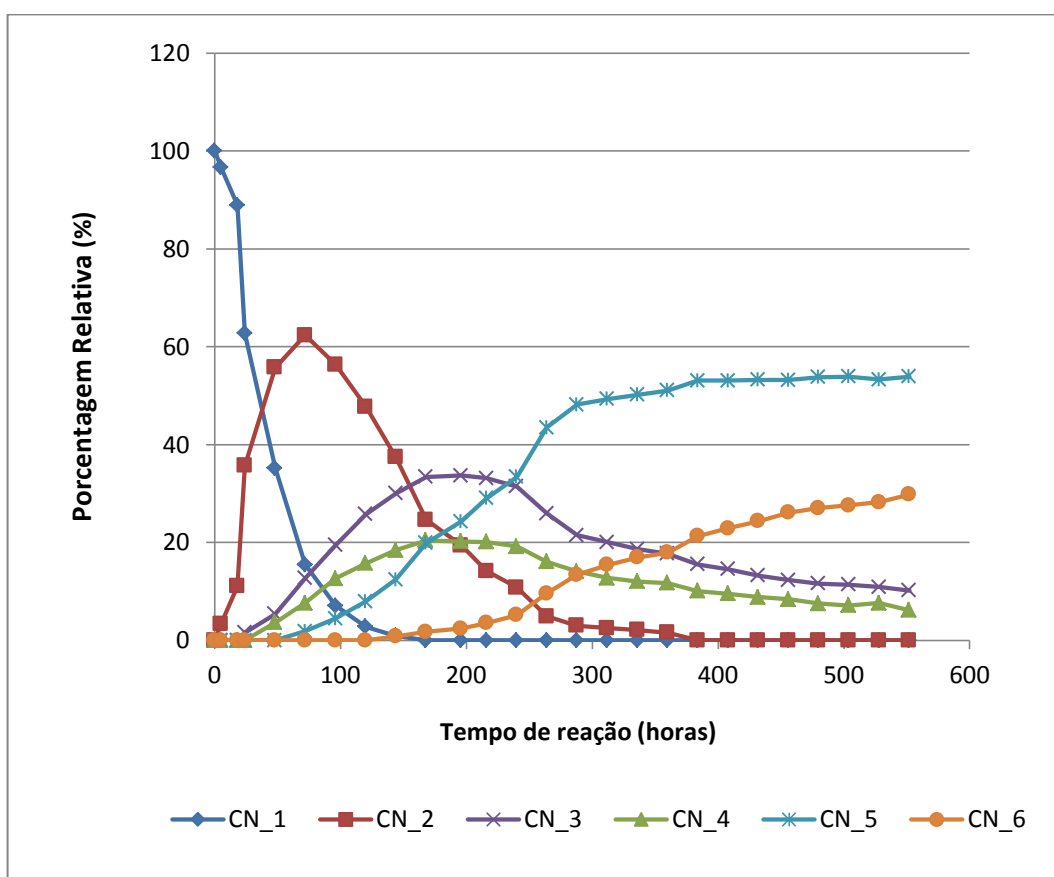
Tabela 3.2: Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica de acompanhamento cinético para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

| Amostras | Tempo<br>(h) | Porcentagem realtiva (%) |             |             |             |             |             |
|----------|--------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|          |              | CN_1<br>(1)              | CN_2<br>(2) | CN_3<br>(3) | CN_4<br>(4) | CN_5<br>(5) | CN_6<br>(6) |
| Am 1     | 5            | 96,7                     | 3,3         | 0,0         | 0,0         | 0,0         | 0,0         |
| Am 2     | 18           | 88,9                     | 11,1        | 0,0         | 0,0         | 0,0         | 0,0         |
| Am 3     | 24           | 62,7                     | 35,7        | 0,0         | 1,6         | 0,0         | 0,0         |
| Am 4     | 48           | 35,2                     | 55,8        | 3,6         | 5,4         | 0,0         | 0,0         |
| Am 5     | 72           | 15,5                     | 62,3        | 7,6         | 12,7        | 1,8         | 0,0         |
| Am 6     | 96           | 7,1                      | 56,4        | 12,6        | 19,4        | 4,4         | 0,0         |
| Am 7     | 120          | 2,8                      | 47,7        | 15,7        | 25,8        | 8,0         | 0,0         |
| Am 8     | 144          | 0,9                      | 37,4        | 18,4        | 30,0        | 12,4        | 0,8         |
| Am 9     | 168          | 0,0                      | 24,6        | 20,4        | 33,4        | 19,9        | 1,7         |
| Am 10    | 196          | 0,0                      | 19,4        | 20,2        | 33,7        | 24,3        | 2,4         |
| Am 11    | 216          | 0,0                      | 14,2        | 20,1        | 33,1        | 29,0        | 3,6         |
| Am 12    | 240          | 0,0                      | 10,8        | 19,2        | 31,5        | 33,4        | 5,2         |
| Am 13    | 264          | 0,0                      | 4,9         | 16,1        | 26,0        | 43,5        | 9,6         |
| Am 14    | 288          | 0,0                      | 3,0         | 14,0        | 21,4        | 48,2        | 13,4        |
| Am 15    | 312          | 0,0                      | 2,5         | 12,7        | 20,0        | 49,3        | 15,4        |
| Am 16    | 336          | 0,0                      | 2,1         | 12,0        | 18,6        | 50,2        | 16,9        |
| Am 17    | 360          | 0,0                      | 1,6         | 11,7        | 17,7        | 51,0        | 17,9        |
| Am 18    | 384          | 0,0                      | 0,0         | 10,1        | 15,5        | 53,1        | 21,3        |
| Am 19    | 408          | 0,0                      | 0,0         | 9,5         | 14,5        | 53,1        | 22,9        |
| Am 20    | 432          | 0,0                      | 0,0         | 8,8         | 13,3        | 53,2        | 24,4        |
| Am 21    | 456          | 0,0                      | 0,0         | 8,4         | 12,3        | 53,2        | 26,1        |
| Am 22    | 480          | 0,0                      | 0,0         | 7,5         | 11,6        | 53,8        | 27,0        |
| Am 23    | 504          | 0,0                      | 0,0         | 7,1         | 11,4        | 53,9        | 27,5        |
| Am 24    | 528          | 0,0                      | 0,0         | 7,6         | 10,9        | 53,3        | 28,2        |
| Am 25    | 552          | 0,0                      | 0,0         | 6,1         | 10,2        | 53,9        | 29,8        |

Com os resultados da tabela 3.2 foi possível construir o gráfico da Figura 3.4 onde pode se visualizar de uma maneira geral o comportamento da reação. Com cerca de 168 horas de reação o composto de partida já havia sido consumido totalmente. O composto de interesse CN\_6 começa a surgir quando no meio racional já há aproximadamente 12 % do composto CN\_5. Com cerca de 240 horas de reação os compostos com 2 bromos CN\_3 e CN\_4 começam a ter suas concentrações diminuídas e com isso ocorre um aumento do composto CN\_5 e CN\_6.

Foi realizado outro acompanhamento cinético para esta mesma amostra (2,5-diciano-*p*-xileno), nesta reação a quantidade de amostra de composto de partida utilizado foi menor, por isso pode-se visualizar a continuação da reação, sendo possível observar como se comportam os compostos formados com um tempo maior de reação. Então caso esta reação tivesse sido realizada por um tempo maior, veríamos o seguinte comportamento que podem ser vistos na Figura 3.5 e Tabela 3.3.

Figura 3.4: Gráfico obtido com os resultados de RMN de  $H^1$  para acompanhamento cinético da reação de obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno (concentração x tempo de reação)



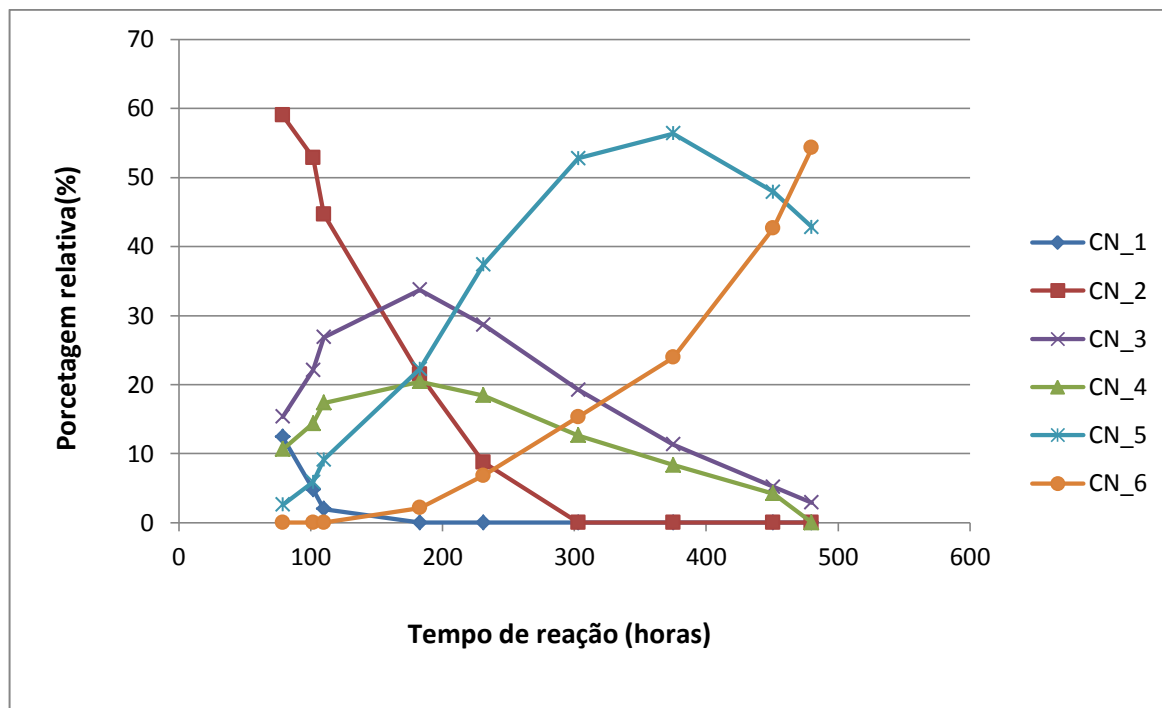
Fonte: O Autor

Tabela 3.3: Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno

| Amostras | Tempo<br>(h) | Concentração (%) |             |             |             |             |             |
|----------|--------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|          |              | CN_1<br>(1)      | CN_2<br>(2) | CN_3<br>(3) | CN_4<br>(4) | CN_5<br>(5) | CN_6<br>(6) |
| Am 1     | 79           | 12,40            | 59,00       | 10,64       | 15,36       | 2,60        | 0,00        |
| Am 2     | 102          | 4,78             | 52,87       | 14,38       | 22,10       | 5,87        | 0,00        |
| Am 3     | 110          | 1,98             | 44,69       | 17,34       | 26,86       | 9,14        | 0,00        |
| Am 4     | 183          | 0,00             | 21,45       | 20,43       | 33,72       | 22,28       | 2,12        |
| Am 5     | 231          | 0,00             | 8,74        | 18,42       | 28,67       | 37,38       | 6,79        |
| Am 6     | 303          | 0,00             | 0,00        | 12,64       | 19,26       | 52,79       | 15,31       |
| Am 7     | 375          | 0,00             | 0,00        | 8,35        | 11,33       | 56,40       | 23,92       |
| Am 8     | 451          | 0,00             | 0,00        | 4,23        | 5,19        | 47,91       | 42,67       |
| Am 9     | 480          | 0,00             | 0,00        | 0,00        | 2,90        | 42,81       | 54,30       |

O que se observa é a diminuição da quantidade do composto contendo três bromos CN\_5. E um aumento na quantidade do composto tetrabromado CN\_6, como pode ser observado na Figura 3.5. Provavelmente este aumento iria prosseguir até praticamente o consumo total do composto CN\_5, se a reação de eletrólise continuasse.

Figura 3.5: Resultados de RMN de  $H^1$  para obtenção de  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno (concentração x tempo de reação)



Fonte: O Autor

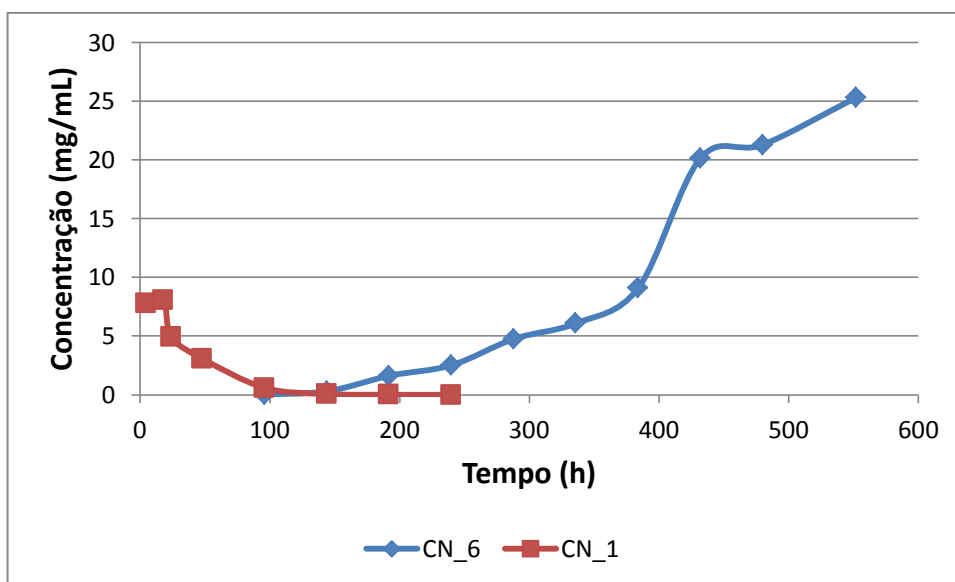
### 3. 4.1.3 Resultados obtidos por CG-MS para reação de obtenção do $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno por reação eletroquímica

Mais informações podem ser encontradas no APÊNDICE B. Usando-se o CG-MS no modo *FullScan* foi possível observar a presença de seis compostos durante a reação (Figura 2.10), identificados como composto CN\_1, CN\_2, CN\_3, CN\_4, CN\_5 e CN\_6. Observa-se o desaparecimento total do composto CN\_1 e CN\_2 na amostra coletada no final da reação, a diminuição dos compostos CN\_3 e CN\_4, comparando-se os *FullScan* para as amostras com 240 e 552 horas de reação. O grande aumento da quantidade do composto CN\_5 comparando-se as amostras 6 (96 h) e 20 (432 h de reação). Com a sobreposição realizada dos *FullScan* obtidos para cada amostra (APÊNDICE B), foi possível observar que o composto CN\_1, que é o composto de partida, diminui muito de quantidade quanto compara-se a amostra 1 e 6, e na amostra 12 já é totalmente consumido. O mesmo ocorre com o composto CN\_2, que na amostra 1 já observamos sua formação com 5 horas de reação essa quantidade aumenta mais ainda com 96 horas de reação e

decai muito após 240 horas de reação. Quanto ao composto CN\_3 e CN\_4 eles foram visíveis apenas no *FullScan* da amostra 6 (96 h), tiveram um aumento em sua quantidade (*FullScan* da amostra 12), porém no fim da reação (*FullScan* das amostras 20 e 25) está sendo consumido para gerar os compostos tribromados e tetrabromados. Os *FullScan* também mostraram que os compostos CN\_5 e CN\_6 tiveram suas concentrações aumentadas com o passar do tempo de reação.

A Figura 3.6 abaixo mostra o decaimento da concentração do composto de partida (2,5-diciano-*p*-xileno) e o aumento da concentração do produto desta reação  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno, estes dados foram obtidos usando-se o CG-MS, e concordam com os dados obtidos por RMN de  $H^1$ . Pois no tempo de reação 168 horas já era mínima a porcentagem relativa do composto de partida. Já o composto tetrabromado começa a surgir com 144 horas e sofre um aumento de quantidade no decorrer da reação como confirma estes dados de concentração obtidos por CG-MS.

Figura 3.6: Concentração (mg/mL) de CN\_1 e CN\_6 por tempo (h)



Fonte: O Autor

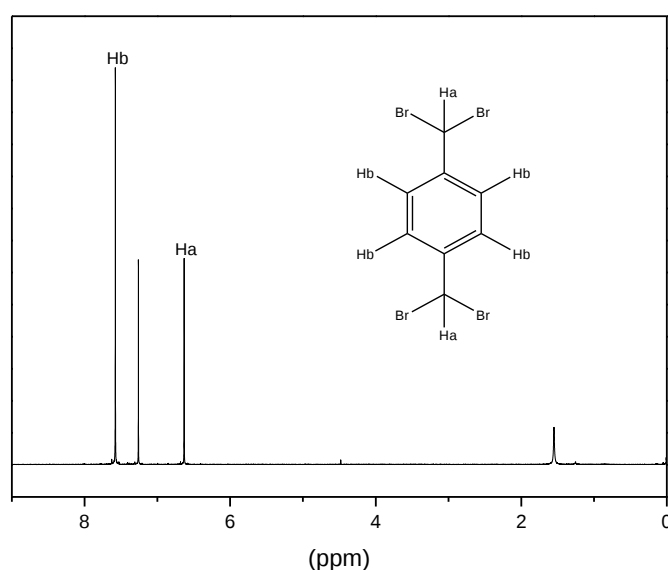
### 3. 4.2 Cinética para o $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

#### 3. 4.2.1 Reação de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

O composto  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno foi obtido por meio da reação de bromação eletroquímica, a partir do *p*-xileno, com um rendimento aproximado de 31%, foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e é apresentado na Figura 3.7.

Na obtenção deste não se usou tetracloreto de carbono, o método alternativo usado foi a bromação eletroquímica, onde são adicionados aos compostos aromáticos a cadeia lateral por duas fases de eletrólise usando uma solução KBr 40-50% como eletrólito, contendo uma quantidade catalítica de HBr (5%) na fase aquosa e uma fase orgânica de clorofórmio, contendo um composto aromático.<sup>1</sup>

Figura 3.7: Espectro de RMN de  $\text{H}^1$  do  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno em  $\text{CDCl}_3$



Fonte: O Autor

A Tabela 3.4 indica os deslocamentos químicos e as multiplicidades de cada sinal observado no espectro de RMN de  $\text{H}^1$ .

Tabela 3.4: Deslocamentos encontrados no espectro de RMN  $\text{H}^1$  do H\_6

| Hidrogênios | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade | Nº de Hidrogênios |
|-------------|----------------|----------------|-------------------|
| Hb          | 7,57           | s              | 4                 |
| Ha          | 6,63           | s              | 2                 |

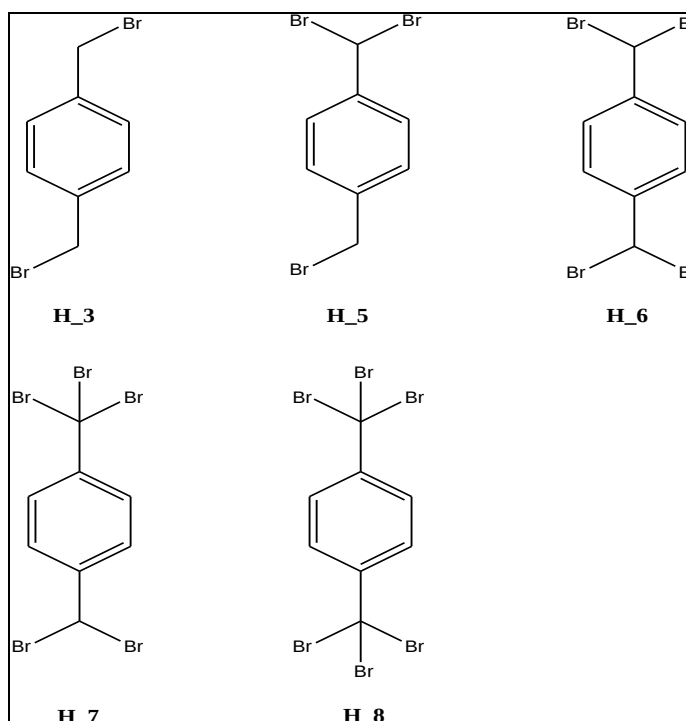
Fonte: O Autor

### 3. 4.2.2 Resultados de RMN de $H^1$ para a cinética da reação de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno

Para o estudo cinético no decorrer da reação foram recolhidas alíquotas do composto, obtendo-se no total 12 amostras que foram analisadas por CG-MS e por RMN de  $H^1$ .

Nesta reação observou-se a formação de outros compostos, além dos dois compostos intermediários já discutidos na síntese por reação química. Analisando-se por RMN  $H^1$ , as amostras recolhidas, descobriram-se a presença do *p*-xileno pentabromado e hexabromado na posição benzílica. Os compostos observados durante esta síntese encontram-se na Figura 3.8.

Figura 3.8: Compostos identificados durante o acompanhamento cinético da reação eletroquímica de obtenção do  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno



Fonte: O Autor

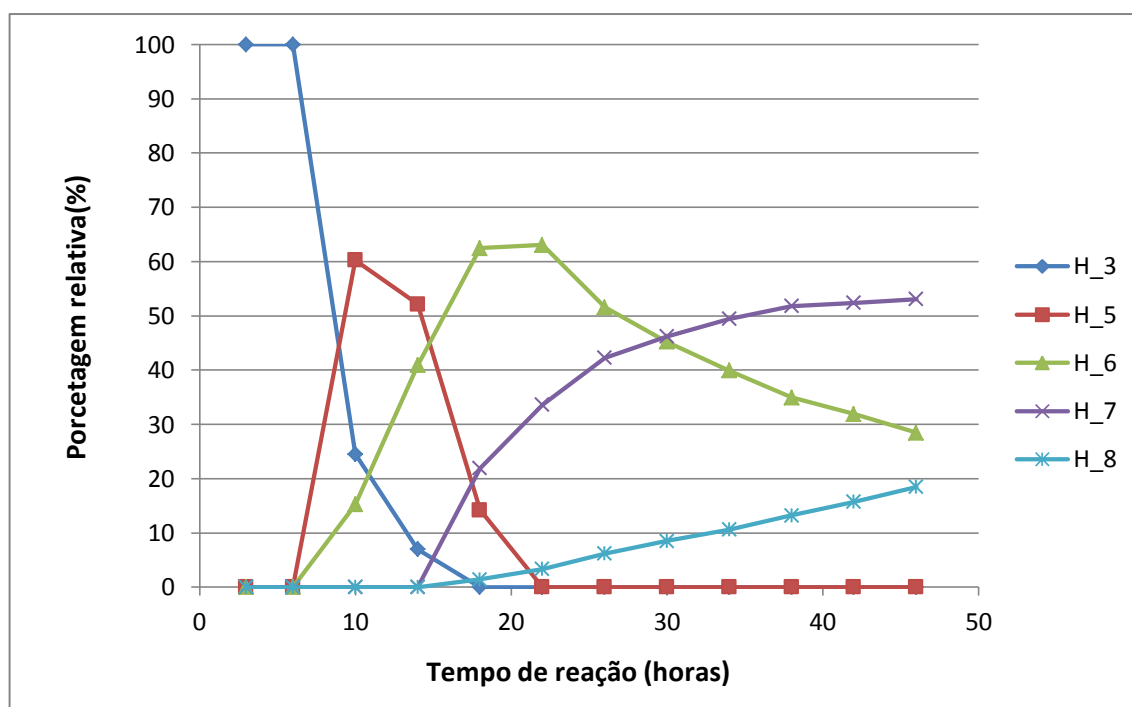
Para as 12 amostras foi realizada a análise por RMN de  $H^1$  (APÊNDICE A), e com estes dados fez-se um estudo da porcentagem de cada composto presente na amostra em cada tempo da reação, como já explicado no Capítulo 2, obtendo-se assim a tabela 3.5.

Tabela 3.5: Proporção Relativa de Cada Componente Calculada para reação eletroquímica de acompanhamento cinético para obtenção de H<sub>6</sub>

| Amostras | Tempo<br>(h) | Concentração (%) |       |       |       |       |
|----------|--------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
|          |              | H_3              | H_5   | H_6   | H_7   | H_8   |
| Am 1     | 3            | 100,00           | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 2     | 6            | 100,00           | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 3     | 10           | 24,51            | 60,24 | 15,25 | 0,00  | 0,00  |
| Am 4     | 14           | 6,98             | 52,13 | 40,89 | 0,00  | 0,00  |
| Am 5     | 18           | 0,00             | 14,19 | 62,46 | 21,93 | 1,42  |
| Am 6     | 22           | 0,00             | 0,00  | 63,04 | 33,63 | 3,33  |
| Am 7     | 26           | 0,00             | 0,00  | 51,55 | 42,26 | 6,19  |
| Am 8     | 30           | 0,00             | 0,00  | 45,24 | 46,22 | 8,53  |
| Am 9     | 34           | 0,00             | 0,00  | 39,91 | 49,45 | 10,64 |
| Am 10    | 38           | 0,00             | 0,00  | 34,94 | 51,82 | 13,24 |
| Am 11    | 42           | 0,00             | 0,00  | 31,89 | 52,38 | 15,72 |
| Am 12    | 46           | 0,00             | 0,00  | 28,46 | 53,08 | 18,46 |

Com os resultados da Tabela 3.5 foi possível construir o gráfico da Figura 3.9, onde pode se visualizar de uma maneira geral o comportamento da reação. Com cerca de 3 horas de reação o que foi possível observar é a presença somente do composto dibromado (H<sub>3</sub>). O composto de interesse (H<sub>6</sub>) começou a surgir quando no meio racional há grande quantidade de H<sub>5</sub> já formada. Com 10 horas de reação este composto (H<sub>5</sub>) atingiu sua porcentagem relativa máxima e a partir deste ponto começou diminuir, chegando a ser totalmente consumido após 20 horas de reação. Desde o tempo de reação de aproximadamente 18 horas ocorre à formação dos compostos H<sub>7</sub> e H<sub>8</sub>. Sendo que o composto H<sub>7</sub> atinge uma porcentagem relativa no tempo de 46 horas de 51 %, e o H<sub>8</sub> (*p*-xileno hexabromado na posição benzílica) chega a uma porcentagem relativa de 18,46 %.

Figura 3.9: Gráfico obtido com os resultados de RMN de  $H^1$  para acompanhamento cinético da reação de obtenção de  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno (concentração x tempo de reação)



Fonte: O Autor

### 3. 4.2.3 Resultados obtidos por CG-MS para reação de obtenção do $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno por reação eletroquímica

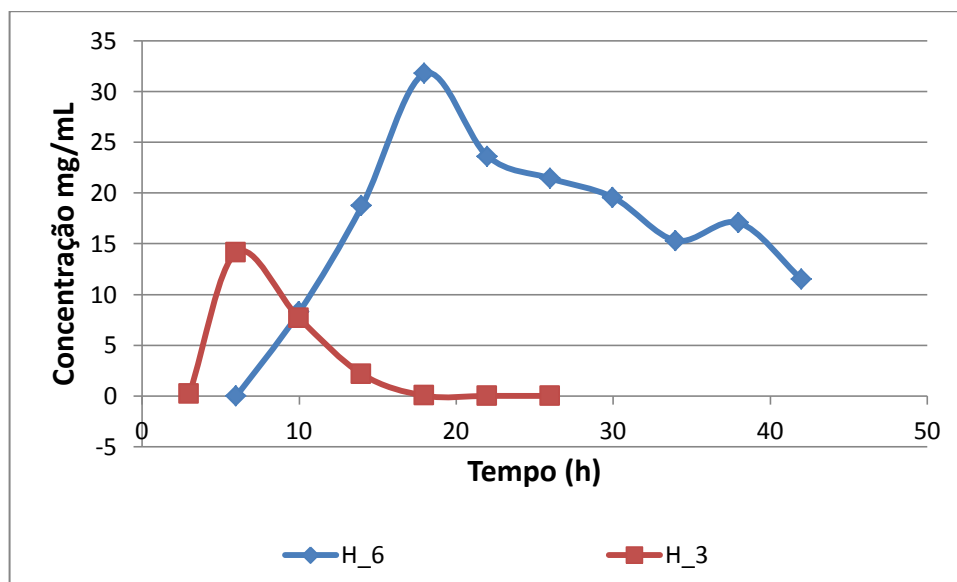
Analisando-se os *FullScan* notam-se a presença de 4 compostos, sendo que com 3 horas de reação visualiza-se apenas o composto H\_3 que tem 2 bromos, já com 18 horas de reação é possível notar a presença de três compostos H\_5, H\_6 e H\_7, sendo que H\_3 e H\_5 são rapidamente consumidos para formar H\_6. Com 26 horas de reação se observa dois compostos H\_6 e H\_7. Com o passar do tempo a quantidade do composto H\_6 diminui, pois a quantidade do composto H\_7 e H\_8 aumenta.

Infelizmente mesmo após várias tentativas (inclusive trocando-se de coluna), não foi possível observar o composto H\_8 nestas análises, pois a massa molecular deste é muito alta, provavelmente ele nem passou pela coluna, ficou retido no início da mesma ou nem volatilizou. O composto H\_7 apesar de ser observado, nota-se uma cauda no mesmo, porque a presença dos 5 bromos também deixou ele com

uma alta massa molecular. Todos os dados de *FullScan* encontram-se no APÊNDICE B.

Usando-se CG-MS também se realizou uma análise da variação da concentração de  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno (H\_6) e  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-*p*-xileno (H\_3) com o tempo, como pode ser observado na Figura 3.10. É possível notar que ao mesmo tempo que a concentração de H\_3 diminui, a concentração de H\_6 aumenta.

Figura 3.10: Concentração (mg/mL) de H\_6 e e H\_3 por tempo (h)



Fonte: O Autor

### 3. 4.3 Comparação entre as reações de tetrabromação por reação química tradicional e eletroquímica

#### 3. 4.3.1 Mecanismo para a reação química e eletroquímica

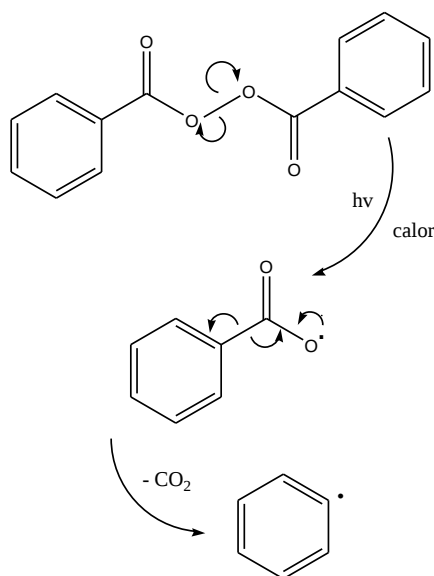
Com o estudo cinético das quatro reações ficou evidente que a reação química é muito mais rápida que a reação eletroquímica, tanto para o *p*-xileno quanto para o 2,5-diciano-*p*-xileno. Porém, sabe-se que o tempo de reação para as reações eletroquímica pode ser melhorado de acordo com o tamanho da célula eletroquímica e eletrodos utilizados. O importante é que as reações podem ser realizadas sem a utilização do  $\text{CCl}_4$  composto este, que já não é mais vendido.

Para compreender como estas reações ocorrem é importante realizar um estudo dos mecanismos envolvidos. Para a reação química, o que se tem é a

bromação por meio da reação Wohl-Ziegler, que é usada para introduzir um bromo substituinte na posição alílica de olefinas ou na posição benzílica de compostos aromáticos. A vantagem é que por meio desta reação não ocorre a inserção de halogênio no anel.<sup>2</sup>

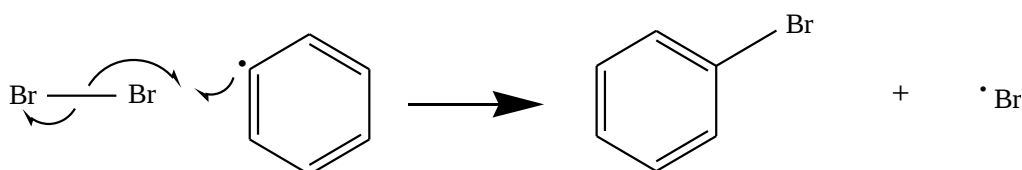
Para a realização desta reação usou-se como solvente é o  $\text{CCl}_4$ , em refluxo, com presença de um iniciador radical (peróxido de benzoíla), a amostra a ser bromada que foi *p*-xileno ou 2,5-diciano-*p*-xileno e NBS. Neste mecanismo têm-se radicais de bromo. O iniciador, peróxido de benzoíla sofre uma homólise em presença de luz e calor de acordo com o esquema da Figura 3.11, posteriormente reage com bromo molecular que vem do NBS (Figura 3.12), gerando o radical  $\cdot\text{Br}$ , esse radical vai abstrair um átomo de hidrogênio da posição benzílica, Figuras 3.13 e 3.14. O  $\text{Br}_2$  pode ser regenerado pela reação do  $\text{HBr}$  com o NBS,<sup>2</sup> Figura 3.15.

Figura 3.11: Esquema da homólise do peróxido de benzoíla

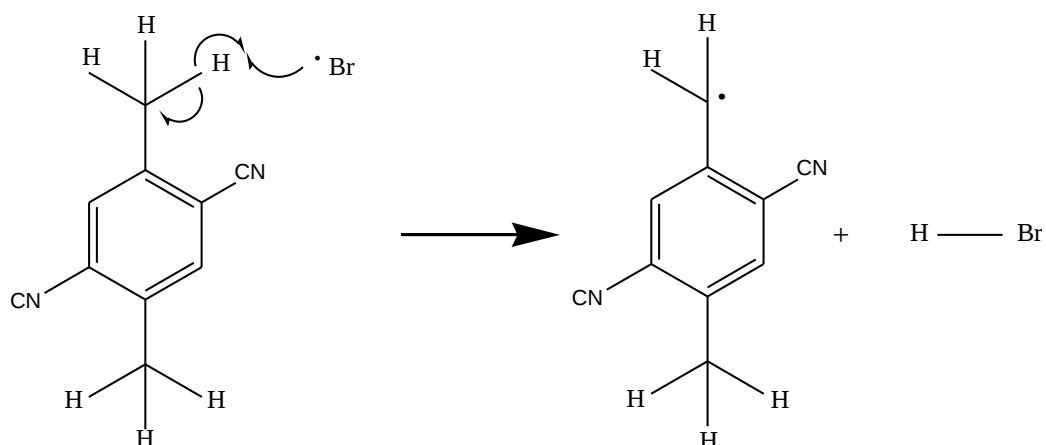


Fonte: O Autor

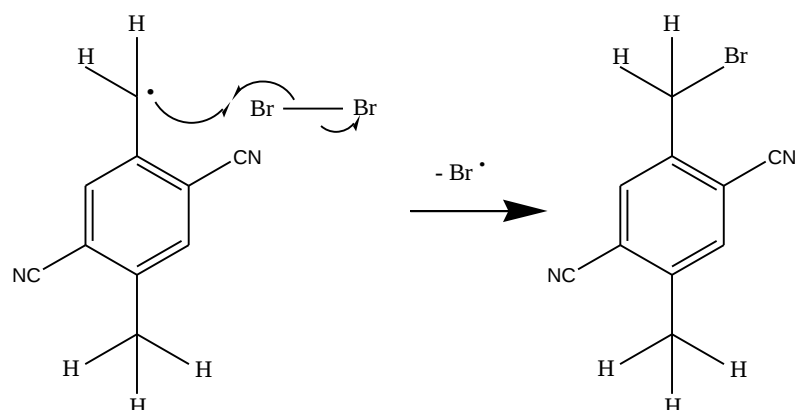
Figura 3.12: Esquema de formação do radical bromo



Fonte: O Autor

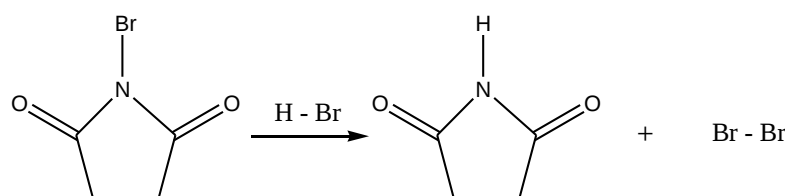
Figura 3.13: Esquema da abstração do átomo de hidrogênio do 2,5-diciano-*p*-xileno

Fonte: O Autor

Figura 3.14: Esquema da entrada do bromo no radical de *p*-xileno formando o composto CN\_2

Fonte: O Autor

Figura 3.15: Bromo molecular sendo regenerado

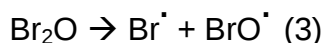
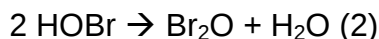


Fonte: O Autor

Seguindo este mecanismo, em cada posição benzílica foram substituídos dois átomos de hidrogênio por dois átomos de bromo, através da remoção de um hidrogênio de cada vez por um radical bromo de forma homolítica gerando um radical benzílico, que reage com o bromo molecular até que o composto se tornasse tetrabromado.

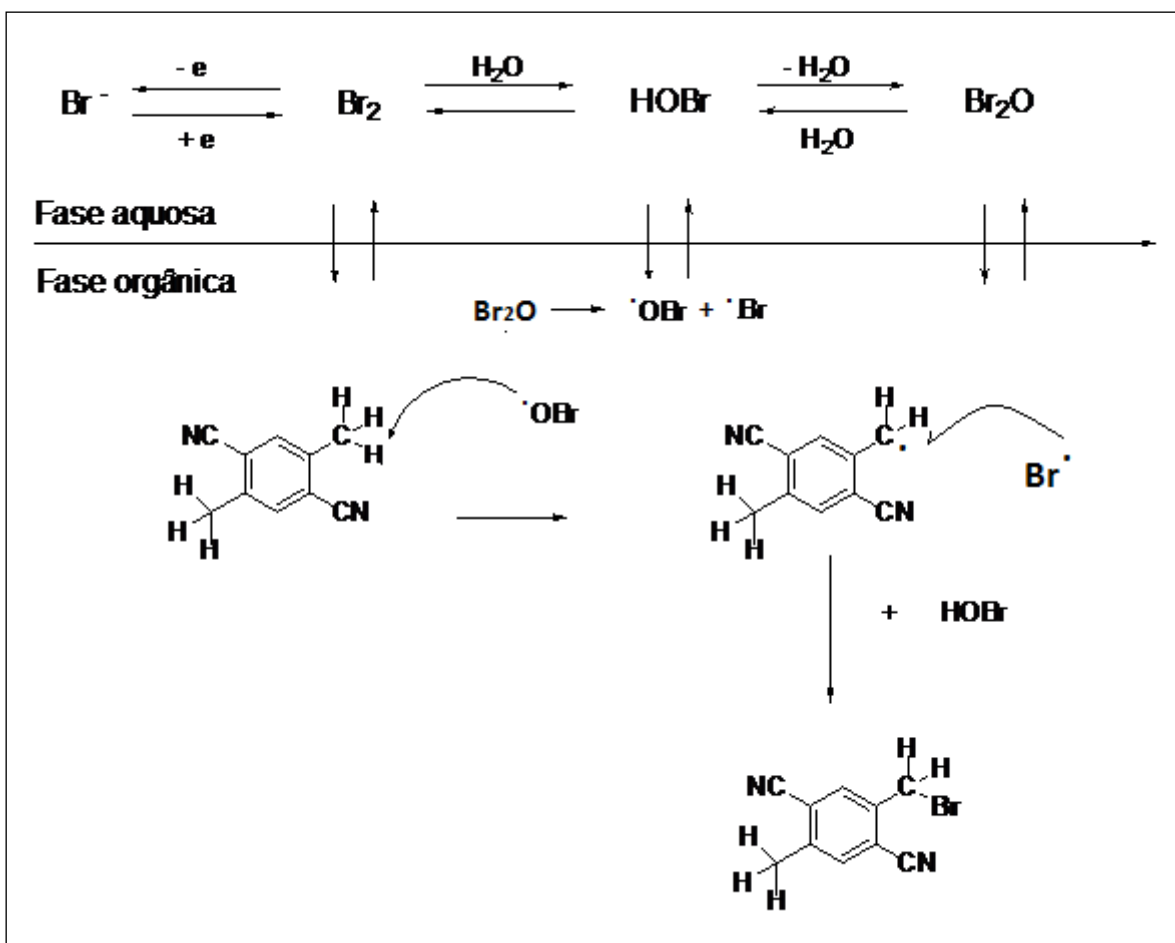
Já o mecanismo para a reação em meio eletroquímico ocorre em duas fases, uma orgânica contendo a substância a ser bromada (*p*-xileno ou 2,5-diciano-*p*-xileno) com o solvente clorofórmio e outra aquosa contendo KBr, que é a fonte de bromo, e HBr. Nos eletrodos da célula ocorre a reação, no ânodo é gerado Br<sub>2</sub> e no cátodo íon hidróxido e H<sub>2</sub>, dependendo da concentração eletrolítica, pH e temperatura, ocorre a formação de ácido hipobromoso (oxidante forte).<sup>1</sup>

Para a bromação do *p*-xileno ou 2,5-diciano-*p*-xileno é necessário que no meio orgânico se tenha a presença de Br<sub>2</sub>O (monóxido de dibromo). O Br<sub>2</sub>O é formado a partir do Br<sub>2</sub> que reage com água, formando HOBr (ácido hipobromoso) e HBr (brometo de hidrogênio). O HOBr reage entre si, perdendo água e dando origem ao Br<sub>2</sub>O que é extraído pela fase orgânica. Como o Br<sub>2</sub>O é instável ele sofre uma quebra homolítica sendo que o radical <sup>•</sup>OBr abstrai um hidrogênio do composto a ser bromado e o radical <sup>•</sup>Br entra no lugar do hidrogênio abstraído. A representação das reações se encontra nas equações (1), (2) e (3):<sup>1</sup>



Na figura 3.16, tem-se uma representação do meio aquoso e orgânico, para a reação de bromação eletroquímica do 2,5-diciano-*p*-xileno.<sup>1</sup>

Figura 3.16: Representação para o meio aquoso e orgânico da reação eletroquímica de bromação do 2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: RAJU, T.; KULANGIAPPAR, K. 2014. adaptado<sup>3</sup>

Sabendo como ocorrem os mecanismos em ambas as reações, pode-se fazer uma comparação entre as reações química e eletroquímica realizadas.

### 3. 4.3.2 Comparação entre a reação química e eletroquímica de obtenção do CN\_6

Nas duas reações os resultados de RMN e  $\text{H}^1$  e CG-MS mostraram que os compostos observados tanto na reação química quanto na eletroquímica são os mesmos, a principal diferença é quanto ao tempo de reação.

Analisando a reação para o composto 2,5-diciano-*p*-xileno, na reação química tradicional com 2,5 horas de reação já surgiam os primeiros compostos

tetrabromados (CN\_6), na reação eletroquímica os primeiros só foram observados com 144 horas de reação.

As porcentagens relativas praticamente coincidem quando se observa o surgimento do intermediário CN\_4 (3%), por exemplo, na reação química, com aproximadamente 58 % de porcentagem relativa do composto de partida (Am 2-30 min), 40 % de CN\_2, enquanto que para a reação eletroquímica esse composto (CN\_4) surge (1,6 %) com o composto de partida tendo 63 % de porcentagem relativa e CN\_2, 36 % (Am 3 - 24h). O mesmo não ocorre quando surgem as primeiras porcentagens relativas de CN\_5. Na reação química ele surge (1,3 %) quando a porcentagem de CN\_1 é aproximadamente 39%, CN\_2 45 %, CN\_3 e CN\_4 14% (Am 5 – 75 min), enquanto que na reação eletroquímica CN\_5 (1,8 %) surge com porcentagem relativa de CN\_1 de 15 %, CN\_2 62%, CN\_3 e CN\_4 21 % (Am 5- 72 h).

Ou seja, para começar a surgir compostos CN\_5 na reação eletroquímica foi necessário que mais da metade dos compostos já estivesse monobromada, e ao menos 21 % tivesse com dois bromos, diferente da reação orgânica, onde com menor quantidade de compostos com 1 e 2 bromos já começou a gerar compostos tribromados.

Também se podem comparar como estava a reação quando surgiram os primeiros compostos tetrabromados CN\_6 (0,8 %). Na reação química ainda se tinha uma porcentagem relativa de 4,4 % de composto de partida, 41% de CN\_2, 43 % de CN\_3 e CN\_4, 10 % de CN\_5 (Am 11 - 180 min), enquanto que para a reação eletroquímica a quantidade de composto de partida era menor 1 %, 37 % de CN\_2, 38 % de CN\_3 e CN\_4, 12 % de compostos com três bromos (Am 8 – 144 h). O que se percebe é que na reação eletroquímica é necessário uma maior quantidade de compostos com 1, 2 ou 3 bromos para começar a tetrabromar o 2,5-diciano-*p*-xileno.

É interessante comparar a última amostra da reação química (10 h) em que se têm uma porcentagem relativa de, aproximadamente, 15 % do composto CN\_6, com a amostra da reação eletroquímica em que uma quantidade semelhante de CN\_6 foi produzida (15,4%). Na reação química já não há mais o composto de partida, o CN\_2 tem uma porcentagem de 3 %, CN\_3 e CN\_4 32,4 % e CN\_5 49 % enquanto que na reação eletroquímica com 312 horas, CN\_2 tem 2,5%, CN\_3 e CN\_4 32,7 % e CN\_5 49%, ou seja, nesta etapa é muito semelhante às porcentagens relativas de todos os compostos.

O que se pode concluir é que no início a reação química forma simultaneamente todos os compostos intermediários presentes na reação, enquanto que para a reação eletroquímica é necessário uma maior quantidade de compostos com 1, 2 ou 3 bromos para dar origem ao composto de interesse. Porém à medida que a quantidade de composto tetrabromados (CN\_6) aumenta o comportamento das duas reações (química e eletroquímica) se torna muito semelhante quanto a quantidade de compostos com 1, 2 ou 3 bromos.

#### 3. 4.3.3 Comparação entre a reação química e eletroquímica de obtenção do H\_6

Assim como na reação anterior, os compostos intermediários observados usando as técnicas de RMN de  $H^1$  e CG-MS, tanto na reação química quanto a eletroquímica, foram os mesmos para a obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno, porém a reação eletroquímica quando continuada por mais tempo irá gerar compostos pentabromados e hexabromados.

O tempo de reação é muito distinto, enquanto que a reação química já apresenta compostos tetrabromados com meia hora de reação a eletroquímica leva, aproximadamente, 10 horas. Já a forma que ocorre às reações quanto aos intermediários formados e quantidade destes é muito semelhante. Por exemplo, em ambas as reações foram possíveis notar que primeiramente houve a dibromação de todo o composto de partida para, posteriormente, surgir compostos tribromados e tetrabromados. É muito semelhante à forma como as duas reações ocorrem. E comparando-se a reação química no tempo 1 hora quando tem 17, 8% de H\_6 formado, tem 60, 4% de H\_5 e 21, 6 % de H\_3, é muito semelhante a reação eletroquímica no tempo 10 horas que tem 14, 25 % de H\_6 formado, 60,2 % de H\_5 e 24, 5 de H\_3. Apesar dos mecanismos de reação ser totalmente diferentes, a semelhança nas quantidades de compostos formados e intermediários é muito grande. A diferença principal observada é que a reação eletroquímica, por ser uma eletrólise pode continuar ocorrendo, dando origem a compostos com 5 e 6 bromos nas posições benzílicas, quando a quantidade de H\_6 atinge aproximadamente 60%.

### 3. 5 CONCLUSÃO

Com a realização deste estudo foi possível sintetizar o composto CN\_6 usando um novo método, que foi a bromação eletroquímica, sem o uso do solvente de venda proibida. Apesar do tempo de reação ser grande, o composto foi obtido puro. Também se fez a comparação da cinética das reações de tetrabromação química tradicional e eletroquímica para os compostos *p*-xileno e 2,5-dicloro-*p*-xileno.

Considerando a síntese do composto 2,5-dicloro-*p*-xileno a principal diferença obtida foi com relação aos tempos de reação, pois enquanto a reação química em 10 horas produz uma porcentagem relativa de, aproximadamente, 15% do composto tetrabromado, CN\_6, a reação eletroquímica leva 312 horas para produzir uma quantidade semelhante. Porém, este método alternativo tem a vantagem de não se utilizar do solvente de uso proibido pelo protocolo de Montreal.

Para o composto *p*-xileno foram observadas diferenças nos tempos de reação para a tetrabromação: a reação química já começa a gerar compostos tetrabromados com 30 minutos de reação, enquanto que para reação eletroquímica a presença destes só foi notada com 10 horas de reação. Há também diferença quanto aos compostos produzidos, pois a reação eletroquímica por ser uma eletrólise pode gerar também os compostos pentabromados (H\_7) e hexabromados (H\_8).

### Referências Bibliográficas – Capítulo 3

<sup>1</sup> RAJU, T. et al. A simple and regioselective  $\alpha$ -bromination of alkyl aromatic compounds by two-phase electrolysis. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 7047–7050, 2005.

<sup>2</sup> KURTI, L.; CZACÓ, B. **Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis**. San Diego: Elsevier Academic Press, 2005. Disponível em: <[http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab\\_study/upLoadFiles/NAME%20REACTION.pdf](http://orgmedichem.skku.edu/erp/erpmenus/lab_study/upLoadFiles/NAME%20REACTION.pdf)>. Acesso em: 17 de jul. 2017.

<sup>3</sup> RAJU, T.; KULANGIAPPAR, K. Electrochemical bromination and oxidation of alkyl aromatic compounds by two-phase electrolysis. **Chemical Engineering Journal**, Korean, v. 31, n. 3, p. 365-373, 2014.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudos futuros podem ser realizados para os compostos sintetizados, buscando aplicações importantes para os mesmos:

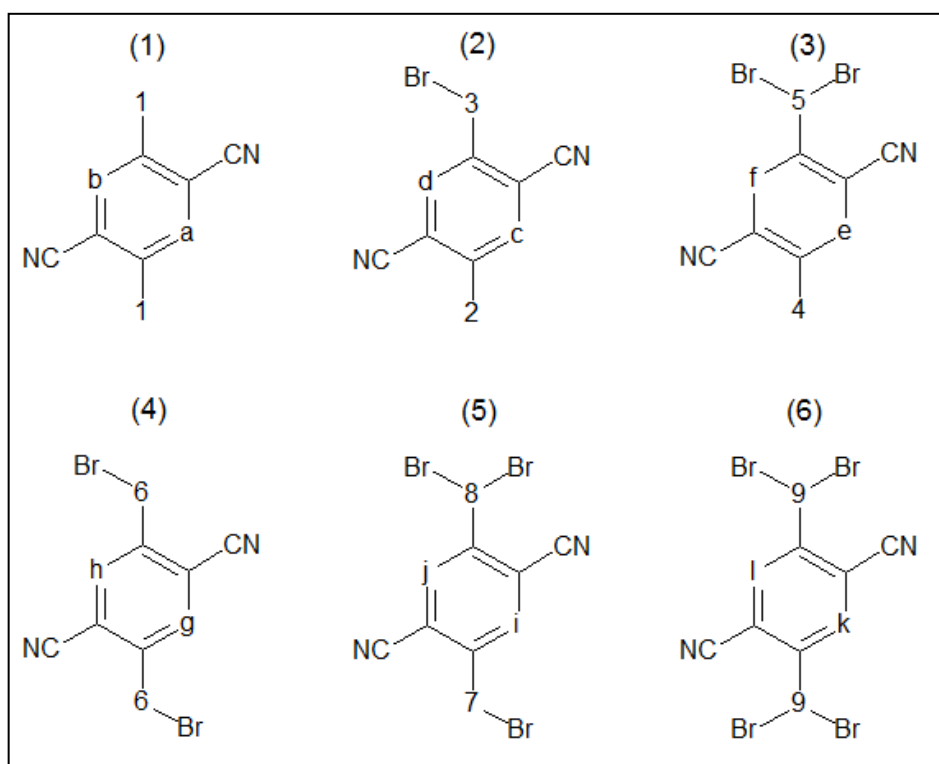
- Realizar a análise elementar do *p*-xileno hexabromado na posição benzílica (H\_8).
- Realizar estudos de energia de ativação por cálculos teóricos, para a bromação de cada um dos intermediários formados durante as reações, por reação química tradicional em comparação a reação eletroquímica.
- Realizar testes para os compostos H\_4, H\_5 e H\_6 como drogas no tratamento de câncer.
- Testar os compostos obtidos (H\_4, H\_5 e H\_6 e os derivados do 2,5-diciano-*p*-xileno), na obtenção de polímeros usando como solvente os líquidos iônicos.

## **APÊNDICE A: ANÁLISES POR RMN DE H<sup>1</sup>**

## APÊNDICE A

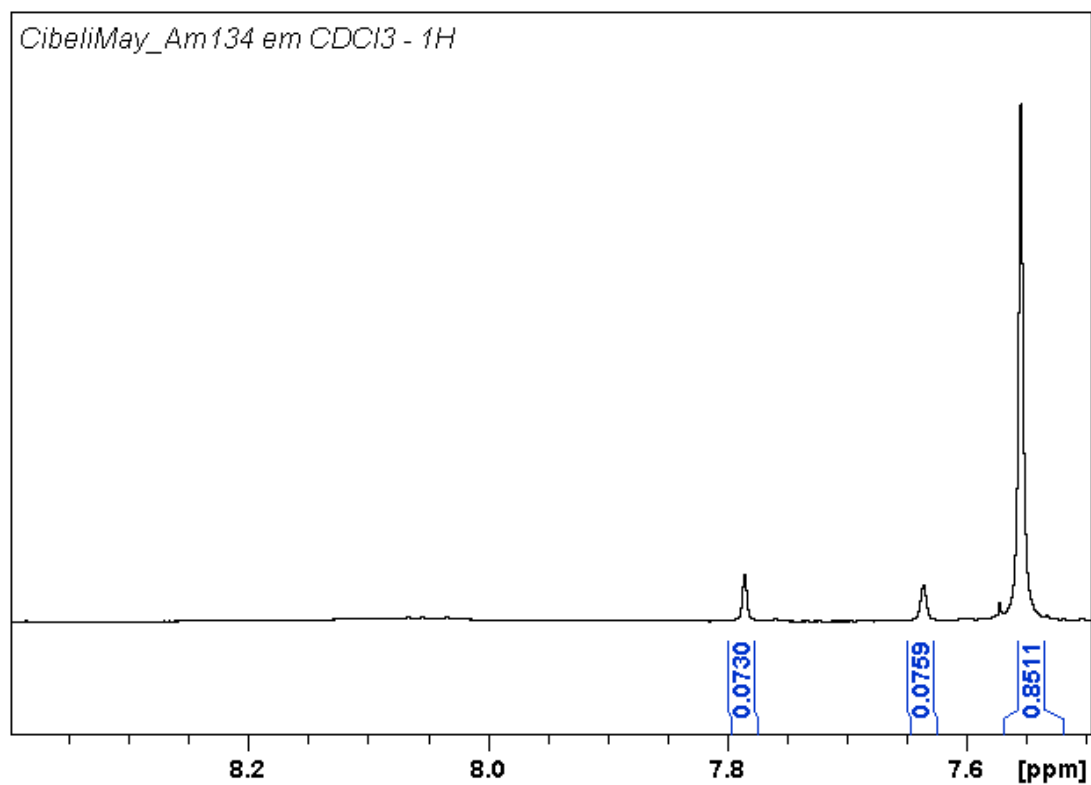
### 1. Reação química tradicional: RMN de $H^1$ para reação de bromação do 2,5-diciano-*p*-xileno

Figura 1: Estruturas derivadas de 2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: O autor

Figura 2: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 1 - 15 min



Fonte: O autor

Tabela 1: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 1 - 15 min

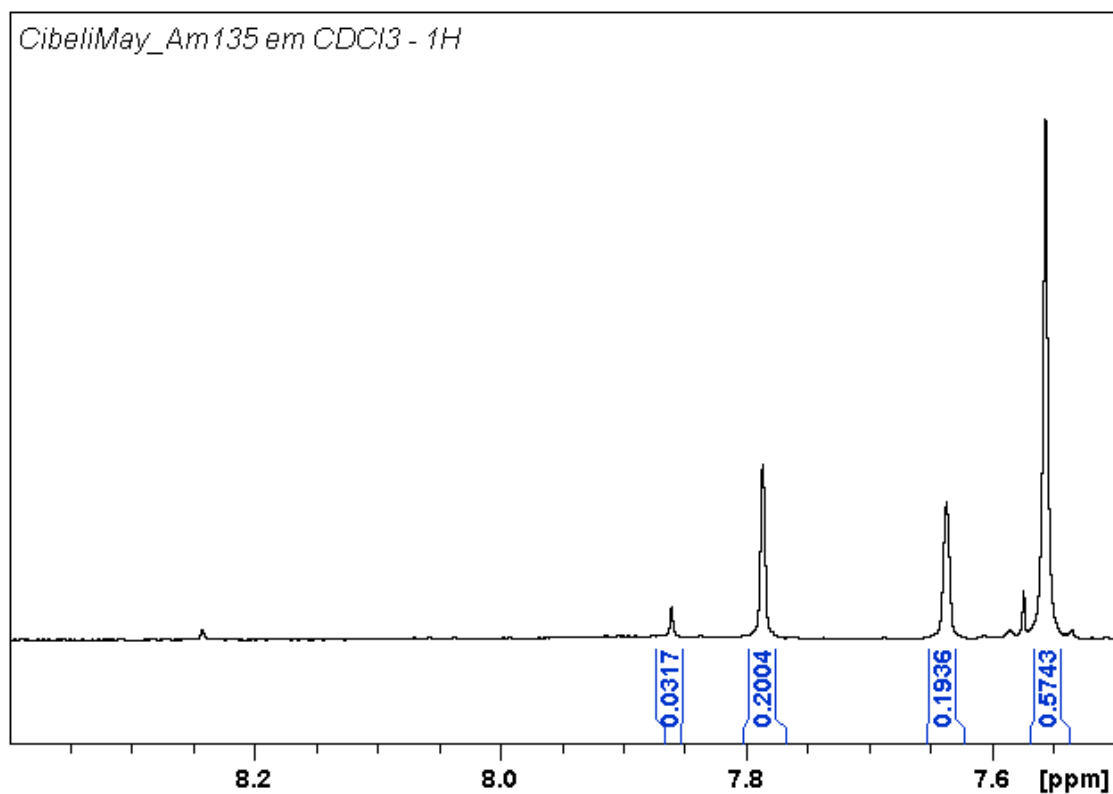
| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 7.7866         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0730   |
| 2     | 7.6362         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0759   |
| 3     | 7.5445         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.8511   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,8511$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1489$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 3: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 2 - 30 min



Fonte: O autor

Tabela 2: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 2 - 30 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 7.8604         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.0317   |
| 2     | 7.7852         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.2004   |
| 3     | 7.6381         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.1936   |
| 4     | 7.5534         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.5743   |

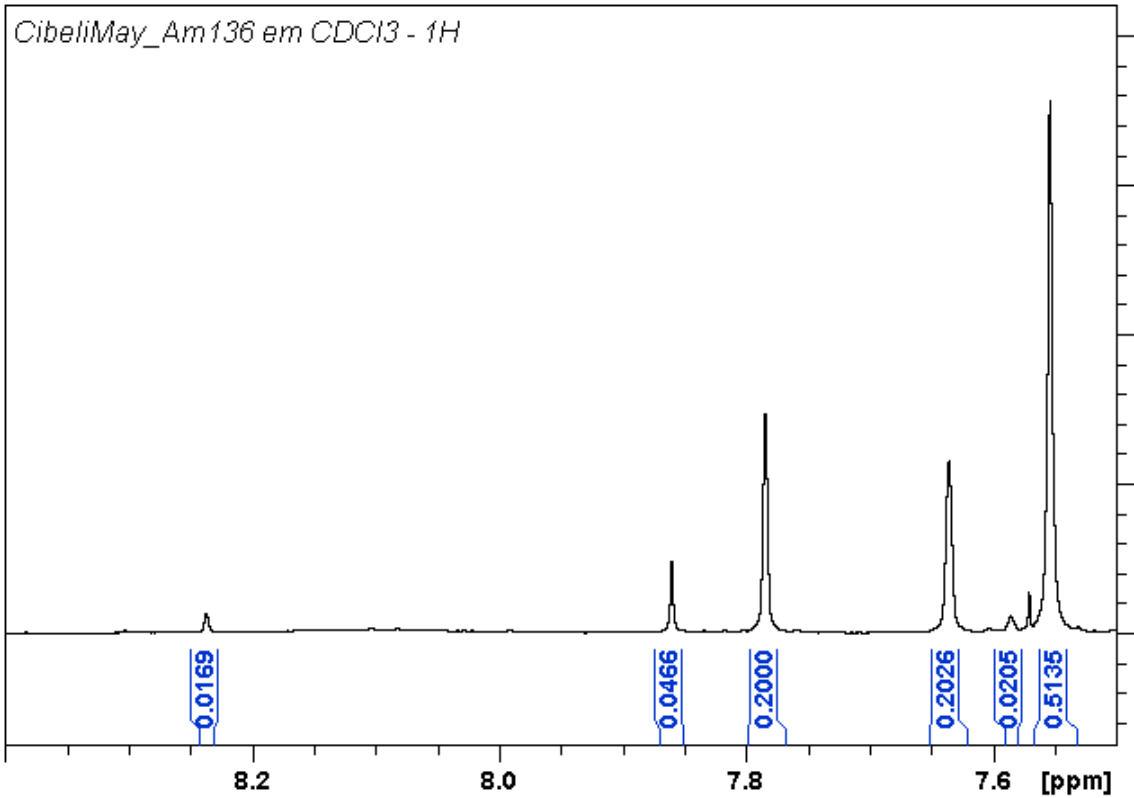
$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,5743$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,3940$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,0317$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 4: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 3 - 45 min



Fonte: O autor

Tabela 3: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 3 - 45 min

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.2373  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0169   |
| 2     | 7.8606  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.0466   |
| 3     | 7.7836  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.2000   |
| 4     | 7.6366  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.2026   |
| 5     | 7.5860  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0205   |
| 6     | 7.5498  | s (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> ) | 0.5135   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,5135$$

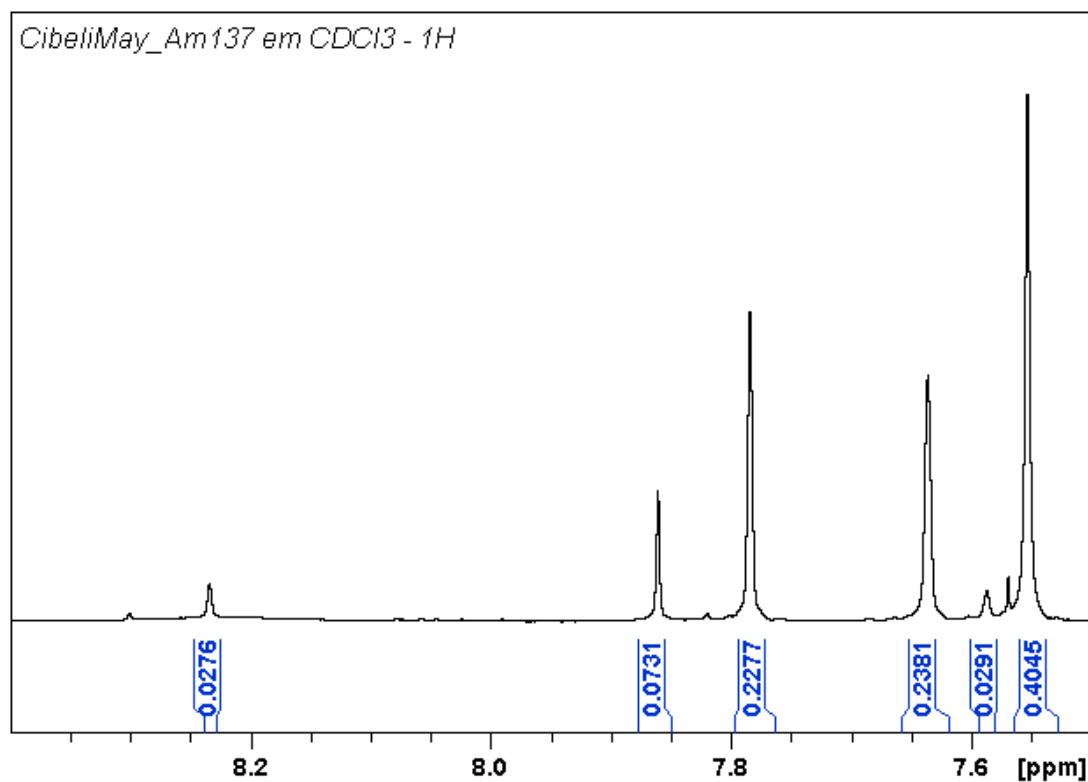
$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4026$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0374$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,0466$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 5: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 4 - 60 min



Fonte: O autor

Tabela 4: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 4 - 60 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2337         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0276   |
| 2     | 7.8643         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.0731   |
| 3     | 7.7808         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2277   |
| 4     | 7.6390         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2381   |
| 5     | 7.5870         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0291   |
| 6     | 7.5468         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.4045   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,4045$$

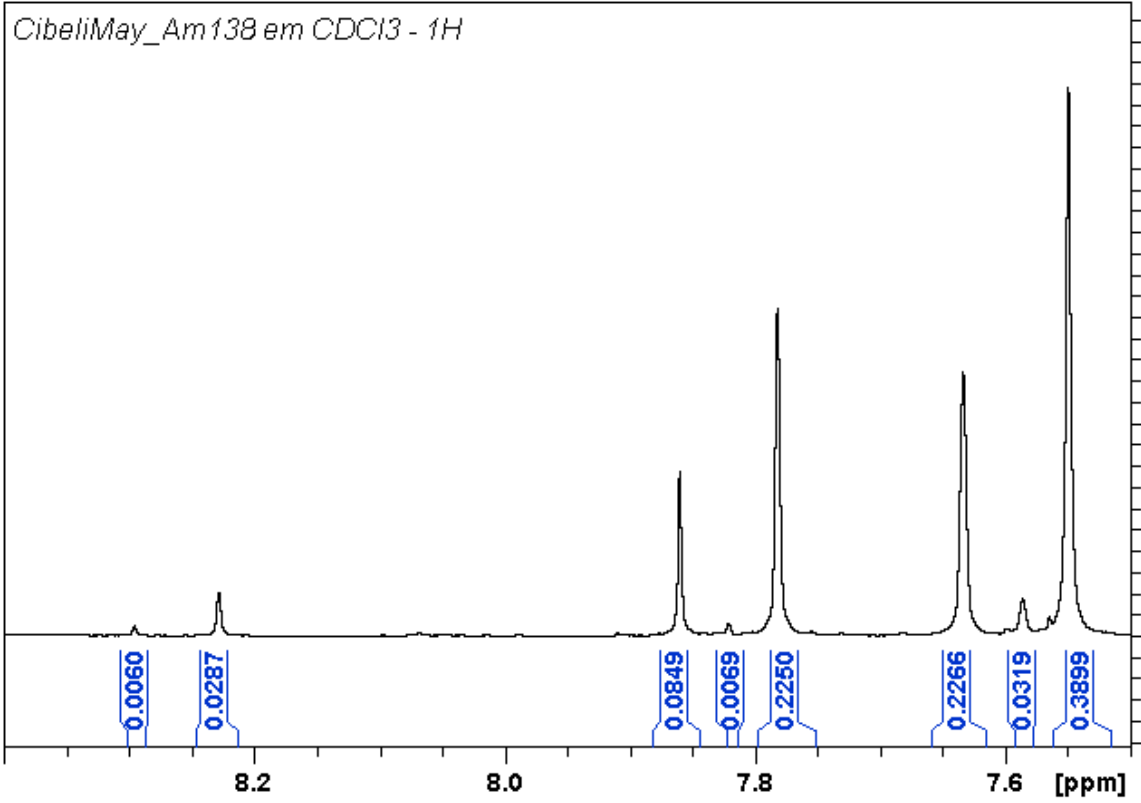
$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4658$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0567$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,0731$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 6: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 5 - 75 min



Fonte: O autor

Tabela 5: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 5 - 75 min

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.2947  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.0060   |
| 2     | 8.2301  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0287   |
| 3     | 7.8633  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.0849   |
| 4     | 7.8184  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.0069   |
| 5     | 7.7748  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.2250   |
| 6     | 7.6377  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.2266   |
| 7     | 7.5859  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0319   |
| 8     | 7.5386  | s (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> ) | 0.3899   |

$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,3899$

$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,4516$

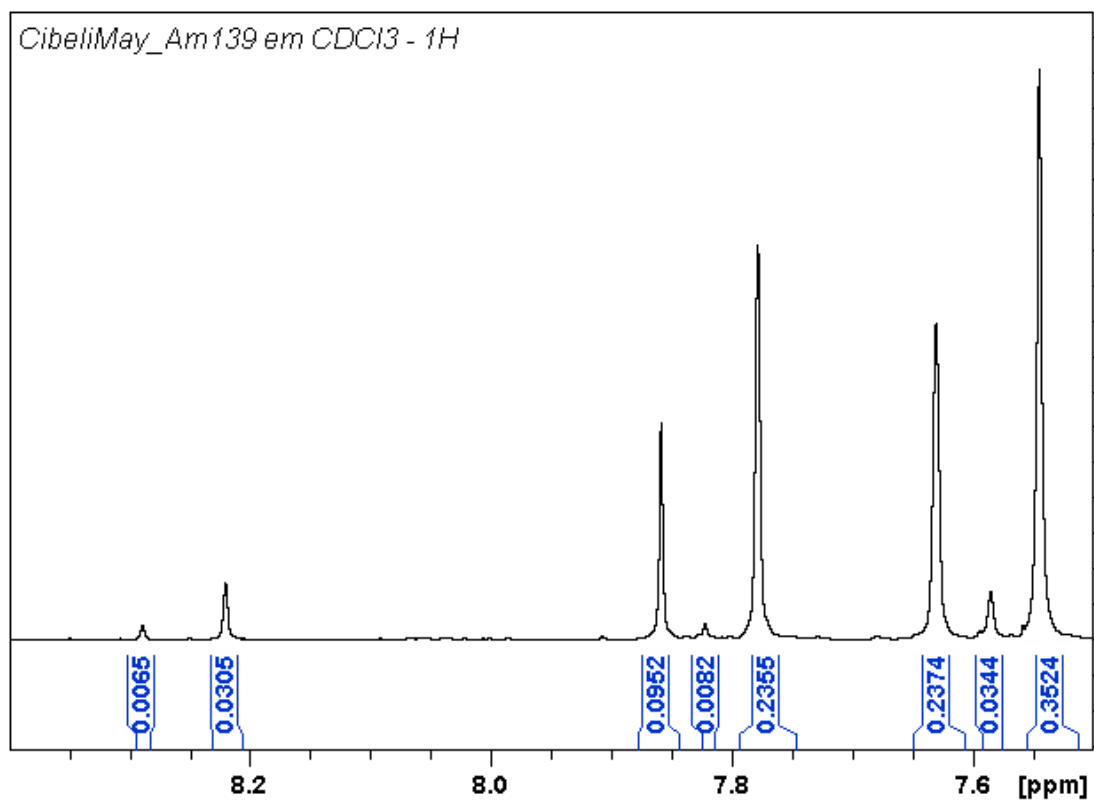
$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0606$

$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,0849$

$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,0129$

$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$

Figura 7: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 6 - 90 min



Fonte: O autor

Tabela 6: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 6 - 90 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2887         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.0065   |
| 2     | 8.2191         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0305   |
| 3     | 7.8608         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.0952   |
| 4     | 7.8201         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0082   |
| 5     | 7.7702         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2355   |
| 6     | 7.6284         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2374   |
| 7     | 7.5840         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0344   |
| 8     | 7.5341         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.3524   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,3524$$

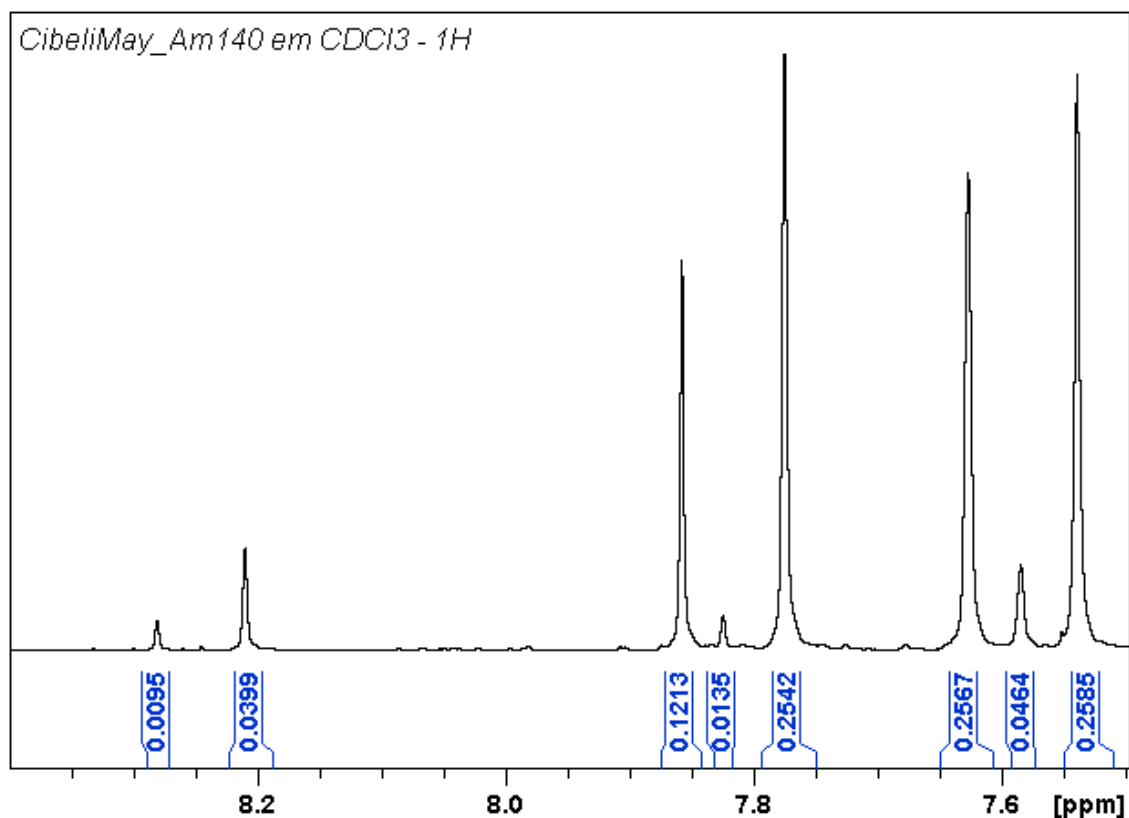
$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4729$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0649$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,0952$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0147$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 8: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 7 - 105 min

Fonte: O autor

Tabela 7: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 7 - 105 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2803         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0095   |
| 2     | 8.2052         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0399   |
| 3     | 7.8584         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1213   |
| 4     | 7.8243         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.0135   |
| 5     | 7.7722         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2542   |
| 6     | 7.6282         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2567   |
| 7     | 7.5830         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0464   |
| 8     | 7.5297         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.2585   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,2585$$

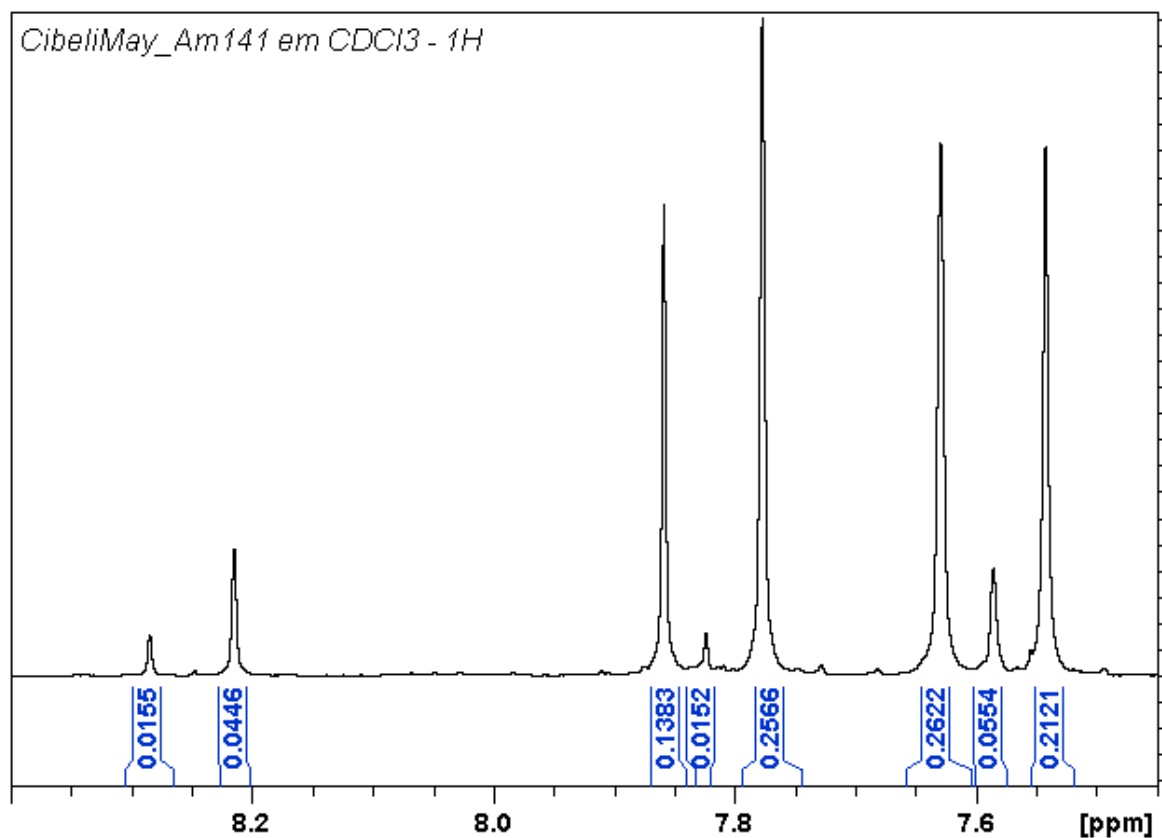
$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,5109$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0863$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1213$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0230$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 9: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 8 - 120 min

Fonte: O autor

Tabela 8: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 8 - 120 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2854         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0155   |
| 2     | 8.2151         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0446   |
| 3     | 7.8556         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1383   |
| 4     | 7.8271         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.0152   |
| 5     | 7.7696         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2566   |
| 6     | 7.6312         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2622   |
| 7     | 7.5873         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0554   |
| 8     | 7.5366         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.2121   |

$$1 \text{ } ^1\text{H}_a = 1 \text{ } ^1\text{H}_b = 0,2121$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_c = 1 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,5188$$

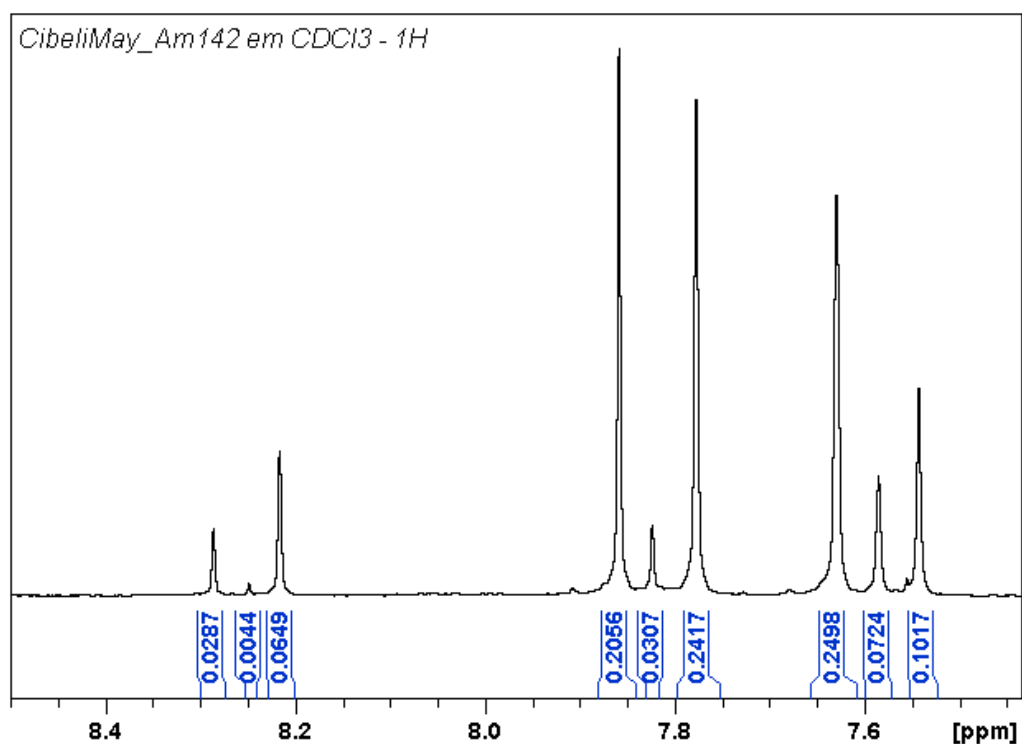
$$1 \text{ } ^1\text{H}_e = 1 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,1000$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_g = 1 \text{ } ^1\text{H}_h = 0,1383$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_i = 1 \text{ } ^1\text{H}_j = 0,0307$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 10: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 9 - 150 min



Fonte: O autor

Tabela 9: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 9 - 150 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.2877         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.0287   |
| 2     | 8.2473         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0044   |
| 3     | 8.2156         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0649   |
| 4     | 7.8618         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.2056   |
| 5     | 7.8243         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.0307   |
| 6     | 7.7757         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.2417   |
| 7     | 7.6329         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.2498   |
| 8     | 7.5868         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0724   |
| 9     | 7.5382         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.1017   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,1017$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4915$$

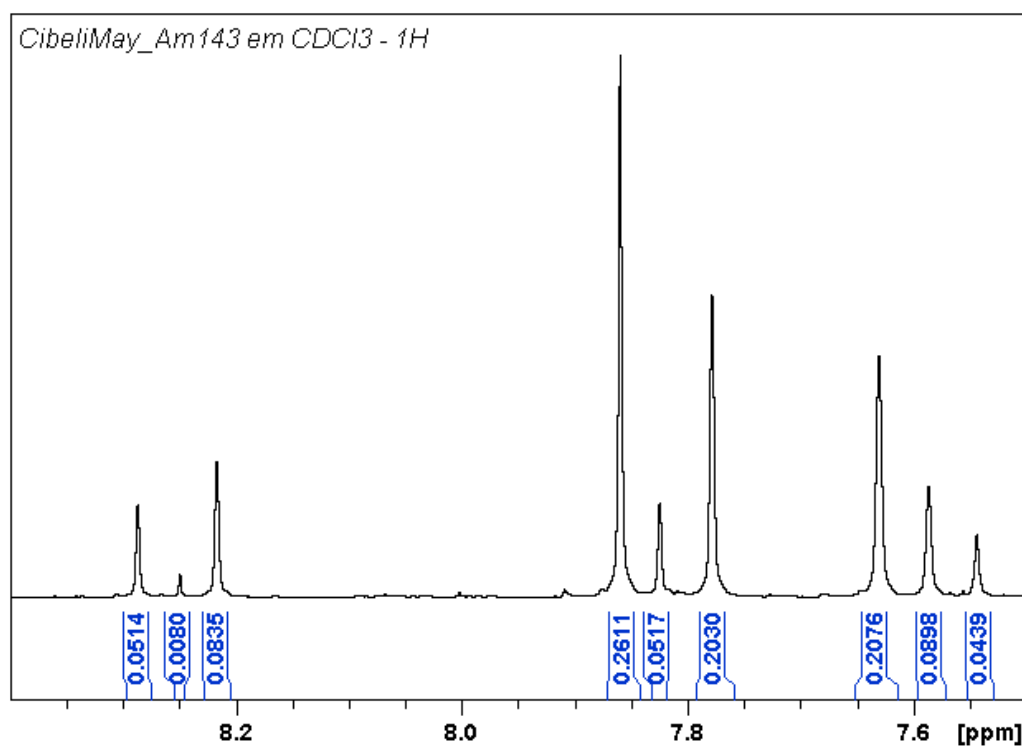
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1373$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2056$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0594$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0044$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 11: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 10 - 180 min

Fonte: O autor

Tabela 10: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 10 - 180 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.2863         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.0514   |
| 2     | 8.2501         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0080   |
| 3     | 8.2165         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0835   |
| 4     | 7.8572         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.2611   |
| 5     | 7.8258         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.0517   |
| 6     | 7.7757         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.2030   |
| 7     | 7.6332         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.2076   |
| 8     | 7.5841         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0898   |
| 9     | 7.5410         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.0439   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0439$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4106$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1733$$

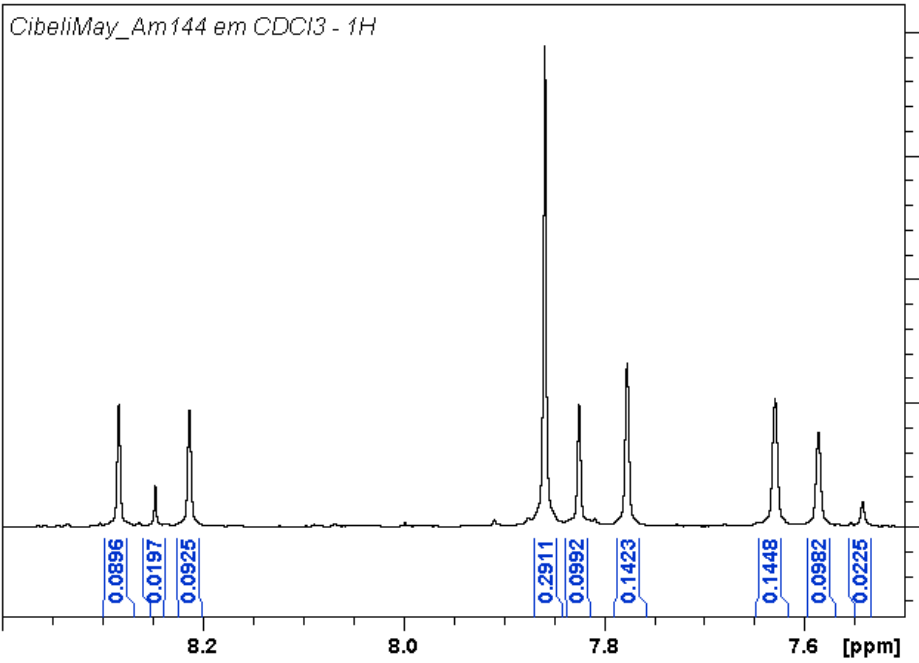
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2611$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,1031$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0080$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 12: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 11 - 210 min



Fonte: O autor

Tabela 11: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 11 - 210 min

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.2847  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.0896   |
| 2     | 8.2468  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.0197   |
| 3     | 8.2135  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0925   |
| 4     | 7.8563  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.2911   |
| 5     | 7.8258  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.0992   |
| 6     | 7.7746  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.1423   |
| 7     | 7.6328  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.1448   |
| 8     | 7.5837  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0982   |
| 9     | 7.5424  | s (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> ) | 0.0225   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0225$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,2871$$

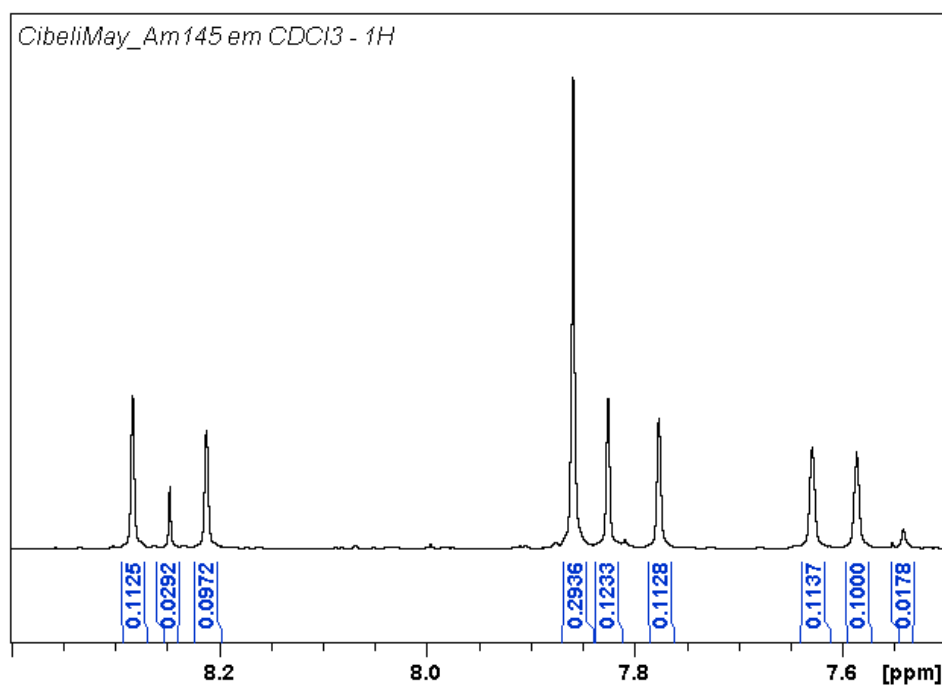
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1907$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2911$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,1888$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0197$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 13: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 12 - 240 min

Fonte: O autor

Tabela 12: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 12 - 240 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.2811         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.1125   |
| 2     | 8.2466         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0292   |
| 3     | 8.2110         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0972   |
| 4     | 7.8553         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.2936   |
| 5     | 7.8248         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.1233   |
| 6     | 7.7741         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.1128   |
| 7     | 7.6260         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.1137   |
| 8     | 7.5844         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.1000   |
| 9     | 7.5401         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.0178   |

$$1 \text{ } ^1\text{H}_a = 1 \text{ } ^1\text{H}_b = 0,0178$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_c = 1 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,2265$$

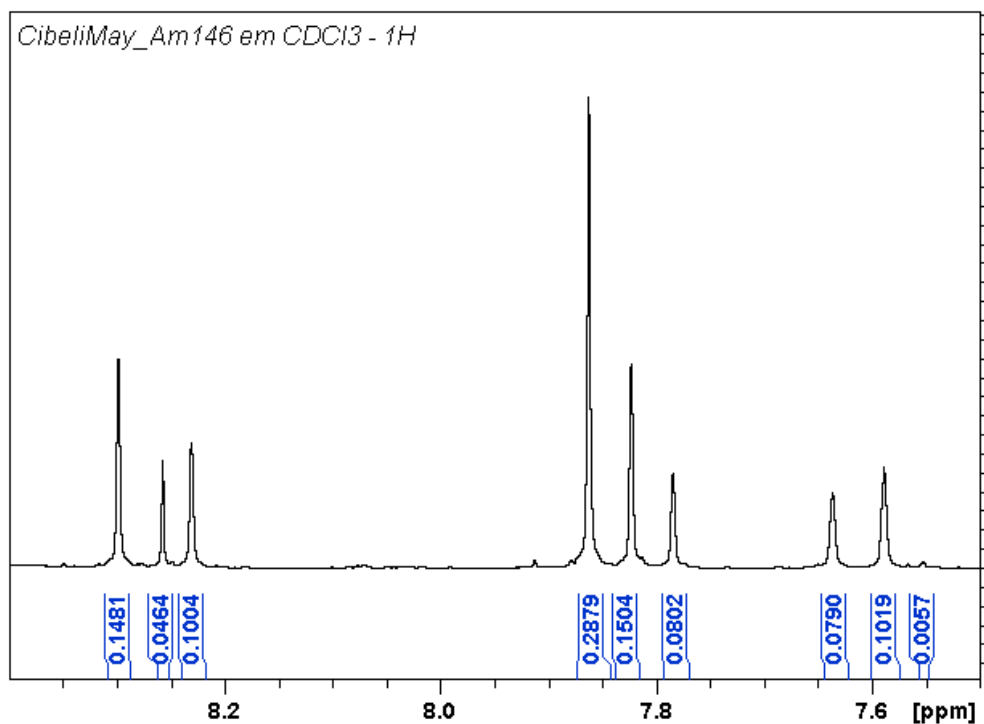
$$1 \text{ } ^1\text{H}_e = 1 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,1972$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_g = 1 \text{ } ^1\text{H}_h = 0,2936$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_i = 1 \text{ } ^1\text{H}_j = 0,2358$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_k = 1 \text{ } ^1\text{H}_l = 0,0292$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 13 - 300 min

Fonte: O autor

Tabela 13: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 13 - 300 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2980         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.1481   |
| 2     | 8.2576         | s ( $\text{H}_k, \text{H}_l$ ) | 0.0464   |
| 3     | 8.2298         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.1004   |
| 4     | 7.8581         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.2879   |
| 5     | 7.8272         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.1504   |
| 6     | 7.7816         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.0802   |
| 7     | 7.6333         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.0790   |
| 8     | 7.5882         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.1019   |
| 9     | 7.5521         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.0057   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0057$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1592$$

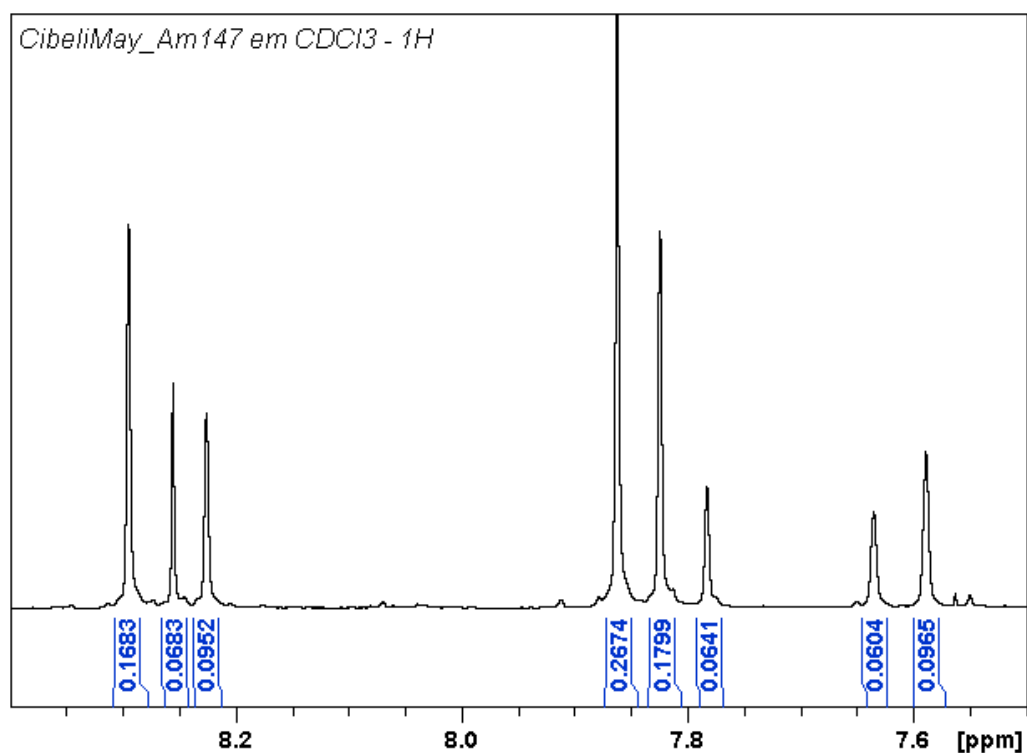
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,2023$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2879$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,2985$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0464$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 15: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 14 - 360 min

Fonte: O autor

Tabela 14: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 14 - 360 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.2935         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.1683   |
| 2     | 8.2527         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0683   |
| 3     | 8.2248         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0952   |
| 4     | 7.8588         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.2674   |
| 5     | 7.8213         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.1799   |
| 6     | 7.7796         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0641   |
| 7     | 7.6328         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0604   |
| 8     | 7.5862         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0965   |

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1245$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1917$$

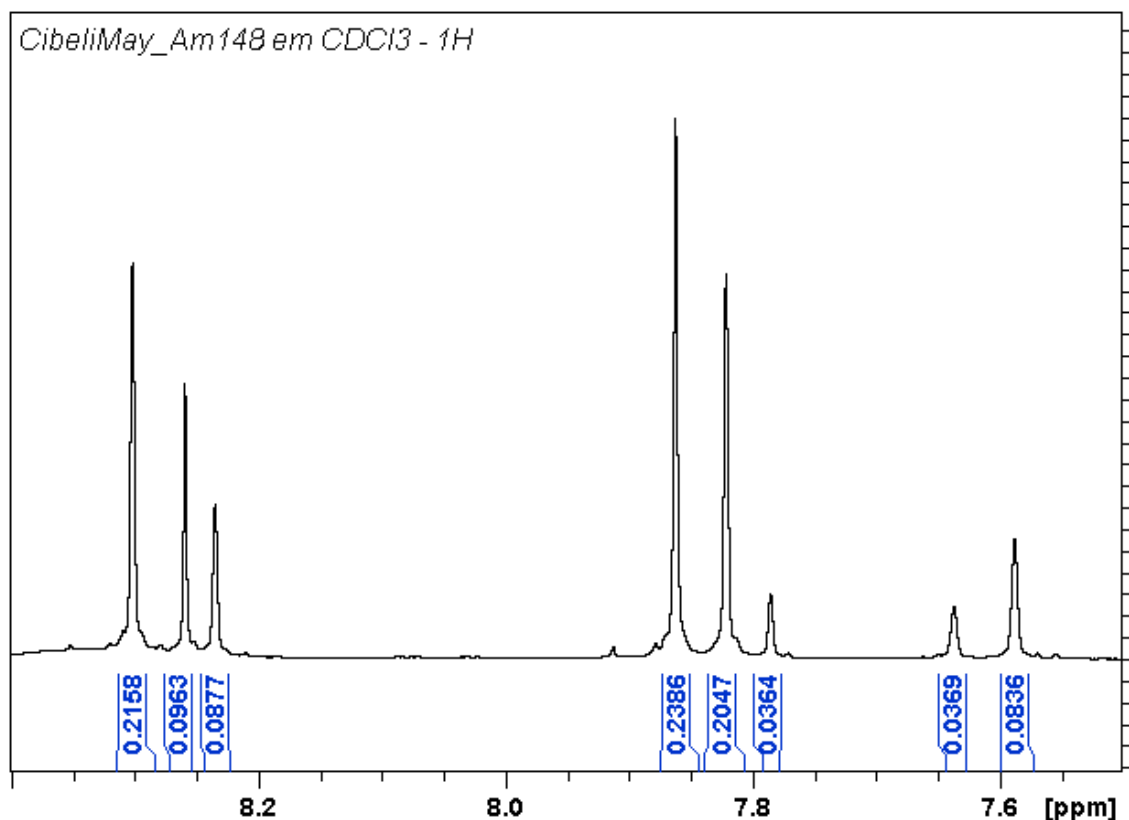
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2674$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,3482$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0683$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 16: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 15 - 480 min



Fonte: O autor

Tabela 15: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 15 - 480 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3002         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.2158   |
| 2     | 8.2641         | s ( $\text{H}_k, \text{H}_l$ ) | 0.0963   |
| 3     | 8.2343         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0877   |
| 4     | 7.8600         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.2386   |
| 5     | 7.8242         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.2047   |
| 6     | 7.7857         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.0364   |
| 7     | 7.6359         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.0369   |
| 8     | 7.5870         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0836   |

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0733$$

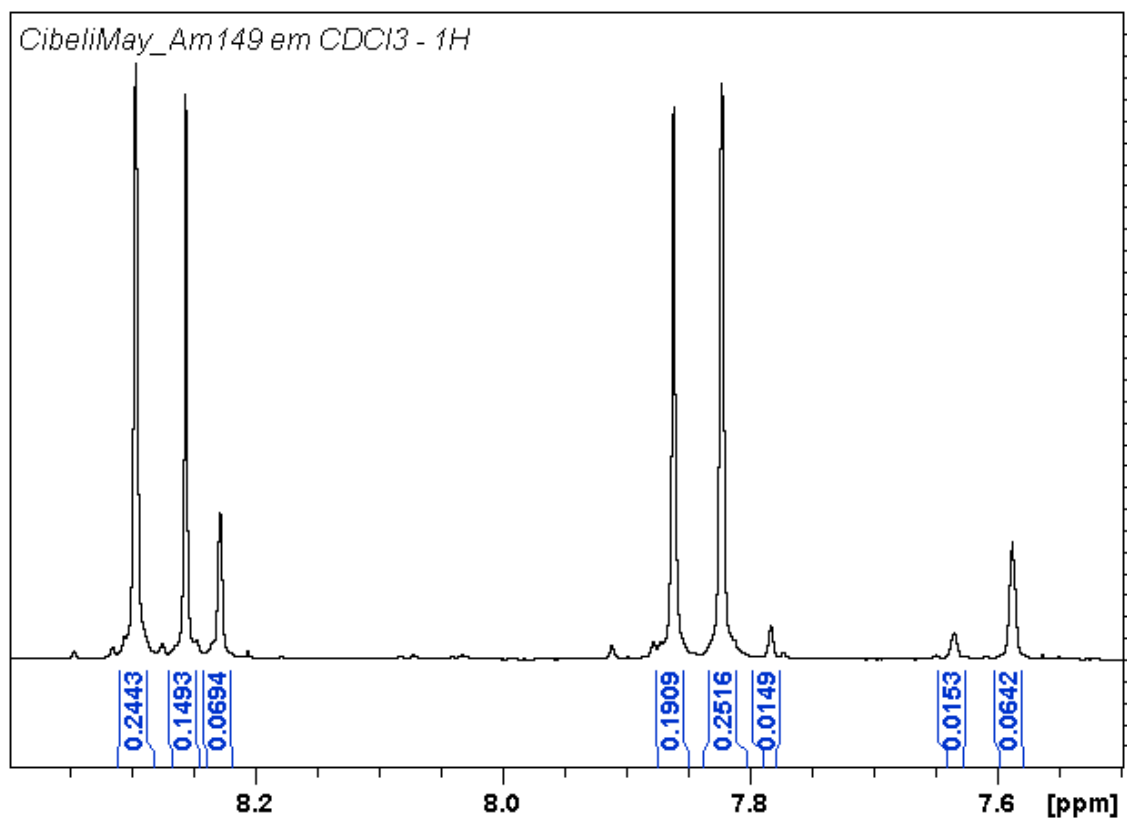
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1713$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2386$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,4205$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0963$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 17: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 16 - 600 min

Fonte: O autor

Tabela 16: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 16 - 600 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.2972         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.2443   |
| 2     | 8.2571         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.1493   |
| 3     | 8.2294         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0694   |
| 4     | 7.8633         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.1909   |
| 5     | 7.8208         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.2516   |
| 6     | 7.7852         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0149   |
| 7     | 7.6352         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0153   |
| 8     | 7.5895         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0642   |

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0302$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1336$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1909$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,4959$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,1493$$

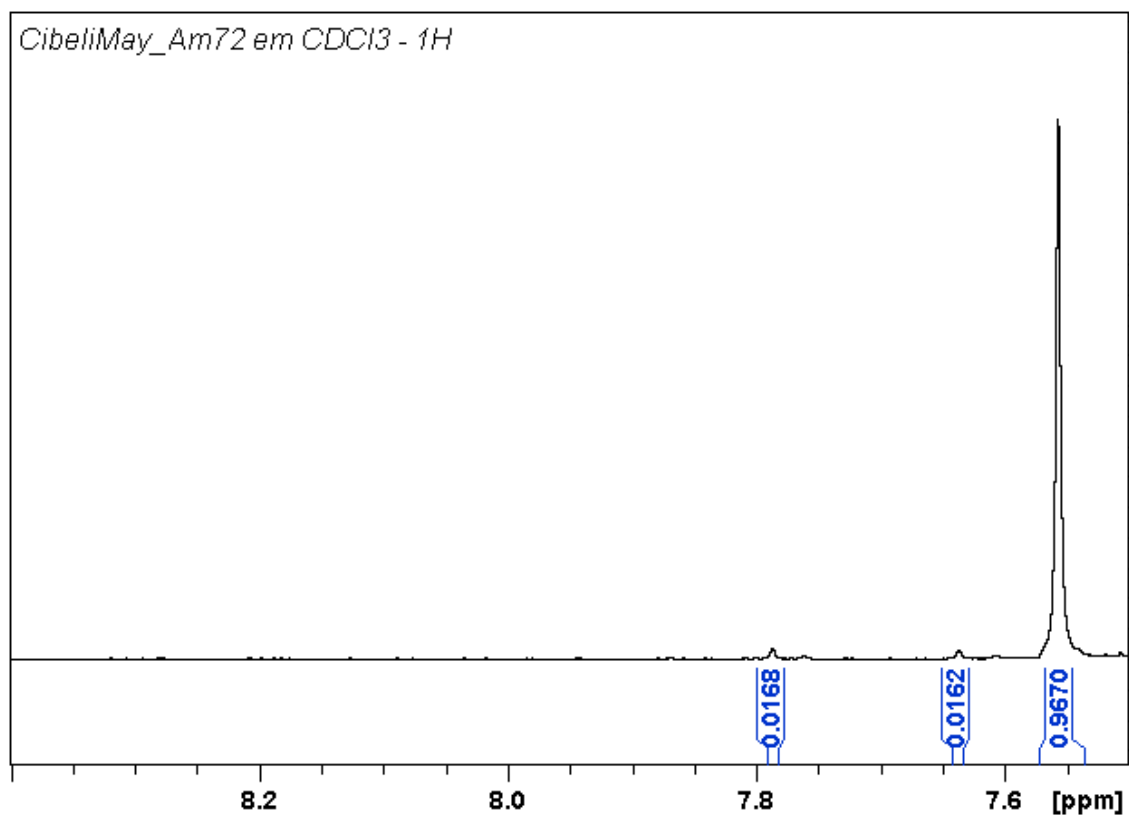
$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Tabela 17: Porcentagens Relativas para as estruturas derivadas de 2,5-diciano-*p*-xileno

| Tempo<br>(minutos) | Porcentagens Relativas (%) |       |       |       |       |       |
|--------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 1                          | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 15                 | 85.11                      | 14.89 | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 30                 | 57.43                      | 39.40 | 0.00  | 3.17  | 0.00  | 0.00  |
| 45                 | 51.35                      | 40.26 | 3.74  | 4.66  | 0.00  | 0.00  |
| 60                 | 40.45                      | 46.58 | 5.67  | 7.31  | 0.00  | 0.00  |
| 75                 | 38.99                      | 45.16 | 6.06  | 8.49  | 1.29  | 0.00  |
| 90                 | 35.24                      | 47.29 | 6.49  | 9.52  | 1.47  | 0.00  |
| 105                | 25.85                      | 51.09 | 8.63  | 12.13 | 2.30  | 0.00  |
| 120                | 21.21                      | 51.88 | 10.00 | 13.83 | 3.07  | 0.00  |
| 150                | 10.17                      | 49.15 | 13.73 | 20.56 | 5.94  | 0.44  |
| 180                | 4.39                       | 41.06 | 17.33 | 26.11 | 10.31 | 0.80  |
| 210                | 2.25                       | 28.71 | 19.07 | 29.11 | 18.88 | 1.97  |
| 240                | 1.78                       | 22.65 | 19.72 | 29.36 | 23.58 | 2.92  |
| 300                | 0.57                       | 15.92 | 20.23 | 28.79 | 29.85 | 4.64  |
| 360                | 0.00                       | 12.45 | 19.17 | 26.74 | 34.82 | 6.83  |
| 480                | 0.00                       | 7.33  | 17.13 | 23.86 | 42.05 | 9.63  |
| 600                | 0.00                       | 3.02  | 13.36 | 19.09 | 49.59 | 14.93 |

## 2. Reação eletroquímica: RMN de $^1\text{H}$ para reação de bromação do 2,5-diciano-*p*-xileno

Figura 18: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 1 – 5 h



Fonte: O autor

Tabela 18: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 1 – 5 h

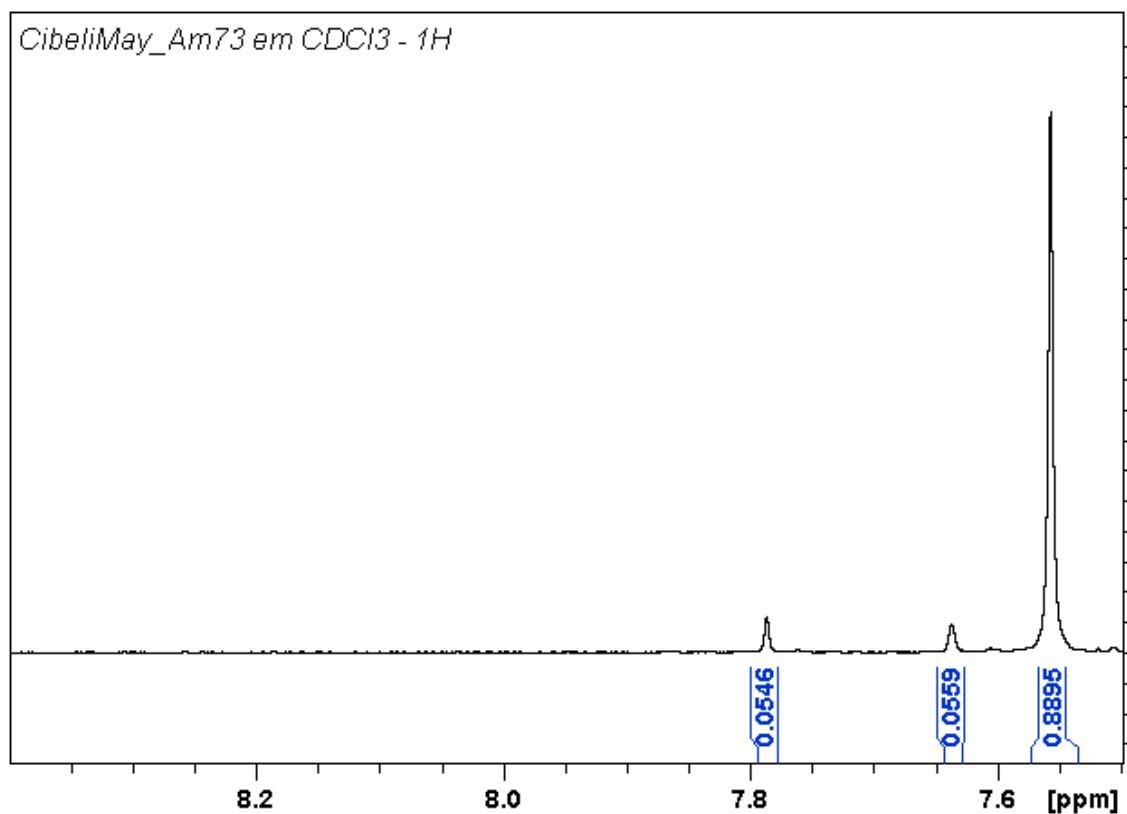
| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 7.7874         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0168   |
| 2     | 7.6383         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0162   |
| 3     | 7.5546         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.9670   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,9670$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0330$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 19: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 2 – 18 h



Fonte: O autor

Tabela 19: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 2 – 18 h

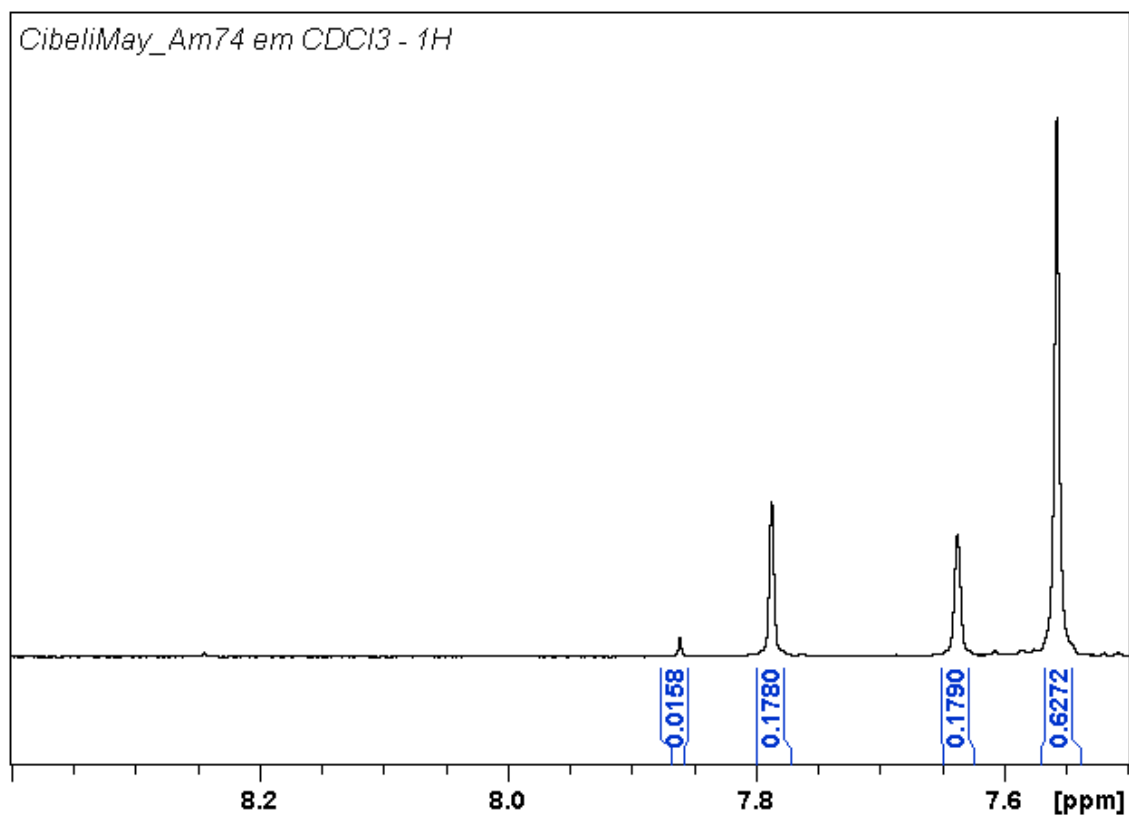
| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 7.7862         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0546   |
| 2     | 7.6365         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0559   |
| 3     | 7.5544         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.8895   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,8895$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1105$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 20: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 3 – 24 h



Fonte: O autor

Tabela 20: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 3 – 24 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 4     | 7.8631         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.0158   |
| 6     | 7.7856         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.1780   |
| 7     | 7.6370         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.1790   |
| 9     | 7.5549         | s ( $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ) | 0.6272   |

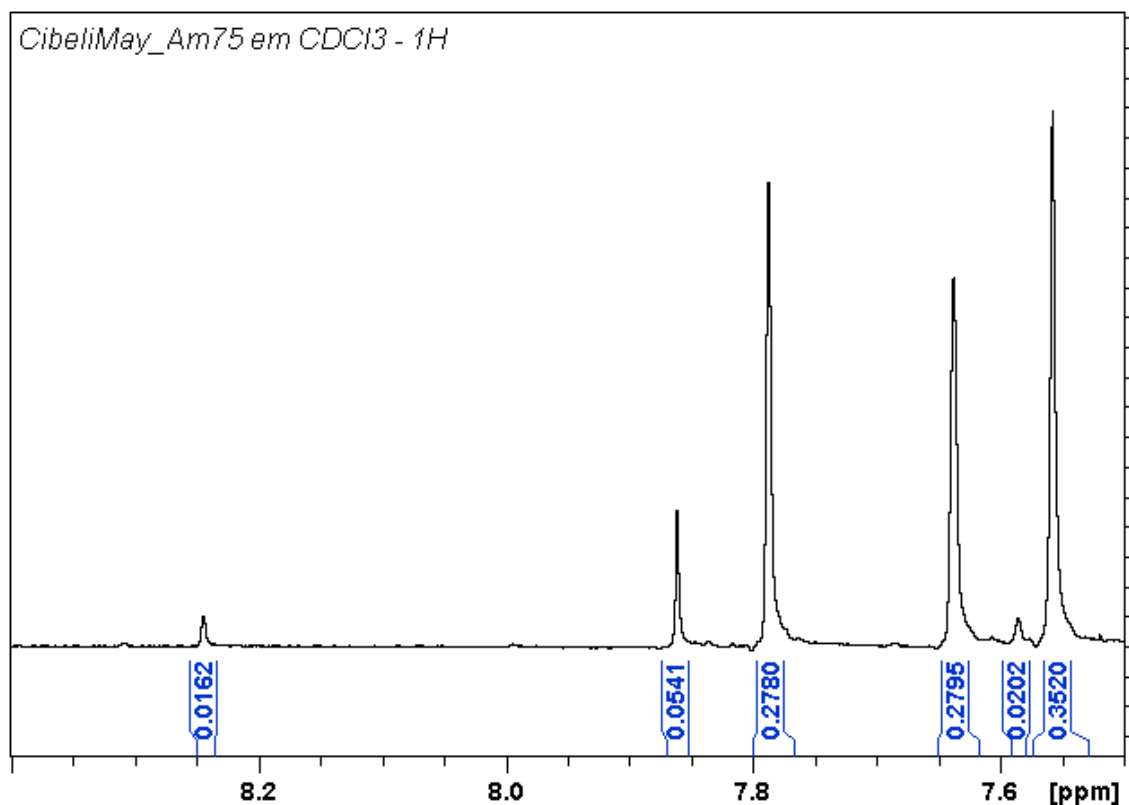
$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,6272$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,3570$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,0158$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 21: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 4 – 48 h



Fonte: O autor

Tabela 21: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 4 – 48 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.2429         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0162   |
| 2     | 7.8609         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.0541   |
| 3     | 7.7841         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2780   |
| 4     | 7.6349         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2795   |
| 5     | 7.5856         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0202   |
| 6     | 7.5512         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.3520   |

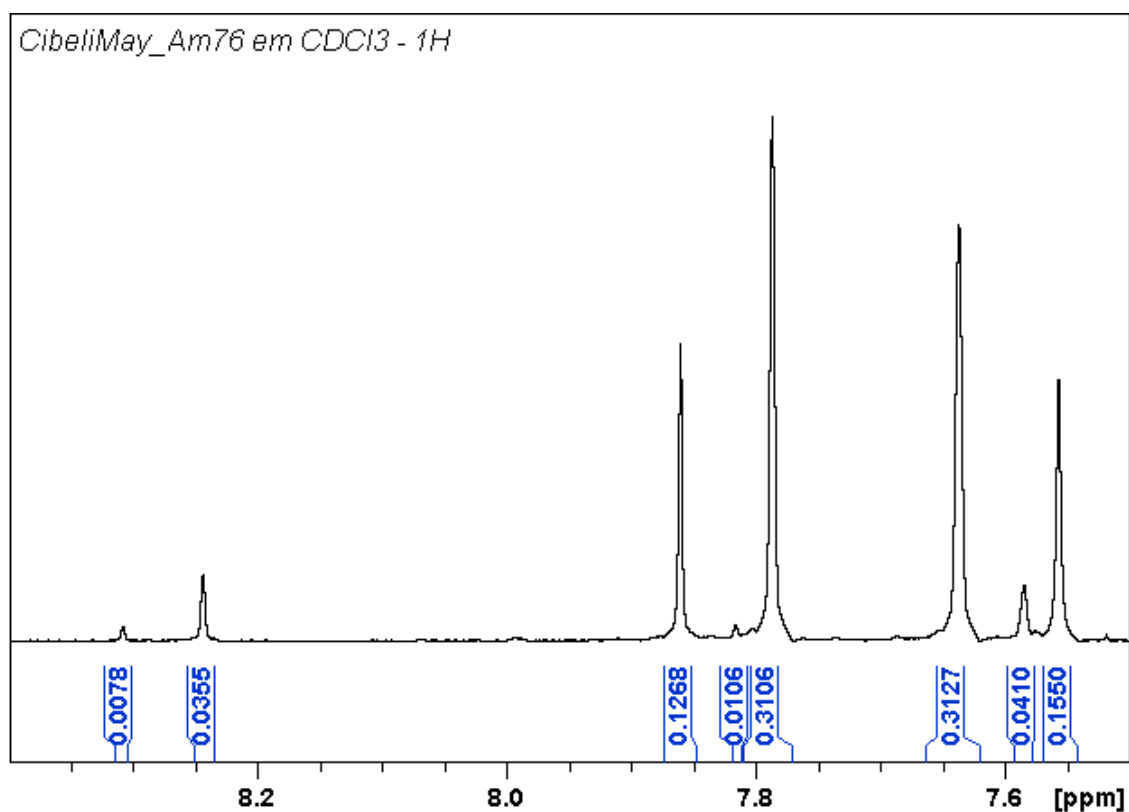
$$1 \text{ } ^1\text{H}_a = 1 \text{ } ^1\text{H}_b = 0,3520$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_c = 1 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,5575$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_e = 1 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,0364$$

$$1 \text{ } ^1\text{H}_g = 1 \text{ } ^1\text{H}_h = 0,0541$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 22: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 5 – 72 h

Fonte: O autor

Tabela 22: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 5 – 72 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3095         | s ( $\text{H}_k, \text{H}_l$ ) | 0.0078   |
| 2     | 8.2430         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0355   |
| 3     | 7.8612         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1268   |
| 4     | 7.8159         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0106   |
| 5     | 7.7911         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.3106   |
| 6     | 7.6424         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.3127   |
| 7     | 7.5859         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0410   |
| 8     | 7.5559         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.1550   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,1550$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,6233$$

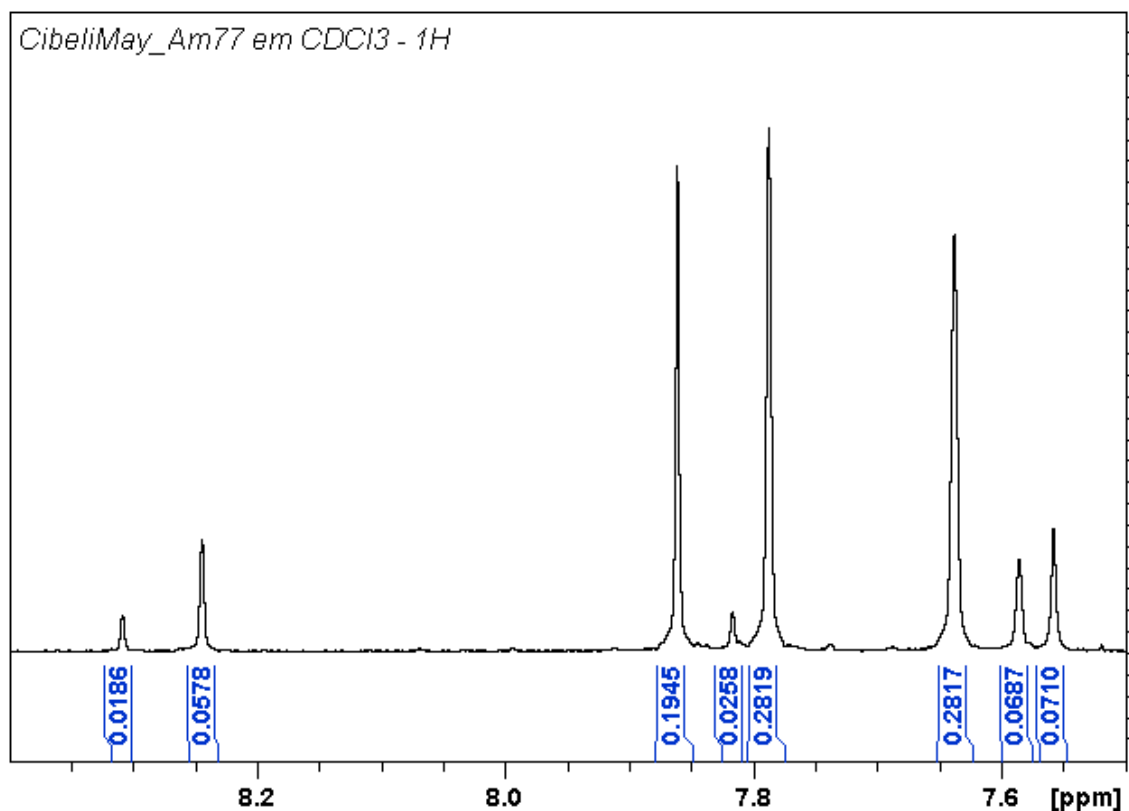
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0765$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1268$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0184$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 23: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 6 – 96 h



Fonte: O autor

Tabela 23: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 6 – 96 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3097         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0186   |
| 2     | 8.2436         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0578   |
| 3     | 7.8642         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1945   |
| 4     | 7.8176         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.0258   |
| 5     | 7.7901         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2819   |
| 6     | 7.6375         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2817   |
| 7     | 7.5878         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0687   |
| 8     | 7.5585         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.0710   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0710$$

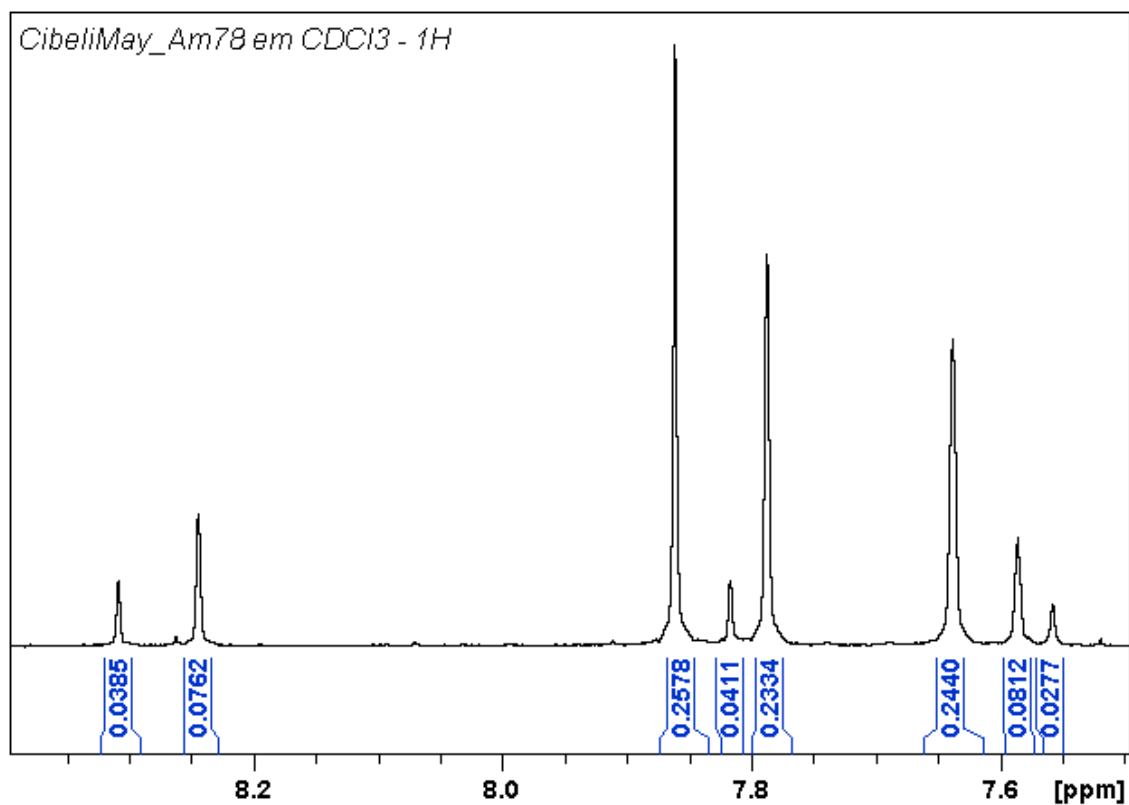
$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,5636$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1265$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1945$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0444$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 24: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 7 – 120 h

Fonte: O autor

Tabela 24: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 7 – 120 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3073         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.0385   |
| 2     | 8.2424         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0762   |
| 3     | 7.8548         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.2578   |
| 4     | 7.8153         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.0411   |
| 5     | 7.7842         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.2334   |
| 6     | 7.6378         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.2440   |
| 7     | 7.5845         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0812   |
| 8     | 7.5577         | s ( $\text{H}_a, \text{H}_b$ ) | 0.0277   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0277$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,4774$$

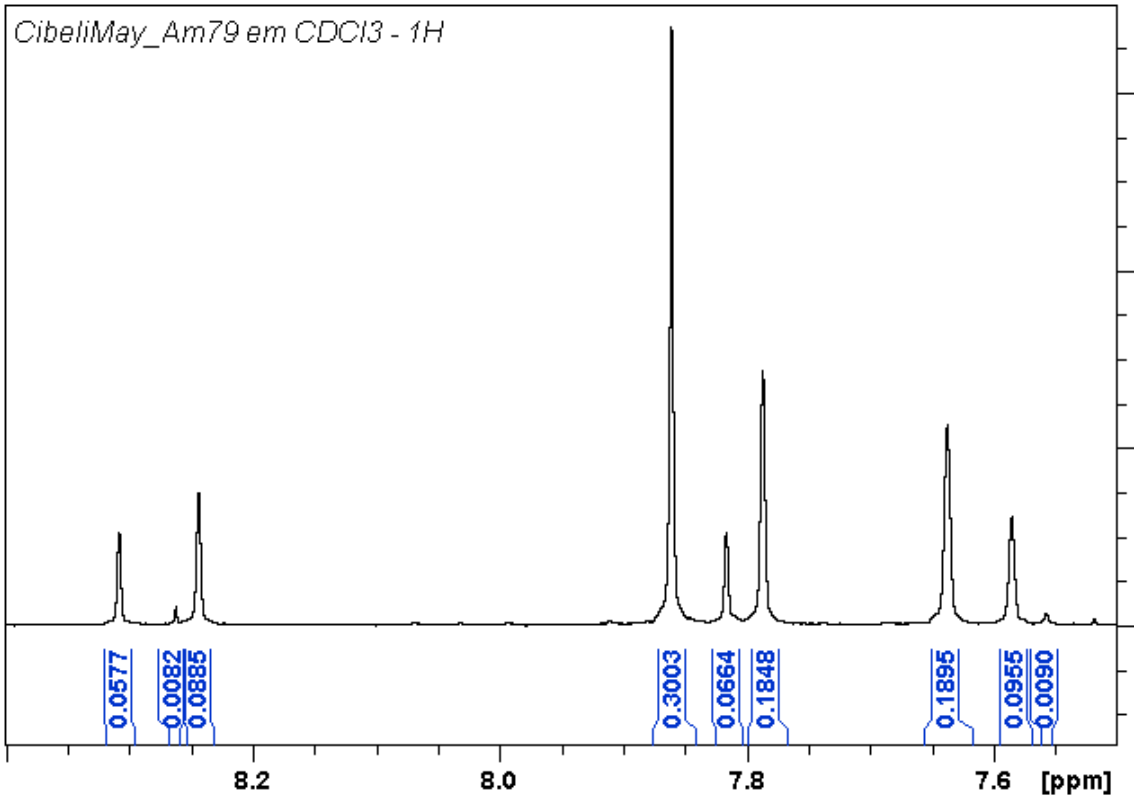
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1574$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2578$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,0796$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 25: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 8 – 144 h



Fonte: O autor

Tabela 25: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 8 – 144 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3082  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.0577   |
| 2     | 8.2644  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>i</sub> ) | 0.0082   |
| 3     | 8.2437  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0885   |
| 4     | 7.8595  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.3003   |
| 5     | 7.8149  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.0664   |
| 6     | 7.7836  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.1848   |
| 7     | 7.6373  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.1895   |
| 8     | 7.5829  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0955   |
| 9     | 7.5579  | s (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> ) | 0.0090   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0090$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,3743$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1840$$

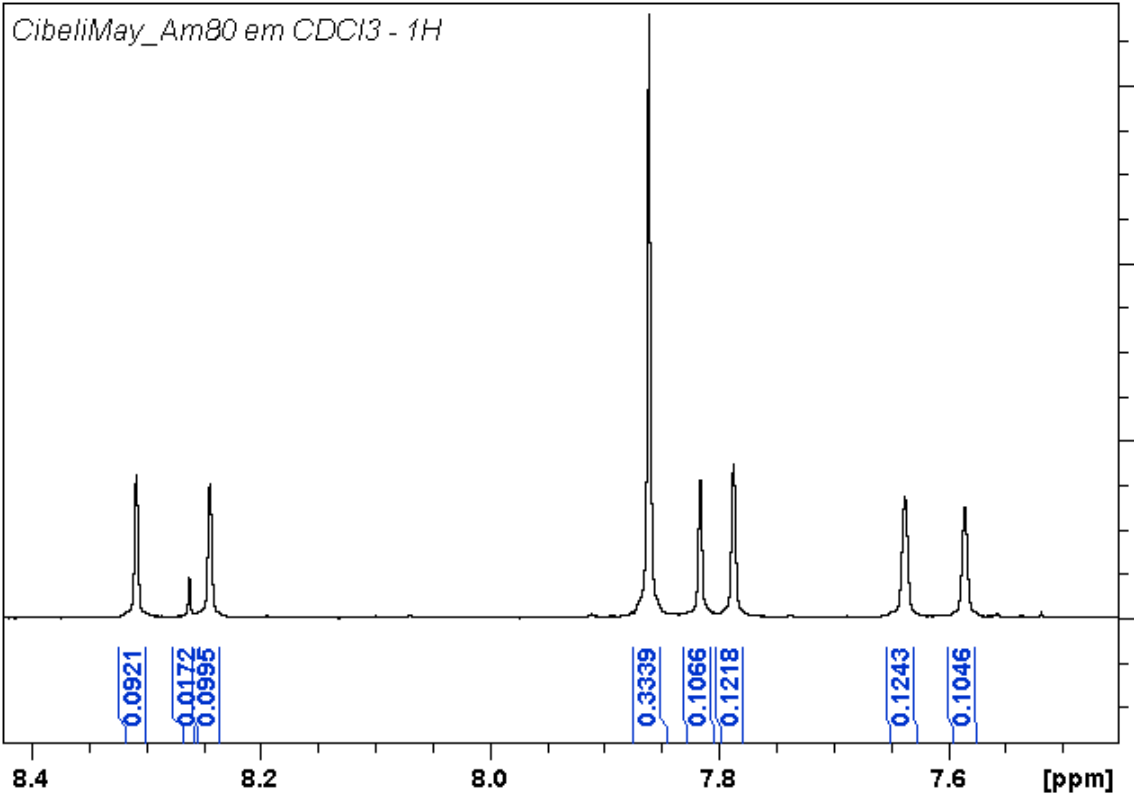
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,3003$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,1241$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0082$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 26: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 9 – 168 h



Fonte: O autor

Tabela 26: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 9 – 168 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3094  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.0921   |
| 2     | 8.2639  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.0172   |
| 3     | 8.2464  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0995   |
| 4     | 7.8609  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.3339   |
| 5     | 7.8163  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.1066   |
| 6     | 7.7893  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.1218   |
| 7     | 7.6398  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.1243   |
| 8     | 7.5857  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.1046   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,2461$$

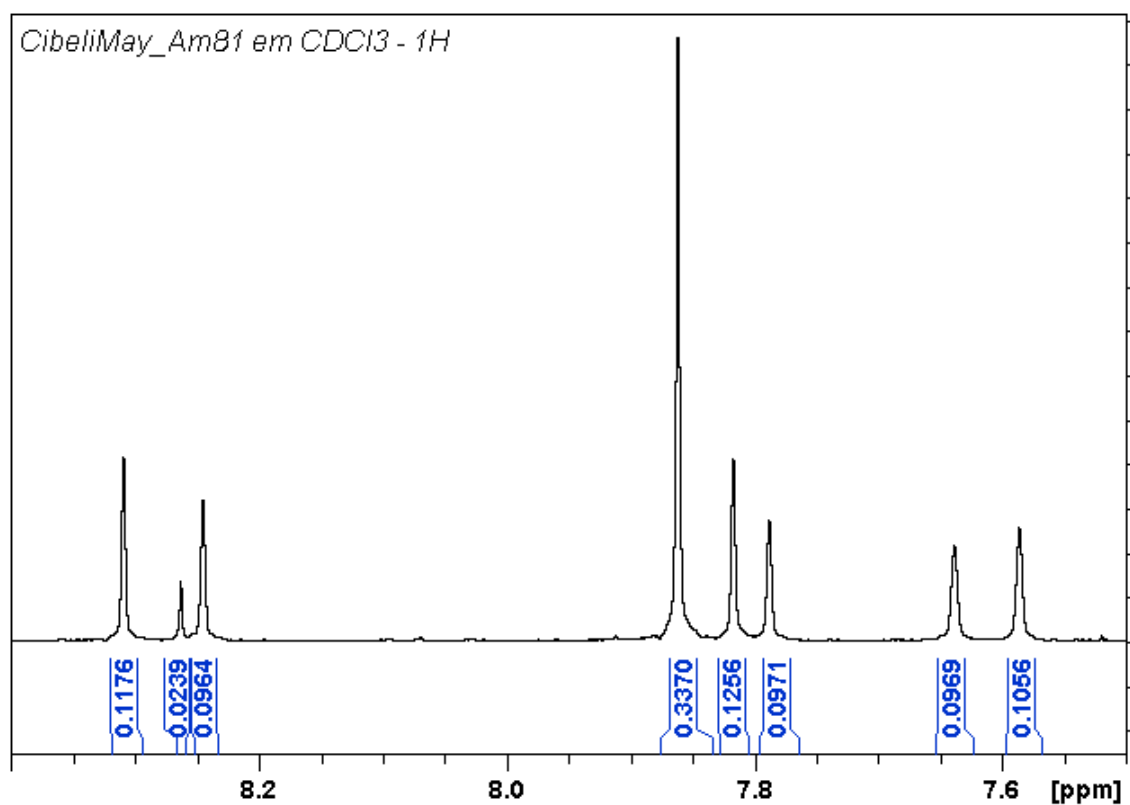
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,2041$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,3339$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,1987$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0172$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 27: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 10 – 196 h

Fonte: O autor

Tabela 27: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 10 – 196 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.3069         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.1176   |
| 2     | 8.2634         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0239   |
| 3     | 8.2432         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0964   |
| 4     | 7.8556         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.3370   |
| 5     | 7.8166         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.1256   |
| 6     | 7.7802         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0971   |
| 7     | 7.6388         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0969   |
| 8     | 7.5822         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.1056   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1940$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,2020$$

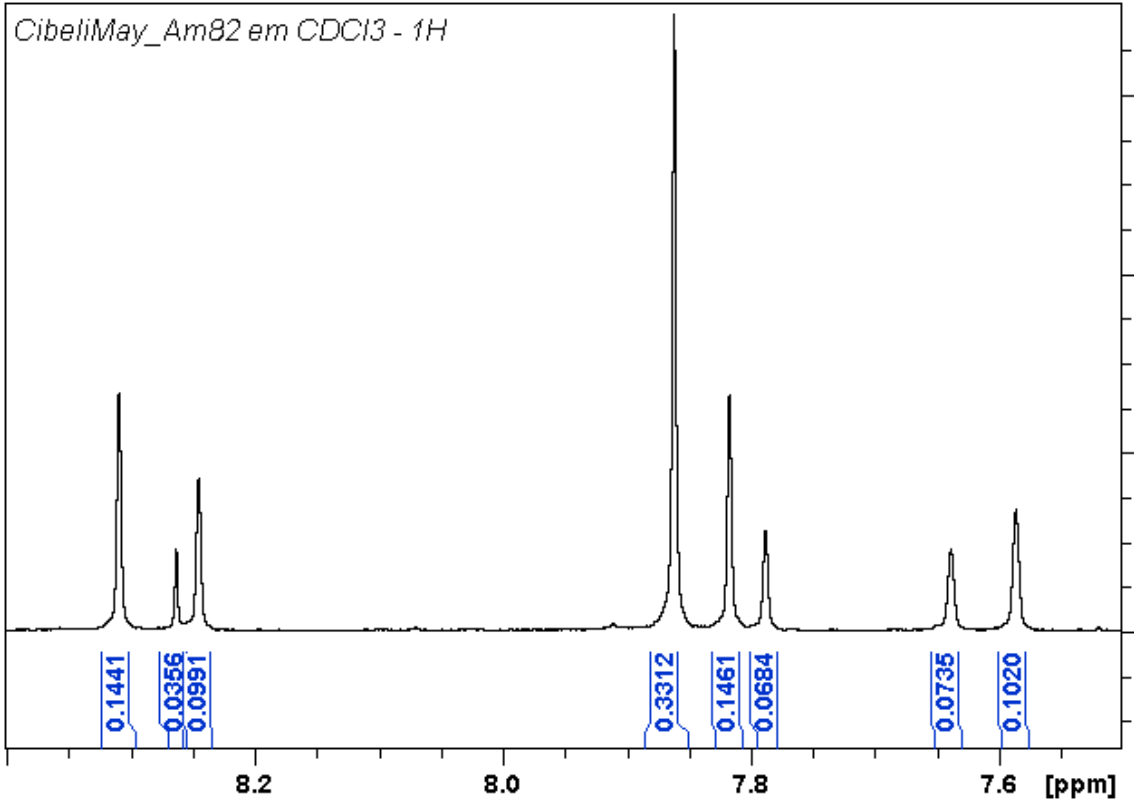
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,3370$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,2432$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0239$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 28: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 11 – 216 h



Fonte: O autor

Tabela 28: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 11 – 216 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3105  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.1441   |
| 2     | 8.2640  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.0356   |
| 3     | 8.2453  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0991   |
| 4     | 7.8683  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.3312   |
| 5     | 7.8177  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.1461   |
| 6     | 7.7876  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.0684   |
| 7     | 7.6413  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.0735   |
| 8     | 7.5875  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.1020   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1419$$

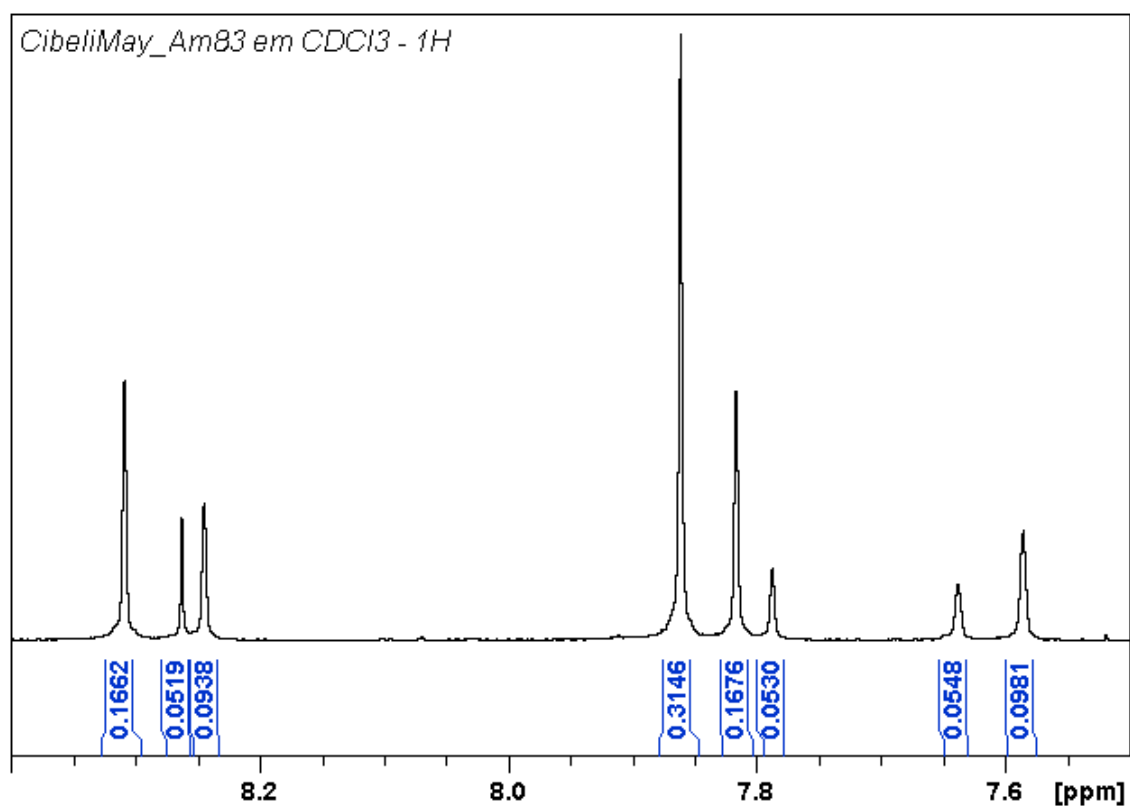
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,2011$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,3312$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,2902$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0356$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 29: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 12 – 240 h

Fonte: O autor

Tabela 29: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 12 – 240 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.3121         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.1662   |
| 2     | 8.2662         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.0519   |
| 3     | 8.2434         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0938   |
| 4     | 7.8628         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.3146   |
| 5     | 7.8164         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.1676   |
| 6     | 7.7868         | s ( $\text{H}_d$ )                | 0.0530   |
| 7     | 7.6408         | s ( $\text{H}_c$ )                | 0.0548   |
| 8     | 7.5872         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0981   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,1078$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1919$$

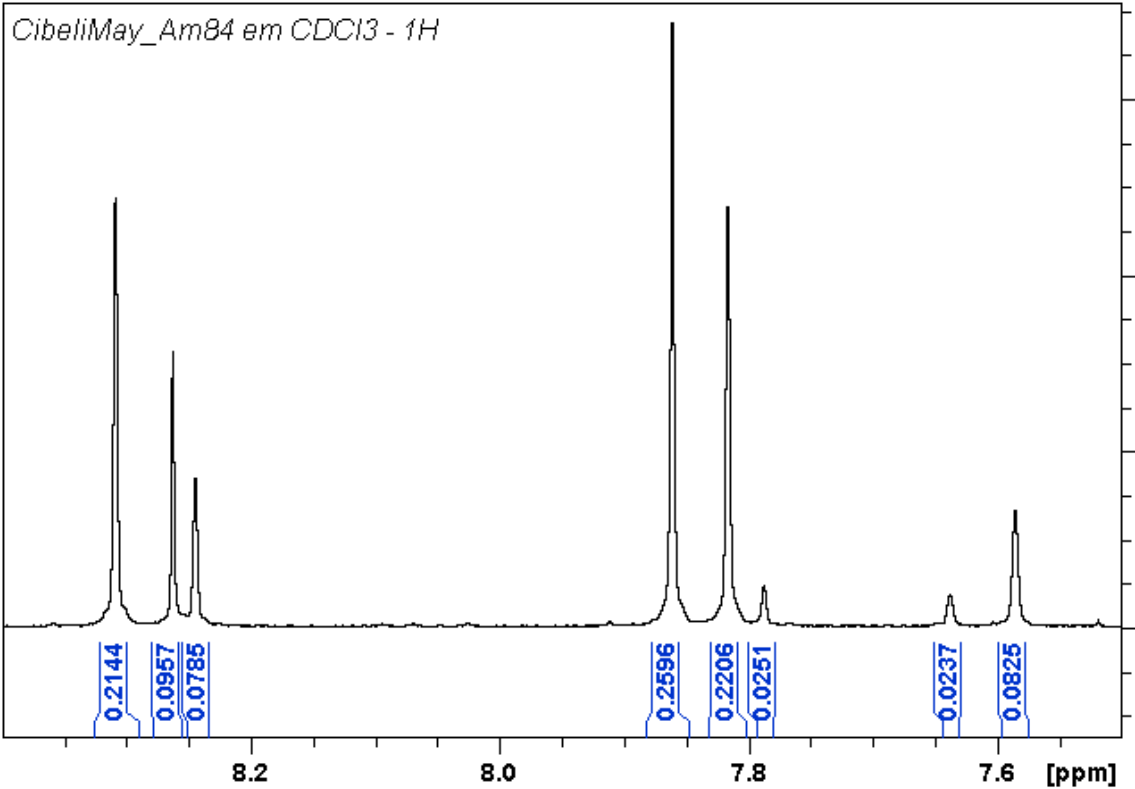
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,3146$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,3338$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,0519$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 30: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 13 – 264 h



Fonte: O autor

Tabela 30: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra – 264 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3086  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2144   |
| 2     | 8.2678  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.0957   |
| 3     | 8.2428  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0785   |
| 4     | 7.8654  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.2596   |
| 5     | 7.8174  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2206   |
| 6     | 7.7870  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.0251   |
| 7     | 7.6377  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.0237   |
| 8     | 7.5860  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0825   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0488$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,1610$$

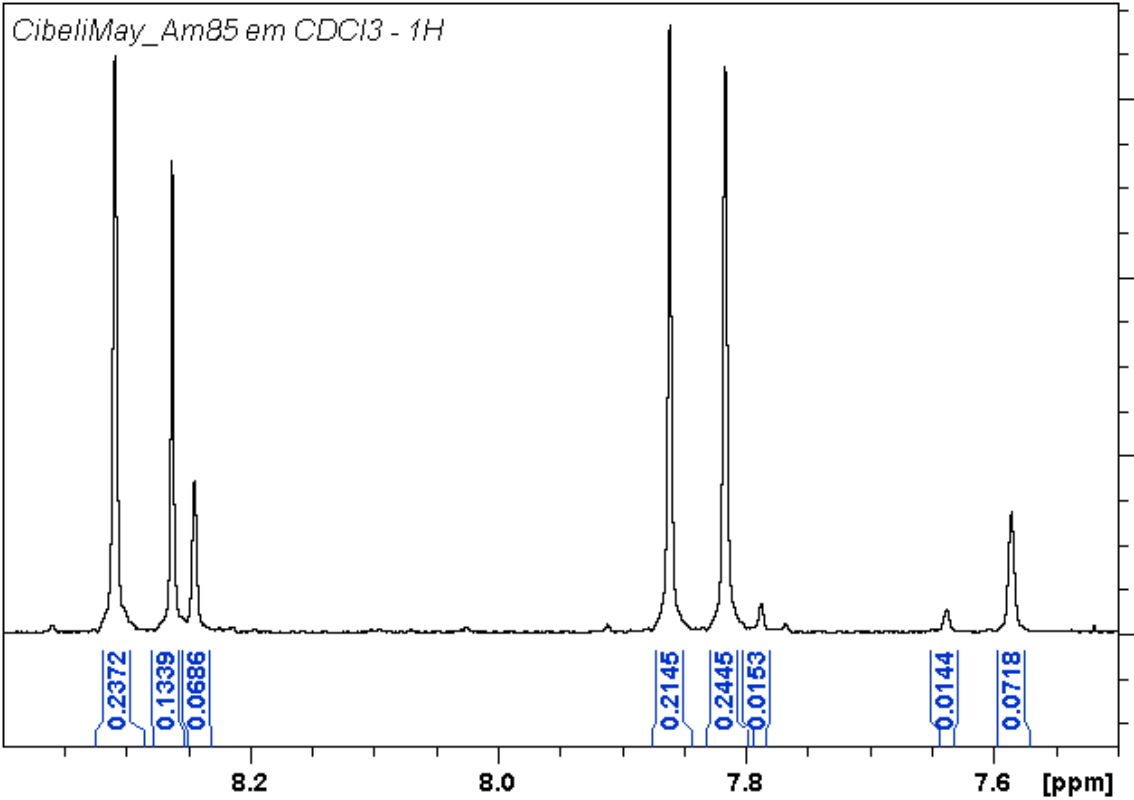
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,2596$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,4350$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,0957$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 31: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 14 – 288 h



Fonte: O autor

Tabela 31: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 14 – 288 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3054  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2372   |
| 2     | 8.2658  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.1339   |
| 3     | 8.2414  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0686   |
| 4     | 7.8598  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.2145   |
| 5     | 7.8154  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2445   |
| 6     | 7.7890  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.0153   |
| 7     | 7.6380  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.0144   |
| 8     | 7.5848  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0718   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0297$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,1404$$

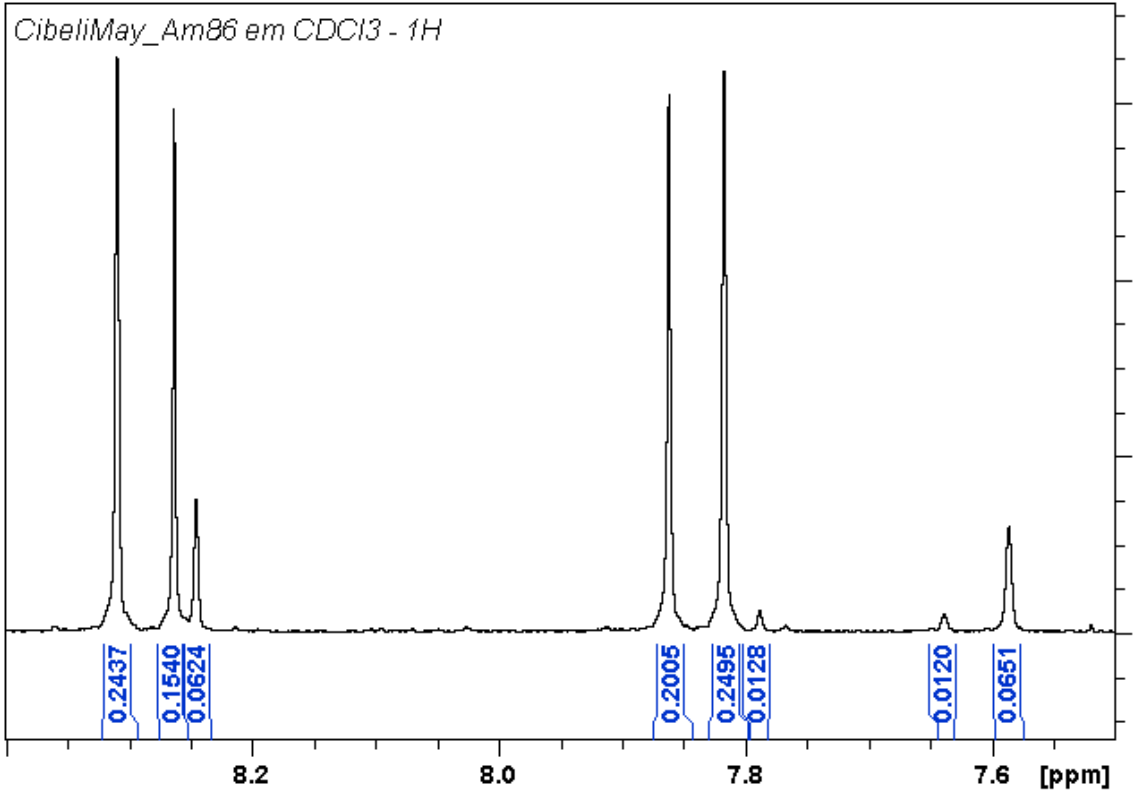
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,2145$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,4817$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,1339$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 32: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 15 – 312 h



Fonte: O autor

Tabela 32: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 15 – 312 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3082  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2437   |
| 2     | 8.2643  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.1540   |
| 3     | 8.2435  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0624   |
| 4     | 7.8594  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.2005   |
| 5     | 7.8150  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2495   |
| 6     | 7.7897  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.0128   |
| 7     | 7.6376  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.0120   |
| 8     | 7.5862  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0651   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0248$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1275$$

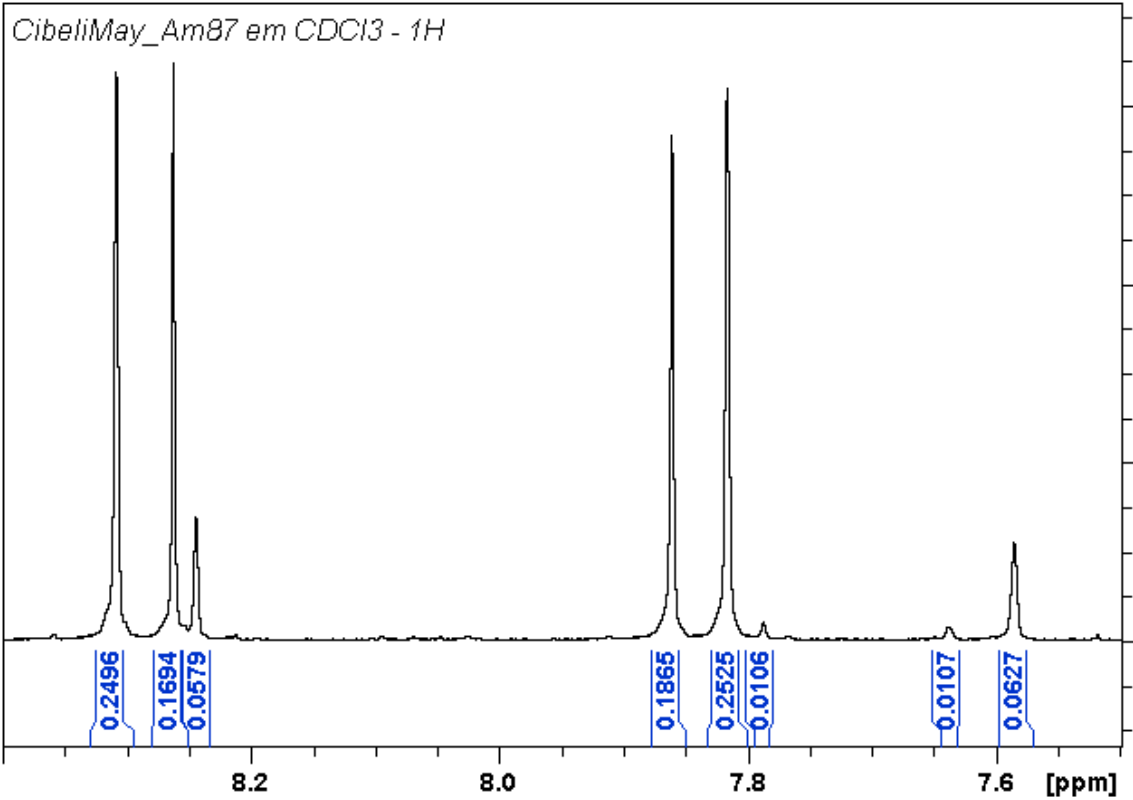
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,2005$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,4932$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,1540$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 33: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 16 – 336 h



Fonte: O autor

Tabela 33: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 16 – 336 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3126  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2496   |
| 2     | 8.2662  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.1694   |
| 3     | 8.2432  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0579   |
| 4     | 7.8641  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1865   |
| 5     | 7.8173  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2525   |
| 6     | 7.7896  | s (H <sub>d</sub> )                  | 0.0106   |
| 7     | 7.6388  | s (H <sub>c</sub> )                  | 0.0107   |
| 8     | 7.5837  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0627   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0213$$

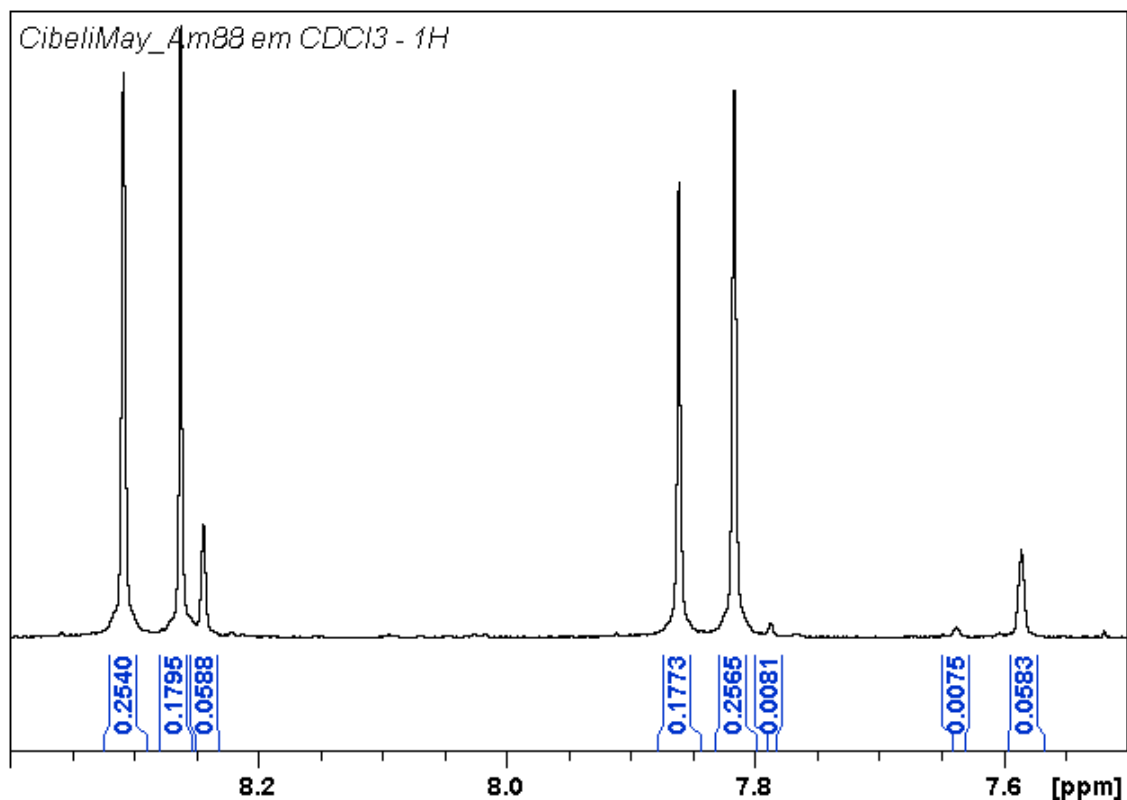
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1206$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1865$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,5021$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,1694$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 34: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 17 – 360 h

Fonte: O autor

Tabela 34: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 17 – 360 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3076         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.2540   |
| 2     | 8.2667         | s ( $\text{H}_k, \text{H}_l$ ) | 0.1795   |
| 3     | 8.2422         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0588   |
| 4     | 7.8612         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1773   |
| 5     | 7.8159         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.2565   |
| 6     | 7.7872         | s ( $\text{H}_d$ )             | 0.0081   |
| 7     | 7.6360         | s ( $\text{H}_c$ )             | 0.0075   |
| 8     | 7.5819         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0583   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0156$$

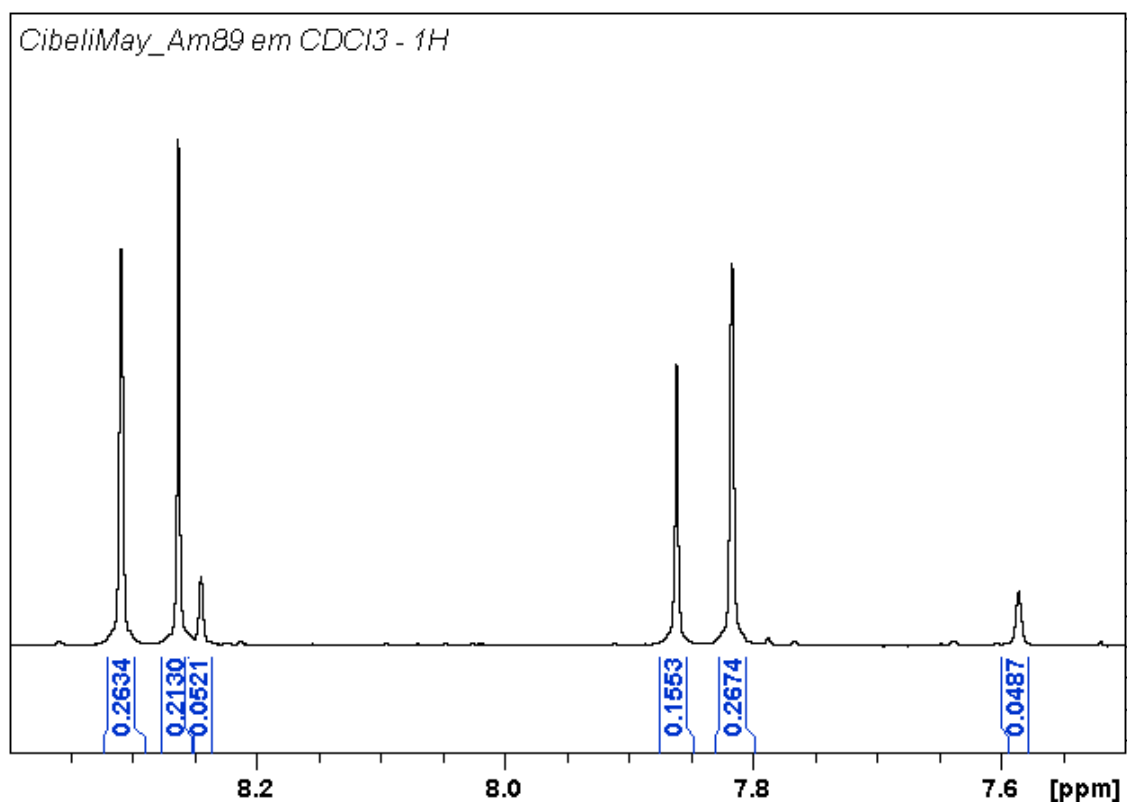
$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1171$$

$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1773$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,5105$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,1795$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 35: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 18 – 384 h

Fonte: O autor

Tabela 35: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 18 – 384 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                 | Integral |
|-------|----------------|--------------------------------|----------|
| 1     | 8.3073         | s ( $\text{H}_j$ )             | 0.2634   |
| 2     | 8.2638         | s ( $\text{H}_k, \text{H}_l$ ) | 0.2130   |
| 3     | 8.2445         | s ( $\text{H}_f$ )             | 0.0521   |
| 4     | 7.8621         | s ( $\text{H}_g, \text{H}_h$ ) | 0.1553   |
| 5     | 7.8150         | s ( $\text{H}_i$ )             | 0.2674   |
| 6     | 7.5868         | s ( $\text{H}_e$ )             | 0.0487   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,1008$$

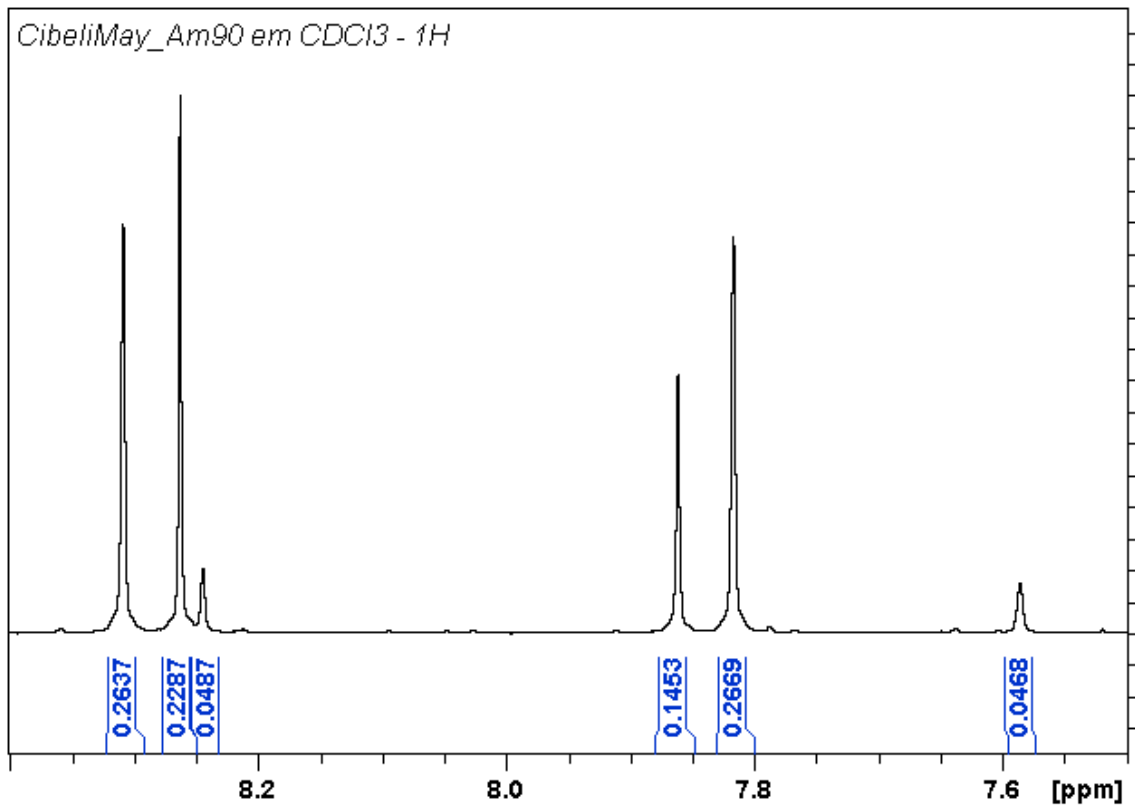
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1553$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,5308$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,2130$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 36: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 19 – 408



Fonte: O autor

Tabela 36: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 19 – 408 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3081  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2637   |
| 2     | 8.2646  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.2287   |
| 3     | 8.2414  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0487   |
| 4     | 7.8647  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1453   |
| 5     | 7.8160  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2669   |
| 6     | 7.5847  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0468   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0000$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0955$$

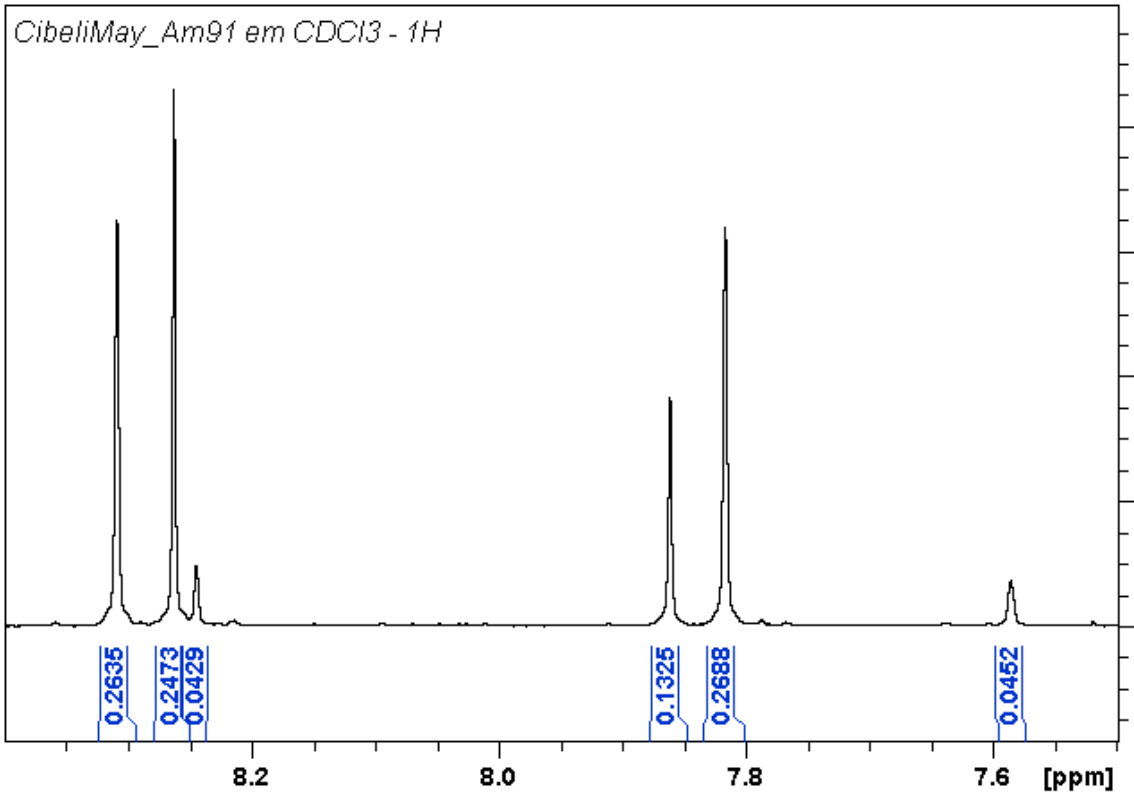
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,1453$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,5306$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,2287$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 37: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 20 – 432 h



Fonte: O autor

Tabela 37: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 20 – 432 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3093  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2635   |
| 2     | 8.2652  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.2473   |
| 3     | 8.2439  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0429   |
| 4     | 7.8633  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1325   |
| 5     | 7.8182  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2688   |
| 6     | 7.5855  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0452   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0000$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0881$$

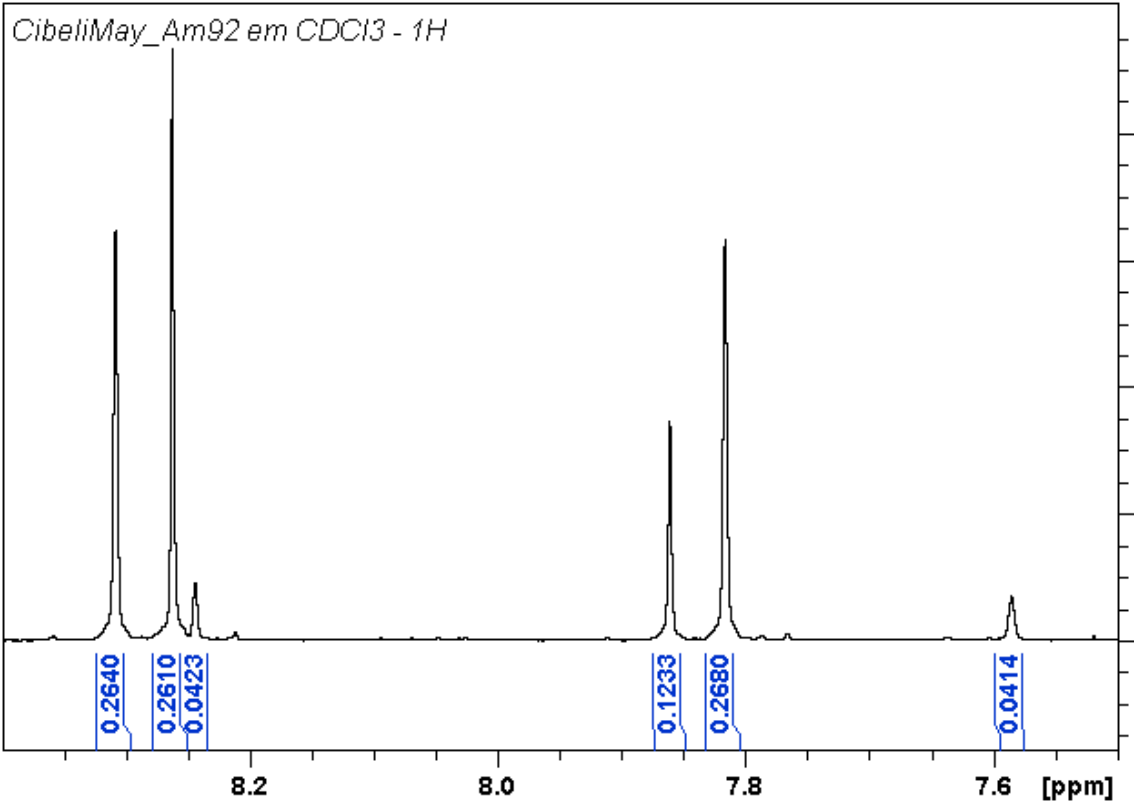
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,1325$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,5323$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,2473$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 38: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 21 – 456 h



Fonte: O autor

Tabela 38: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 21 – 456 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.3108         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.2640   |
| 2     | 8.2650         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.2610   |
| 3     | 8.2429         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0423   |
| 4     | 7.8621         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.1233   |
| 5     | 7.8184         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.2680   |
| 6     | 7.5857         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0414   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0837$$

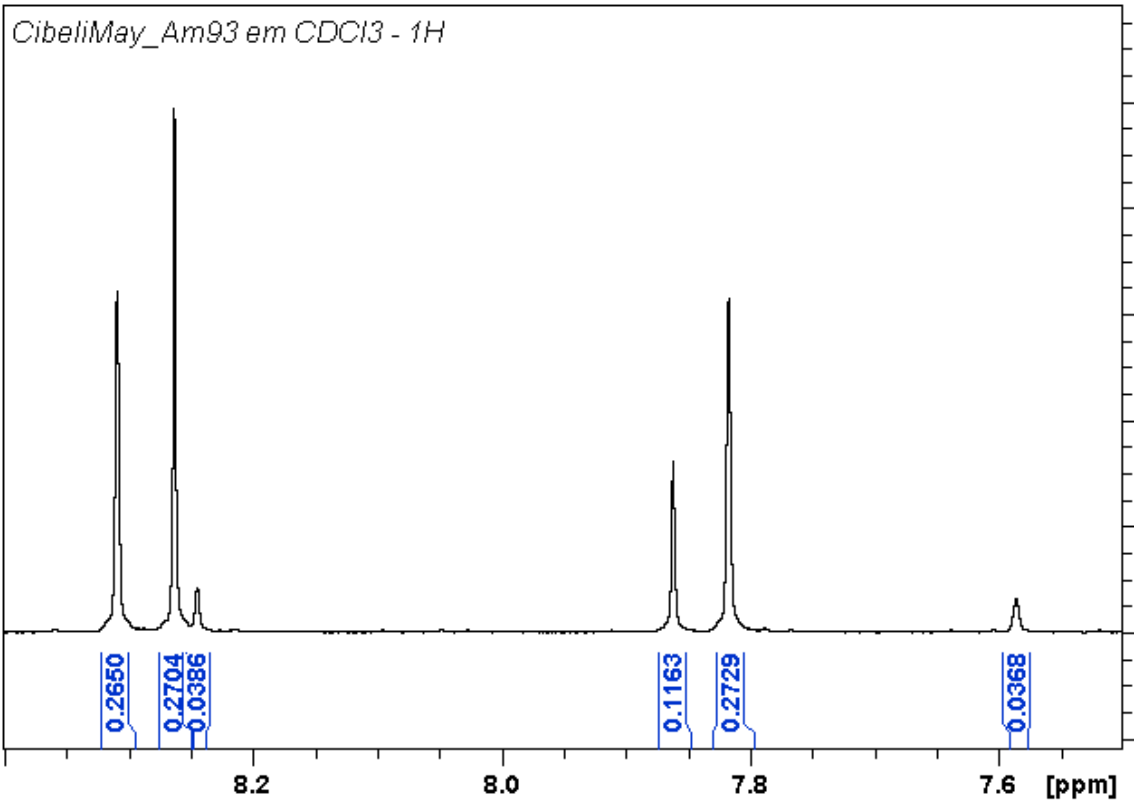
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1233$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,5320$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,2610$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 39: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 22 – 480 h



Fonte: O autor

Tabela 39: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 22 – 480 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3091  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2650   |
| 2     | 8.2633  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.2704   |
| 3     | 8.2433  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0386   |
| 4     | 7.8611  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1163   |
| 5     | 7.8141  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2729   |
| 6     | 7.5847  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0368   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0000$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0754$$

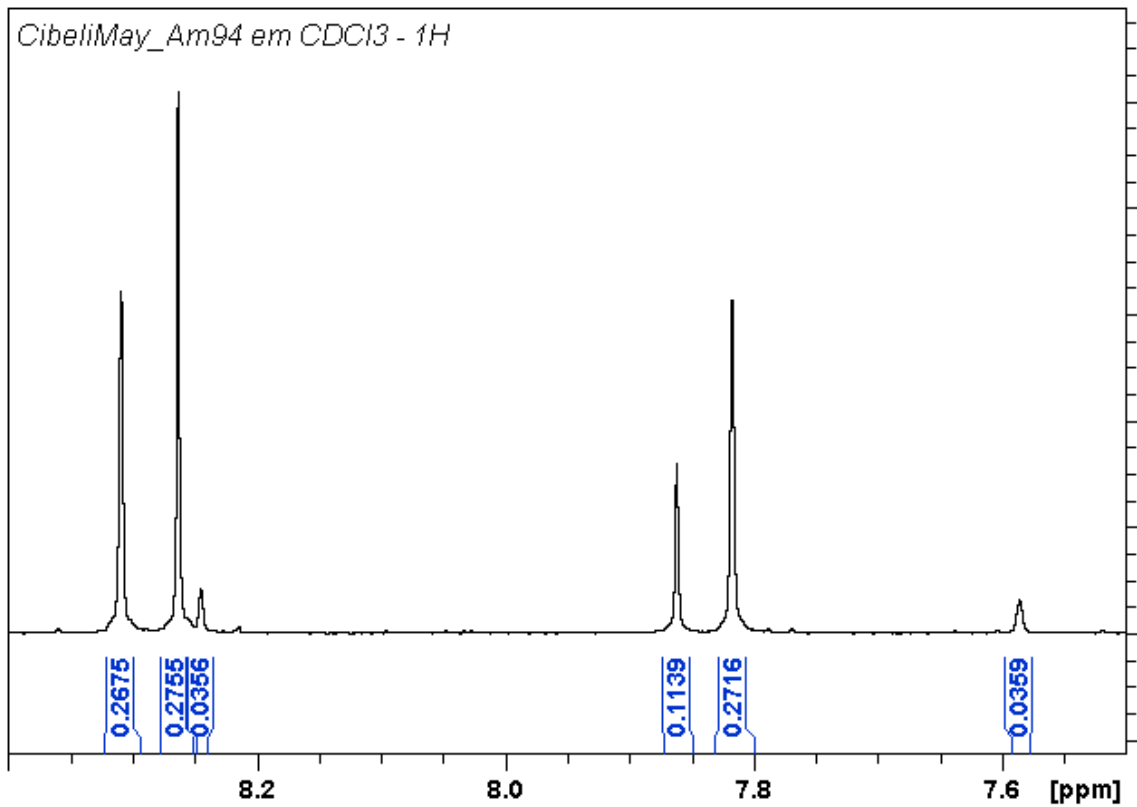
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,1163$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,5379$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,2704$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 40: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 23 – 504 h



Fonte: O autor

Tabela 40: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 23 – 504 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade                    | Integral |
|-------|----------------|-----------------------------------|----------|
| 1     | 8.3090         | s ( $\text{H}_j$ )                | 0.2675   |
| 2     | 8.2650         | s ( $\text{H}_k$ , $\text{H}_l$ ) | 0.2755   |
| 3     | 8.2451         | s ( $\text{H}_f$ )                | 0.0356   |
| 4     | 7.8610         | s ( $\text{H}_g$ , $\text{H}_h$ ) | 0.1139   |
| 5     | 7.8165         | s ( $\text{H}_i$ )                | 0.2716   |
| 6     | 7.5860         | s ( $\text{H}_e$ )                | 0.0359   |

$$1\ ^1\text{H}_a = 1\ ^1\text{H}_b = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_c = 1\ ^1\text{H}_d = 0,0000$$

$$1\ ^1\text{H}_e = 1\ ^1\text{H}_f = 0,0715$$

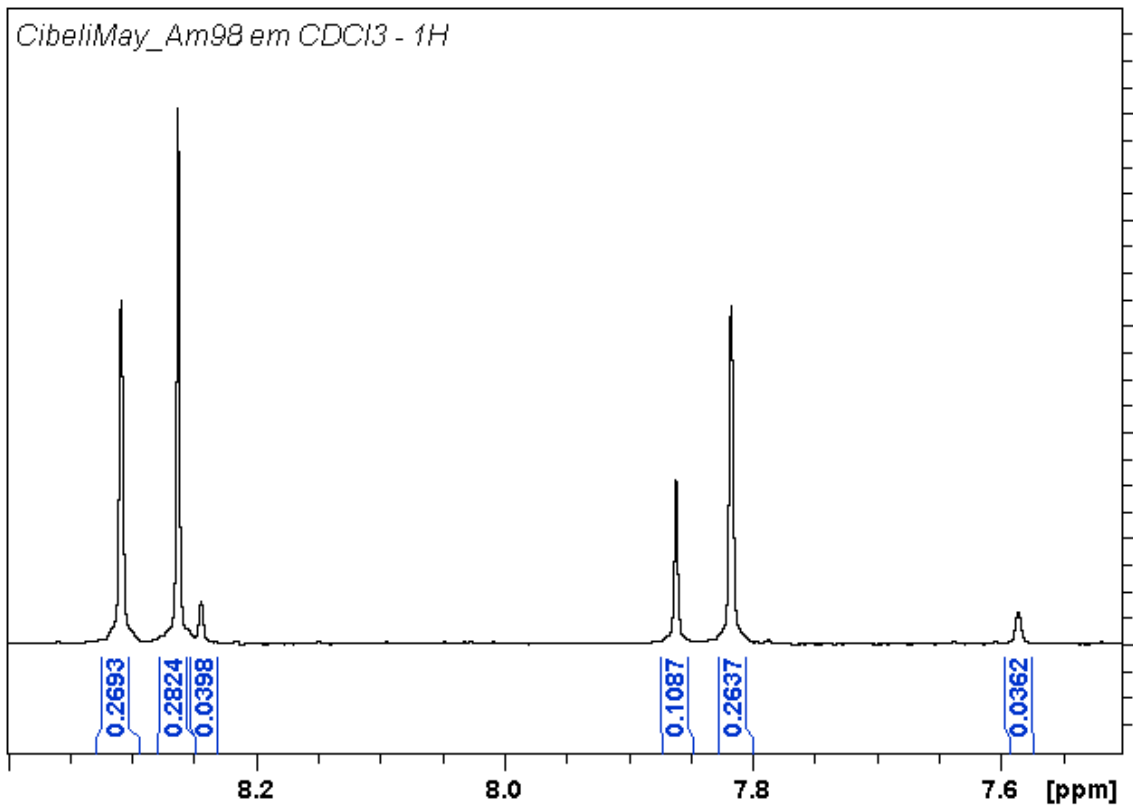
$$1\ ^1\text{H}_g = 1\ ^1\text{H}_h = 0,1139$$

$$1\ ^1\text{H}_i = 1\ ^1\text{H}_j = 0,5391$$

$$1\ ^1\text{H}_k = 1\ ^1\text{H}_l = 0,2755$$

$$\sum_{x=a-l}^1\ ^1\text{H}_x = 1,0$$

Figura 41: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 23 24 – 528 h



Fonte: O autor

Tabela 41: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 24 – 528 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3116  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2693   |
| 2     | 8.2652  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.2824   |
| 3     | 8.2409  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0398   |
| 4     | 7.8608  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1087   |
| 5     | 7.8145  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2637   |
| 6     | 7.5838  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0362   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0000$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0760$$

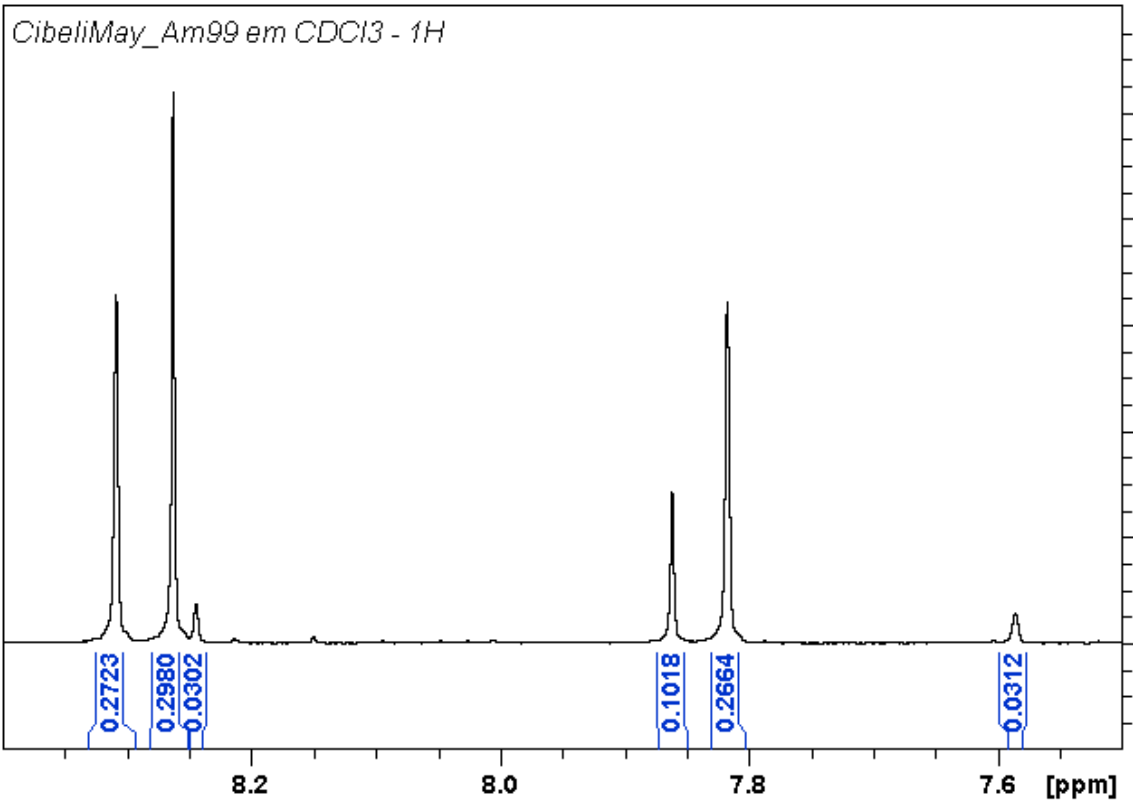
$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,1087$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,5330$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,2824$$

$$\sum_{x=a-l}^{} \ ^1H_x = 1,0$$

Figura 42: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para região do anel aromático para a amostra 25 – 552 h



Fonte: O autor

Tabela 42: Dados de RMN de <sup>1</sup>H NMR amostra 25 – 552 h

| Picos | δ (ppm) | Multiplicidade                       | Integral |
|-------|---------|--------------------------------------|----------|
| 1     | 8.3126  | s (H <sub>j</sub> )                  | 0.2723   |
| 2     | 8.2667  | s (H <sub>k</sub> , H <sub>l</sub> ) | 0.2980   |
| 3     | 8.2452  | s (H <sub>f</sub> )                  | 0.0302   |
| 4     | 7.8613  | s (H <sub>g</sub> , H <sub>h</sub> ) | 0.1018   |
| 5     | 7.8171  | s (H <sub>i</sub> )                  | 0.2664   |
| 6     | 7.5867  | s (H <sub>e</sub> )                  | 0.0312   |

$$1\ ^1H_a = 1\ ^1H_b = 0,0000$$

$$1\ ^1H_c = 1\ ^1H_d = 0,0000$$

$$1\ ^1H_e = 1\ ^1H_f = 0,0614$$

$$1\ ^1H_g = 1\ ^1H_h = 0,1018$$

$$1\ ^1H_i = 1\ ^1H_j = 0,5387$$

$$1\ ^1H_k = 1\ ^1H_l = 0,2980$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Tabela 43: Porcentagens Relativas para as estruturas derivadas de 2,5-diciano-*p*-xileno

| Amostra | Tempo<br>(h) | Porcentagens Relativa (%) |      |      |      |      |      |
|---------|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|         |              | (1)                       | (2)  | (3)  | (4)  | (5)  | (6)  |
| Am 1    | 5            | 96,7                      | 3,3  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Am 2    | 18           | 88,9                      | 11,1 | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| Am 3    | 24           | 62,7                      | 35,7 | 0,0  | 1,6  | 0,0  | 0,0  |
| Am 4    | 48           | 35,2                      | 55,8 | 3,6  | 5,4  | 0,0  | 0,0  |
| Am 5    | 72           | 15,5                      | 62,3 | 7,6  | 12,7 | 1,8  | 0,0  |
| Am 6    | 96           | 7,1                       | 56,4 | 12,6 | 19,4 | 4,4  | 0,0  |
| Am 7    | 120          | 2,8                       | 47,7 | 15,7 | 25,8 | 8,0  | 0,0  |
| Am 8    | 144          | 0,9                       | 37,4 | 18,4 | 30,0 | 12,4 | 0,8  |
| Am 9    | 168          | 0,0                       | 24,6 | 20,4 | 33,4 | 19,9 | 1,7  |
| Am 10   | 196          | 0,0                       | 19,4 | 20,2 | 33,7 | 24,3 | 2,4  |
| Am 11   | 216          | 0,0                       | 14,2 | 20,1 | 33,1 | 29,0 | 3,6  |
| Am 12   | 240          | 0,0                       | 10,8 | 19,2 | 31,5 | 33,4 | 5,2  |
| Am 13   | 264          | 0,0                       | 4,9  | 16,1 | 26,0 | 43,5 | 9,6  |
| Am 14   | 288          | 0,0                       | 3,0  | 14,0 | 21,4 | 48,2 | 13,4 |
| Am 15   | 312          | 0,0                       | 2,5  | 12,7 | 20,0 | 49,3 | 15,4 |
| Am 16   | 336          | 0,0                       | 2,1  | 12,0 | 18,6 | 50,2 | 16,9 |
| Am 17   | 360          | 0,0                       | 1,6  | 11,7 | 17,7 | 51,0 | 17,9 |
| Am 18   | 384          | 0,0                       | 0,0  | 10,1 | 15,5 | 53,1 | 21,3 |
| Am 19   | 408          | 0,0                       | 0,0  | 9,5  | 14,5 | 53,1 | 22,9 |
| Am 20   | 432          | 0,0                       | 0,0  | 8,8  | 13,3 | 53,2 | 24,4 |
| Am 21   | 456          | 0,0                       | 0,0  | 8,4  | 12,3 | 53,2 | 26,1 |
| Am 22   | 480          | 0,0                       | 0,0  | 7,5  | 11,6 | 53,8 | 27,0 |
| Am 23   | 504          | 0,0                       | 0,0  | 7,1  | 11,4 | 53,9 | 27,5 |
| Am 24   | 528          | 0,0                       | 0,0  | 7,6  | 10,9 | 53,3 | 28,2 |
| Am 25   | 552          | 0,0                       | 0,0  | 6,1  | 10,2 | 53,9 | 29,8 |

## Reação Química Convencional: RMN de $^1\text{H}$ Bromação do *p*-xileno

Figura 43: Estruturas derivadas de *p*-xileno

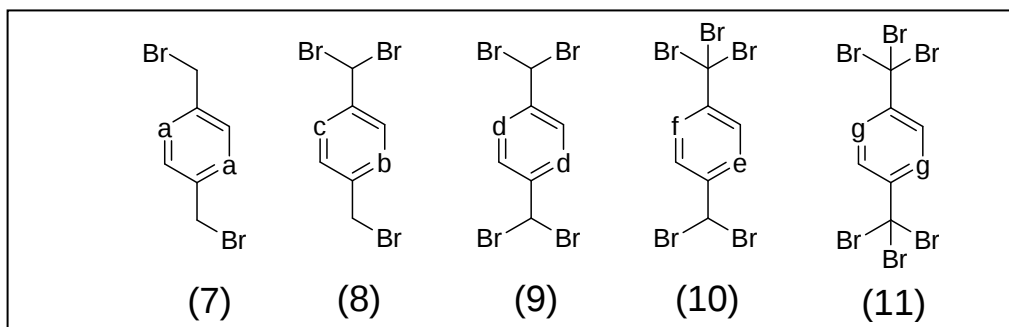
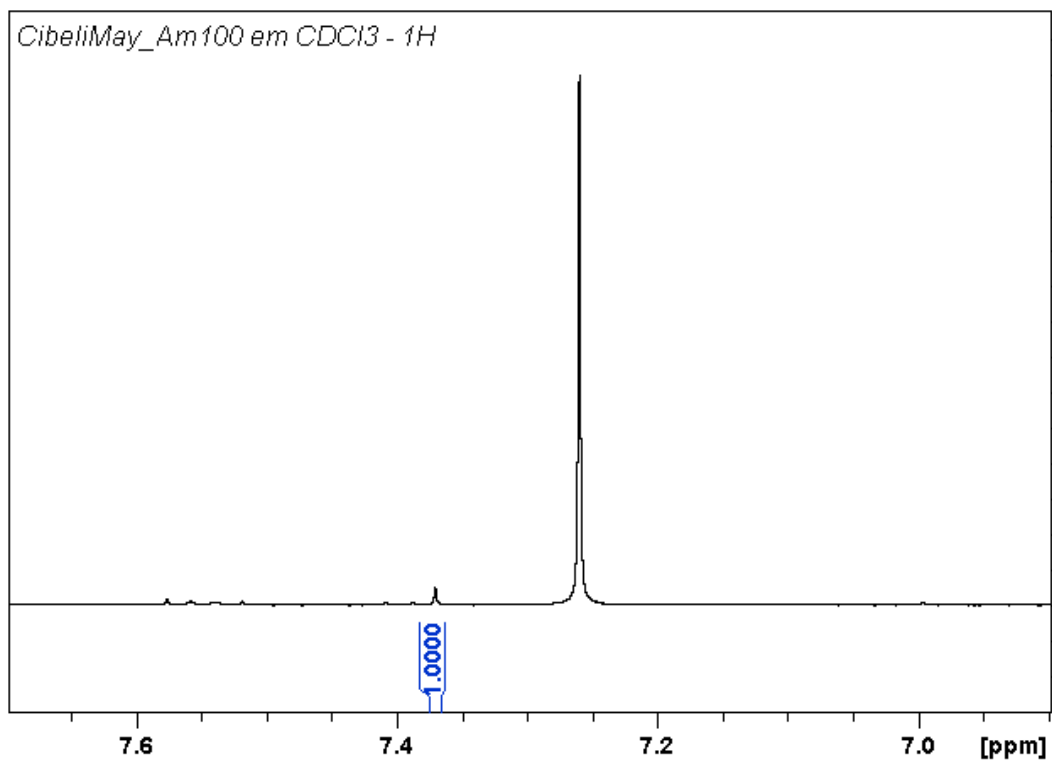


Figura 44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 1 - 15 min



Fonte: O autor

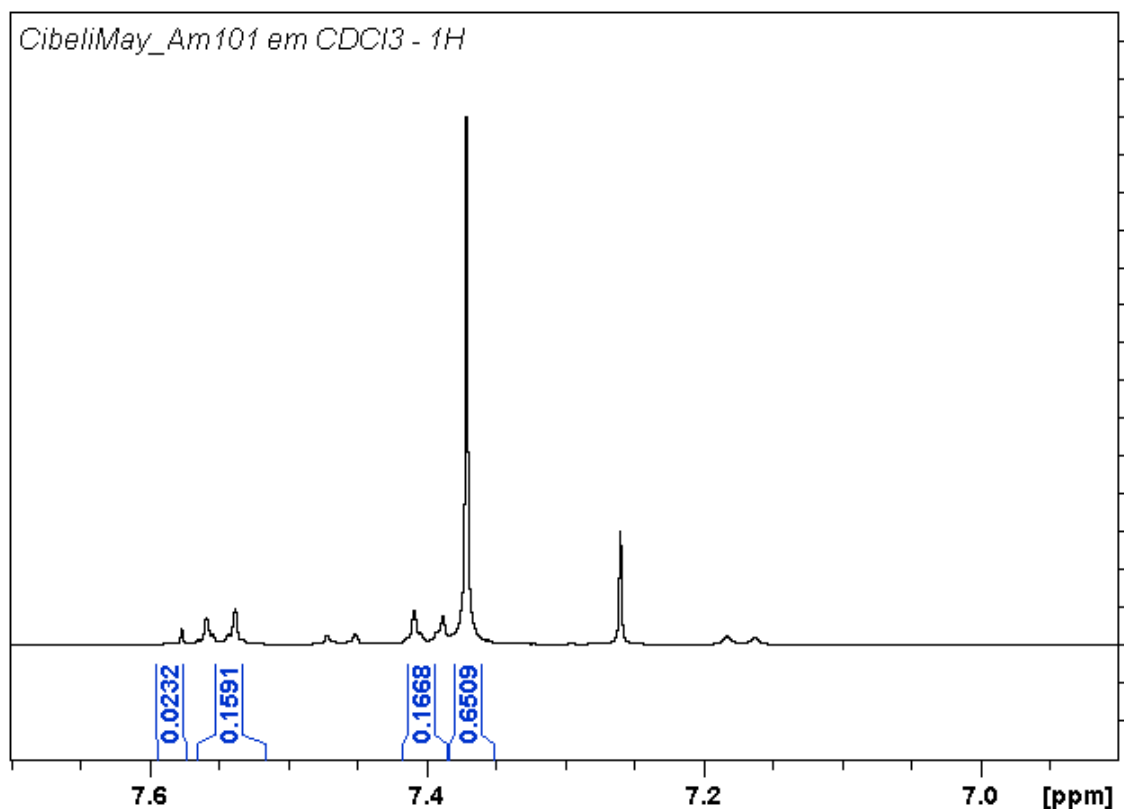
Tabela 44: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 1 - 15 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade     | Integral |
|-------|----------------|--------------------|----------|
| 1     | 7.3704         | s ( $\text{H}_a$ ) | 1.0000   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 1,000$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 45: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 2 - 30 min



Fonte: O autor

Tabela 45: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 2 – 30 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5836         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.0232   |
| 2     | 7.5415         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.1591   |
| 3     | 7.4017         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.1668   |
| 4     | 7.3682         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.6509   |

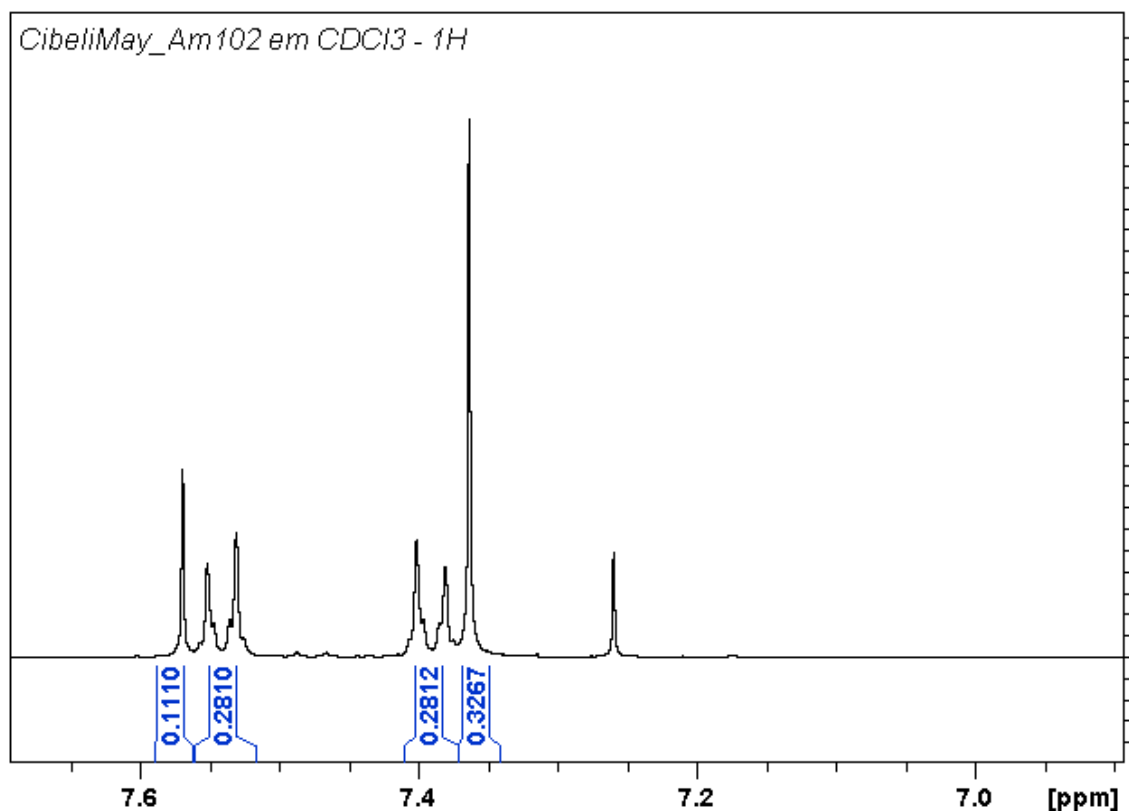
$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,6509$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,3259$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,0232$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 46: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 3 - 45 min



Fonte: O autor

Tabela 46: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 3 – 45 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5762         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1110   |
| 2     | 7.5391         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.2810   |
| 3     | 7.3914         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.2812   |
| 4     | 7.3566         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.3267   |

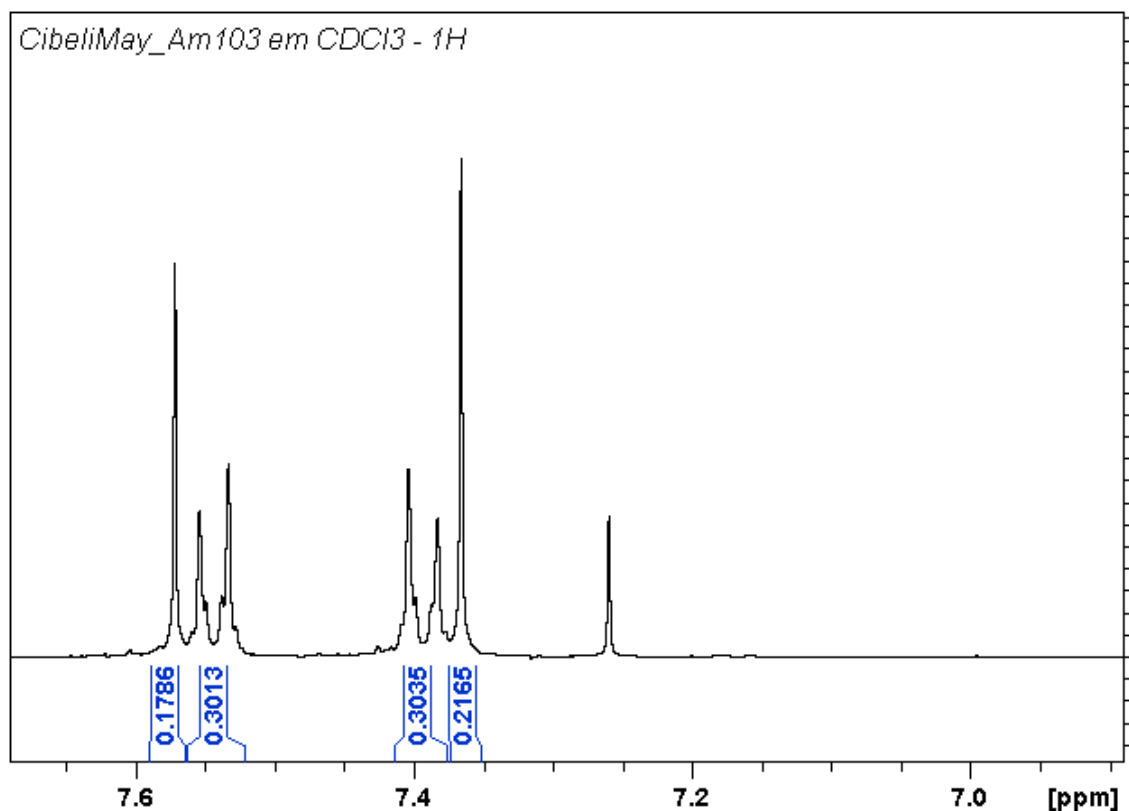
$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,3267$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,5622$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,1110$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 47: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 4 - 60 min



Fonte: O autor

Tabela 47: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 4 – 60 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5774         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1786   |
| 2     | 7.5429         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.3013   |
| 3     | 7.3957         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.3035   |
| 4     | 7.3634         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.2165   |

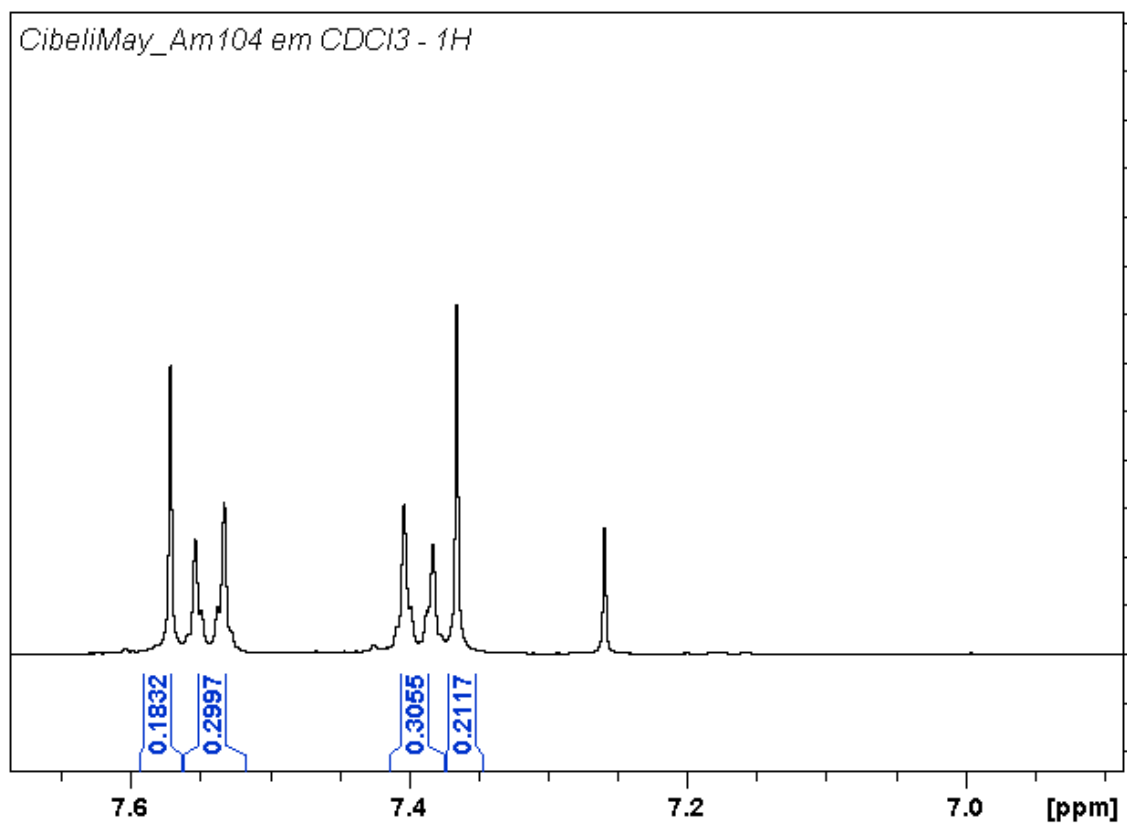
$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,2165$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,6048$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,1786$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 48: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 5 - 75 min



Fonte: O autor

Tabela 48: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 5 – 75 min

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5787         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1832   |
| 2     | 7.5399         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.2997   |
| 3     | 7.3947         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.3055   |
| 4     | 7.3601         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.2117   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,2117$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b + 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,6052$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,1832$$

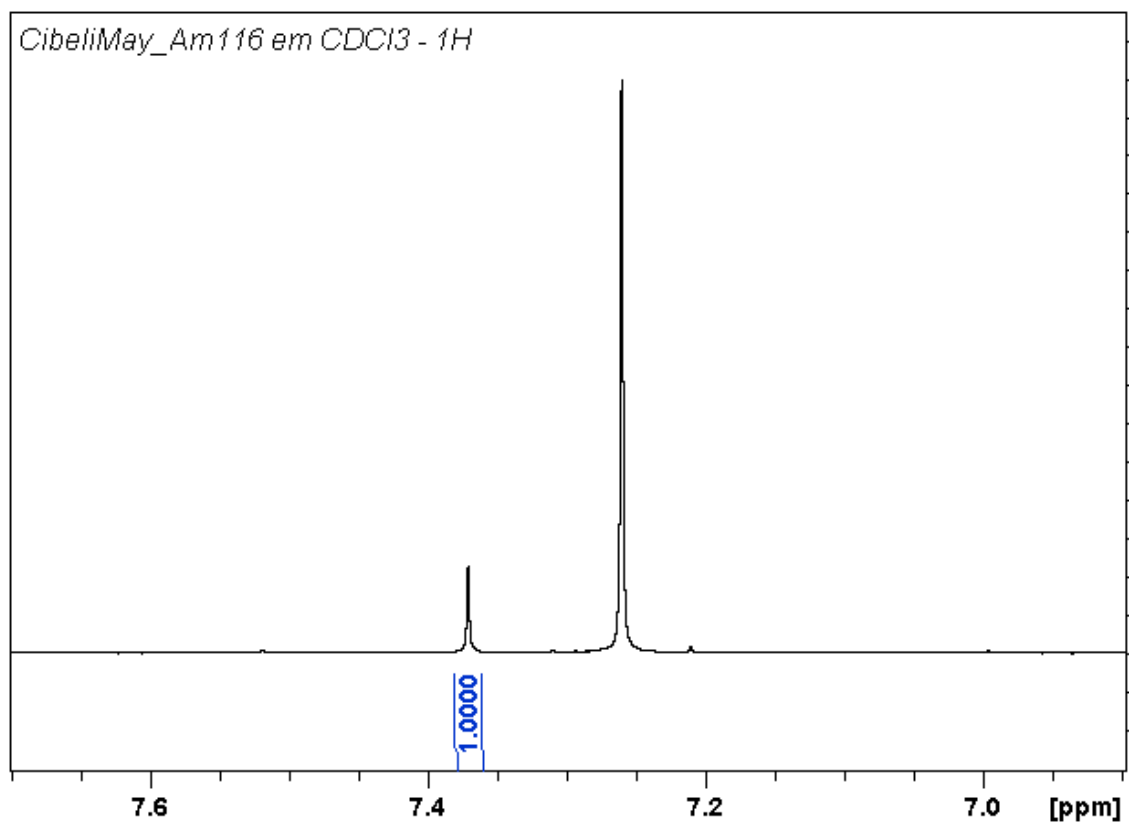
$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Tabela 49: Porcentagem Relativa para as estruturas derivadas de *p*-xileno

|                | Porcentagem Relativa para as Estruturas (%) |       |       |
|----------------|---------------------------------------------|-------|-------|
| Time (minutes) | 7                                           | 8     | 9     |
| 15             | 100,0                                       | 0,00  | 0,00  |
| 30             | 65,09                                       | 32,59 | 2,32  |
| 45             | 32,67                                       | 56,22 | 11,10 |
| 60             | 21,65                                       | 60,48 | 17,86 |

## Reação Eletroquímica: RMN de $^1\text{H}$ para reação de bromação do *p*-xileno

Figura 49: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 1 – 3 h



Fonte: O autor

Tabela 50: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 1 – 3 h

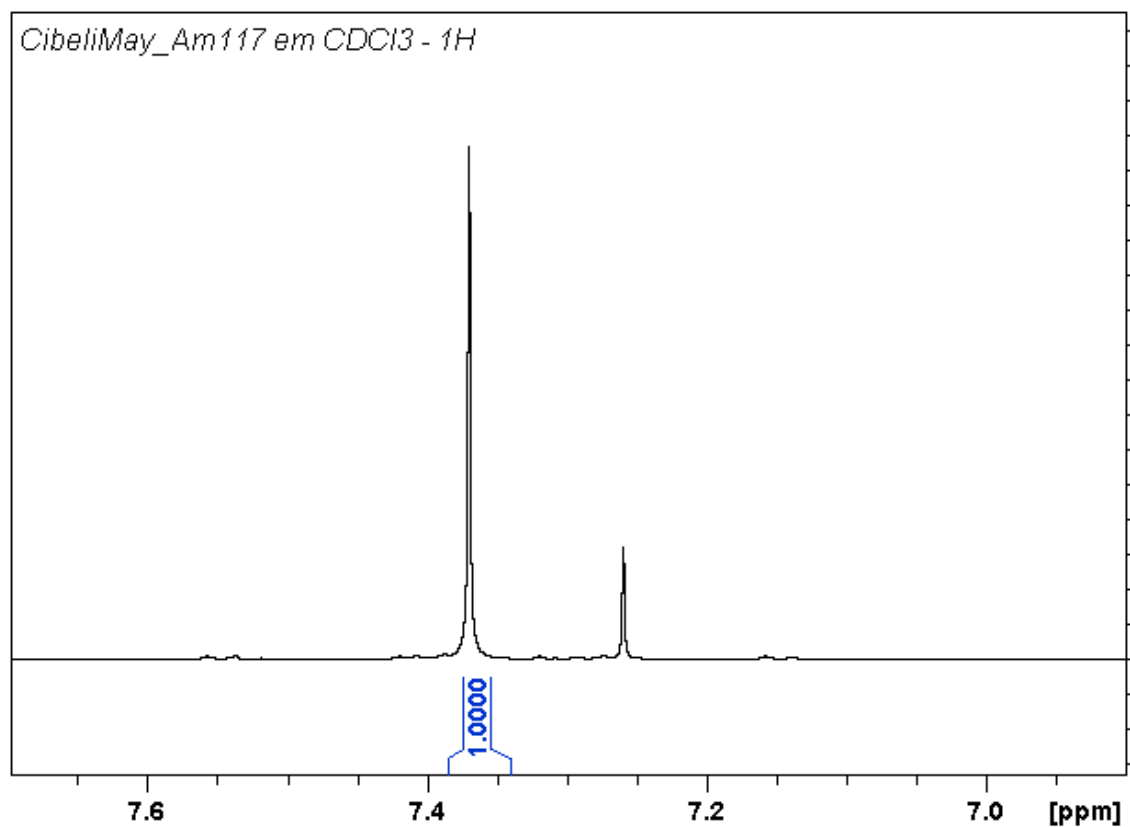
| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade     | Integral |
|-------|----------------|--------------------|----------|
| 1     | 7.3702         | s ( $\text{H}_a$ ) | 1.0000   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 1,000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,000$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,000$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 50: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 2 – 6 h

Fonte: O autor

Tabela 51: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 2 – 6 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade     | Integral |
|-------|----------------|--------------------|----------|
| 1     | 7.3630         | s ( $\text{H}_a$ ) | 1.0000   |

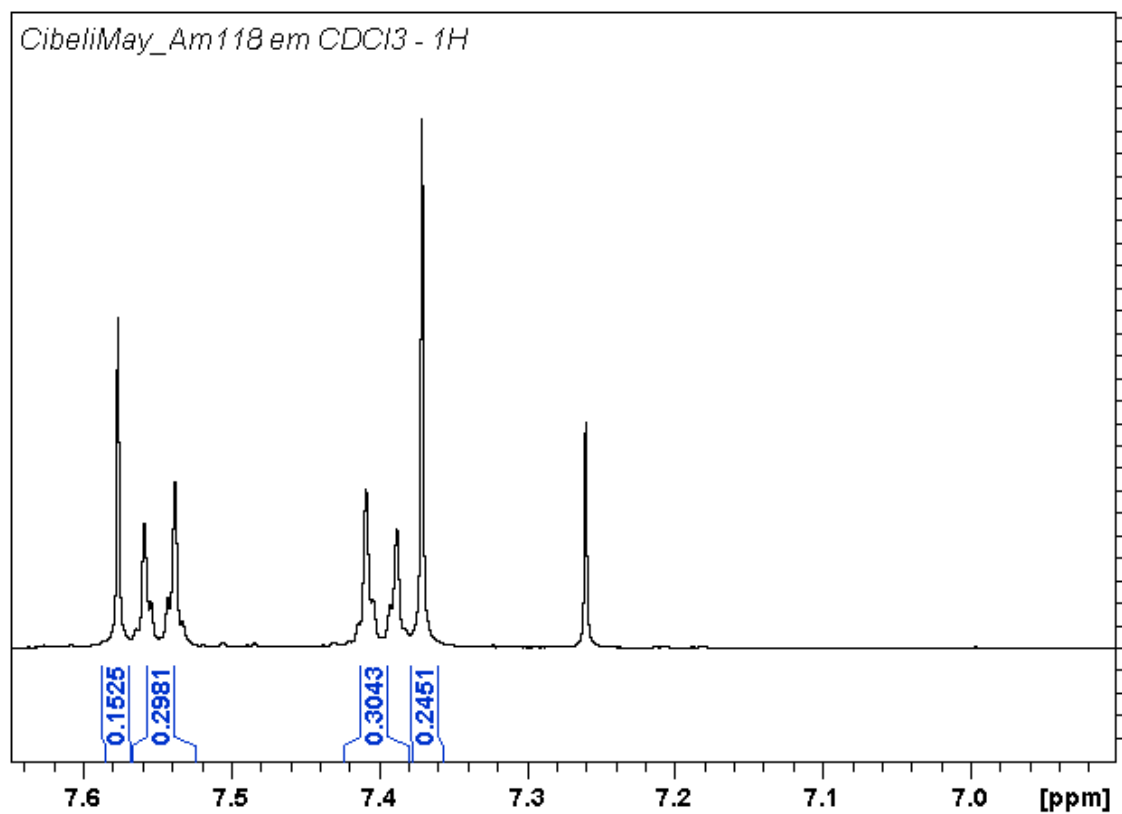
$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 1,000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,000$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,000$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 51: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 3 – 10 h



Fonte: O autor

Tabela 52: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 3 – 10 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5769         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1525   |
| 2     | 7.5459         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.2981   |
| 3     | 7.4020         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.3043   |
| 4     | 7.3676         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.2451   |

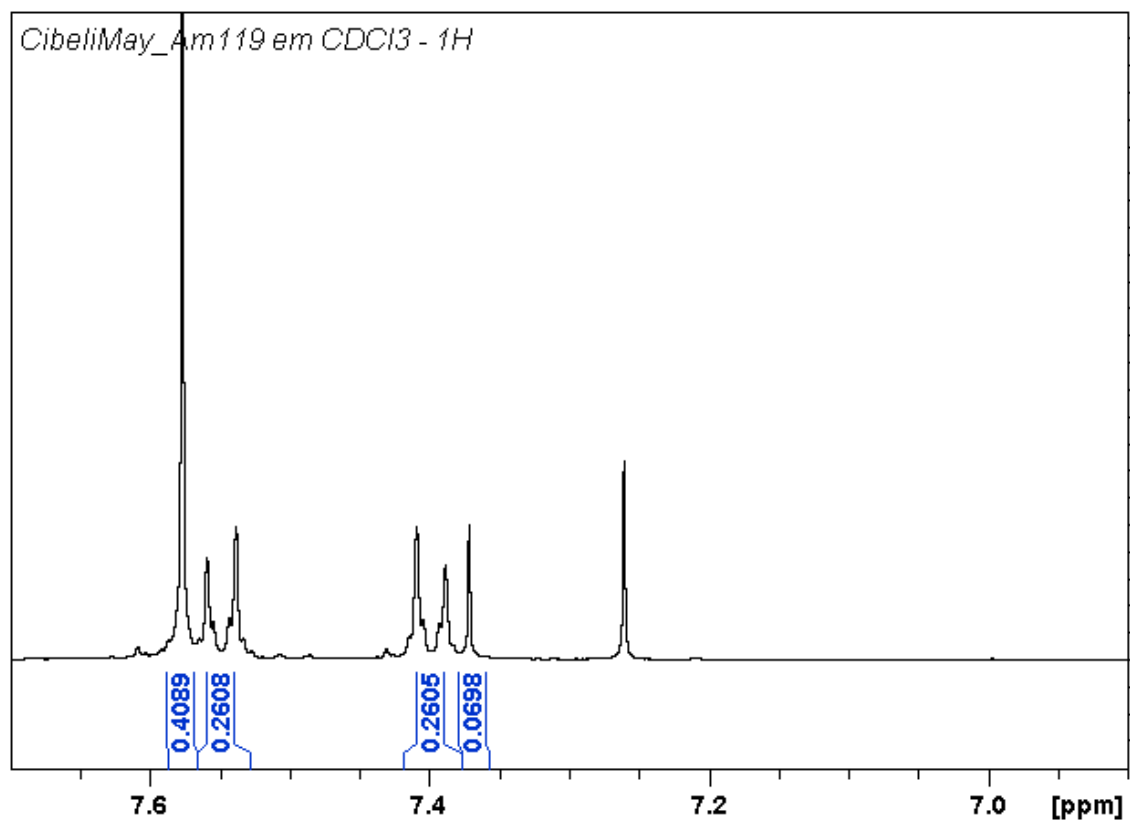
$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,2451$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,6024$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,1525$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 52: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 4 – 14 h



Fonte: O autor

Tabela 53: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 4 – 14 h

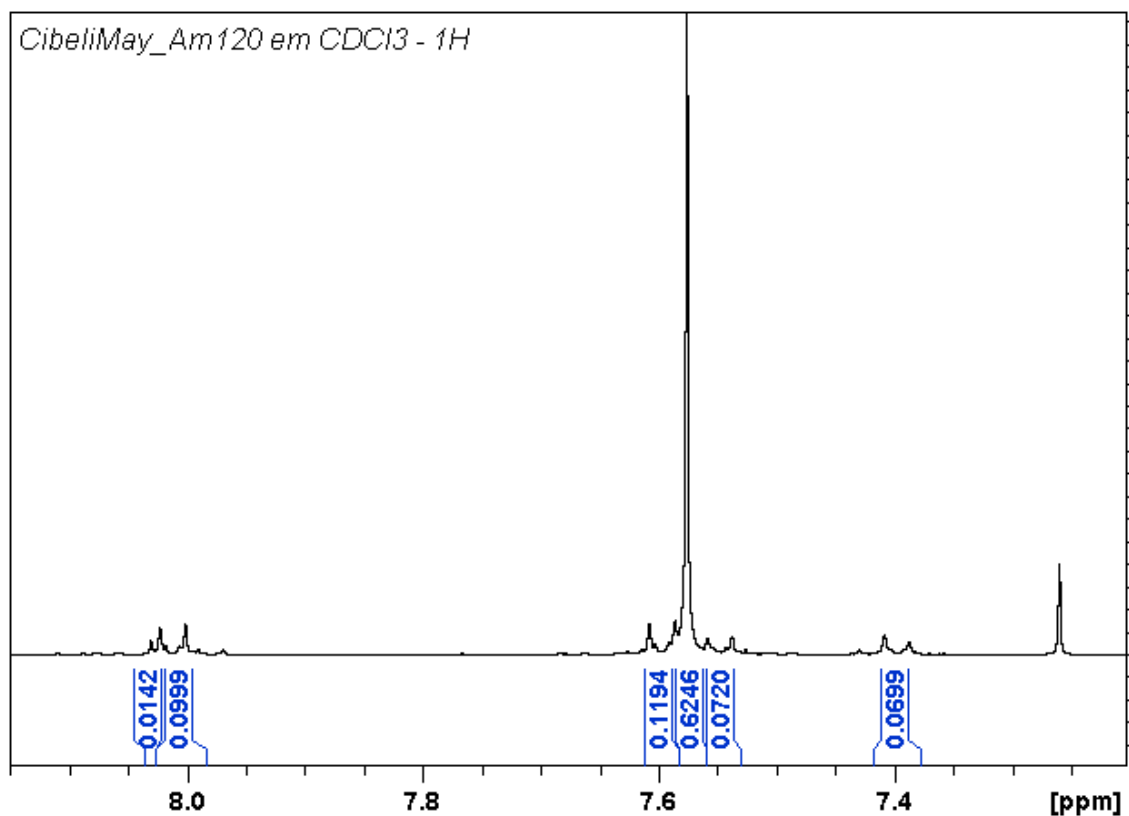
| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5773         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.4089   |
| 2     | 7.5476         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.2608   |
| 3     | 7.3980         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.2605   |
| 4     | 7.3672         | s ( $\text{H}_a$ )  | 0.0698   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0698$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,5213$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,4089$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 53: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 5 – 18 h

Fonte: O autor

Tabela 54: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 5 – 18 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0316         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.0142   |
| 2     | 8.0052         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.0999   |
| 3     | 7.5974         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.1194   |
| 4     | 7.5716         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.6246   |
| 5     | 7.5455         | dt ( $\text{H}_c$ ) | 0.0720   |
| 6     | 7.3986         | dt ( $\text{H}_b$ ) | 0.0699   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,1419$$

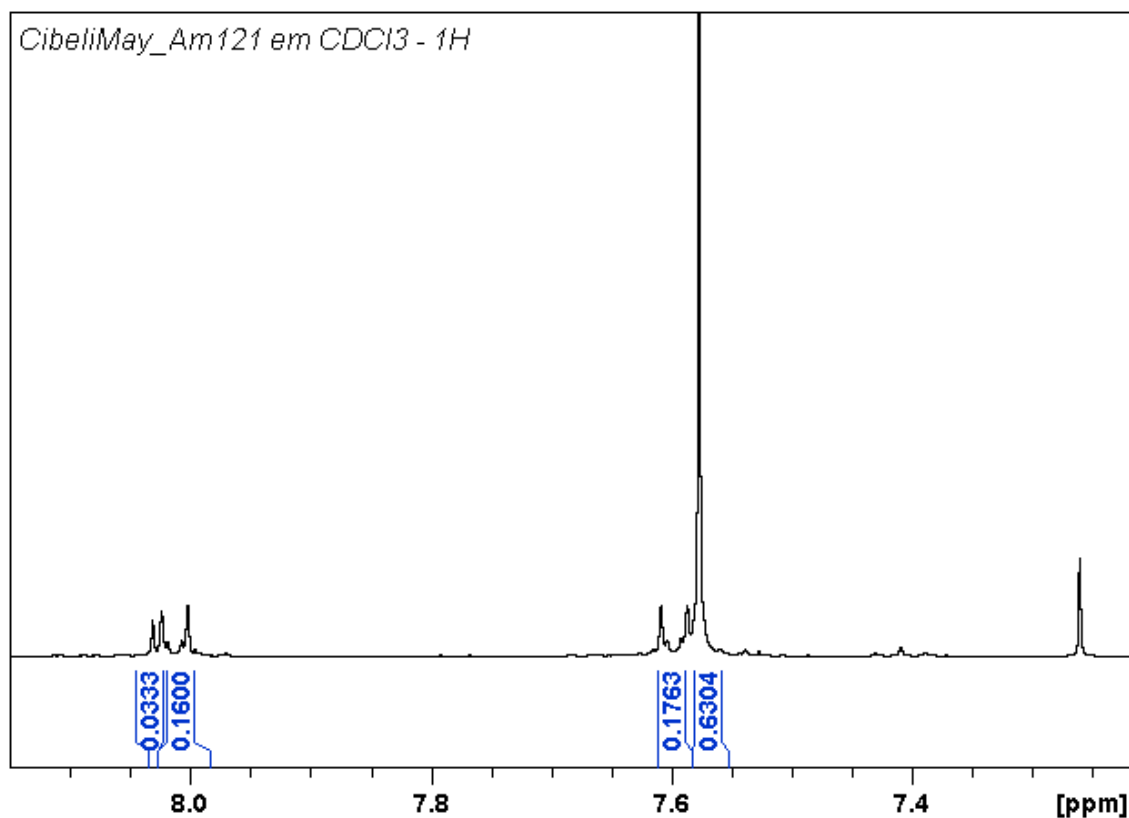
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,6246$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,2193$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,0142$$

$$\sum_{x=a-l} ^1\text{H}_x = 1,0$$

Figura 54: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 6 – 22 h



Fonte: O autor

Tabela 55: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 5 – 22 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0316         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.0333   |
| 2     | 8.0051         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.1600   |
| 3     | 7.5977         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.1763   |
| 4     | 7.5685         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.6304   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

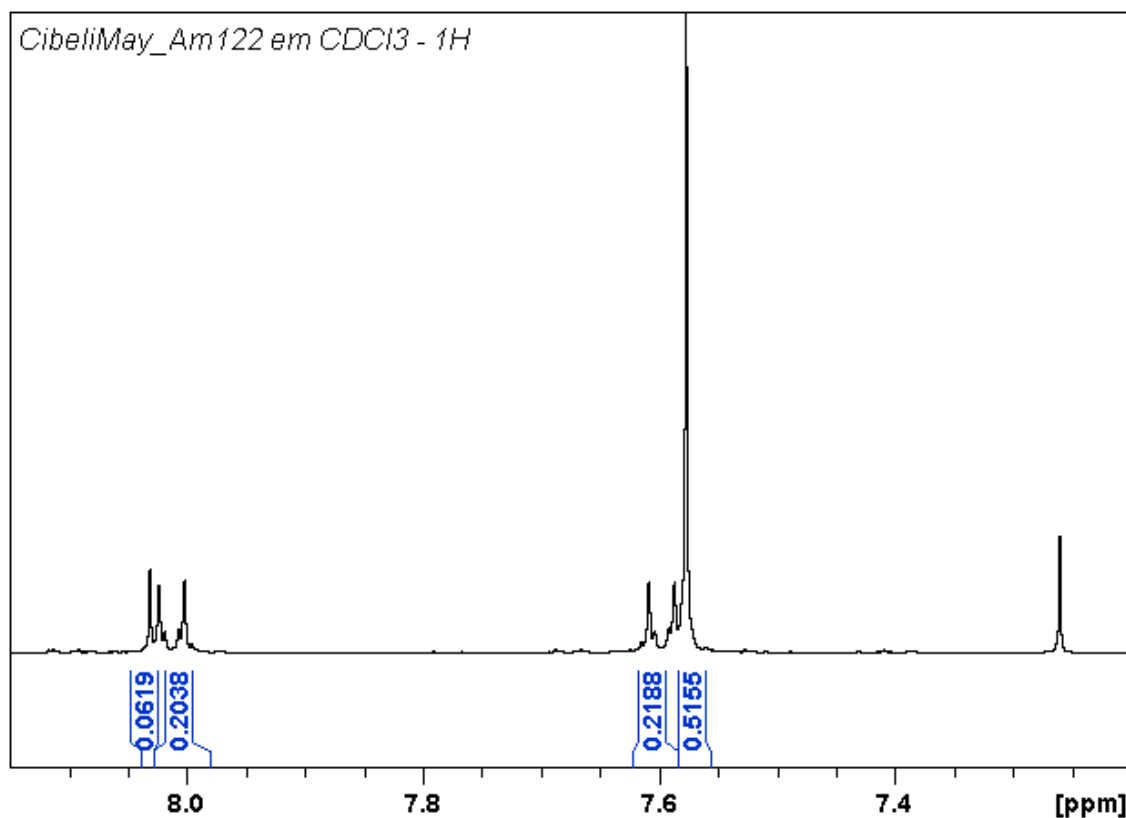
$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,6304$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,3363$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,0333$$

$$\sum_{x=a-l}^1 {}^1\text{H}_x = 1,0$$

Figura 55: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 7 – 26 h

Fonte: O autor

Tabela 1: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 7 – 26 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0338         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.0619   |
| 2     | 8.0047         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2038   |
| 3     | 7.6032         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2188   |
| 4     | 7.5700         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.5155   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

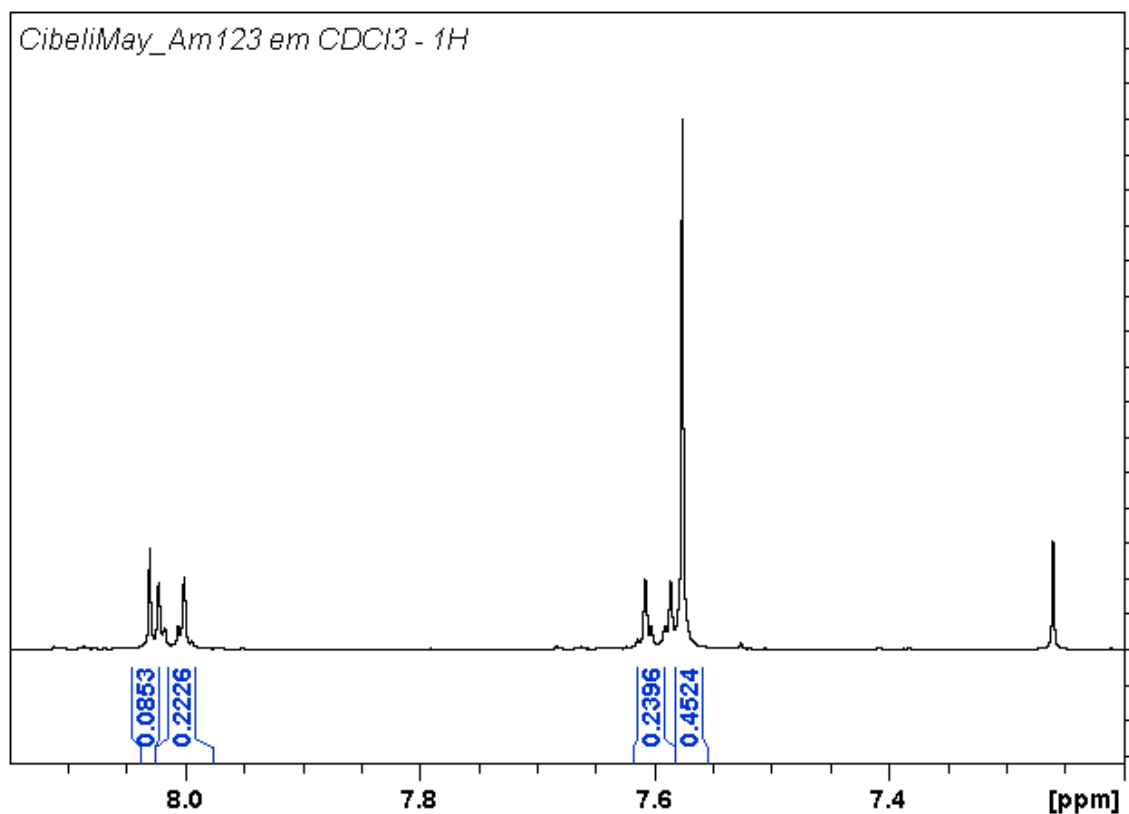
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,5155$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,4226$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,0619$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 56: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 8 – 30 h



Fonte: O autor

Tabela 57: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 8 – 30 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0324         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.0853   |
| 2     | 8.0014         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2226   |
| 3     | 7.6003         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2396   |
| 4     | 7.5685         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.4524   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

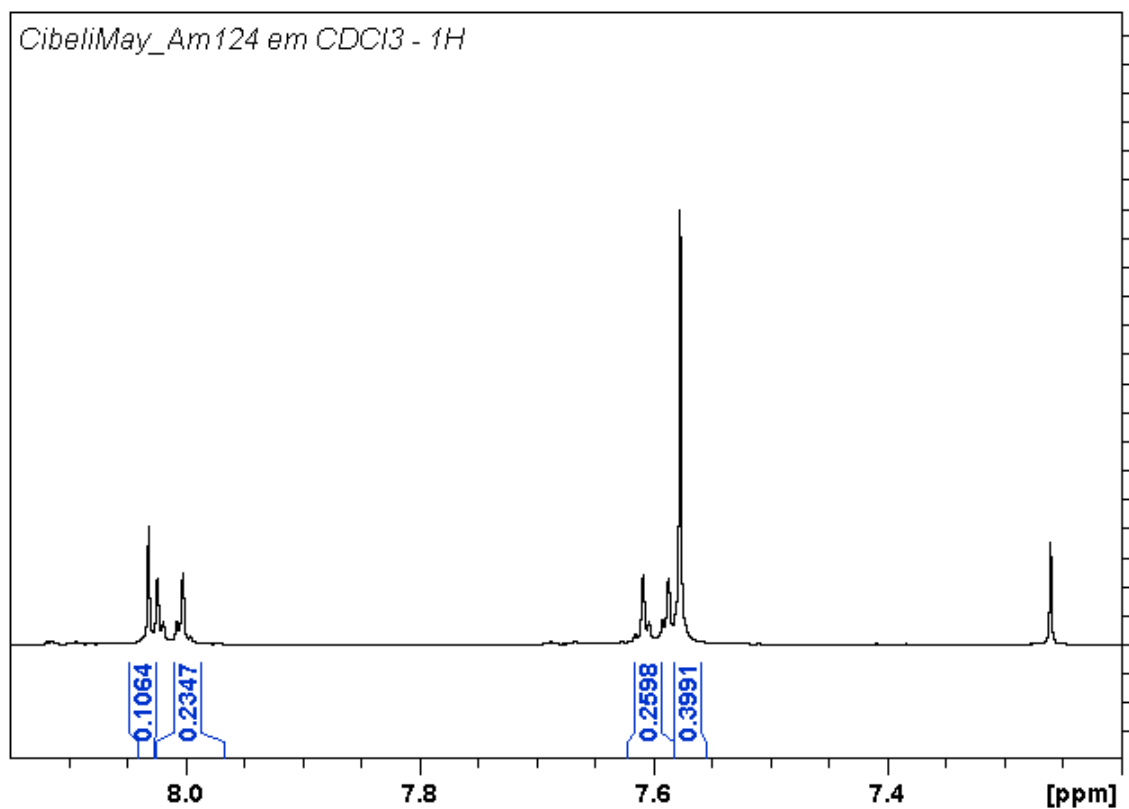
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,4524$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,4622$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,0853$$

$$\sum_{x=a-l} ^1\text{H}_x = 1,0$$

Figura 57: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 9 – 34 h



Fonte: O autor

Tabela 58: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 9 – 34 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0341         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.1064   |
| 2     | 7.9967         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2347   |
| 3     | 7.6024         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2598   |
| 4     | 7.5690         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.3991   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

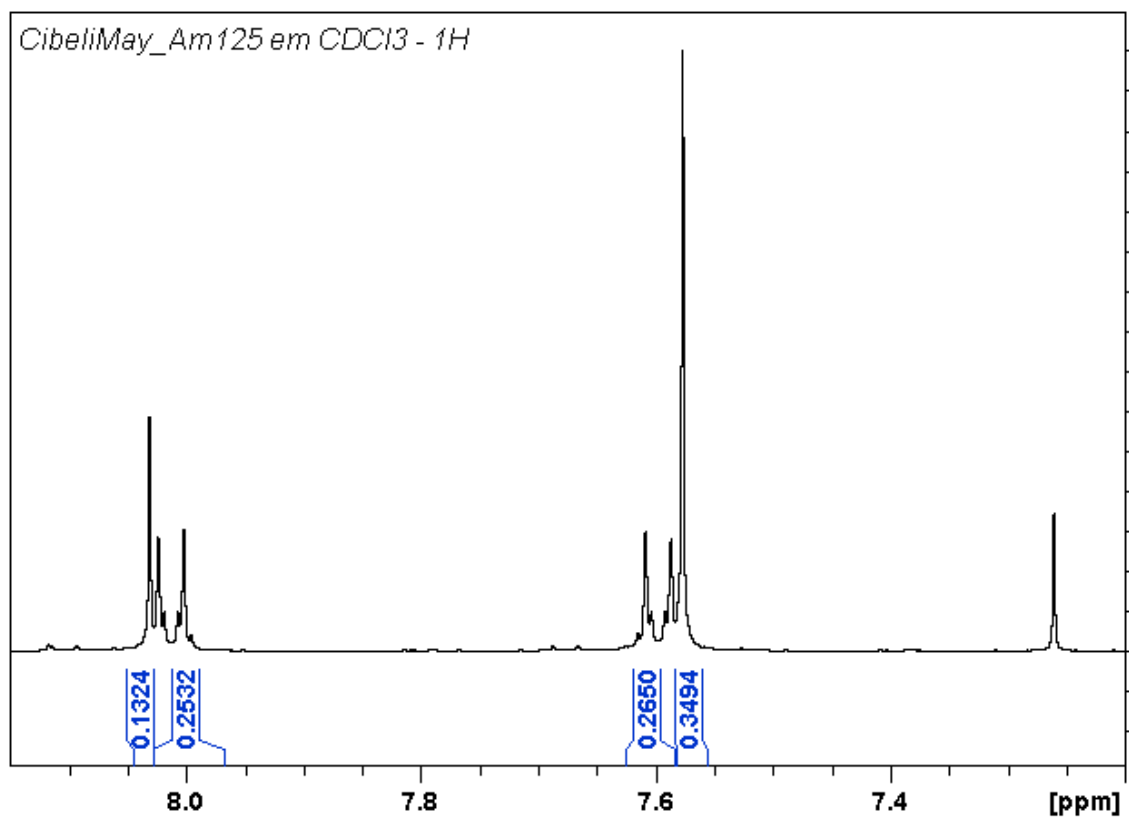
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,3991$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,4945$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,1064$$

$$\sum_{x=a-l}^1 H_x = 1,0$$

Figura 58: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 10 – 38 h



Fonte: O autor

Tabela 59: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 10 – 38 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 8.0368         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.1324   |
| 2     | 7.9977         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2532   |
| 3     | 7.6049         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2650   |
| 4     | 7.5692         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.3494   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

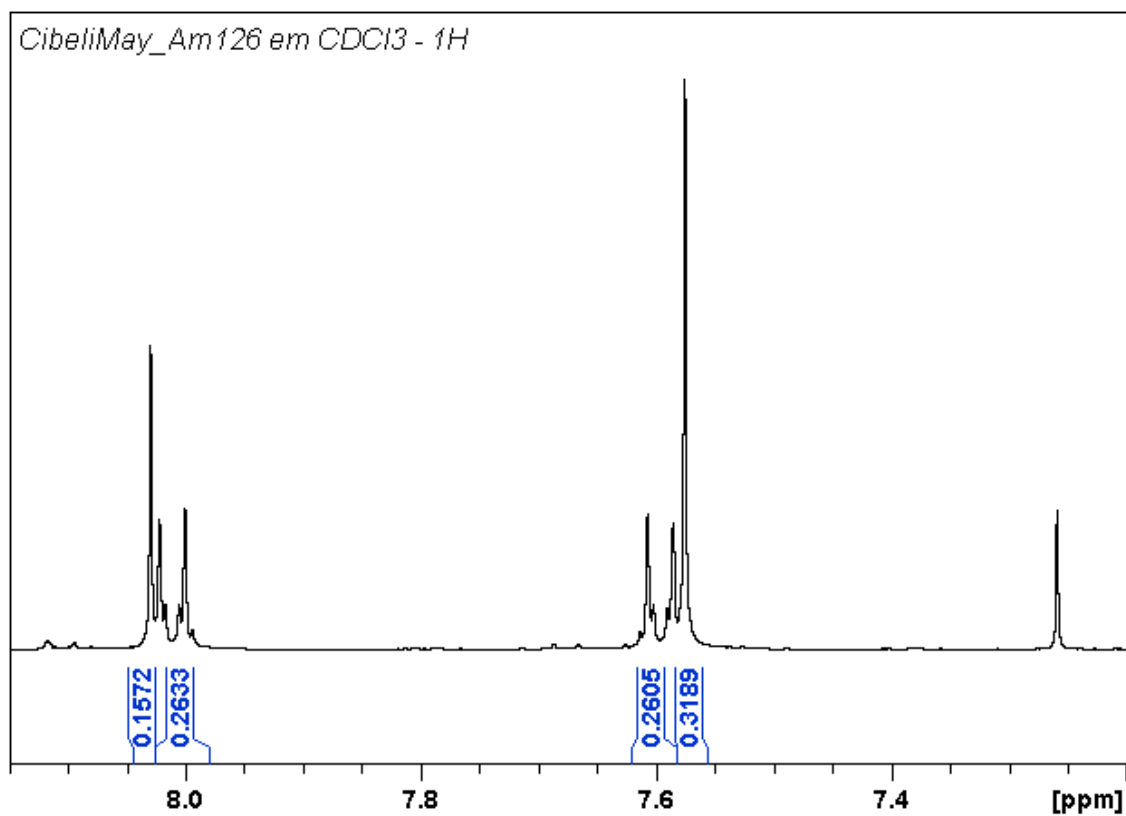
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,3494$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e = 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,5182$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,1324$$

$$\sum_{x=a-l} ^1 H_x = 1,0$$

Figura 59: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 11 – 42 h



Fonte: O autor

Tabela 60: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 11 – 42 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5694         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.3189   |
| 2     | 7.6020         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2605   |
| 3     | 8.0034         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2633   |
| 4     | 8.0356         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1572   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

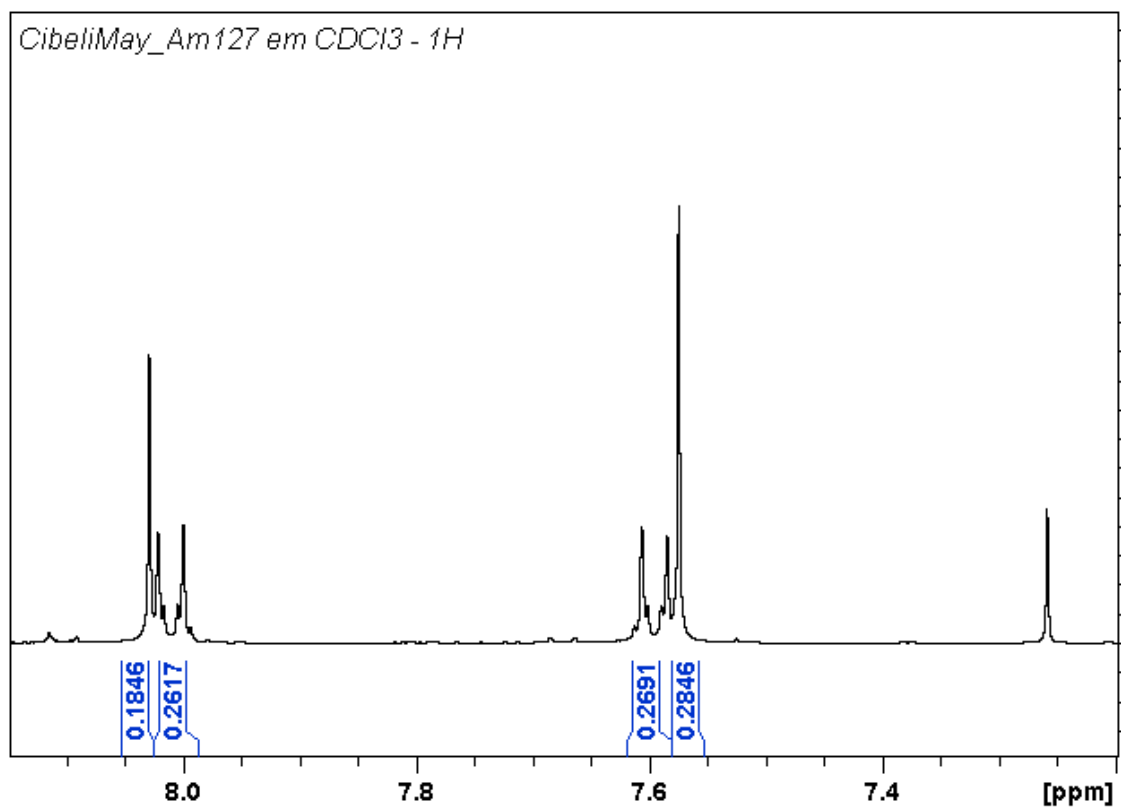
$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,3189$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e + 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,5238$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,1572$$

$$\sum_{x=a-l} ^1\text{H}_x = 1,0$$

Figura 60: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para região do anel aromático para a amostra 12 – 46 h



Fonte: O autor

Tabela 61: Dados de RMN de  $^1\text{H}$  NMR amostra 12 – 46 h

| Picos | $\delta$ (ppm) | Multiplicidade      | Integral |
|-------|----------------|---------------------|----------|
| 1     | 7.5670         | s ( $\text{H}_g$ )  | 0.2846   |
| 2     | 7.6003         | dt ( $\text{H}_f$ ) | 0.2691   |
| 3     | 8.0062         | dt ( $\text{H}_e$ ) | 0.2617   |
| 4     | 8.0391         | s ( $\text{H}_d$ )  | 0.1846   |

$$4 \text{ } ^1\text{H}_a = 0,0000$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_b = 2 \text{ } ^1\text{H}_c = 0,0000$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_d = 0,2846$$

$$2 \text{ } ^1\text{H}_e + 2 \text{ } ^1\text{H}_f = 0,5308$$

$$4 \text{ } ^1\text{H}_g = 0,1846$$

$$\sum_{x=a-l} ^1\text{H}_x = 1,0$$

Tabela 62: Porcentagens Relativas para as estruturas derivadas de *p*-xileno

| Amostras | Tempo<br>(h) | Porcentagem Relativa (%) |       |       |       |       |
|----------|--------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|          |              | 7                        | 8     | 9     | 10    | 11    |
| Am 1     | 3            | 100,00                   | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 2     | 6            | 100,00                   | 0,00  | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Am 3     | 10           | 24,51                    | 60,24 | 15,25 | 0,00  | 0,00  |
| Am 4     | 14           | 6,98                     | 52,13 | 40,89 | 0,00  | 0,00  |
| Am 5     | 18           | 0,00                     | 14,19 | 62,46 | 21,93 | 1,42  |
| Am 6     | 22           | 0,00                     | 0,00  | 63,04 | 33,63 | 3,33  |
| Am 7     | 26           | 0,00                     | 0,00  | 51,55 | 42,26 | 6,19  |
| Am 8     | 30           | 0,00                     | 0,00  | 45,24 | 46,22 | 8,53  |
| Am 9     | 34           | 0,00                     | 0,00  | 39,91 | 49,45 | 10,64 |
| Am 10    | 38           | 0,00                     | 0,00  | 34,94 | 51,82 | 13,24 |
| Am 11    | 42           | 0,00                     | 0,00  | 31,89 | 52,38 | 15,72 |
| Am 12    | 46           | 0,00                     | 0,00  | 28,46 | 53,08 | 18,46 |

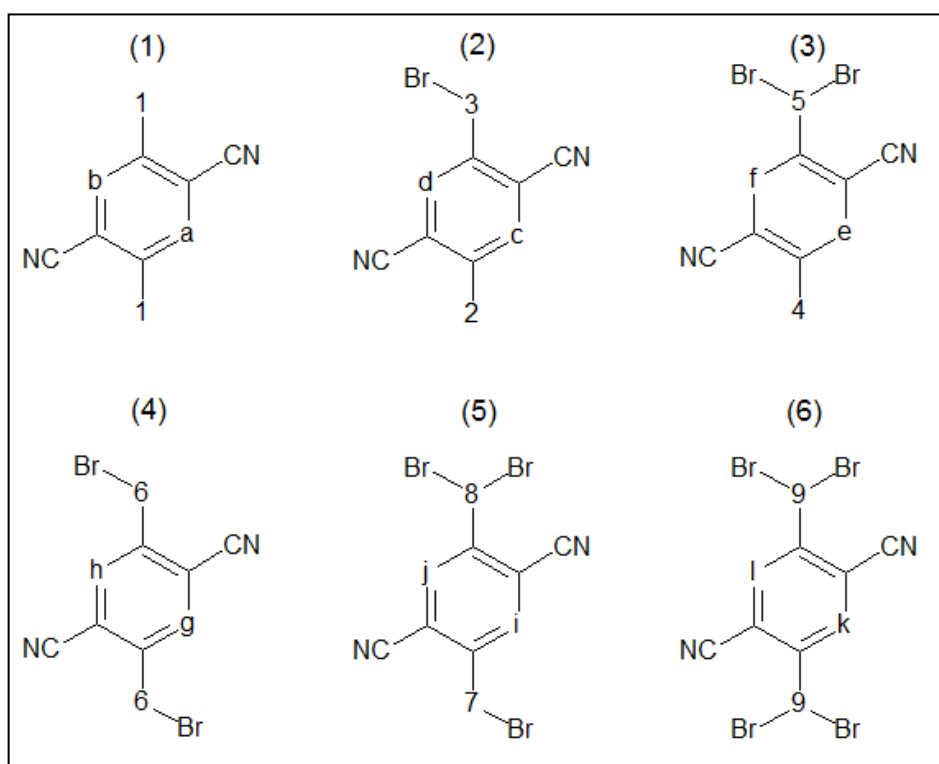
## **APÊNDICE B: ANÁLISES POR CG-MS**

## APÊNDICE B: ANÁLISES POR CG-MS

### 1 DADOS CG-MS PARA A CINÉTICA DA REAÇÃO DE TETRABROMAÇÃO POR REAÇÃO QUÍMICA CONVENCIONAL PARA O COMPOSTO 2,5-DICIANO-*P*-XILENO

Usando-se o CG-MS no modo *FullScan* foi identificado quantos compostos estavam presentes para algumas amostras do início, meio e final da reação (Am 1, Am 4, Am 8, Am 12, Am 16), e seus tempos de retenção. Ao todo como pode ser visto nas Figuras B2, B3, B4, B5 e B6, percebe-se a formação de seis compostos (Figura B1), identificados como composto (1), (2), (3), (4), (5), e (6). Na tabela B1, encontram-se o tempo de retenção identificado para cada um deles.

Figura B1: Estruturas derivadas de 2,5-diciano-*p*-xileno



Fonte: O autor

Tabela B1: Compostos formados durante a reação de obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-p-xileno e seus tempos de retenção.

| Compostos | Tempo de retenção (minutos) |
|-----------|-----------------------------|
| (1)       | 6,297                       |
| (2)       | 8,148                       |
| (3)       | 9,016                       |
| (4)       | 9,733                       |
| (5)       | 10,473                      |
| (6)       | 11,109                      |

Figura B2: *Full Scan* para a amostra 1 após 15 minutos de reação

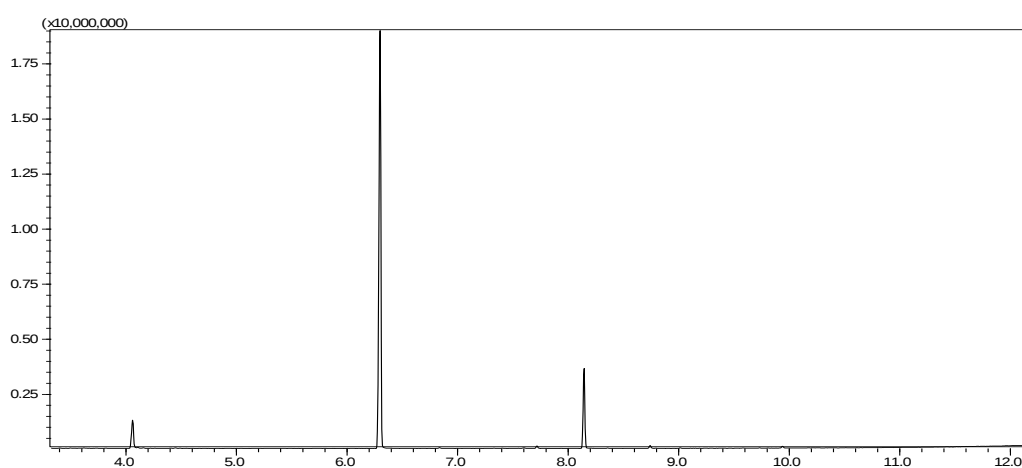


Figura B3: *Full Scan* para a amostra 4 após 60 minutos de reação

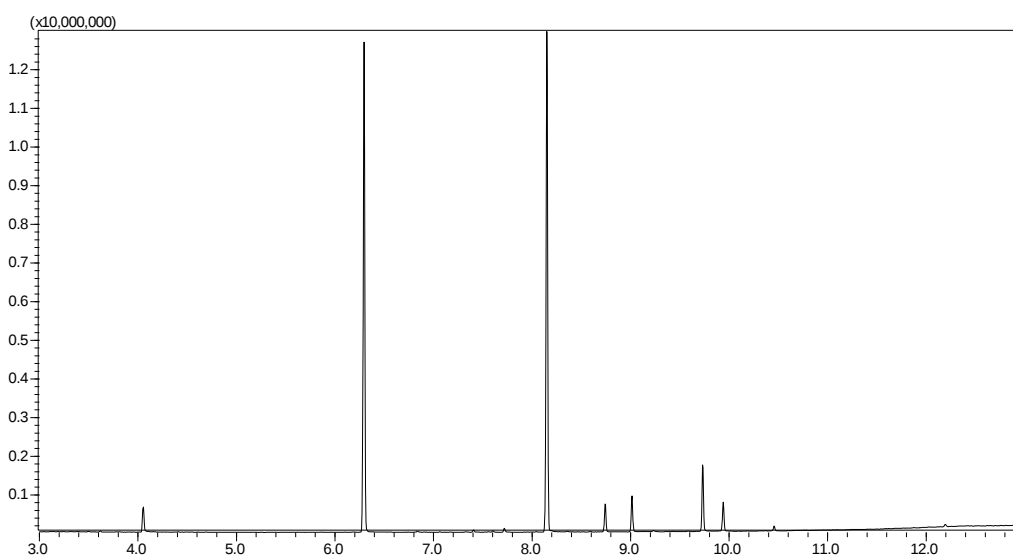


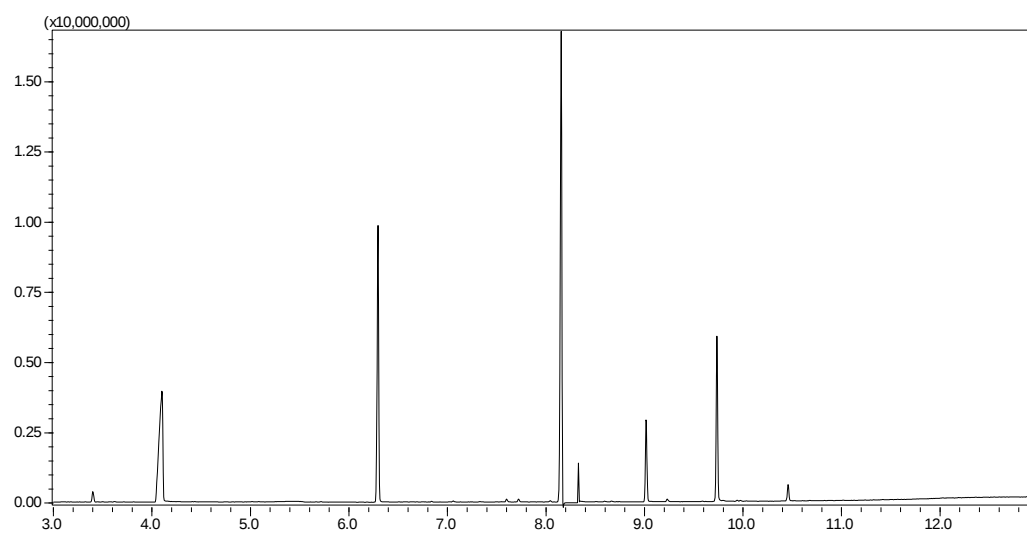
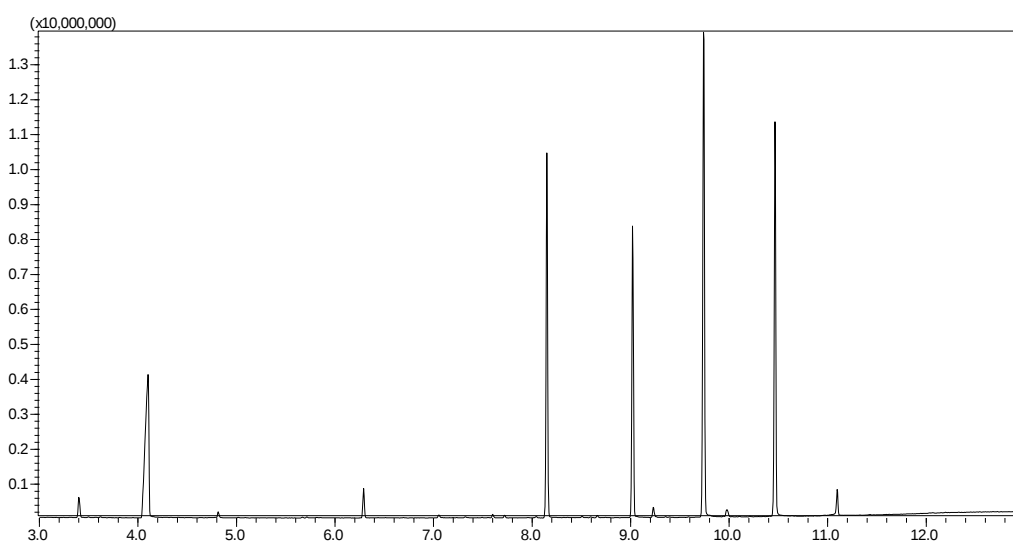
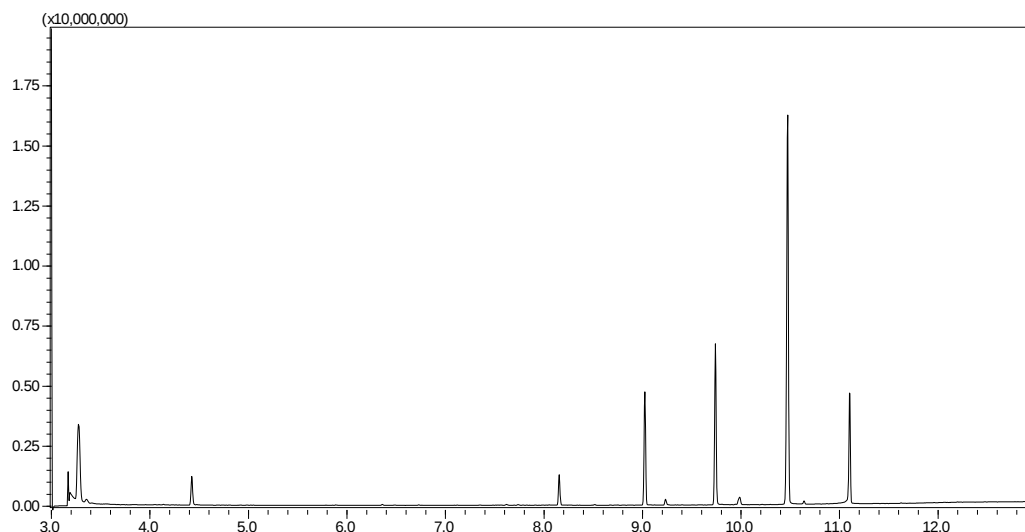
Figura B4: *Full Scan* para a amostra 8 após 120 minutos de reaçãoFigura B5: *Full Scan* para a amostra 12 após 240 minutos de reação

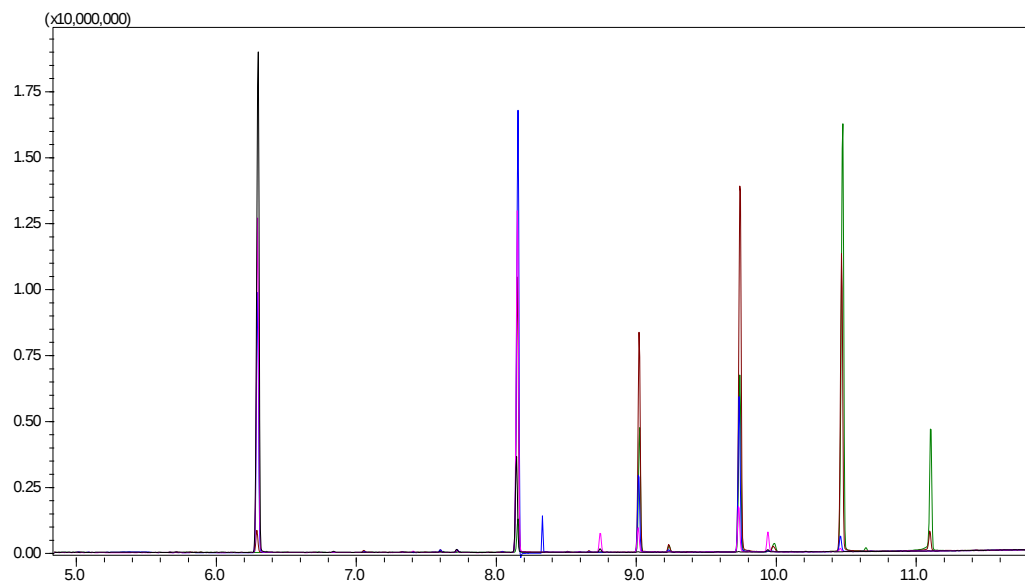
Figura B6: *Full Scan* para a amostra 16 após 600 minutos de reação



Analisando-se os *Full Scan* nota-se que no tempo 600 minutos de reação o composto de partida (1) é totalmente consumido, já a quantidade do composto (2) que é observado em pequena quantidade desde os primeiros 15 minutos de reação, aumenta de quantidade, porém começa a diminuir com 4 horas de reação. Após 1 hora de reação já é possível observar a presença dos compostos (3) e (4), que aumentam de quantidade com o decorrer da reação e no tempo 600 minutos (10 horas) de reação é possível observar que sua quantidade diminui. O composto (5) é observado após duas horas de reação e aumenta de quantidade ao longo do tempo, enquanto que o produto final da reação que é o composto (6) surge no tempo 240 minutos de reação (4 horas), e sua quantidade aumenta com o passar do tempo.

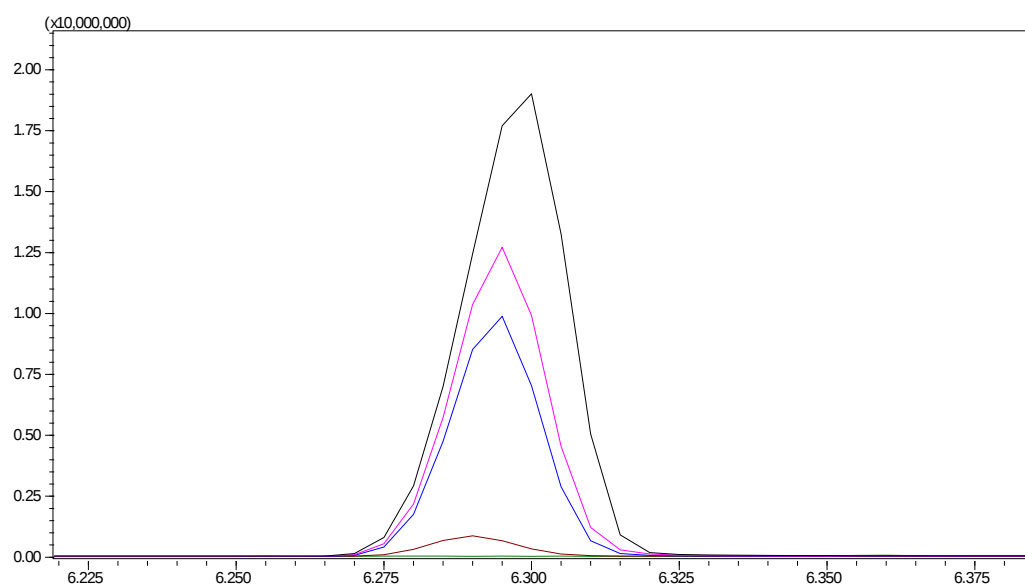
Para observar mais nitidamente o que ocorre com cada composto foi realizada uma sobreposição dos *Full Scan* obtidos para cada amostra, Figura B7. Na figura B8 pode-se ver o aumento do composto (1) da amostra 1 para a amostra 6, porém o mesmo diminui muito na amostra 12.

Figura B7: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção de todos os compostos. As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



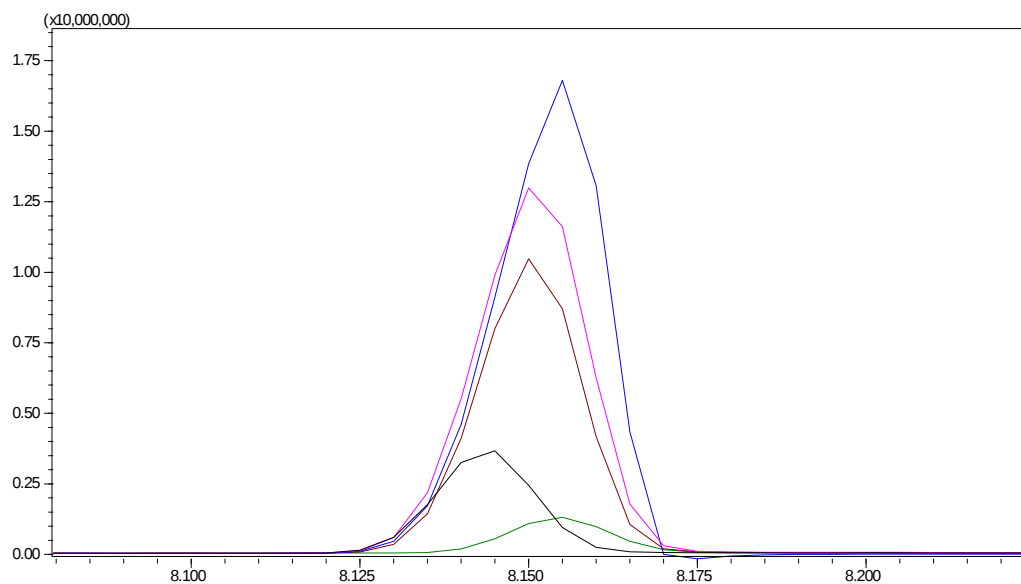
Para uma melhor visualização fez-se a expansão para o tempo de retenção referente a cada um dos compostos como pode ser observado nas figuras B8, B9, B10, B11, B12 e B13.

Figura B8: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (1). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



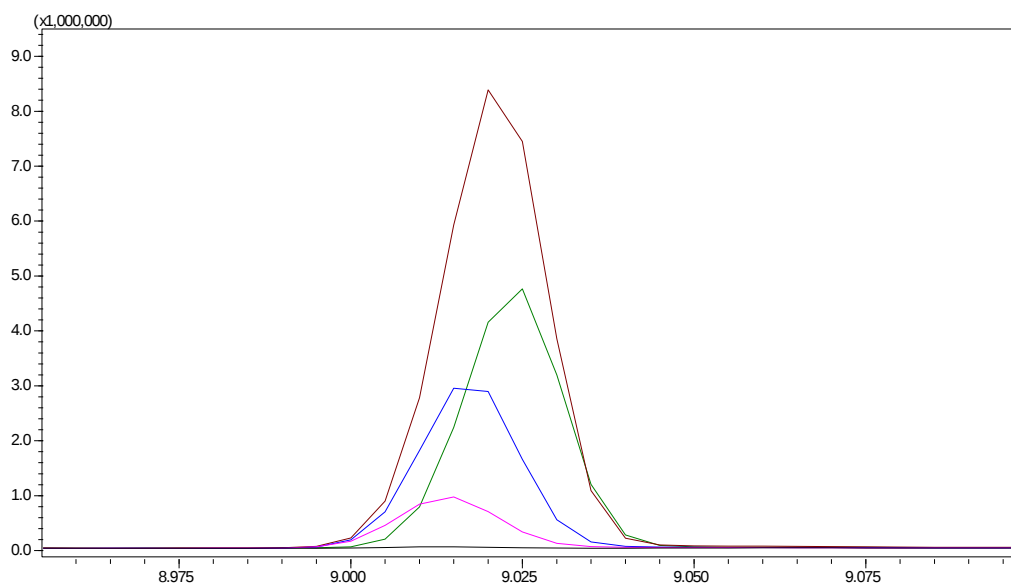
É possível observar que a intensidade do pico referente a esse composto na amostra 1 é grande, com o passar do tempo a intensidade do pico diminui sendo que na amostra 16 este composto já foi totalmente consumido na reação.

Figura B9: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (2). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



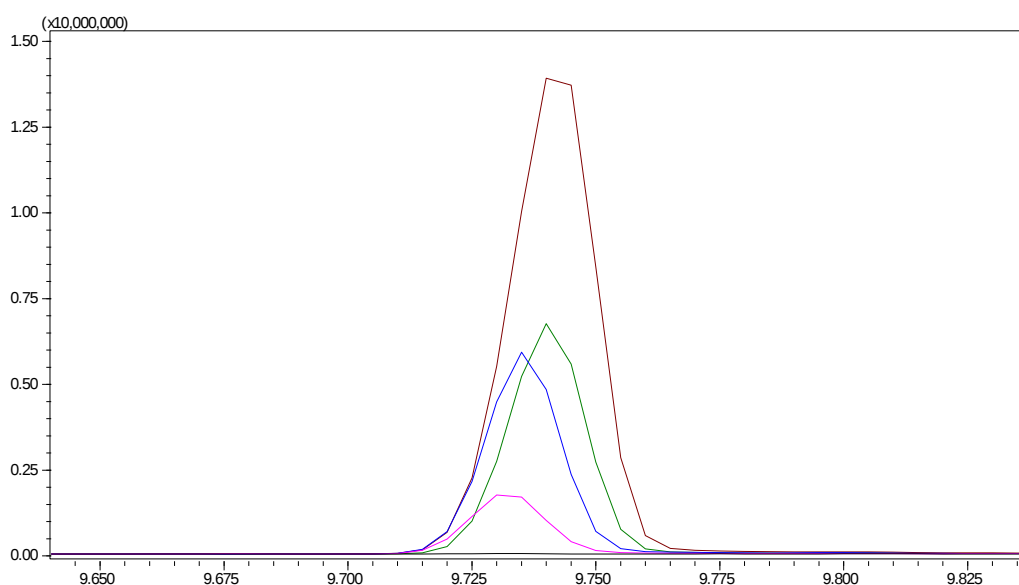
Observa-se que este composto tem uma pequena quantidade na amostra 1, porém passa a aumentar da amostra 4 para a 8 e em seguida diminui novamente da amostra 8 para 12 e 12 para 16.

Figura B10: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (3). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



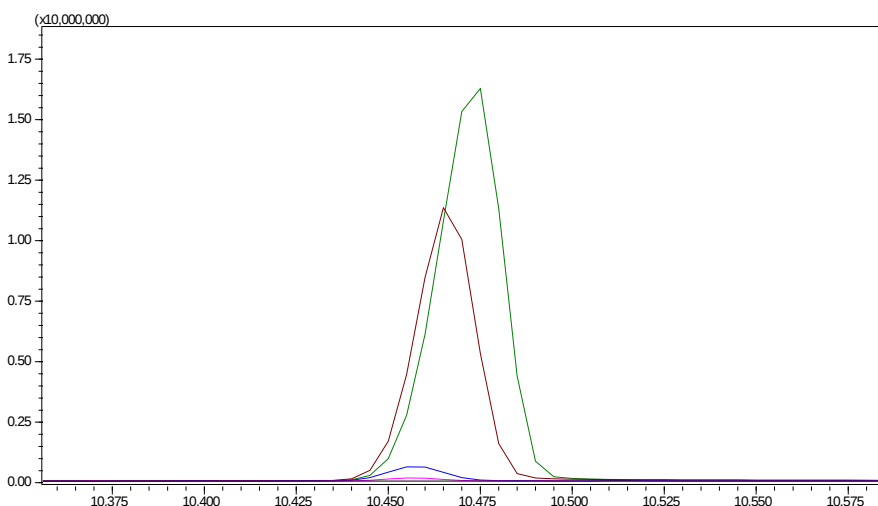
Nota-se a presença deste composto só a partir da amostra 4, ou seja após 1 hora de reação. Sua concentração aumenta e só decai na amostra 16, ou seja, no final da reação.

Figura B11: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (4). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



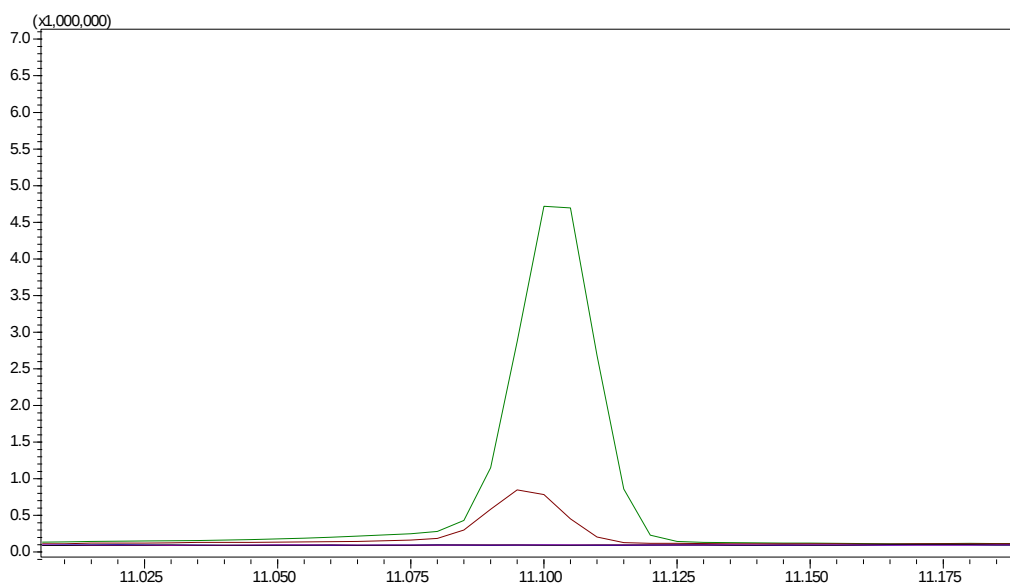
O mesmo que ocorreu com o composto (3) é observado para o composto (4).

Figura B12: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (5). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



Neste composto nota-se um aumento de quantidade de do mesmo desde a amostra 8, até o final da reação.

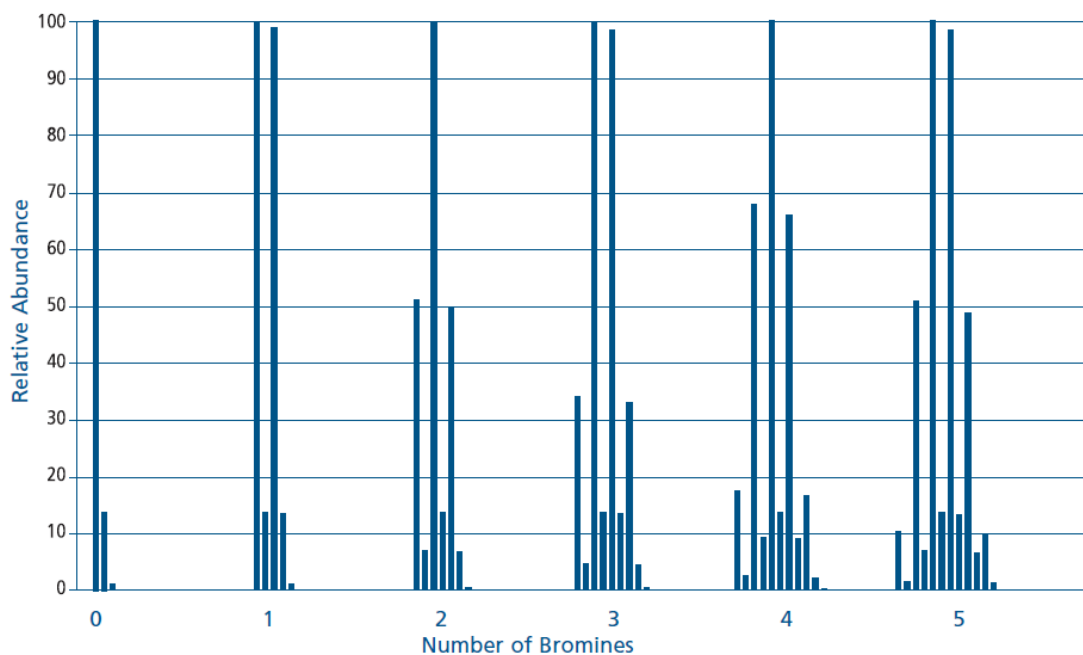
Figura B13: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8,12 e 16 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (6). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron e Am16-verde



A presença do composto 6 é notada a partir da amostra 12 ou seja após 4 horas de reação, e a concentração deste segue aumentando.

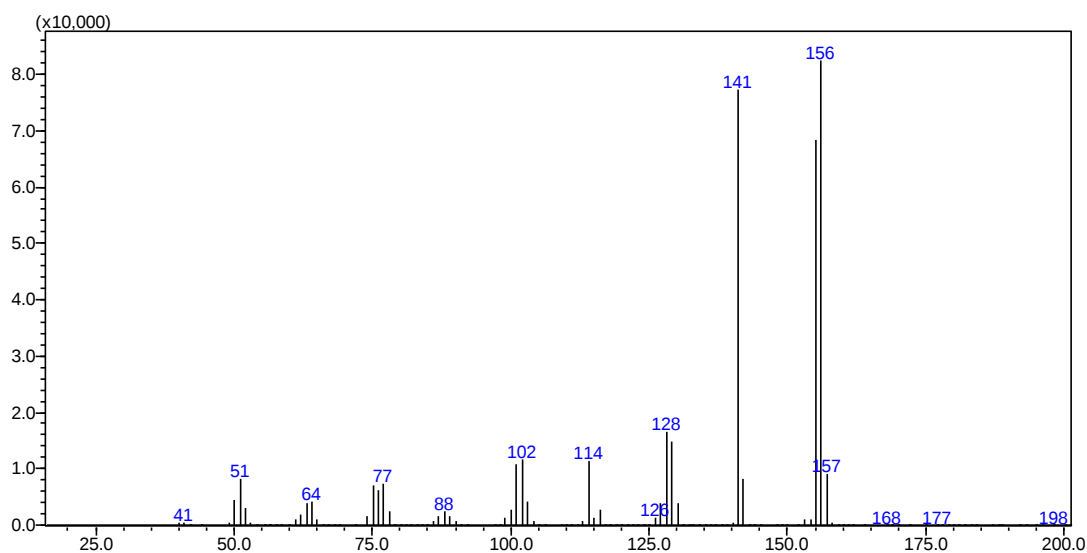
Com a realização do *Full Scan* pode se também produzir os espectros de razão massa carga dos compostos presentes na reação.

Figura B14: Padrão isotópico observado para fragmentos contendo de 0 a 5 átomos de Bromo.



Fonte WELLINGTON LABS, 2012-2014.<sup>1</sup>

Figura B15: Composto 1



A Figura B15 mostra o espectro de massas para o primeiro composto monitorado por cromatografia gasosa. A razão massa carga de 156 corresponde ao íon molecular derivado do composto 2,5-diciano-*p*-xileno. Nitrilas alifáticas apresentam íon moleculares fracos ou ausentes. No entanto, por se tratar de uma nitrila aromática é possível observar a alta estabilidade aromática diante do impacto eletrônico a 70 eV, levando uma estabilidade maior do íon molecular o que torna

esse íon o pico base. Nesse caso, o íon M-1 também está presente confirmando que esse composto ( $t_r$  6,297) possui uma função nitrila. Em compostos contendo a função nitrila, a formação do M-1 se dá pela eliminação de um hidrogênio  $\alpha$  para formar o íon estável:  $\text{RHC}\text{---}\text{C}\equiv\text{N}^+ \longleftrightarrow \text{RHC}=\text{C}=\ddot{\text{N}}^+$ .<sup>2</sup> O outro íon importante nesse espectro é o com  $m/z$  141. Esse íon corresponde a uma perda de  $m/z$  igual a 15, característico da perda de um radical metil ( $\cdot\text{CH}_3$ ). Esse íon é bastante intenso no espectro mostrando a alta estabilidade do mesmo. Essa alta estabilidade se deve ao anel aromático presente no composto que estabiliza o carbocátion formado, por efeito de ressonância, distribuindo a carga positiva por toda a estrutura. Essa alta estabilidade da estrutura também contribui para que essa quebra com perda de um metil se de com maior facilidade levando a uma maior intensidade no sinal.

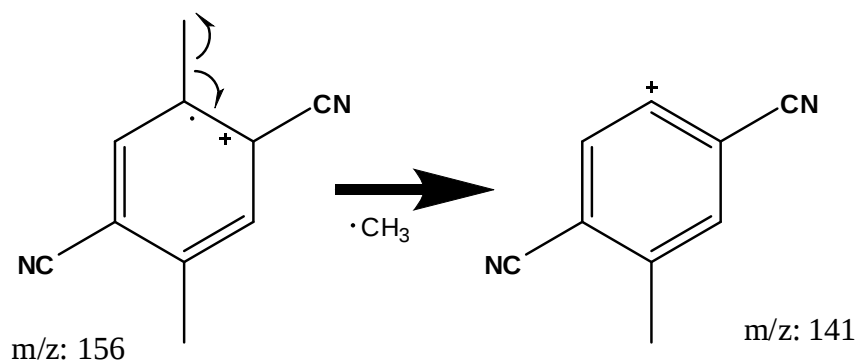
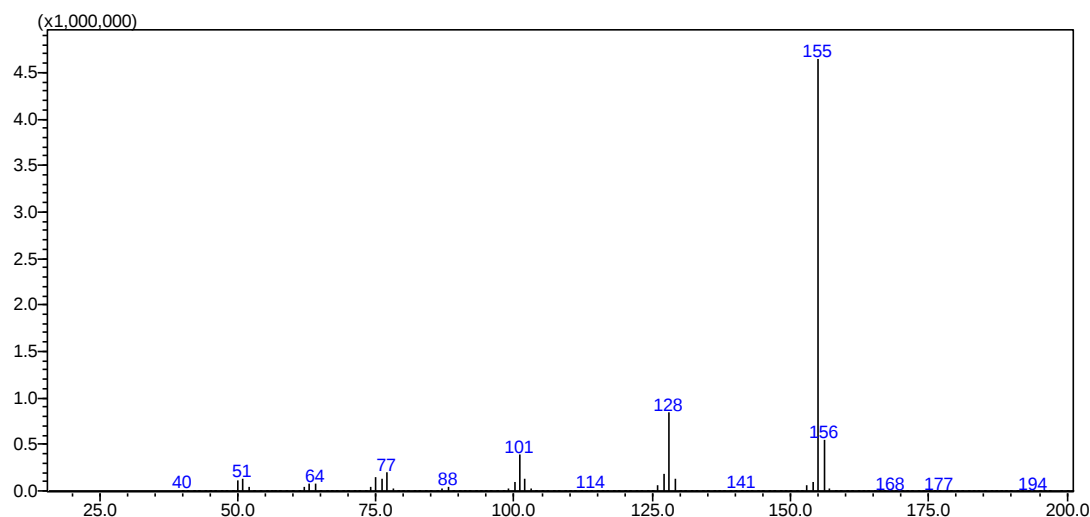
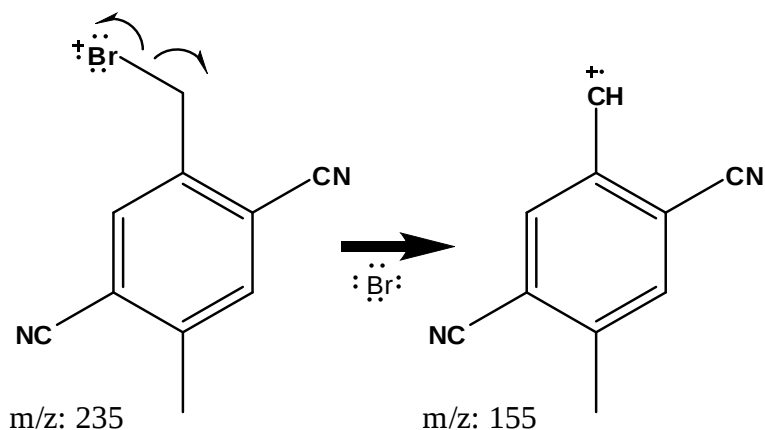


Figura B16: Composto 2



O composto 2 (Figura B16) com  $t_r$  8,148 é claramente identificado como o  $\alpha$ -bromo-2,5-diciano-*p*-xileno. Nesse composto o pico base é o íon com  $m/z$  155. Esse íon é resultante da perda de um radical bromo.



Por se tratar de um halogênio de alto peso molecular a ligação bromo carbono é facilmente rompida pelo impacto eletrônico e nesse caso o íon molecular dificilmente aparecerá no espectro de massa, por outro lado o pico com  $m/z$  155 é bastante estável devido à contribuição do anél aromático que contribui com densidade de carga eletrônica estabilizando o íon formado não só por meio do efeito indutivo, mas também por efeito de ressonância.

Figura B17: Composto 3

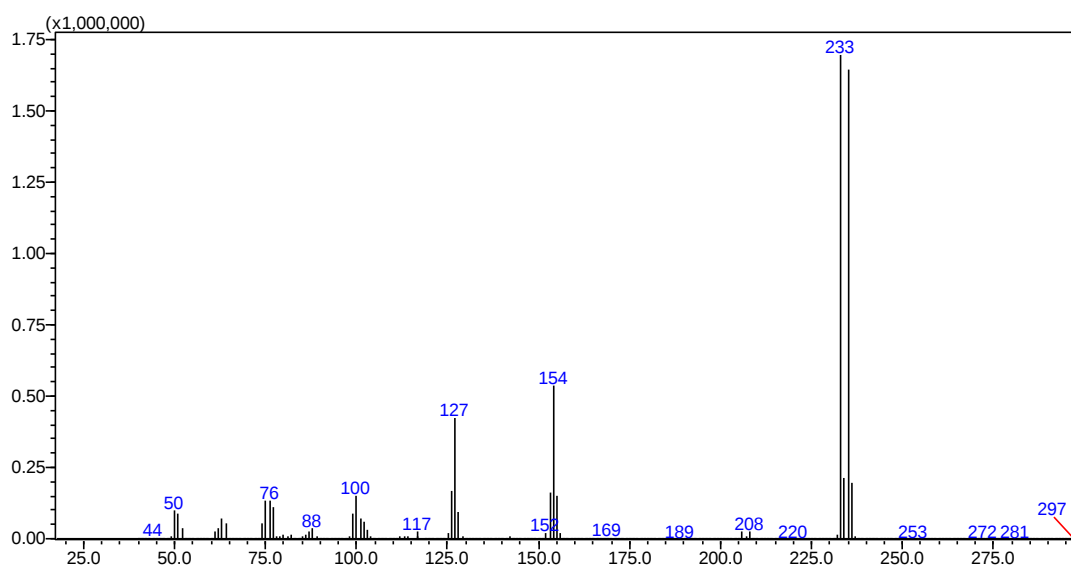
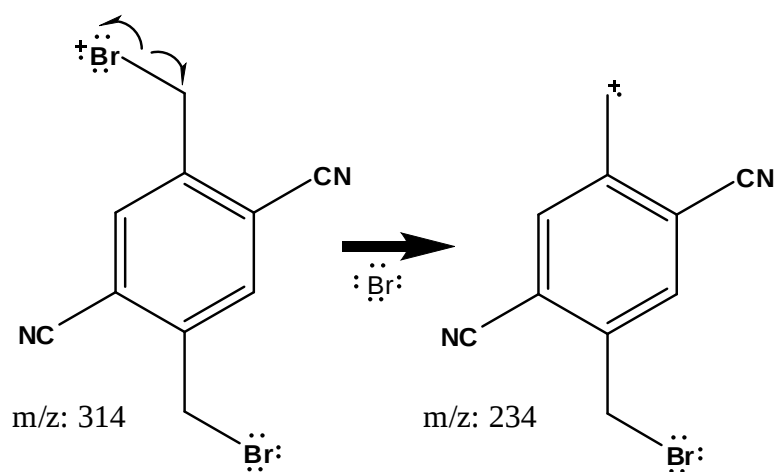
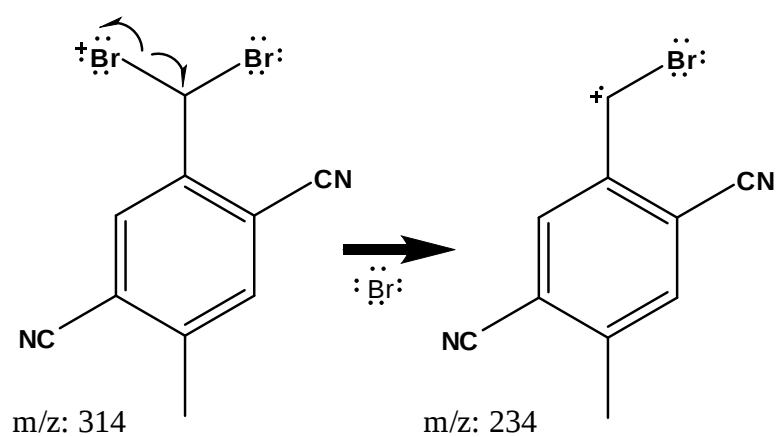
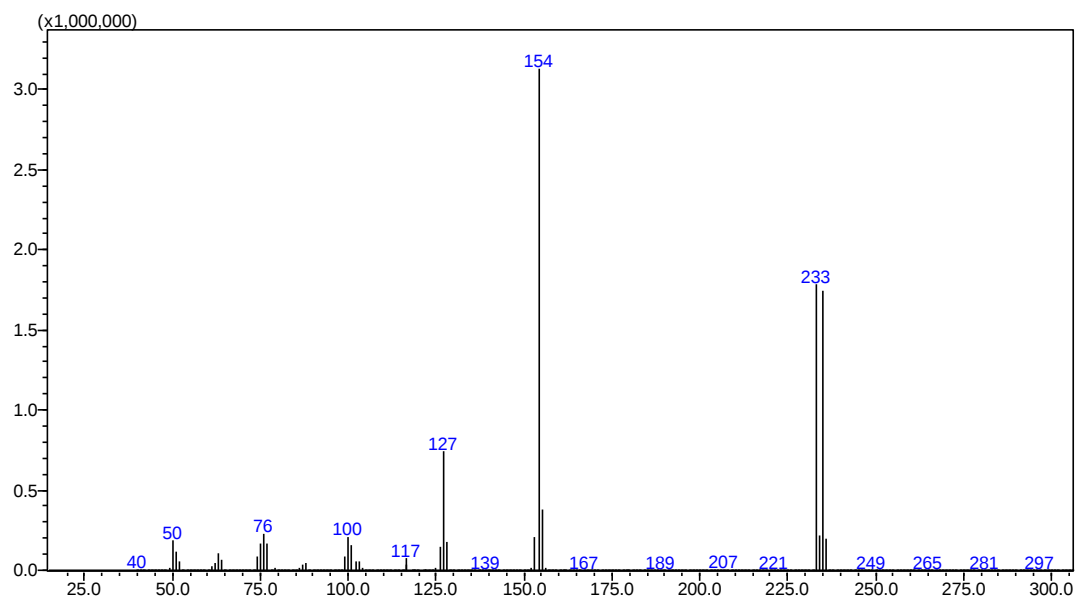


Figura B18: Composto 4



Os compostos 3 e 4 (Figura B17 e B18) são ambos isômeros dibromados, onde o primeiro composto é aquele em que o átomo de bromo aparece de forma

assimétrica na molécula, ou seja, nas posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  e o segundo é aquele em que os dois bromos aparecem na posição simétrica  $\alpha$ ,  $\alpha'$ . Essa conclusão é tirada primeiramente a partir do tempo de retenção (9,016 para o  $\alpha,\alpha$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno e 9,733 para o  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno), onde tempos de retenção maiores obviamente sempre são atribuídos para moléculas mais apolares visto que se trata de uma separação em uma coluna com fase estacionária dimetilpolisiloxano que é altamente polar. Estruturas simétricas sempre são mais polares que estruturas assimétricas. Assim, o  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno com estrutura simétrica é o isômero mais retido na coluna. A confirmação dessa observação, no entanto, pode ser realizada por meio do espectro de massa dos dois compostos. A isomeria dos compostos é comprovada observando-se que em ambos os espectros tem-se exatamente os mesmos sinais com variação apenas na intensidade dos mesmos. O sinal com  $m/z$  233 é obviamente o sinal para a perda de um átomo de bromo que se dá instantaneamente logo após o impacto eletrônico, logo o íon molecular não está presente no espectro de massas. A presença de um único bromo após o impacto é confirmada no sinal com  $m/z$  233, que tem dois sinais mais intensos exatamente como deve ser quando um único bromo está presente (Figura B17).

Entre os dois compostos, no entanto, observa-se uma variação no pico base. Enquanto para o  $\alpha,\alpha$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno o pico base é  $m/z$  233 para o  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno o pico base tem  $m/z$  de 154. O  $m/z$  154 é o pico referente à perda do segundo bromo.

A facilidade que o  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno tem para perder o segundo bromo pode estar relacionada a essa perda estar ocorrendo em um segundo carbono e não no mesmo carbono que originou a primeira perda como é o caso do  $\alpha,\alpha$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno. Duas perdas no mesmo carbono levam a formação de dois orbitais não ligantes o que pode levar a uma menor estabilidade da molécula.

Figura B19: Composto 5

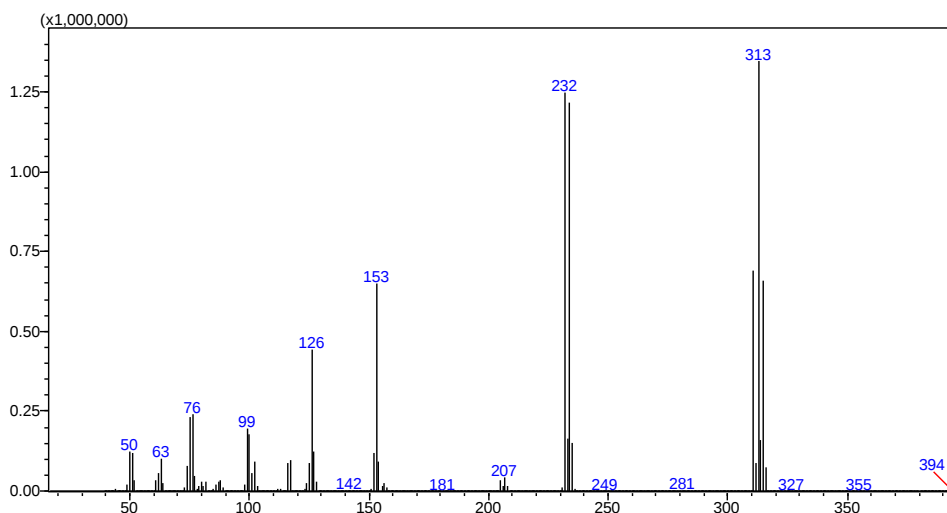
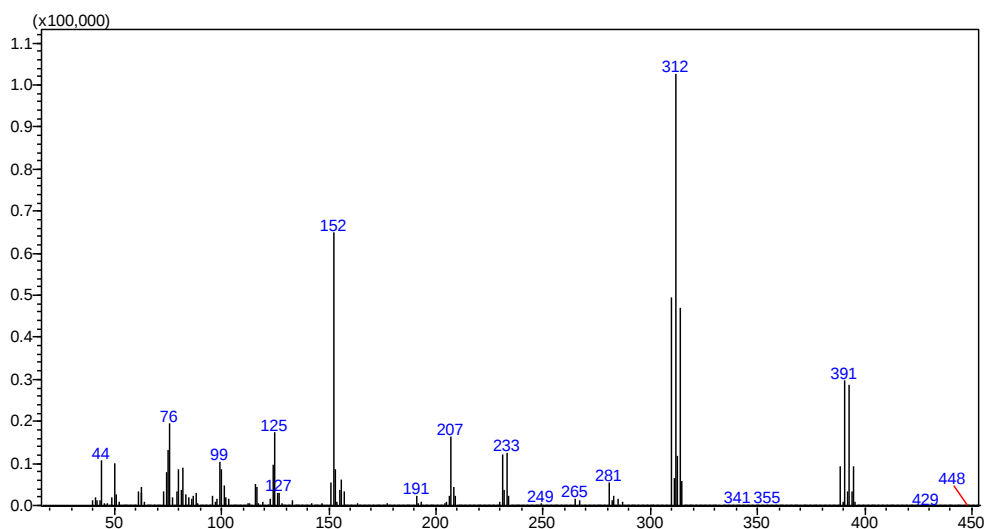


Figura B20: Composto 6



Os compostos 5 e 6 (Figura B19 e B20) são respectivamente o  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tribromo-2,5-diciano-*p*-xileno e o  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno para os quais não é observado o pico do íon molecular. Pela comparação com o padrão isotópico (Figura B14) observa-se que o pico com  $m/z$  391 corresponde ao  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno (composto 6), com a perda do primeiro bromo, contendo ainda três bromos na sua estrutura, a perda do segundo bromo forma o  $m/z$  312, a perda do terceiro forma o  $m/z$  233 e a perda do quarto forma o  $m/z$  152. O pico base corresponde ao  $m/z$  312, estrutura em que se têm dois bromos em uma posição simétrica, o que leva a uma maior estabilização da estrutura.

Para o composto 5 pela comparação do padrão isotópico (Figura B14), vê-se claramente que os íons com  $m/z$  313, 232 e 153 correspondem, respectivamente, a

perda do primeiro, segundo e terceiro bromo. O pico base assim como para o composto tetrabromado é aquele que possui dois bromos em posição simétrica, por ser este o íon mais estável.

## 2 DADOS CG-MS PARA A CINÉTICA DA REAÇÃO DE TETRABROMAÇÃO POR ROTA QUÍMICA TRADICIONAL PARA O COMPOSTO P-XILENO

Usando-se o CG-MS no modo *Full Scan* foi identificado quantos compostos estavam presentes para algumas amostras do início, meio e final da reação (Am 1, Am 4, Am 8, Am 12, Am 16), e seus tempos de retenção. Ao todo como podem ser vistos nas Figuras B21, B22, B23, B24 e B25, percebe-se a formação de três compostos, identificados como composto (7), (8), e (9). Na Tabela B2, encontram-se o tempo de retenção identificado para cada um deles.

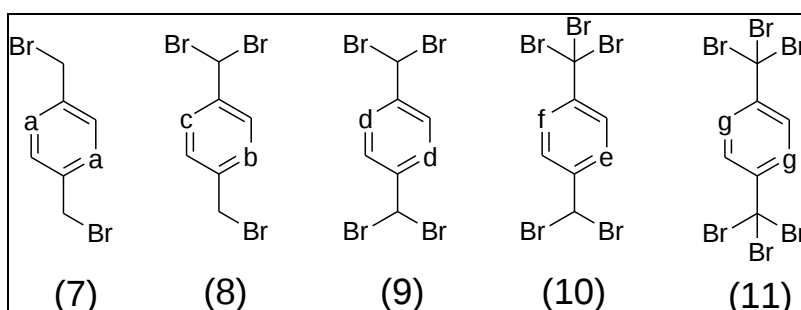


Tabela B2: Compostos formados durante a reação de obtenção do  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e seus tempos de retenção.

| Compostos | Tempo de retenção (minutos) |
|-----------|-----------------------------|
| (7)       | 7,407                       |
| (8)       | 8,744                       |
| (9)       | 9,943                       |

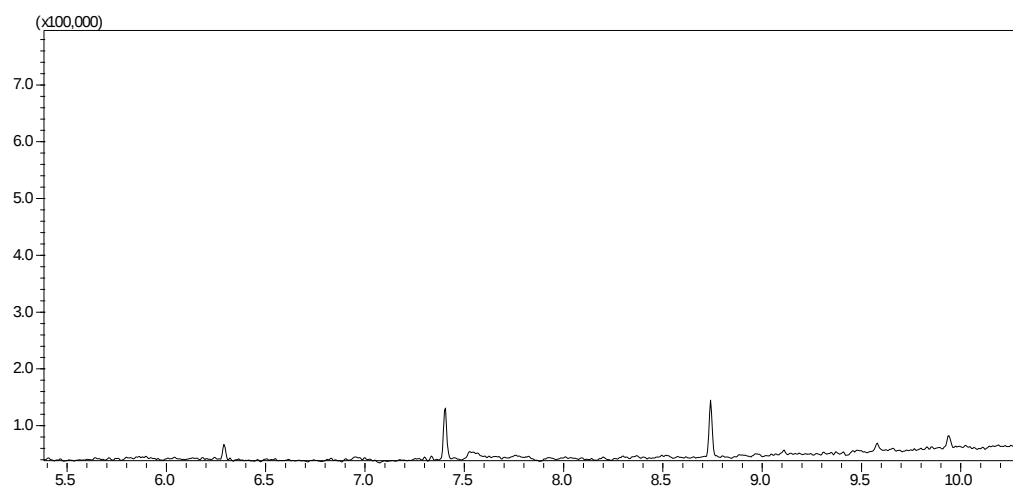
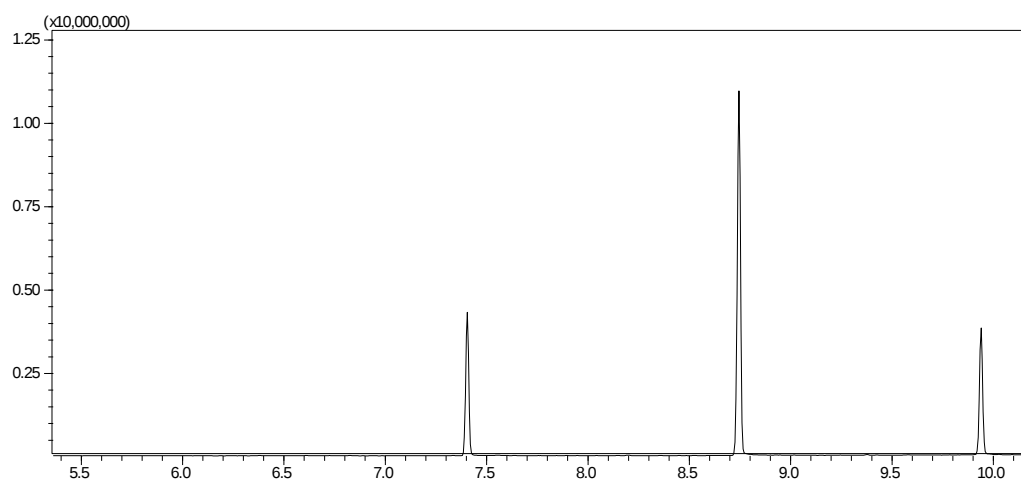
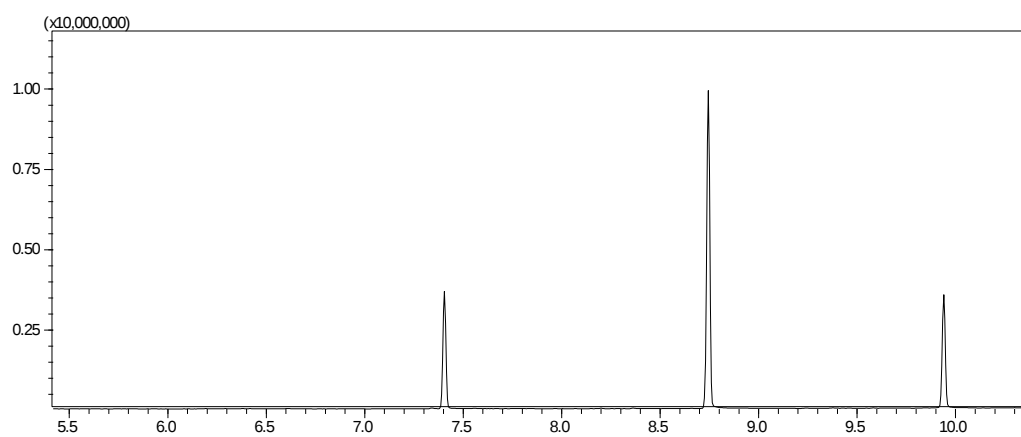
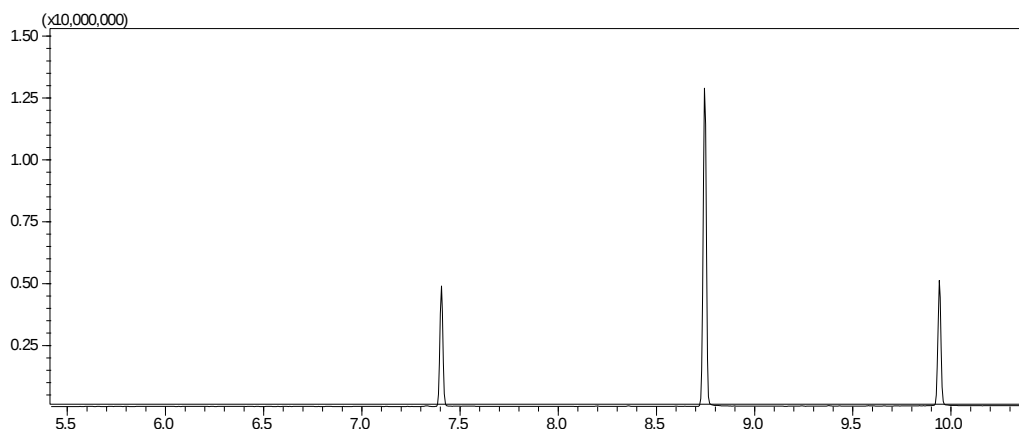
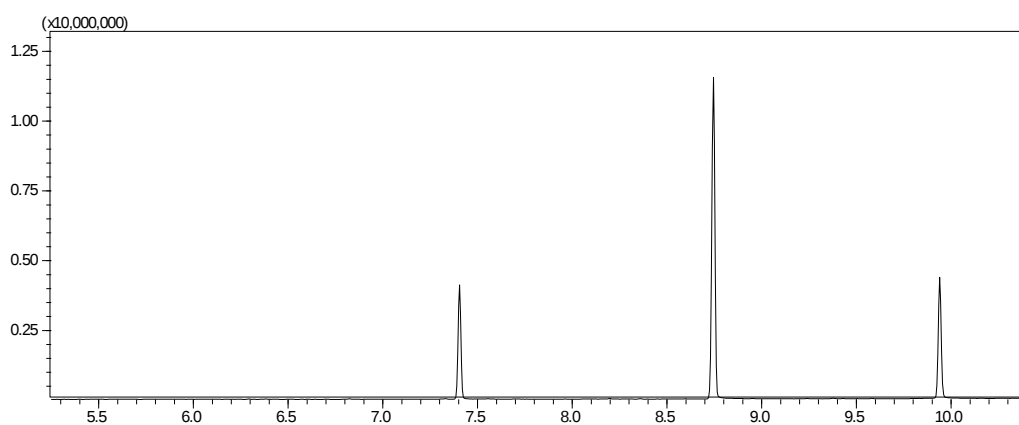
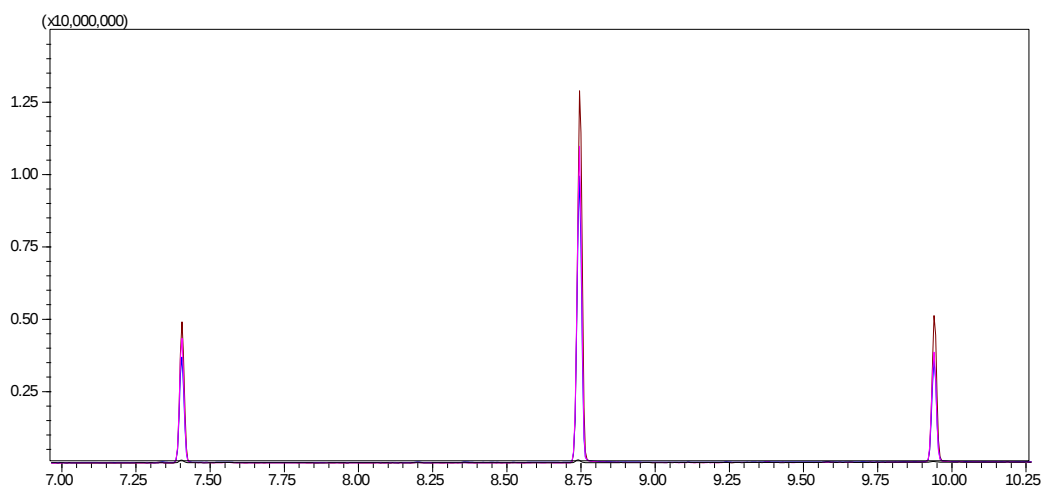
Figura B21: *Full Scan* para a amostra 1 após 15 minutos de reaçãoFigura B22: *Full Scan* para a amostra 4 após 60 minutos de reaçãoFigura B23: *Full Scan* para a amostra 8 após 120 minutos de reação

Figura B24: *Full Scan* para a amostra 12 após 240 minutos de reaçãoFigura B25: *Full Scan* para a amostra 16 após 600 minutos de reação

Analisando-se os *Full Scan* nota-se que esta reação ocorre muito rapidamente e os primeiros 60 minutos são suficientes para que ela ocorra. Durante a análise da cinética desta reação notou-se a formação de apenas três compostos. Sendo que nos primeiros 15 minutos de reação já se nota a presença do composto (7) e do composto (8). E na amostra 4 analisada já se nota a formação do composto (9), que a partir de uma hora de reação mantém sua concentração constante com o decorrer do tempo, como pode ser observado nas Figuras acima.

Para observar mais nitidamente o que ocorre com cada composto foi realizada uma sobreposição dos *Full Scan* obtidos para as amostras 1,4,8 e 12 (Figura B26).

Figura B26: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4,8 e 12 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção de todos os compostos. As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron.



Para um melhor visualização fez-se a expansão para o tempo de retenção referente a cada um dos compostos como pode ser observado nas Figuras B27, B28 e B29.

Figura B27: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4, 8 e 12 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (4). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron.

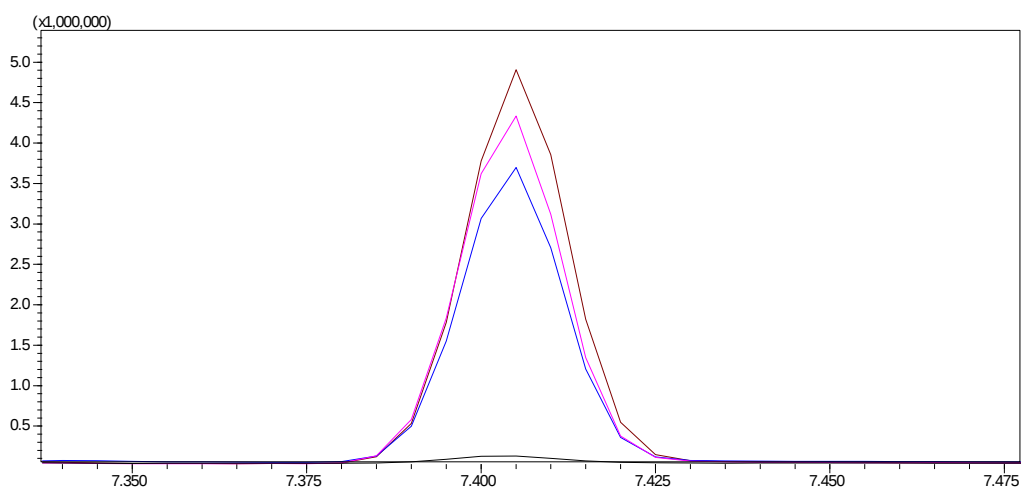


Figura B28: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4, 8 e 12 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (5). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron.

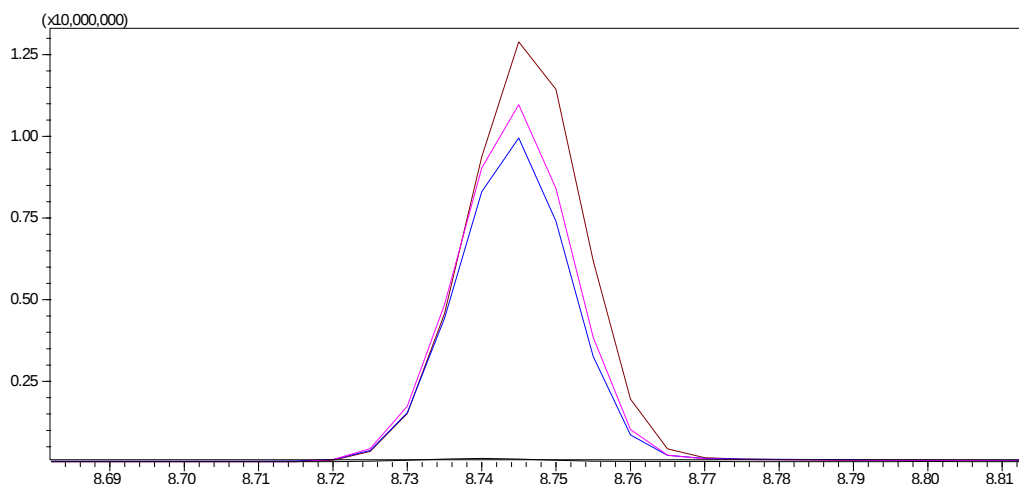
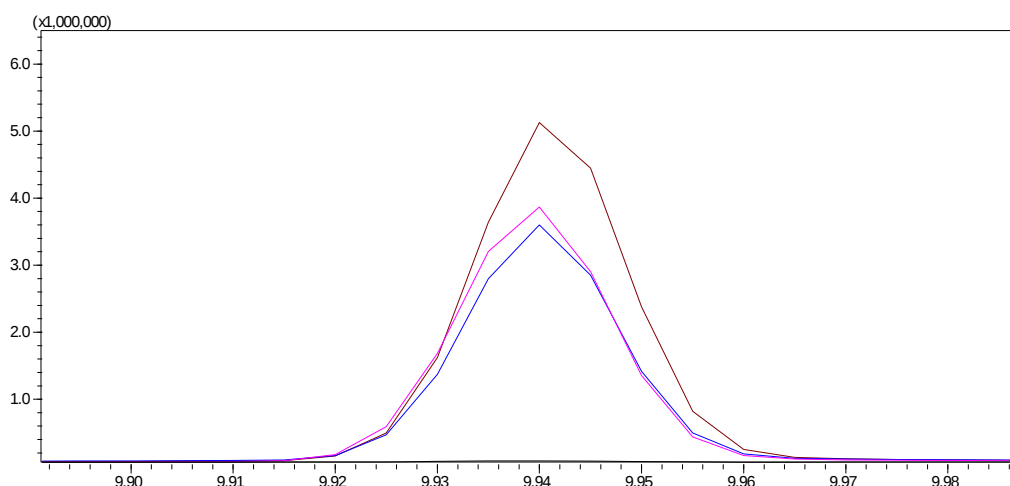


Figura B29: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,4, 8 e 12 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (6). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 4-rosa; Am 8-azul; Am 12-marron.



Essas figuras comprovam o que já foi discutido acima, ou seja, nos primeiros 15 minutos de reação a quantidade do composto (7) e (8) eram mínimas (linha preta), com uma hora de reação aumentaram muito suas quantidades, porém a partir disso as quantidades permanecem praticamente constantes.

Com a realização do *Full Scan* pode se também fazer os espectros de razão massa carga dos compostos presentes na reação (Figuras B30, B31, B32).

Figura B30: Composto 7

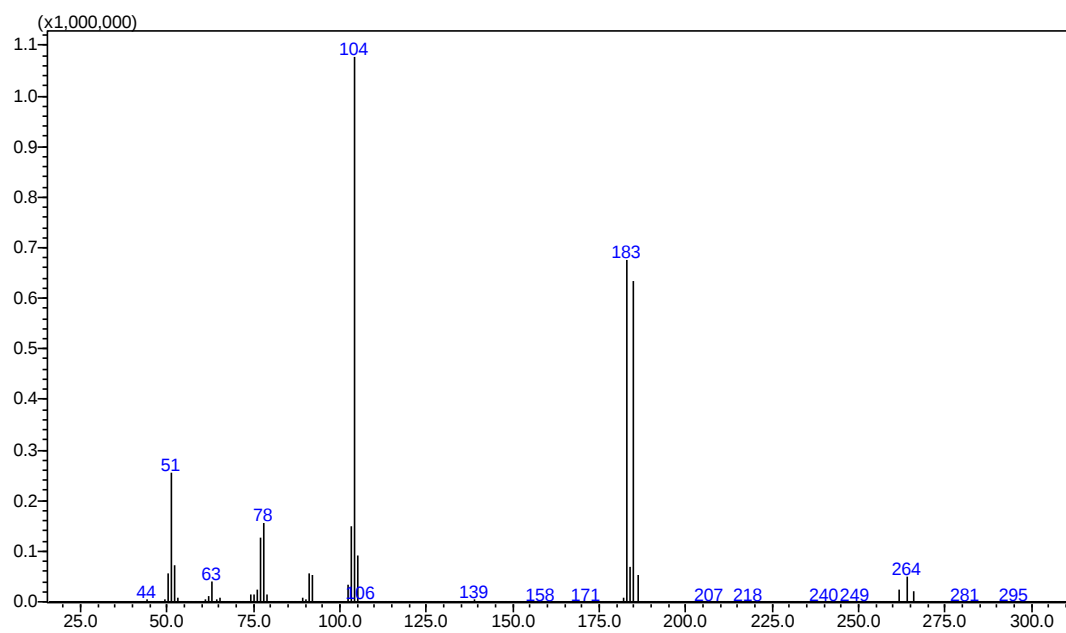


Figura B31: Composto 8

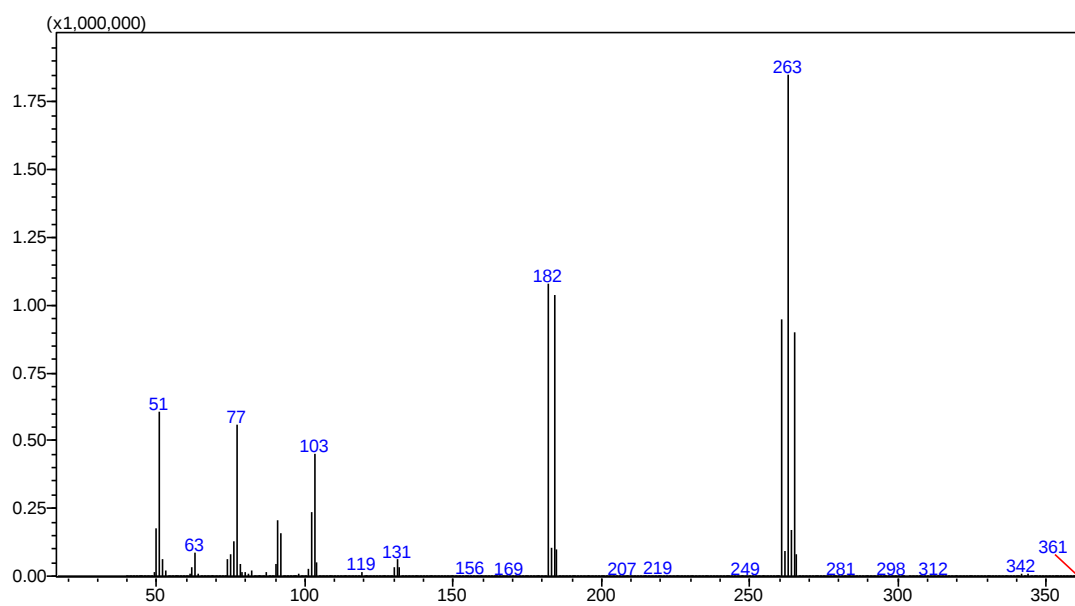
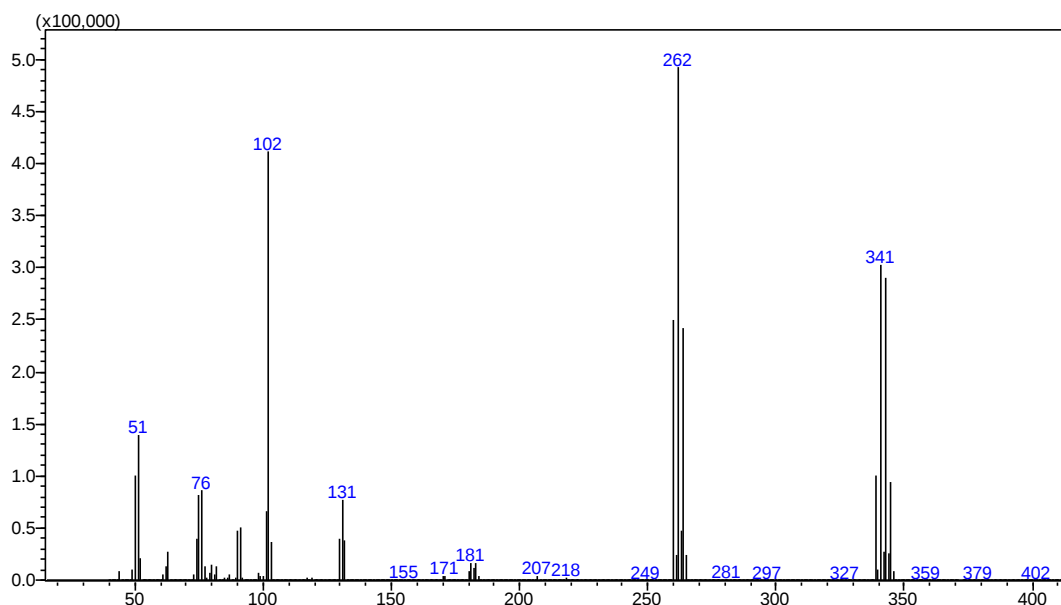


Figura B32: Composto 9



### 3 DADOS CG-MS PARA A CINÉTICA DA REAÇÃO DE TETRABROMAÇÃO POR ROTA ELETROQUÍMICA PARA O COMPOSTO 2,5-DICIANO-*P*-XILENO

Usando-se o CG-MS no modo *Full Scan* identificaram-se quantos compostos estavam presentes para algumas amostras do início, meio e final da reação (Am 1, Am 6, Am 12, Am 20 e Am 25), e seus tempos de retenção. Ao todo como pode ser visto nas figuras B33, B34, B35, B36 e B37, percebe-se a formação de seis compostos que são os mesmos já vistos na Figura B1, identificados como composto (1), (2), (3), (4), (5), e (6). Na Tabela B3, encontram-se o tempo de retenção identificado para cada um deles.

Tabela B3: Compostos formados durante a reação de obtenção do  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrabromo-2,5-diciano-*p*-xileno e seus tempos de retenção.

| Compostos | Tempo de retenção (minutos) |
|-----------|-----------------------------|
| (1)       | 6,297                       |
| (2)       | 8,148                       |
| (3)       | 9,016                       |
| (4)       | 9,733                       |
| (5)       | 10,473                      |
| (6)       | 11,109                      |

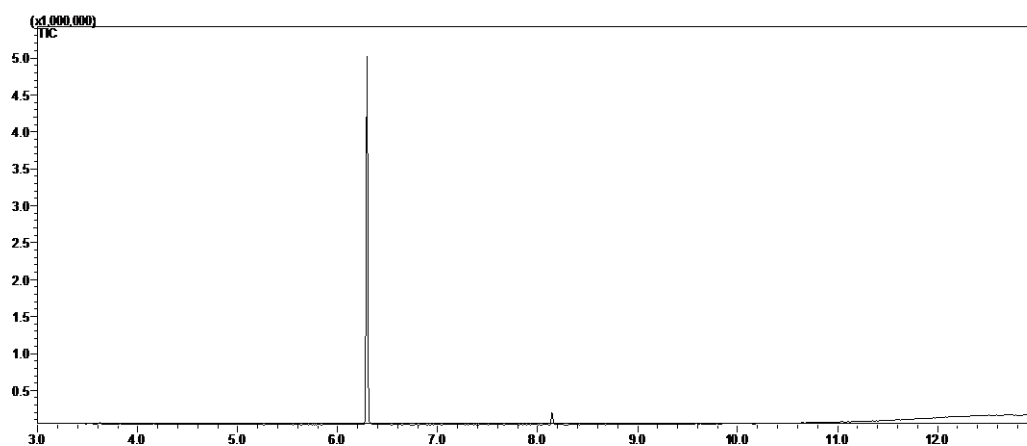
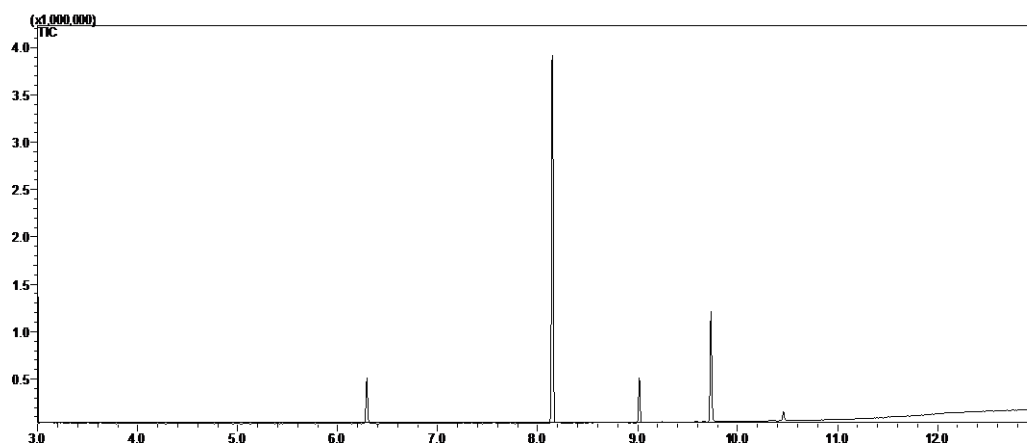
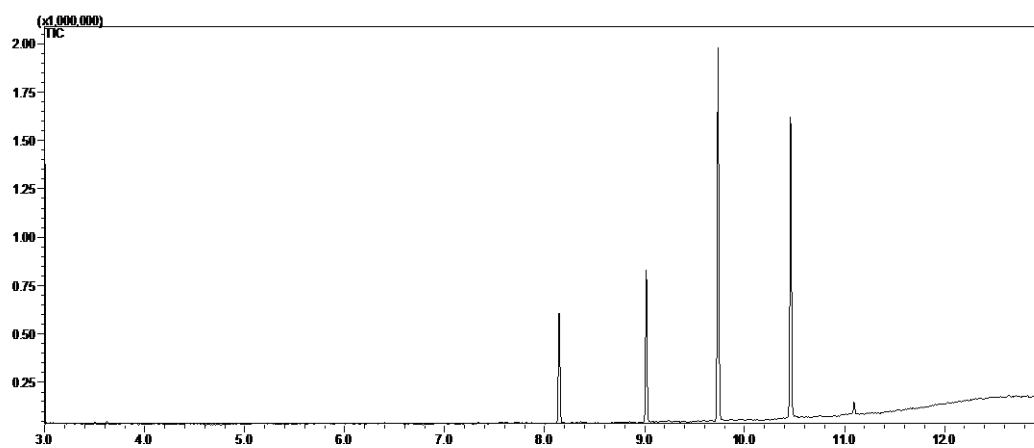
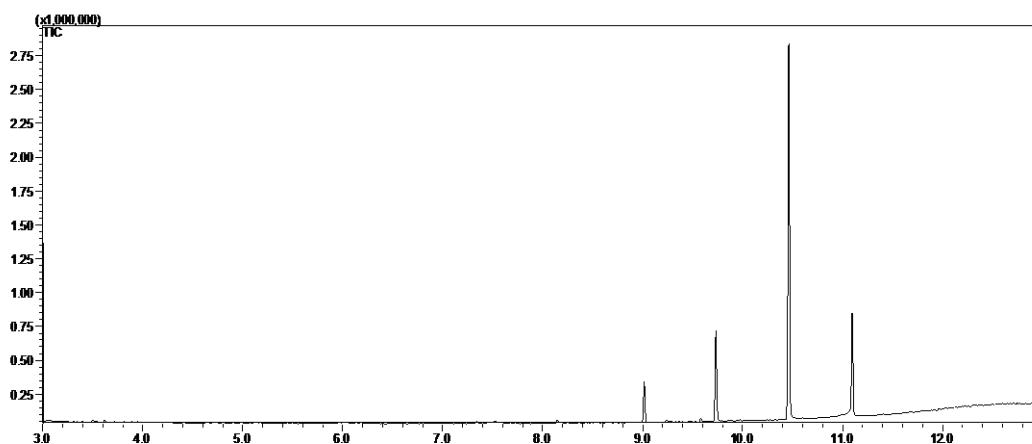
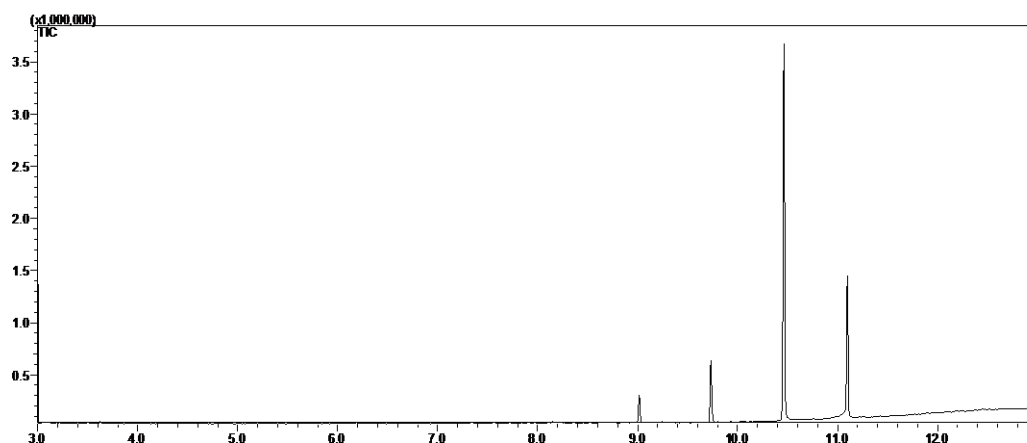
Figura B33: *Full Scan* para a amostra 1 após 5 horas de reaçãoFigura B34: *Full Scan* para a amostra 6 após 96 horas de reaçãoFigura B35: *Full Scan* para a amostra 12 após 240 horas de reação

Figura B36: *Full Scan* para a amostra 20 após 432 horas de reaçãoFigura B37: *Full Scan* para a amostra 25 após 552 horas de reação

Observa-se o desaparecimento total do composto (1) e (2) na amostra coletada no final da reação, a diminuição do composto (3) e (4) comparando-se os *Full Scan* para as amostras 12 e 25. O grande aumento da quantidade do composto (5) comparando-se as amostras 6 e 20.

Para observar mais nitidamente o que ocorre com cada composto foi realizada uma sobreposição dos *Full Scan* obtidos para cada amostra, Figura B38. Na Figura B39 pode-se ver o aumento do composto (1) da amostra 1 para a amostra 6, porém o mesmo diminui muito na amostra 12.

Figura B38: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do 2,5-diciano-*p*-xileno composto 1

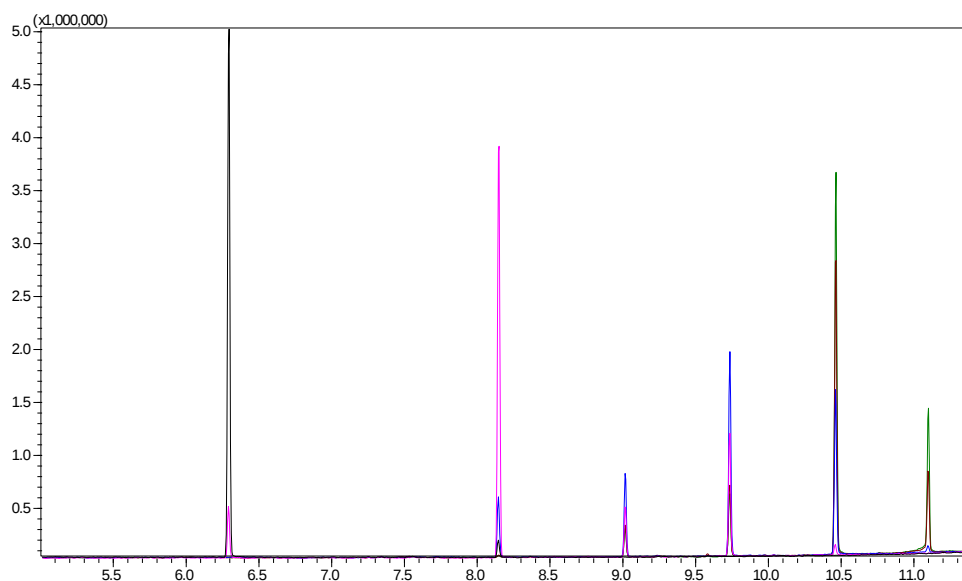
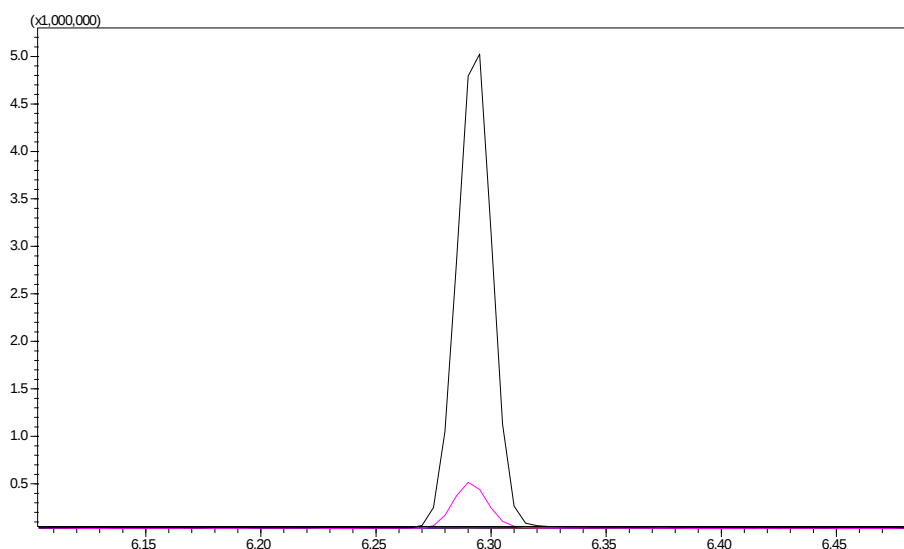
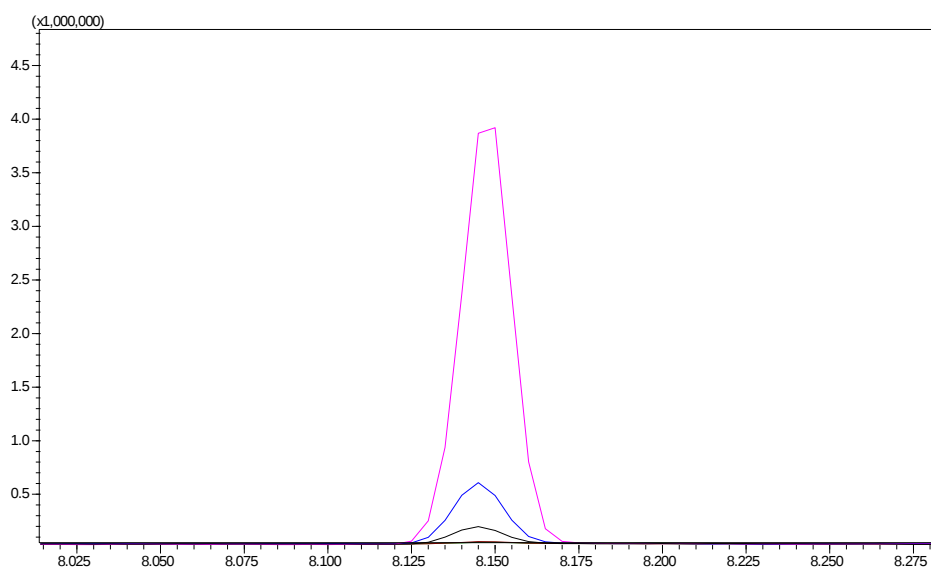


Figura B39: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do 2,5-diciano-*p*-xxileno composto 1



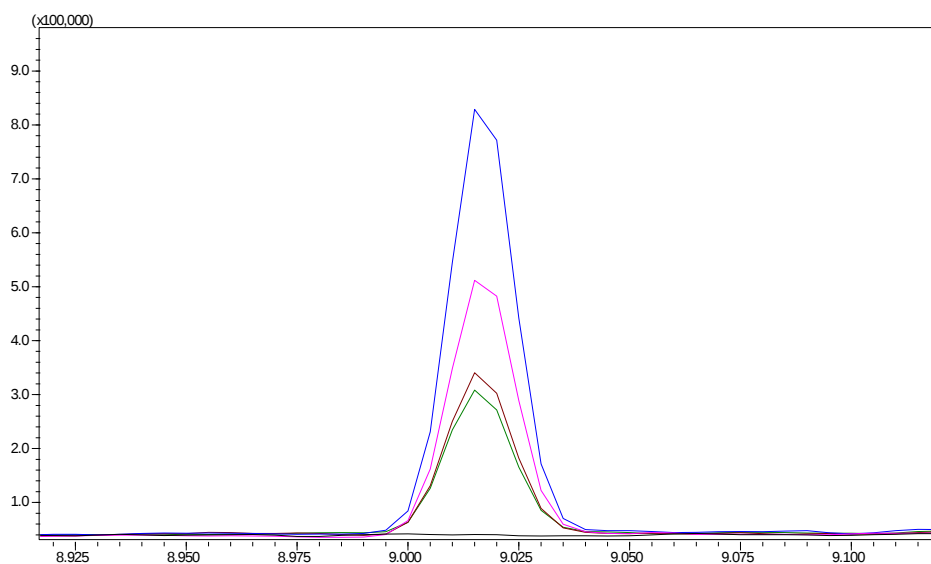
Compararam-se também os *Full Scan* obtidos para o tempo de retenção para o composto (2), na Figura B40. O que se observa é que a intensidade do pico referente ao a esse compostos na amostra 1 é pequena, com o passar do tempo ocorre um grande aumento , porém na amostra 12 este composto já foi totalmente consumido na reação.

Figura B40: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do  $\alpha$  – monobromo-2,5-diciano-*p*-xileno



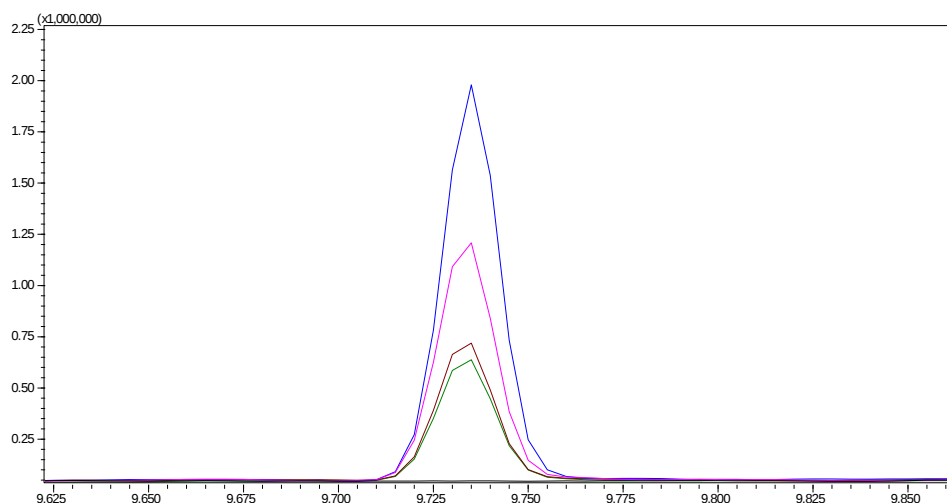
Para o composto (3) o *Full Scan* é apresentado na figura B41, observa-se na amostra 1 com 5 horas de reação que ele não era visualizado ainda, já na amostra 6 houve um aumento de sua concentração, na amostra 12 também, porém na amostra 20 e 25 sua concentração no meio reacional já havia decaído significativamente.

Figura B41: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$  – dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno.



Para o composto (4) (Figura B42) o que se observa é muito parecido como o que ocorreu para o composto anterior, no início da reação sua concentração era praticamente zero, depois na amostra 6 e 12 aumentou, e nas amostras 20 e 25 decaiu.

Figura B42: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno



Para o composto (5) (Figuras B43) observa se que a concentração deste estava aumentando.

Figura B43: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do  $\alpha$ ,  $\alpha'$ - dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno

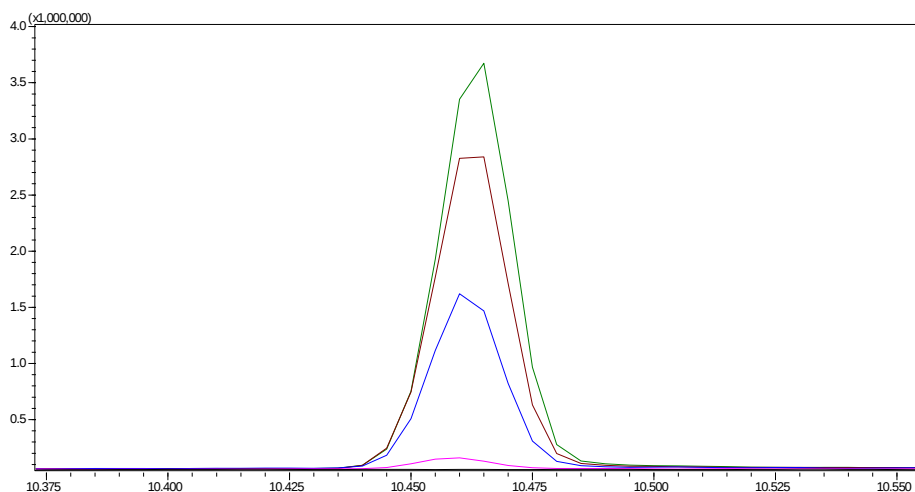
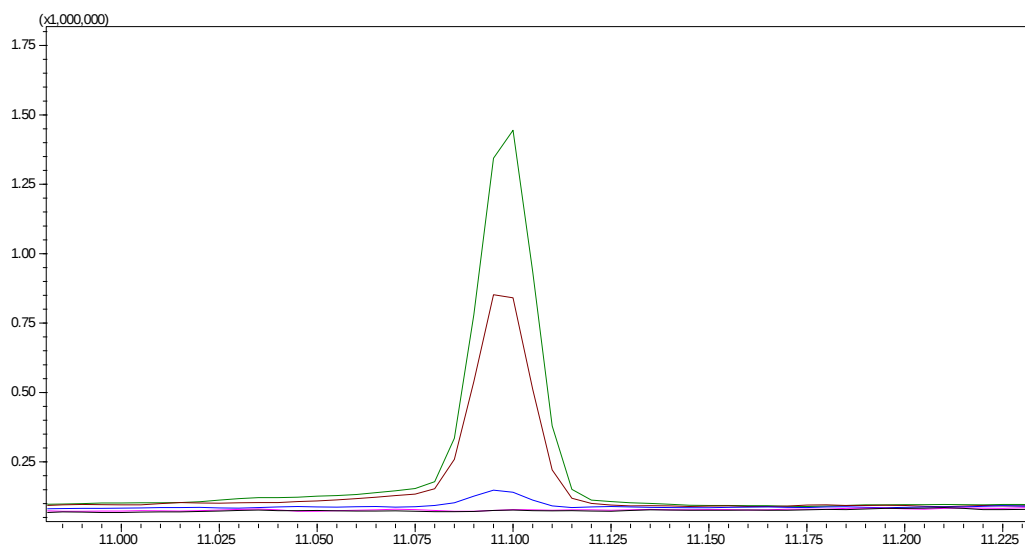


Figura B44: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1,6,12,20 e 25 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dibromo-2,5-diciano-*p*-xileno



O composto (6) (Figura B44) que é o composto de interesse a partir da amostra 12 teve um aumento de sua quantidade.

Com a realização do *Full Scan* obtiveram-se os espectros de razão massa carga dos compostos presentes na reação (Figuras B45-B50).

Figura B45: Composto 1

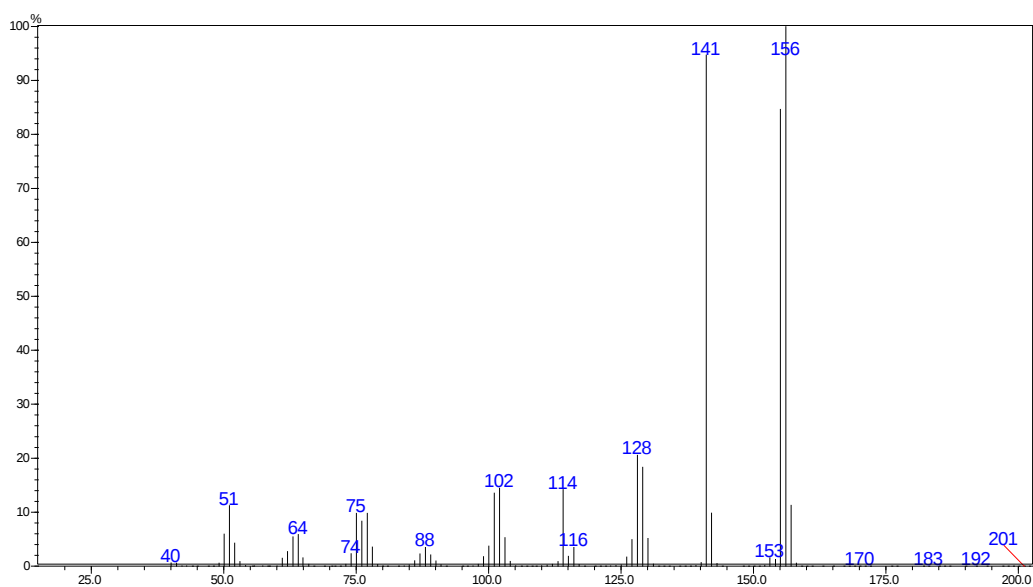


Figura B46: Composto 2

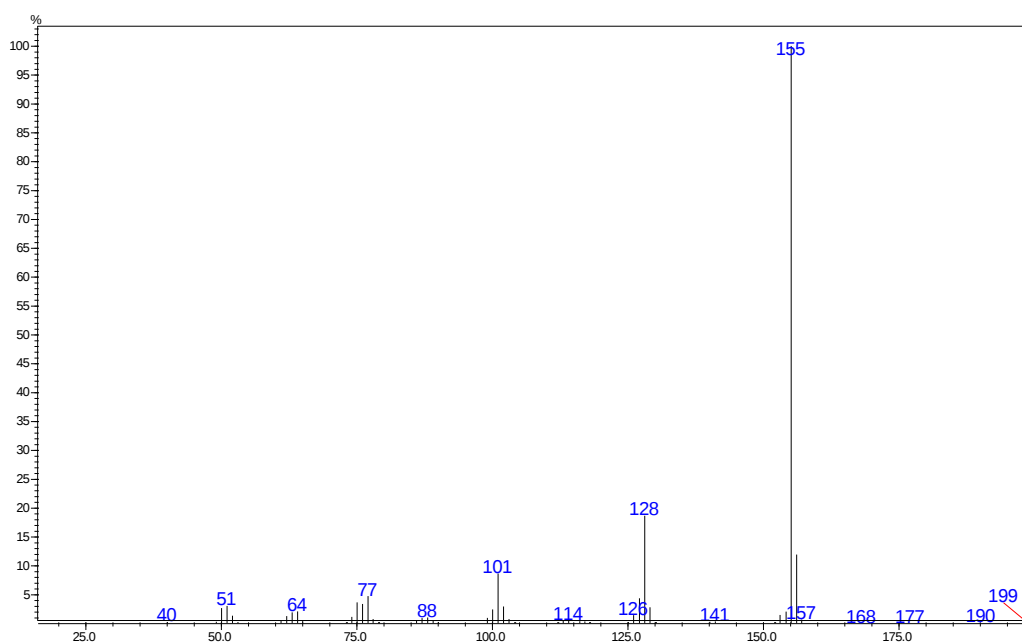


Figura B47: Composto 3

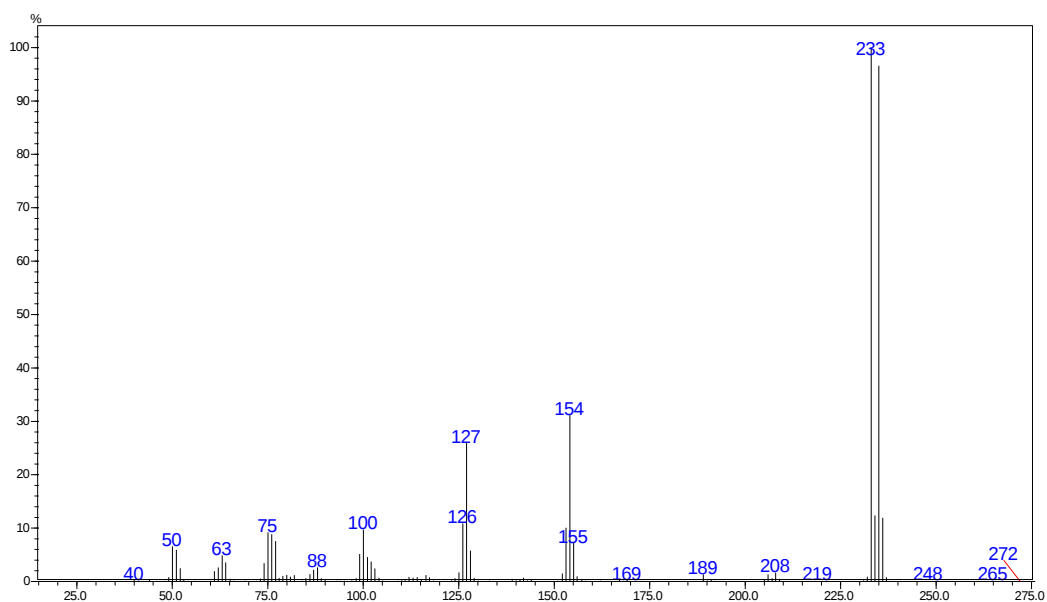


Figura B48: Composto 4

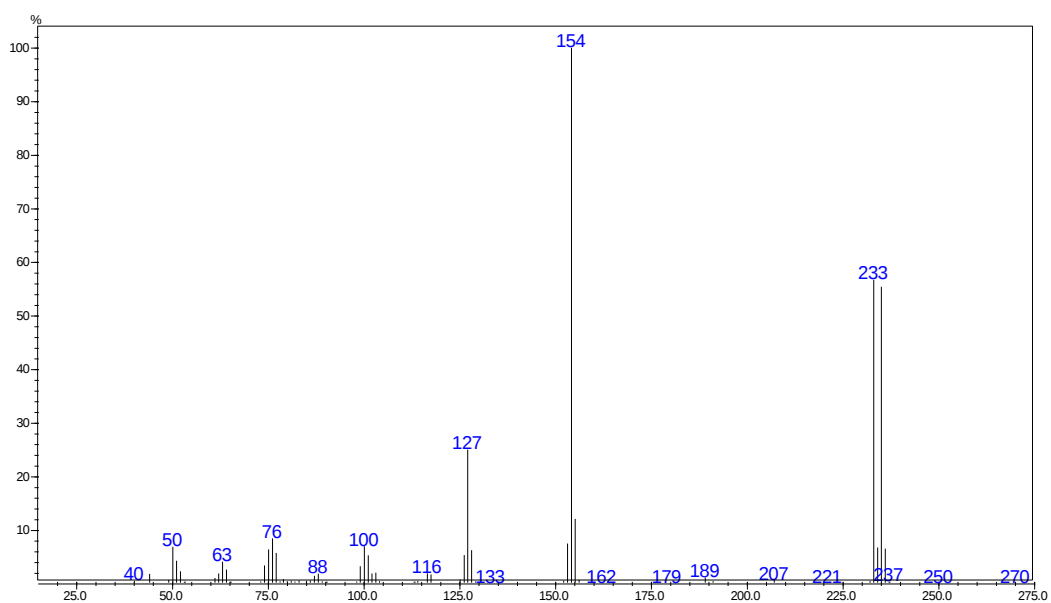


Figura B49: Composto 5

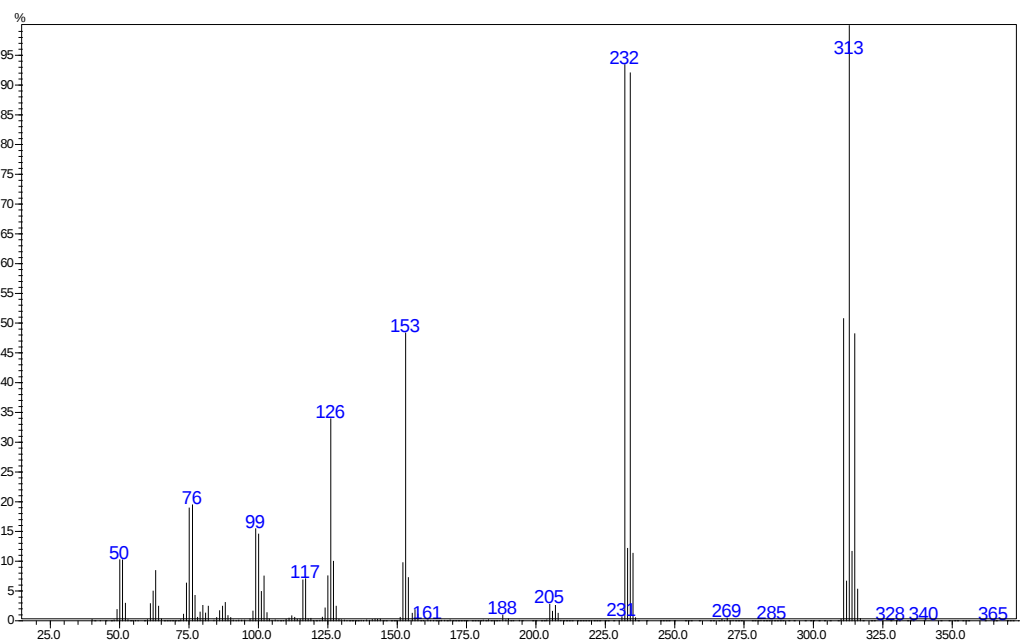
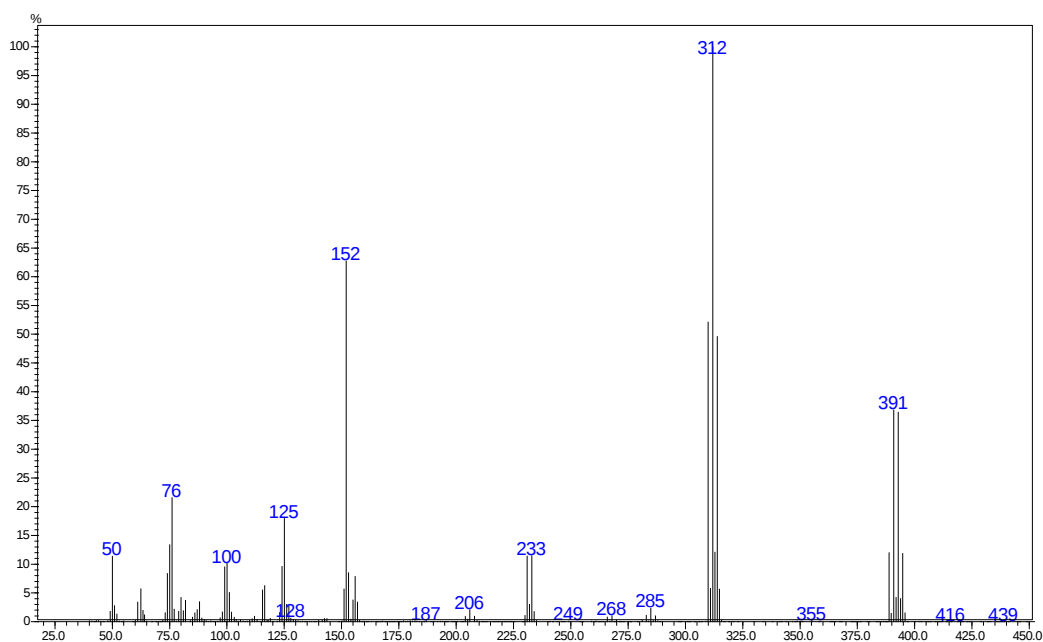


Figura B50: Composto 6



#### 4 DADOS CG-MS PARA A CINÉTICA DA REAÇÃO DE TETRABROMAÇÃO POR ROTA ELETROQUÍMICA PARA O COMPOSTO *P*-XILENO

Usando-se o CG-MS no modo *Full Scan* foi identificado quantos compostos estavam presentes para algumas amostras do início, meio e final da reação (Am 1, Am 3, Am 5, Am 7, Am 10 e Am 12), e seus tempos de retenção. Ao todo como pode ser visto nas figuras B51, B52, B53, B54 e B55, percebe-se a formação de quatro compostos, identificados como composto (4, H\_3), (5, H\_5), (6, H\_6) e (7, H\_7). Na tabela B4, encontram-se o tempo de retenção identificado para cada um deles.

Tabela B4: Compostos formados durante a reação de obtenção do  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -tetrabromo-*p*-xileno e seus tempos de retenção.

| Compostos | Tempo de retenção (minutos) |
|-----------|-----------------------------|
| (4)       | 7,407                       |
| (5)       | 8,744                       |
| (6)       | 9,943                       |
| (7)       | 11,040                      |

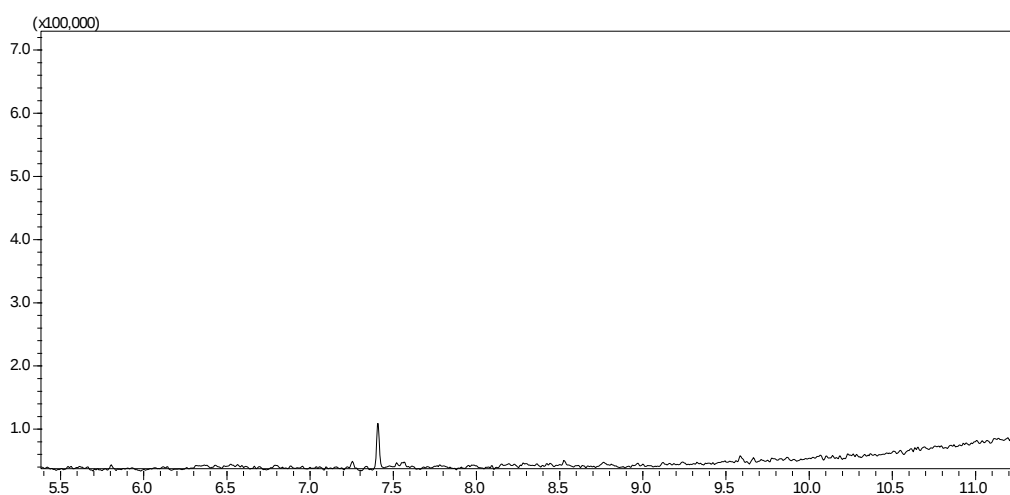
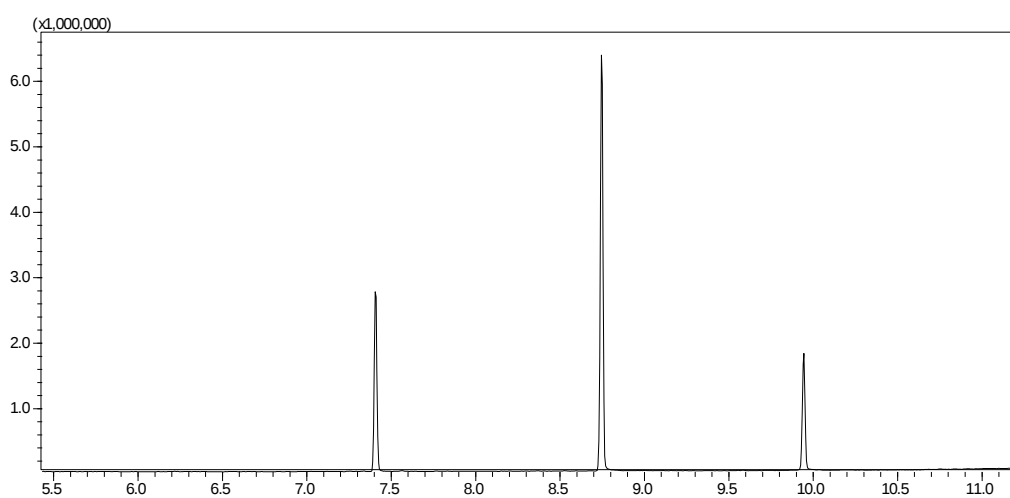
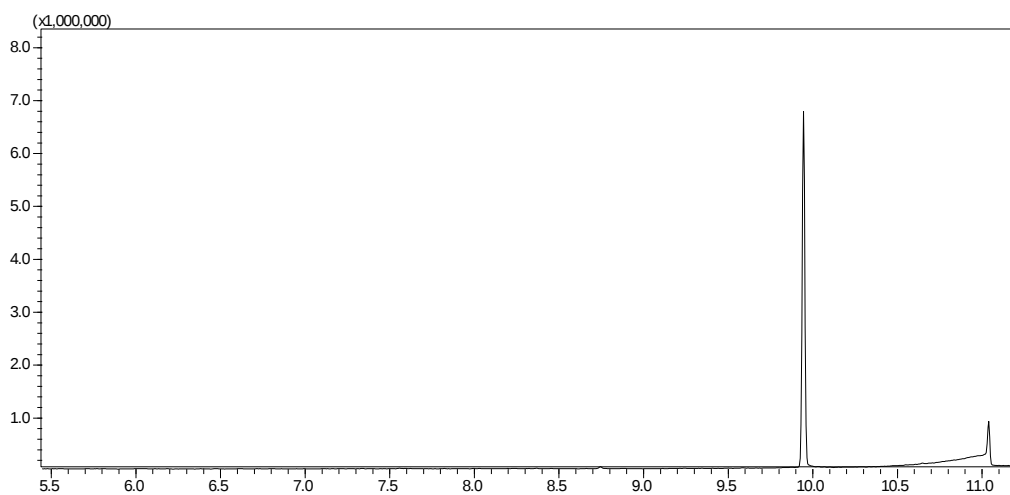
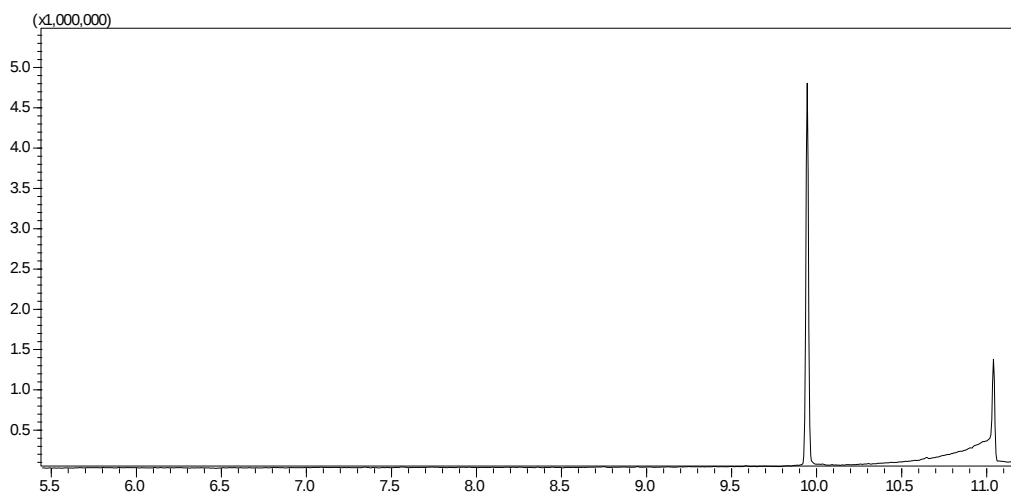
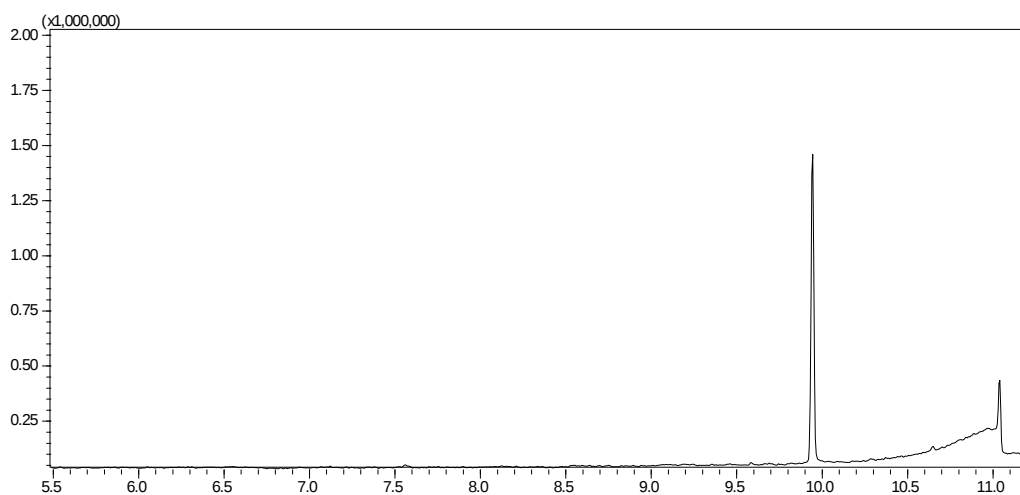
Figura B51: *Full Scan* para a amostra 1 após 3 horas de reaçãoFigura B52: *Full Scan* para a amostra 5 após 18 horas de reaçãoFigura B53: *Full Scan* para a amostra 7 após 26 horas de reação

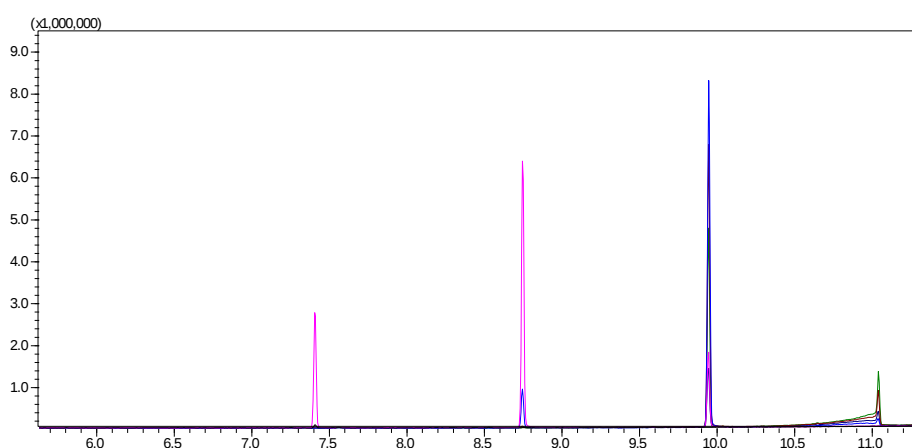
Figura B54: *Full Scan* para a amostra 10 após 38 horas de reaçãoFigura B55: *Full Scan* para a amostra 12 após 46 horas de reação

Analisando-se os *FullScan* nota-se a presença de 4 compostos, sendo que com cinco horas de reação visualiza-se apenas o composto 4 que tem 2 bromos, já com 18 horas de reação é possível notar a presença de três compostos (4), (5) e (6). Já se obtém o composto tetrabromado (6) e após esse tempo, com 26 horas de reação pode-se observar a presença de 2 compostos, sendo que um é o composto (6) e o outro é o composto (7) com 5 átomos de bromo. Com o passar do tempo a quantidade do composto (6) diminui, pois a quantidade do composto (7) e (8) aumenta. Infelizmente mesmo após várias tentativas (inclusive trocando-se de coluna), não foi possível observar o composto (8) nestas análises, pois a massa molecular desta era muito alta, provavelmente ele nem passou pela coluna, ficou retido no início da mesma, o gás de arraste não conseguiu arrastá-lo. O composto

(7) apesar de ser observado, nota-se uma cauda no mesmo, porque a presença dos 5 bromos também deixou ele com uma alta massa molecular.

Para observar mais nitidamente o que ocorre com cada composto foi realizada uma sobreposição dos *Full Scan* obtidos para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 (Figura B56).

Figura B56: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 da reação química de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção de todos os compostos. As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 3-rosa; Am 5-azul; Am 7-marron; Am 10-verde e Am 12-azul escuro.



Para uma melhor visualização fez-se a expansão para o tempo de retenção referente a cada um dos compostos como pode ser observado nas Figuras B57, B58, B59 e B60.

Figura B57: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (4). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 3-rosa; Am 5-azul; Am 7-marron; Am 10-verde e Am 12-azul escuro.

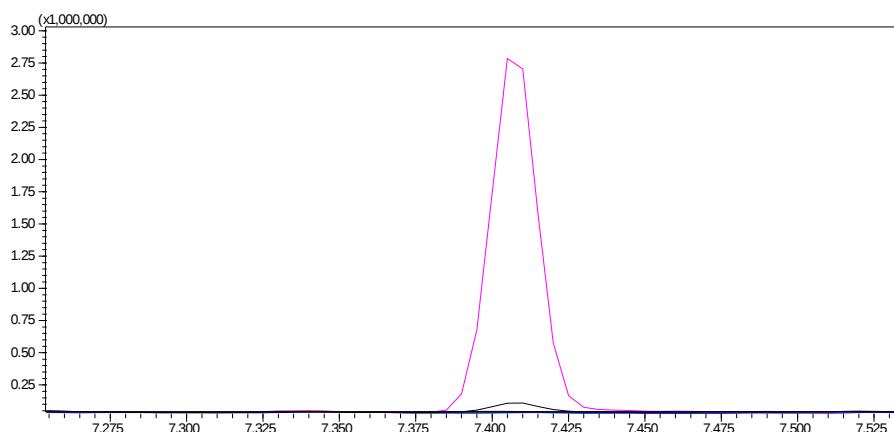


Figura B58: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (5). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 3-rosa; Am 5-azul; Am 7-marron; Am 10-verde e Am 12-azul escuro.

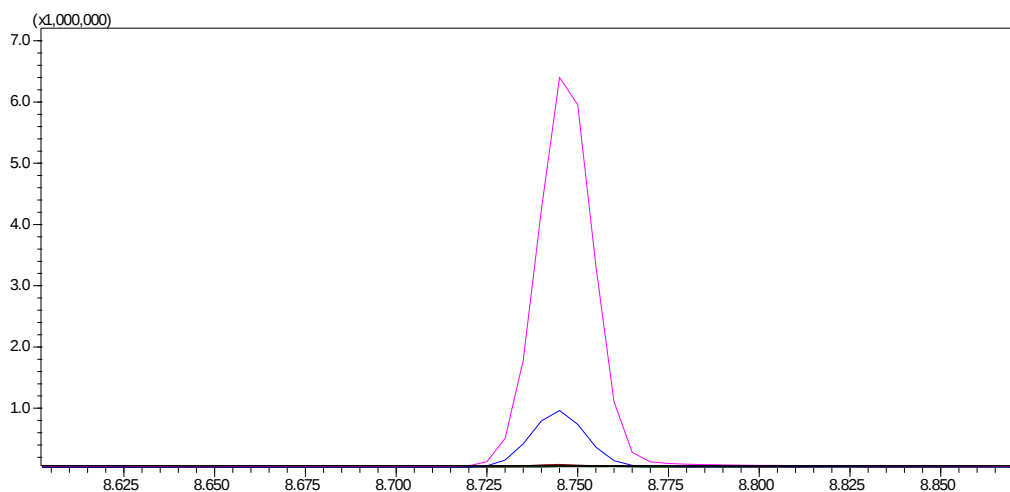


Figura B59: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (6). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 3-rosa; Am 5-azul; Am 7-marron; Am 10-verde e Am 12-azul escuro.

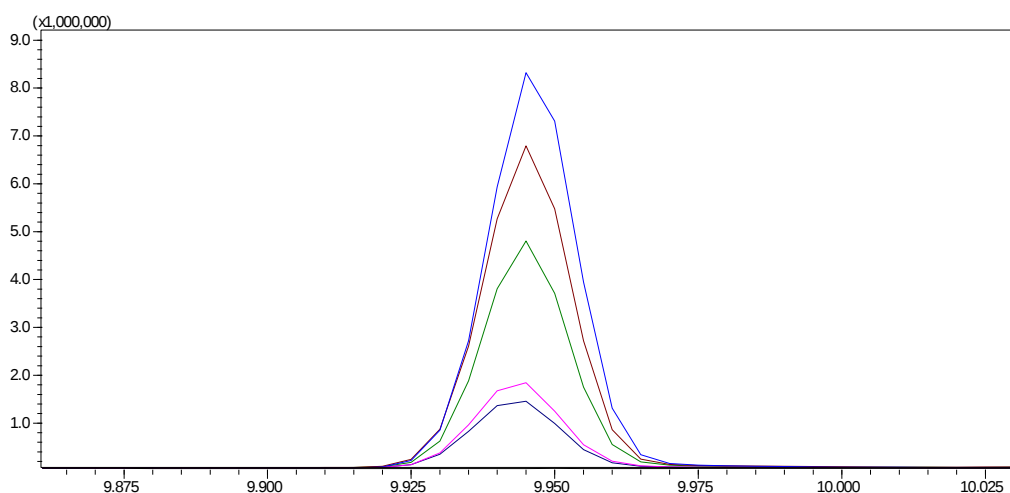
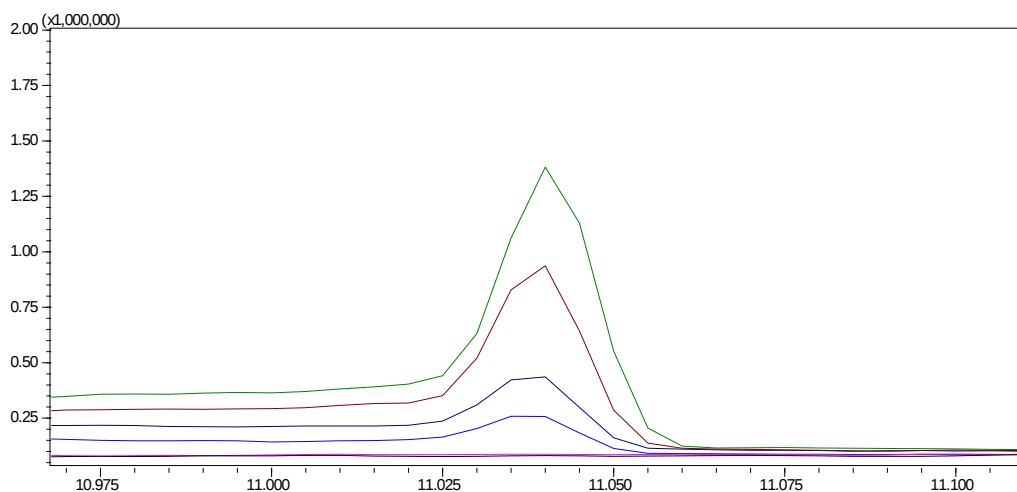


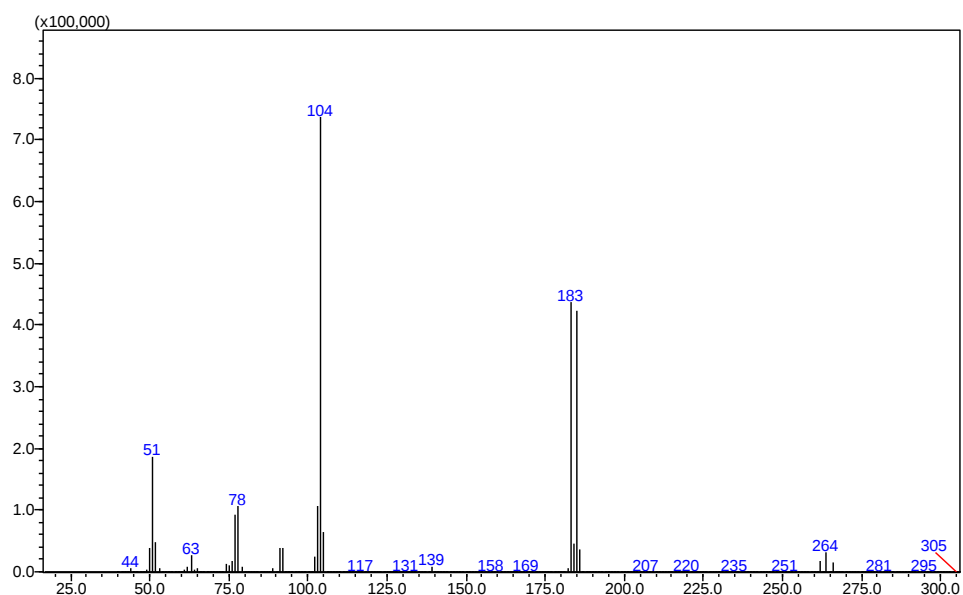
Figura B60: Sobreposição dos *Full Scan* para as amostras 1, 3, 5, 7, 10 e 12 da reação eletroquímica de acompanhamento cinético, para o tempo de retenção do composto (7). As cores indicam o tempo de retenção de cada composto: Am 1-preto; Am 3-rosa; Am 5-azul; Am 7-marron; Am 10-verde e Am 12-azul escuro.



Nestas figuras observamos que os compostos (4) e (5) são rapidamente consumidos logo no início da reação para dar origem ao composto 6, que tem sua quantidade aumentada e posteriormente passa a ser consumido para dar origem ao composto (7). Este composto também tem um aumento de quantidade mas posteriormente passa a diminuir a intensidade do pico pois da origem ao composto (8).

Com a realização do *Full Scan* se obtiveram os espectros de razão massa carga dos compostos presentes na reação (Figuras B61-B64).

Figura B61: Composto 4



Na figura B61 o pico de sinal em  $m/z$  104 e o em  $m/z$  183 é o de maior abundância relativa (pico base), ele indica a presença do p-xileno com 2 bromos na posição benzilica.

Figura B62: Composto 5

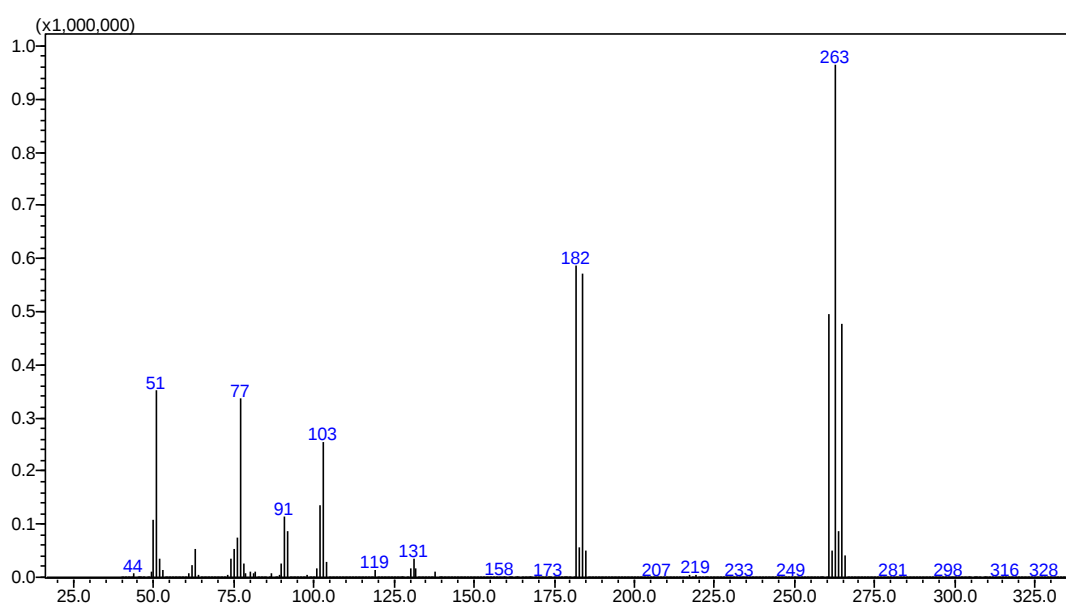


Figura B63: Composto 6

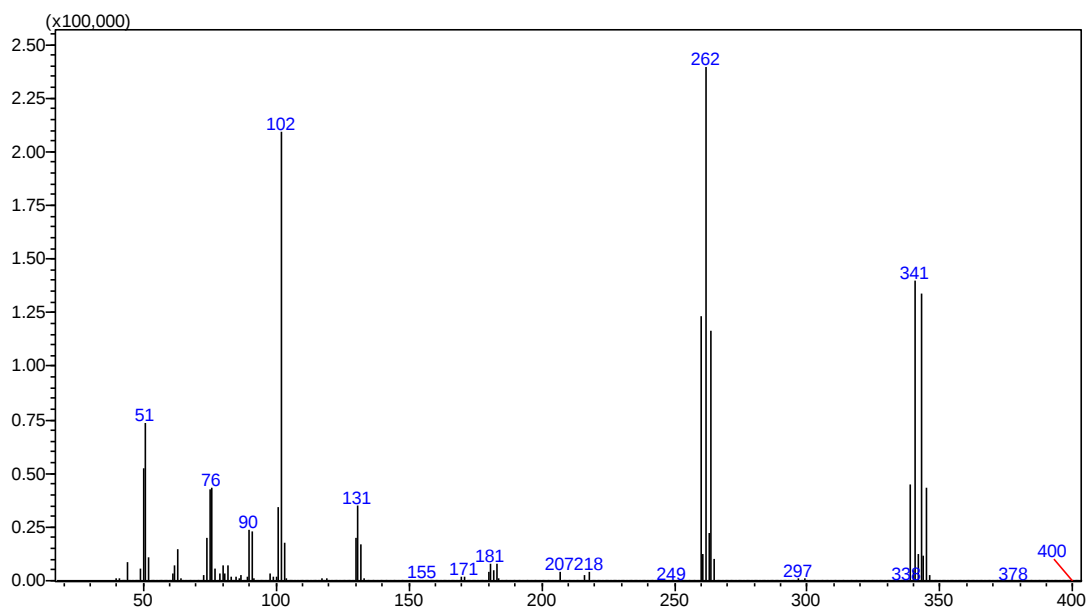
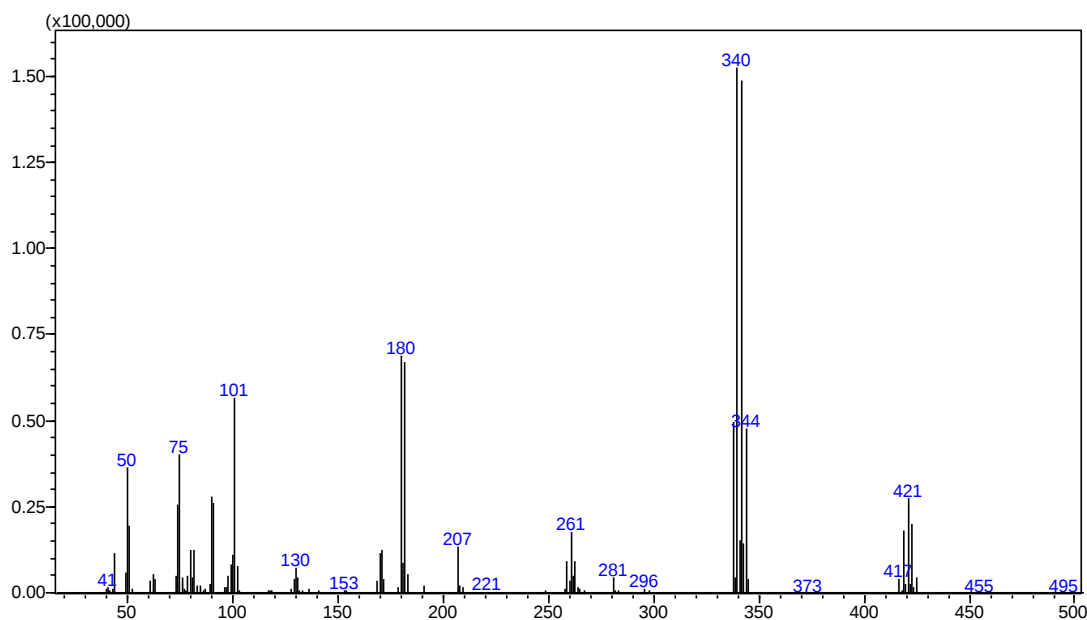


Figura B64: Composto 7



As figuras B61, B62, B63 e B64 trazem os espectros de massa para os compostos obtidos a partir do *p*-xileno (di, tri, tetra e pentabromado respectivamente). Como pode ser visto por meio da Figura B14, o padrão isotópico presente nos espectros evidencia as sucessivas perdas de átomos de bromo pelas moléculas devido ao impacto eletrônico a 70 eV. Todos os espectros tem como característica a falta de estabilidade do íon molecular que não é observado em nenhum dos três últimos espectros, sendo observado somente no primeiro em muito baixa

intensidade ( $m/z$  264). Na figura B64, os íons com  $m/z$  421, 340, 261, 180 e 101 correspondem a perda de um, dois, três, quatro e cinco bromos, respectivamente. Na figura B63, 341, 262, 181 e 102 correspondem a perda de um, dois, três e quatro bromos. Na figura B62, os íons 263, 182 e 103 correspondem a perda de um, dois e três bromos. Na figura B61 aparece o íon molecular 264, o íon 183 que corresponde a perda do primeiro bromo e o íon 104 que corresponde a perda do segundo bromo pela estrutura. Para os compostos tri e tetrabromado a estrutura contendo dois átomos de bromo, provavelmente de forma simétrica é a mais estável, tendo como pico base os íons 263 e 262, respectivamente. Já o composto dibromado apresenta o pico base para a estrutura sem nenhum bromo  $m/z$  104, enquanto que o pentabromado tem o pico base para o íon tribromado 340.

## Referências – APÊNDICE B

<sup>1</sup> WELLINGTON LABS, Reference and Handling Guide, GC/MS Characterization and Analysis of Selected Halogenated Aromatic Compounds. 2012-2014. Disponível em: <[http://www.well-labs.com/docs/wellington\\_catalogue\\_2012-2014.pdf](http://www.well-labs.com/docs/wellington_catalogue_2012-2014.pdf)>. Acesso em: 09 fev. 2018.

<sup>2</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7ª Edição, Editora LTC, 2006.

## APÊNDICE C

## APÊNDICE C

### 1 CARGAS ATÔMICAS DOS DERIVADOS DE CN\_1 E H\_1

Tabela C1. Cargas atômicas para a conformação **CN\_1** calculadas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
|         | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1      | -0.21073 | 1.09159  | 0.07491  |
| C2      | 0.14544  | 0.28329  | 0.04249  |
| C3      | -0.18210 | -0.54239 | -0.07909 |
| C4      | -0.21072 | 1.09150  | 0.07491  |
| C5      | 0.14544  | 0.28329  | 0.04250  |
| C6      | -0.18210 | -0.54237 | -0.07910 |
| C7      | -0.63483 | -0.63240 | 0.01543  |
| C8      | -0.63483 | -0.63241 | 0.01543  |
| C9(CN)  | 0.27943  | -0.64626 | 0.18326  |
| C10(CN) | 0.27943  | -0.64624 | 0.18326  |
| N9      | -0.29415 | -0.21321 | -0.34759 |
| N10     | -0.29415 | -0.21321 | -0.34759 |
| H3      | 0.22465  | 0.16111  | 0.06404  |
| H6      | 0.22465  | 0.16111  | 0.06403  |
| H7a     | 0.22848  | 0.16969  | 0.01492  |
| H7b     | 0.22848  | 0.16950  | 0.01497  |
| H7c     | 0.21532  | 0.15912  | 0.01666  |
| H8a     | 0.22848  | 0.16971  | 0.01491  |
| H8b     | 0.22848  | 0.16949  | 0.01498  |
| H8c     | 0.21532  | 0.15912  | 0.01666  |

Tabela C2. Cargas atômicas para a conformação **CN\_2-2** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |           |           |
|---------|----------|-----------|-----------|
|         | NBO      | Mulliken  | ATP       |
| C1      | -0.13341 | 0.698019  | 0.117993  |
| C2      | -0.03622 | 0.629283  | -0.041404 |
| C3      | -0.12216 | -0.340637 | -0.063886 |
| C4      | -0.16347 | 1.141479  | 0.069118  |
| C5      | 0.04176  | 0.422045  | 0.086466  |
| C6      | -0.15712 | -0.62636  | -0.11077  |
| C7      | -0.43337 | -0.803249 | 0.339539  |
| C8      | -0.60722 | -0.604181 | 0.004049  |
| C9(CN)  | 0.28603  | -0.642848 | 0.155325  |
| C10(CN) | 0.27722  | -0.70693  | 0.169818  |
| N9      | -0.28615 | -0.187746 | -0.316107 |
| N10     | -0.28617 | -0.201927 | -0.332558 |
| H3      | 0.23117  | 0.202951  | 0.07128   |
| H6      | 0.22881  | 0.168237  | 0.068286  |
| H7a     | 0.23847  | 0.21173   | 0.004755  |
| H7b     | 0.22763  | 0.19314   | 0.000795  |
| Br7     | 0.01271  | -0.057422 | -0.275202 |
| H8a     | 0.23173  | 0.169961  | 0.017338  |
| H8b     | 0.23235  | 0.173339  | 0.017355  |
| H8c     | 0.21741  | 0.161115  | 0.017812  |

Tabela C3. Cargas atômicas para a conformação **CN\_3-4** calculadas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
|         | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1      | -0.05609 | 0.73103  | 0.10874  |
| C2      | -0.05489 | 0.69779  | 0.00952  |
| C3      | -0.15030 | -0.31641 | -0.08874 |
| C4      | -0.05609 | 0.73102  | 0.10874  |
| C5      | -0.05489 | 0.69778  | 0.00952  |
| C6      | -0.15030 | -0.31640 | -0.08874 |
| C7      | -0.43696 | -0.82058 | 0.33186  |
| C8      | -0.43696 | -0.82058 | 0.33186  |
| C9(CN)  | 0.25072  | -0.68694 | 0.14079  |
| C10(CN) | 0.25073  | -0.68694 | 0.14079  |
| N9      | -0.27232 | -0.17808 | -0.30237 |
| N10     | -0.27232 | -0.17808 | -0.30237 |
| H3      | 0.23300  | 0.21187  | 0.07192  |
| H6      | 0.23300  | 0.21187  | 0.07192  |
| H7a     | 0.23986  | 0.21543  | 0.00711  |
| H7b     | 0.22927  | 0.19445  | 0.00251  |
| Br7     | 0.01772  | -0.04855 | -0.28133 |
| H8a     | 0.22927  | 0.19445  | 0.00251  |
| H8b     | 0.23986  | 0.21543  | 0.00711  |
| Br8     | 0.01771  | -0.04855 | -0.28133 |

Tabela C4. Cargas atômicas para a conformação **CN\_4-1** calculadas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
|         | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1      | -0.06279 | 0.96932  | 0.12265  |
| C2      | -0.07153 | 0.48195  | -0.08656 |
| C3      | -0.13186 | -0.15273 | -0.06946 |
| C4      | -0.14930 | 0.94049  | 0.08562  |
| C5      | 0.02172  | 0.12050  | 0.09696  |
| C6      | -0.16599 | -0.48123 | -0.12724 |
| C7      | -0.38264 | -0.63338 | 0.65489  |
| C8      | -0.60578 | -0.65294 | -0.00094 |
| C9(CN)  | 0.25193  | -0.69206 | 0.16092  |
| C10(CN) | 0.29033  | -0.67769 | 0.15143  |
| N9      | -0.27676 | -0.18526 | -0.31736 |
| N10     | -0.28867 | -0.19424 | -0.31732 |
| H3      | 0.24596  | 0.20895  | 0.08883  |
| H6      | 0.22931  | 0.17624  | 0.06732  |
| H7      | 0.24433  | 0.26628  | -0.01106 |
| Br7a    | 0.08589  | 0.00808  | -0.26606 |
| Br7b    | 0.08158  | -0.00425 | -0.28863 |
| H8a     | 0.23322  | 0.17384  | 0.01843  |
| H8b     | 0.21796  | 0.15441  | 0.01822  |
| H8c     | 0.23309  | 0.17372  | 0.01936  |

Tabela C5. Cargas atômicas para a conformação **CN\_5-1** calculadas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
|         | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1      | -0.13396 | 0.91795  | 0.11505  |
| C2      | -0.04973 | 0.55565  | -0.04091 |
| C3      | -0.14219 | -0.09559 | -0.09381 |
| C4      | -0.05796 | 0.71680  | 0.12395  |
| C5      | -0.04267 | 0.46604  | 0.01289  |
| C6      | -0.12774 | -0.39767 | -0.11145 |
| C7      | -0.38349 | -0.64021 | 0.64519  |
| C8      | -0.43936 | -0.83892 | 0.32272  |
| C9(CN)  | 0.26532  | -0.73633 | 0.14752  |
| C10(CN) | 0.25206  | -0.67877 | 0.12707  |
| N9      | -0.27050 | -0.17818 | -0.30467 |
| N10     | -0.26803 | -0.17185 | -0.28917 |
| H3      | 0.24697  | 0.21571  | 0.08937  |
| H6      | 0.23502  | 0.21245  | 0.07312  |
| H7      | 0.24569  | 0.27260  | -0.00920 |
| Br7a    | 0.09035  | 0.00727  | -0.27272 |
| Br7b    | 0.08737  | 0.00262  | -0.27895 |
| H8a     | 0.24062  | 0.21782  | 0.00822  |
| H8b     | 0.22931  | 0.19685  | 0.00117  |
| Br8     | 0.02291  | -0.04426 | -0.26540 |

Tabela C6. Cargas atômicas para a conformação **CN\_6-1** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo   | Carga    |          |          |
|---------|----------|----------|----------|
|         | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1      | -0.17627 | 0.71187  | 0.12768  |
| C2      | 0.07979  | 0.69466  | -0.03264 |
| C3      | -0.16479 | -0.28555 | -0.11562 |
| C4      | -0.13085 | 0.71186  | 0.12763  |
| C5      | -0.04146 | 0.69900  | -0.03282 |
| C6      | -0.11907 | -0.28487 | -0.11570 |
| C7      | -0.41465 | -0.73467 | 0.63763  |
| C8      | -0.38510 | -0.73177 | 0.64231  |
| C9(CN)  | 0.26560  | -0.71581 | 0.13453  |
| C10(CN) | 0.26513  | -0.72053 | 0.13430  |
| N9      | -0.26586 | -0.17179 | -0.29189 |
| N10     | -0.26575 | -0.17141 | -0.29182 |
| H3      | 0.24931  | 0.21449  | 0.09235  |
| H6      | 0.24922  | 0.21544  | 0.09362  |
| H7      | 0.24585  | 0.26746  | -0.00802 |
| Br7a    | 0.08896  | 0.00295  | -0.28189 |
| Br7b    | 0.09137  | 0.01386  | -0.26186 |
| H8      | 0.24633  | 0.26731  | -0.01121 |
| Br8a    | 0.09206  | 0.01393  | -0.26415 |
| Br8b    | 0.09020  | 0.00356  | -0.28242 |

Tabela C7. Cargas atômicas para a conformação **H\_1** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |          |          |
|-------|----------|----------|----------|
|       | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1    | -0.05624 | 0.58244  | 0.04581  |
| C2    | -0.19185 | -0.32391 | -0.06378 |
| C3    | -0.19185 | -0.32391 | -0.06378 |
| C4    | -0.05624 | 0.58244  | 0.04581  |
| C5    | -0.19185 | -0.32391 | -0.06378 |
| C6    | -0.19185 | -0.32391 | -0.06378 |
| C7    | -0.59260 | -0.61129 | 0.05079  |
| C8    | -0.59260 | -0.61129 | 0.05079  |
| H2    | 0.20186  | 0.15116  | 0.03137  |
| H3    | 0.20186  | 0.15116  | 0.03137  |
| H5    | 0.20186  | 0.15116  | 0.03137  |
| H6    | 0.20186  | 0.15116  | 0.03137  |
| H7a   | 0.21330  | 0.12732  | -0.01931 |
| H7b   | 0.20775  | 0.12351  | -0.00624 |
| H7c   | 0.20775  | 0.12351  | -0.00624 |
| H8a   | 0.20775  | 0.12351  | -0.00624 |
| H8b   | 0.21330  | 0.12732  | -0.01931 |
| H8c   | 0.20775  | 0.12351  | -0.00624 |

Tabela C8. Cargas atômicas para a conformação **H\_2** calculadas em M06-2X/6-311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |           |           |
|-------|----------|-----------|-----------|
|       | NBO      | Mulliken  | ATP       |
| C1    | -0.09687 | 0.77444   | -0.091213 |
| C2    | -0.17788 | -0.318287 | -0.019986 |
| C3    | -0.20121 | -0.706547 | -0.093047 |
| C4    | -0.02577 | 0.487693  | 0.097229  |
| C5    | -0.20343 | 0.148827  | -0.088094 |
| C6    | -0.16795 | -0.337873 | -0.027731 |
| C7    | -0.40475 | -0.733299 | 0.457983  |
| C8    | -0.59465 | -0.648346 | 0.035603  |
| H2    | 0.20917  | 0.178379  | 0.040946  |
| H3    | 0.20619  | 0.137664  | 0.035141  |
| H5    | 0.20636  | 0.173086  | 0.035188  |
| H6    | 0.20892  | 0.167224  | 0.04105   |
| H7a   | 0.21798  | 0.183728  | -0.01832  |
| H7b   | 0.21804  | 0.183195  | -0.017085 |
| Br7   | -0.03168 | -0.116032 | -0.365444 |
| H8a   | 0.21388  | 0.135131  | -0.009294 |
| H8b   | 0.20781  | 0.149718  | -0.002465 |
| H8c   | 0.21585  | 0.141299  | -0.01046  |

Tabela C9. Cargas atômicas para a conformação **H\_3-2** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |          |          |
|-------|----------|----------|----------|
|       | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1    | -0.08498 | 0.76790  | -0.03158 |
| C2    | -0.17344 | -0.31072 | -0.05156 |
| C3    | -0.17344 | -0.31080 | -0.05157 |
| C4    | -0.08499 | 0.76779  | -0.03158 |
| C5    | -0.17344 | -0.31137 | -0.05157 |
| C6    | -0.17344 | -0.31146 | -0.05157 |
| C7    | -0.41002 | -0.76558 | 0.44700  |
| C8    | -0.41001 | -0.76550 | 0.44699  |
| H2    | 0.21231  | 0.17774  | 0.04482  |
| H3    | 0.21231  | 0.17773  | 0.04481  |
| H5    | 0.21230  | 0.17770  | 0.04480  |
| H6    | 0.21230  | 0.17771  | 0.04481  |
| H7a   | 0.22010  | 0.18543  | -0.01635 |
| H7b   | 0.22009  | 0.18546  | -0.01629 |
| Br7   | -0.02291 | -0.10646 | -0.36927 |
| H8a   | 0.22010  | 0.18543  | -0.01633 |
| H8b   | 0.22009  | 0.18547  | -0.01630 |
| Br8   | -0.02292 | -0.10647 | -0.36927 |

Tabela C10. Cargas atômicas para a conformação **H\_4** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |          |          |
|-------|----------|----------|----------|
|       | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1    | -0.12740 | 0.87028  | -0.15995 |
| C2    | -0.16513 | -0.35383 | -0.02263 |
| C3    | -0.20421 | -0.23677 | -0.09423 |
| C4    | -0.01930 | 0.39977  | 0.11642  |
| C5    | -0.20019 | -0.34076 | -0.09301 |
| C6    | -0.16113 | -0.27279 | -0.02136 |
| C7    | -0.34447 | -0.69610 | 0.79655  |
| C8    | -0.59587 | -0.62108 | 0.02910  |
| H2    | 0.20921  | 0.15290  | 0.04131  |
| H3    | 0.20858  | 0.17320  | 0.03738  |
| H5    | 0.20836  | 0.15215  | 0.03594  |
| H6    | 0.22297  | 0.16830  | 0.06248  |
| H7    | 0.22185  | 0.24367  | -0.03615 |
| Br7a  | 0.05258  | -0.02830 | -0.33745 |
| Br7b  | 0.05271  | -0.02832 | -0.33687 |
| H8a   | 0.20906  | 0.14146  | -0.00015 |
| H8b   | 0.21719  | 0.14206  | -0.01039 |
| H8c   | 0.21520  | 0.13415  | -0.00699 |

Tabela C11. Cargas atômicas para a conformação **H\_5** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |          |          |
|-------|----------|----------|----------|
|       | NBO      | Mulliken | ATP      |
| C1    | -0.10886 | 0.84989  | -0.10411 |
| C2    | -0.16370 | -0.20687 | -0.05233 |
| C3    | -0.18081 | -0.20071 | -0.05576 |
| C4    | -0.06740 | 0.76116  | -0.01243 |
| C5    | -0.18523 | -0.47028 | -0.06092 |
| C6    | -0.16813 | -0.40266 | -0.04883 |
| C7    | -0.35150 | -0.72159 | 0.77433  |
| C8    | -0.41391 | -0.77911 | 0.42480  |
| H2    | 0.22644  | 0.16868  | 0.06225  |
| H3    | 0.21526  | 0.18555  | 0.04746  |
| H5    | 0.21457  | 0.17967  | 0.04397  |
| H6    | 0.21263  | 0.16199  | 0.04567  |
| H7    | 0.22343  | 0.24351  | -0.03662 |
| Br7a  | 0.06284  | -0.01601 | -0.31605 |
| Br7b  | 0.05780  | -0.02557 | -0.33774 |
| H8a   | 0.22123  | 0.18468  | -0.01718 |
| H8b   | 0.22037  | 0.18725  | -0.01537 |
| Br8   | -0.01501 | -0.09958 | -0.34116 |

Tabela C12. Cargas atômicas para a conformação **H\_6** calculadas em M06-2X/6- 311++G(2d,2p).

| Átomo | Carga    |           |           |
|-------|----------|-----------|-----------|
|       | NBO      | Mulliken  | ATP       |
| C1    | -0.09844 | 0.850759  | -0.086949 |
| C2    | -0.17916 | -0.243551 | -0.049499 |
| C3    | -0.16315 | -0.362972 | -0.060916 |
| C4    | -0.09844 | 0.85075   | -0.086969 |
| C5    | -0.17915 | -0.24347  | -0.049496 |
| C6    | -0.16315 | -0.362869 | -0.060915 |
| C7    | -0.35369 | -0.79752  | 0.770656  |
| C8    | -0.35367 | -0.797499 | 0.770696  |
| H2    | 0.21511  | 0.168247  | 0.045839  |
| H3    | 0.22827  | 0.179219  | 0.068262  |
| H5    | 0.21511  | 0.168251  | 0.045838  |
| H6    | 0.22827  | 0.179219  | 0.068257  |
| H7    | 0.22423  | 0.242786  | -0.035188 |
| Br7a  | 0.06346  | -0.018364 | -0.325781 |
| Br7b  | 0.06337  | -0.018694 | -0.326419 |
| H8    | 0.22422  | 0.242779  | -0.035188 |
| Br8a  | 0.06345  | -0.018406 | -0.325856 |
| Br8b  | 0.06337  | -0.018665 | -0.326372 |

## 2 CORDENADAS CARTESIANAS DOS DERIVADOS DE CN\_1 E H\_1

Tabela C13. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_1** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                           |            |            |            |
|-------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -495.31161             |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1529832                 |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -495.194137 |            |            |            |
| C                                         | 1.3231660  | -0.3594850 | -0.0000100 |
| C                                         | 1.0085550  | 1.0054680  | -0.0000240 |
| C                                         | -0.3362310 | 1.3427470  | -0.0000300 |
| C                                         | -1.3231600 | 0.3595000  | -0.0000070 |
| C                                         | -1.0085450 | -1.0054690 | -0.0000300 |
| C                                         | 0.3362280  | -1.3427440 | -0.0000410 |
| C                                         | 2.0874310  | 2.0490830  | 0.0000120  |
| C                                         | -2.0874360 | -2.0490680 | 0.0000160  |
| C                                         | 2.7061830  | -0.7549580 | 0.0000090  |
| C                                         | -2.7061820 | 0.7549520  | 0.0000100  |
| N                                         | 3.8150320  | -1.0516700 | 0.0000320  |
| N                                         | -3.8150380 | 1.0516380  | 0.0000250  |
| H                                         | 0.6296490  | -2.3835800 | -0.0000710 |
| H                                         | -0.6296350 | 2.3835880  | -0.0000550 |
| H                                         | 2.7260980  | 1.9446600  | 0.8774040  |
| H                                         | 2.7276120  | 1.9431930  | -0.8760920 |
| H                                         | 1.6590190  | 3.0480450  | -0.0011790 |
| H                                         | -2.7259380 | -1.9447890 | 0.8775460  |
| H                                         | -2.7277770 | -1.9430120 | -0.8759490 |
| H                                         | -1.6590400 | -3.0480370 | -0.0014260 |

Tabela C14. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_2** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -3068.8767531           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1451349                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -3068.771802 |            |            |            |
| C                                          | 0.0940340  | 1.3138960  | 0.2221980  |
| C                                          | -0.1878340 | 0.0079830  | 0.6381790  |
| C                                          | 0.8419420  | -0.9195230 | 0.6058720  |
| C                                          | 2.1117120  | -0.5539760 | 0.1701020  |
| C                                          | 2.3991260  | 0.7512230  | -0.2530970 |
| C                                          | 1.3657200  | 1.6753110  | -0.2158850 |
| C                                          | -1.5535170 | -0.3866710 | 1.0879070  |
| C                                          | 3.7740110  | 1.1238140  | -0.7246860 |
| C                                          | -0.9459560 | 2.3070070  | 0.2512910  |
| C                                          | 3.1607350  | -1.5377570 | 0.1538200  |
| N                                          | -1.7799620 | 3.0940190  | 0.2923810  |
| N                                          | 4.0126910  | -2.3062930 | 0.1351070  |
| H                                          | 1.5443300  | 2.6944620  | -0.5290710 |
| H                                          | 0.6586910  | -1.9394910 | 0.9155970  |
| H                                          | -2.0876140 | 0.4292770  | 1.5622540  |
| H                                          | -1.5295850 | -1.2531310 | 1.7379210  |
| H                                          | 4.5116510  | 0.9472400  | 0.0584070  |
| H                                          | 4.0642460  | 0.5148810  | -1.5812140 |
| H                                          | 3.8138740  | 2.1711810  | -1.0124070 |
| Br                                         | -2.6561290 | -0.9076100 | -0.4502310 |

Tabela C15. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_3** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -5642.4412675           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1361310                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -5642.349956 |            |            |            |
| C                                          | 0.7863980  | -1.1326190 | 0.0263020  |
| C                                          | 1.2923600  | 0.0571180  | 0.5648670  |
| C                                          | 0.4877650  | 1.1860970  | 0.5289550  |
| C                                          | -0.7864000 | 1.1326290  | -0.0263030 |
| C                                          | -1.2923620 | -0.0571080 | -0.5648680 |
| C                                          | -0.4877660 | -1.1860870 | -0.5289570 |
| C                                          | 2.6647030  | 0.1225910  | 1.1442940  |
| C                                          | -2.6647060 | -0.1225820 | -1.1442940 |
| C                                          | 1.5952100  | -2.3214320 | 0.0452190  |
| C                                          | -1.5952120 | 2.3214420  | -0.0452180 |
| N                                          | 2.2468170  | -3.2653050 | 0.0738630  |
| N                                          | -2.2468210 | 3.2653140  | -0.0738600 |
| H                                          | -0.8550690 | -2.1216270 | -0.9282820 |
| H                                          | 0.8550680  | 2.1216370  | 0.9282800  |
| H                                          | 2.9786100  | -0.8200040 | 1.5785930  |
| H                                          | 2.7605560  | 0.9241350  | 1.8668710  |
| H                                          | -2.7605560 | -0.9241190 | -1.8668770 |
| H                                          | -2.9786190 | 0.8200160  | -1.5785820 |
| Br                                         | 3.9762440  | 0.5110470  | -0.2629280 |
| Br                                         | -3.9762410 | -0.5110580 | 0.2629280  |

Tabela C16. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_4** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -5642.4361547           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1345624                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -5642.346467 |            |            |            |
| C                                          | 0.8885300  | 1.5735310  | -0.3053870 |
| C                                          | 0.2176750  | 0.3600140  | -0.1402020 |
| C                                          | 0.9721190  | -0.7855370 | 0.0694020  |
| C                                          | 2.3569640  | -0.7156390 | 0.1075510  |
| C                                          | 3.0435420  | 0.4989300  | -0.0610330 |
| C                                          | 2.2828580  | 1.6359520  | -0.2666820 |
| C                                          | -1.2768740 | 0.3143730  | -0.1594680 |
| C                                          | 4.5421020  | 0.5453670  | -0.0177610 |
| C                                          | 0.1493370  | 2.7894600  | -0.5148310 |
| C                                          | 3.1167760  | -1.9177340 | 0.3240650  |
| N                                          | -0.4456130 | 3.7561300  | -0.6824670 |
| N                                          | 3.7450900  | -2.8623920 | 0.4950830  |
| H                                          | 2.7674340  | 2.5928510  | -0.4009600 |
| H                                          | 0.4764160  | -1.7374350 | 0.2024180  |
| H                                          | -1.7124650 | 1.2543350  | -0.4678960 |
| H                                          | 4.9095630  | 0.1758410  | 0.9399280  |
| H                                          | 4.9041080  | 1.5594550  | -0.1639350 |
| Br                                         | -1.9481120 | -1.0114470 | -1.4120640 |
| Br                                         | -1.9709510 | -0.0113760 | 1.6343250  |
| H                                          | 4.9676590  | -0.0947190 | -0.7909620 |

Tabela C17. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_5** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -8216.0002638           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1256849                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -8215.921474 |            |            |            |
| C                                          | 0.0504130  | 1.5075750  | -0.4114330 |
| C                                          | 0.7809390  | 0.3386970  | -0.1847170 |
| C                                          | 0.1207200  | -0.8807080 | -0.2512830 |
| C                                          | -1.2349280 | -0.9312410 | -0.5379020 |
| C                                          | -1.9741050 | 0.2402220  | -0.7684390 |
| C                                          | -1.3138310 | 1.4531700  | -0.6988850 |
| C                                          | 2.2470740  | 0.4012580  | 0.1092250  |
| C                                          | -3.4334320 | 0.1878400  | -1.0723480 |
| C                                          | 0.6972230  | 2.7908950  | -0.3557880 |
| C                                          | -1.8924310 | -2.2082930 | -0.6123470 |
| N                                          | 1.2213740  | 3.8104260  | -0.3105000 |
| N                                          | -2.4304780 | -3.2184350 | -0.6896200 |
| H                                          | -1.8553830 | 2.3742650  | -0.8645410 |
| H                                          | 0.6697690  | -1.7969350 | -0.0815200 |
| H                                          | 2.6175620  | 1.4156820  | 0.1502710  |
| H                                          | -3.7148900 | -0.7159050 | -1.6011850 |
| Br                                         | 2.6449710  | -0.3779140 | 1.8466470  |
| Br                                         | 3.2656250  | -0.4764250 | -1.2990070 |
| H                                          | -3.7601440 | 1.0642730  | -1.6188960 |
| Br                                         | -4.4757110 | 0.1720020  | 0.5872230  |

Tabela C18. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **CN\_6** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                             |            |            |            |
|---------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -10789.5590297           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1154750                   |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -10789.494112 |            |            |            |
| C                                           | -0.4859890 | -0.0662170 | 1.2967340  |
| C                                           | -1.3898320 | -0.1180250 | 0.2279250  |
| C                                           | -0.8876460 | -0.1710310 | -1.0610570 |
| C                                           | 0.4848610  | -0.1762680 | -1.2839980 |
| C                                           | 1.3887310  | -0.1328520 | -0.2149600 |
| C                                           | 0.8866360  | -0.0764240 | 1.0740000  |
| C                                           | -2.8644730 | -0.0797680 | 0.4836630  |
| C                                           | 2.8631180  | -0.1183600 | -0.4741120 |
| C                                           | -0.9699880 | 0.0028940  | 2.6494890  |
| C                                           | 0.9683870  | -0.2242210 | -2.6378420 |
| N                                           | -1.3715850 | 0.0604140  | 3.7224480  |
| N                                           | 1.3689200  | -0.2597300 | -3.7120300 |
| H                                           | 1.5661410  | -0.0399070 | 1.9143450  |
| H                                           | -1.5669030 | -0.2087820 | -1.9015620 |
| H                                           | -3.1019460 | -0.1799100 | 1.5333790  |
| Br                                          | -3.5892890 | 1.6470330  | -0.0550410 |
| Br                                          | -3.7897560 | -1.5345030 | -0.4104040 |
| H                                           | 3.0986710  | -0.3056380 | -1.5122220 |
| Br                                          | 3.7861150  | -1.4978790 | 0.5352620  |
| Br                                          | 3.5946400  | 1.6450950  | -0.0831290 |

Tabela C19. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_1** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                           |            |            |            |
|-------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -310.8266898           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.155812                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -310.701242 |            |            |            |
| C                                         | 0.0006970  | 0.6938900  | 1.1923790  |
| C                                         | -0.0006970 | 1.4121380  | 0.0000000  |
| C                                         | 0.0006970  | 0.6938900  | -1.1923790 |
| C                                         | -0.0006970 | -0.6938900 | -1.1923790 |
| C                                         | 0.0006970  | -1.4121380 | 0.0000000  |
| C                                         | -0.0006970 | -0.6938900 | 1.1923790  |
| C                                         | -0.0357090 | 2.9172710  | 0.0000000  |
| C                                         | 0.0357090  | -2.9172710 | 0.0000000  |
| H                                         | -0.0020120 | -1.2287880 | 2.1341760  |
| H                                         | 0.0020120  | 1.2287880  | -2.1341760 |
| H                                         | -1.0647100 | 3.2809460  | 0.0000000  |
| H                                         | 0.4569860  | 3.3220780  | 0.8828530  |
| H                                         | 0.4569860  | 3.3220780  | -0.8828530 |
| H                                         | -0.4569860 | -3.3220780 | -0.8828530 |
| H                                         | 1.0647100  | -3.2809460 | 0.0000000  |
| H                                         | -0.4569860 | -3.3220780 | 0.8828530  |
| H                                         | 0.0020120  | 1.2287880  | 2.1341760  |
| H                                         | -0.0020120 | -1.2287880 | -2.1341760 |

Tabela C20. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_2** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -2884.3967799           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1476632                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -2884.285424 |            |            |            |
| C                                          | -0.8266600 | 1.2150380  | 0.4433900  |
| C                                          | -0.1465490 | 0.0263420  | 0.6805760  |
| C                                          | -0.8185620 | -1.1793570 | 0.4909130  |
| C                                          | -2.1381800 | -1.1910470 | 0.0735610  |
| C                                          | -2.8258120 | -0.0014050 | -0.1676750 |
| C                                          | -2.1498250 | 1.1992820  | 0.0247790  |
| C                                          | 1.2743470  | 0.0398920  | 1.1252900  |
| C                                          | -4.2584850 | -0.0294420 | -0.6267440 |
| H                                          | -2.6646340 | 2.1344510  | -0.1536330 |
| H                                          | -0.2985940 | -2.1127350 | 0.6670380  |
| H                                          | 1.5347350  | -0.8300590 | 1.7170550  |
| H                                          | 1.5362260  | 0.9472120  | 1.6570260  |
| H                                          | -4.8795370 | -0.5930710 | 0.0696610  |
| H                                          | -4.6659250 | 0.9760390  | -0.7091290 |
| H                                          | -4.3432660 | -0.5096350 | -1.6021880 |
| Br                                         | 2.5166200  | -0.0145990 | -0.4121340 |
| H                                          | -0.3155300 | 2.1595930  | 0.5814120  |
| H                                          | -2.6468290 | -2.1366360 | -0.0670820 |

Tabela C21. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_3** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -5457.9658726           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1388185                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -5457.866351 |            |            |            |
| C                                          | -0.6349300 | -1.1999250 | -0.2760330 |
| C                                          | -1.2816740 | 0.0004860  | -0.5575070 |
| C                                          | -0.6348840 | 1.2007890  | -0.2757960 |
| C                                          | 0.6350240  | 1.2006980  | 0.2763890  |
| C                                          | 1.2817770  | 0.0003080  | 0.5578060  |
| C                                          | 0.6349660  | -1.2000170 | 0.2761110  |
| C                                          | -2.6487730 | 0.0005760  | -1.1499790 |
| C                                          | 2.6489590  | 0.0002060  | 1.1500880  |
| H                                          | 1.1345480  | -2.1372280 | 0.4852270  |
| H                                          | -1.1344380 | 2.1380120  | -0.4849190 |
| H                                          | -2.8484010 | -0.8883480 | -1.7367360 |
| H                                          | -2.8486340 | 0.8900340  | -1.7358460 |
| H                                          | 2.8486700  | -0.8888940 | 1.7365500  |
| H                                          | 2.8489550  | 0.8894910  | 1.7361710  |
| Br                                         | -4.0400800 | -0.0003580 | 0.2521110  |
| Br                                         | 4.0399790  | -0.0002870 | -0.2523190 |
| H                                          | -1.1345870 | -2.1370540 | -0.4853450 |
| H                                          | 1.1346460  | 2.1378390  | 0.4857230  |

Tabela C22. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_4** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -5457.9586778           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1374152                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -5457.860655 |            |            |            |
| C                                          | -1.5225130 | -0.0087500 | 1.4024350  |
| C                                          | -0.6358040 | -0.0018060 | 0.3321330  |
| C                                          | -1.1356210 | 0.0023340  | -0.9656820 |
| C                                          | -2.5022280 | 0.0008400  | -1.1832350 |
| C                                          | -3.4025260 | -0.0044670 | -0.1177150 |
| C                                          | -2.8915250 | -0.0105390 | 1.1762950  |
| C                                          | 0.8284380  | -0.0007410 | 0.6096040  |
| C                                          | -4.8886960 | 0.0062160  | -0.3524270 |
| H                                          | -3.5714960 | -0.0170950 | 2.0186800  |
| H                                          | -0.4486790 | 0.0058880  | -1.8020290 |
| H                                          | 1.0429200  | -0.0022950 | 1.6685190  |
| H                                          | -5.1209600 | -0.0998840 | -1.4099390 |
| H                                          | -5.3277240 | 0.9409030  | -0.0016020 |
| Br                                         | 1.7121730  | -1.5990330 | -0.0924490 |
| Br                                         | 1.7086040  | 1.6016450  | -0.0872200 |
| H                                          | -5.3742960 | -0.8067460 | 0.1871060  |
| H                                          | -1.1437010 | -0.0138380 | 2.4163860  |
| H                                          | -2.8803900 | 0.0031260  | -2.1971350 |

Tabela C23. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_5** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                            |            |            |            |
|--------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -8031.5272824           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1286864                  |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -8031.440695 |            |            |            |
| C                                          | 1.4971470  | -0.8810520 | 1.3169360  |
| C                                          | 2.0646050  | -0.8575340 | 0.0501760  |
| C                                          | 1.2640720  | -0.5363540 | -1.0476220 |
| C                                          | -0.0761580 | -0.2498140 | -0.8811960 |
| C                                          | -0.6420300 | -0.2777260 | 0.3918980  |
| C                                          | 0.1495160  | -0.5931390 | 1.4882720  |
| C                                          | 3.5099490  | -1.1700520 | -0.1396640 |
| C                                          | -2.0895490 | 0.0112010  | 0.6094560  |
| H                                          | -0.2849840 | -0.6190810 | 2.4788840  |
| H                                          | 1.7035860  | -0.5070450 | -2.0363160 |
| H                                          | 3.7105760  | -1.6252400 | -1.1027540 |
| H                                          | 3.9086850  | -1.7871170 | 0.6569350  |
| H                                          | -2.3586570 | -0.0190910 | 1.6555510  |
| Br                                         | 4.6042640  | 0.4686150  | -0.1158550 |
| Br                                         | -2.5800390 | 1.8000020  | 0.0008280  |
| H                                          | 2.1099310  | -1.1237640 | 2.1753760  |
| H                                          | -0.6941850 | -0.0023140 | -1.7343110 |
| Br                                         | -3.2288050 | -1.3254610 | -0.2513410 |

Tabela C24. Coordenada cartesiana para a conformação mais estável de **H\_6** calculada em M06-2X/6-31++G (d,p).

|                                             |            |            |            |
|---------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Energy (Hartree) = -10605.0883507           |            |            |            |
| ZPE (Hartree) = 0.1181469                   |            |            |            |
| Gibbs Free Energy (Hartree) = -10605.015995 |            |            |            |
| C                                           | 0.4339370  | 0.0032730  | 1.3156560  |
| C                                           | 1.3626820  | -0.0004780 | 0.2784990  |
| C                                           | 0.9225780  | -0.0040180 | -1.0392440 |
| C                                           | -0.4339660 | -0.0038340 | -1.3156210 |
| C                                           | -1.3626810 | -0.0001020 | -0.2784920 |
| C                                           | -0.9225630 | 0.0034820  | 1.0392890  |
| C                                           | 2.8174620  | -0.0000060 | 0.6135190  |
| C                                           | -2.8174540 | -0.0004210 | -0.6135170 |
| H                                           | -1.6444370 | 0.0065520  | 1.8451750  |
| H                                           | 1.6444020  | -0.0070960 | -1.8451760 |
| H                                           | 2.9896250  | 0.0003370  | 1.6800890  |
| Br                                          | 3.7158460  | -1.6008800 | -0.0540170 |
| Br                                          | 3.7142000  | 1.6016920  | -0.0546020 |
| H                                           | -2.9895840 | -0.0012880 | -1.6800900 |
| Br                                          | -3.7153600 | 1.6011110  | 0.0531730  |
| Br                                          | -3.7146860 | -1.6015050 | 0.0554300  |
| H                                           | -0.7736080 | -0.0066350 | -2.3429240 |
| H                                           | 0.7736440  | 0.0061280  | 2.3429370  |