

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA MATEMÁTICA E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARLOS VINÍCIUS PINTO DOS SANTOS

ESTUDO DA REAÇÃO DE ALDEÍDOS COM O SISTEMA ÁCIDO
TRICLOROISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA

RIO DE JANEIRO

2014



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências da Matemática e da Natureza
Instituto de Química

CARLOS VINÍCIUS PINTO DOS SANTOS

**ESTUDO DA REAÇÃO DE ALDEÍDOS COM O SISTEMA ÁCIDO
TRICLOROISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico.

Orientador: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

ESTUDO DA REAÇÃO DE ALDEÍDOS COM O SISTEMA ÁCIDO
TRICLOROISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA

CARLOS VINÍCIUS PINTO DOS SANTOS

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Químico.

Aprovada por:

_____ - (Orientador)
Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos (IQ/UFRJ)

Prof.^a Dra. Elizabeth Roditi Lachter (IQ/UFRJ)

Prof. Dr. Rodrigo José Correa (IQ/UFRJ)

Rio de Janeiro
Setembro de 2014

S237

Santos, Carlos Vinícius Pinto dos.

Estudo da reação de aldeídos com o Sistema Ácido Tricloroisocianúrico/ Trifenilfosfina / Carlos Vinícius Pinto dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

41 p., il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2014.

Orientador: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos.

1. Ácido tricloroisocianúrico. 2. Dicloro geminais. 3. Aldeídos I. Mattos, Marcio Contrucci Saraiva de. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas. III. Título.

CDD: 547

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por fornecer toda força e esclarecimento para enfrentar os inúmeros obstáculos ao longo da Graduação e permitir que aproveitasse as oportunidades oriundas dos desafios;

Agradeço à minha mãe e ao meu irmão, suportes fundamentais de minha estrutura pessoal e que sem os quais não seria possível chegar até aqui;

Agradeço a todos os meus amigos que em vários momentos e de diferentes formas ajudaram a fazer o caminho menos árduo;

Agradeço à PR1-UFRJ por fornecer a Bolsa-Auxílio que sem a qual não seria possível iniciar e continuar meus estudos nesta Instituição;

Agradeço à CNPq e à FAPERJ pelas bolsas de Iniciação Científica que sem as quais não seria possível suportar meus estudos nesta Instituição;

Agradeço a toda equipe da Tecnologia Petroquímica, em especial à Ana Paula Soares Pacheco, por todo o apoio, conselhos e ensinamentos durante o tempo em que trabalhei no CENPES;

Agradeço ao Departamento de Bioquímica pelas concessões feitas que me permitiram conciliar os estudos com o período em que trabalhei, em especial à Prof.^a Dra. Lúcia Moreira Campos Paiva pela orientação e por interceder por mim junto ao Departamento;

Agradeço ao Prof. Dr. João Francisco Cajaíba da Silva pelo grande apoio e por interceder por mim pelas concessões que permitiram conciliar os estudos no período em que trabalhei;

Agradeço a Sra. Sônia Maria Torres Bulhões pela paciência e por interceder por mim nas concessões pedidas, dando grande contribuição para efetivação das mesmas;

Agradeço à minha Orientadora Acadêmica Prof.^a Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden pela orientação e apoio ao longo da Graduação;

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos pela oportunidade de realizar este trabalho e por todos os ensinamentos;

Agradeço aos colegas do grupo de trabalho que ajudaram sobremaneira a realização deste trabalho;

Agradeço ao Departamento de Química Orgânica pelo suporte analítico;

Agradeço às demais pessoas envolvidas direta ou indiretamente com o meu longo percurso e que por desventura não tenham sido citadas.

“Desse modo, o soldado vencedor primeiro vence e depois persegue a batalha; o soldado perdedor primeiro batalha e depois persegue a vitória.”

SUNZI, A Arte da Guerra, Capítulo 4

RESUMO**ESTUDO DA REAÇÃO DE ALDEÍDOS COM O SISTEMA ÁCIDO
TRICLOROISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA****Carlos Vinícius Pinto dos Santos**

Orientador: Prof. Marcio Contrucci Saraiva de Mattos

Neste trabalho é apresentada a reação do sistema ácido tricloroisocianúrico/trifenilfosfina com aldeídos utilizando-se as proporções molares de 0,8 : 1,0 : 3,6, referentes respectivamente ao aldeído, TCCA e PPh₃. Foram observadas as formações de dicloro geminais provenientes dos aldeídos com conversões de 38-99%. Os substratos empregados foram *p*-anisaldeído, *p*-clorobenzaldeído, benzaldeído, *p*-nitrobenzaldeído e α -metilcinamaldeído.

O sistema ácido tricloroisocianúrico / trifetilfosfina se mostrou uma alternativa aos sistemas atuais para obtenção de dicloro geminais que, via de regra, empregam reagentes intolerantes à umidade, enquanto que no sistema empregado neste trabalho nenhum cuidado prévio com umidade foi tomado e ainda foram obtidas boas conversões.

Palavras-chave: ácido tricloroisocianúrico, trifetilfosfina, aldeídos, dicloro geminal.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AcOEt – acetato de etila

d - dubleto

CG-AR – cromatografia gasosa de alta resolução

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CIPPh₂ – clorodifenilfosfina

DCE - 1,2-dicloroetano

DMF – dimetilformamida

δ – deslocamento químico

h – horas

J – constante de acoplamento

PPh₃ - trifenilfosfona

m – multiplete

μm – micrômetro

m/z – relação massa/ carga

NCS – *N*-cloro-succinamida

P.M. – peso molecular

ppm – parte por milhão

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

s – singleto

T.A. – temperatura ambiente

TCCA – ácido tricloroisocianúrico

TMS – tetrametilsilano

*t*_R – tempo de retenção

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	viii
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE ESPECTROS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	
1.1 <i>N</i> -cloro reagentes.....	1
1.2 Ácido tricloroisocianúrico.....	2
1.3 Química do sistema trifenilfosfina/ ácido tricloroisocianúrico.....	4
1.4 Obtenção de dicloro geminais a partir de aldeídos.....	5
2. OBJETIVO	7
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1 Estudo de condições reacionais.....	8
3.2 Obtenção de dicloro geminais a partir de aldeídos.....	8
3.2.1 Análise estrutural de produtos.....	14
4. CONCLUSÕES.....	18
5. EXPERIMENTAL	
5.1 Reagentes e solventes	19
5.2 Técnicas e instrumentos utilizados	19
5.3 Procedimento geral para preparação de dicloro geminais a partir de aldeídos.....	20
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	23
7. ANEXO: CADERNO DE ESPECTROS.....	26

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Obtenção de ácido cianúrico a partir de ácido tricloroisocianúrico.....	3
Esquema 2 - Exemplos de reações do TCCA com alquenos e arenos.....	3
Esquema 3 - Obtenção de cloretos de alquila por Hiegel.....	4
Esquema 4 - Uma das reações estudadas por Sugimoto.....	4
Esquema 8 - Proposta de Sugimoto para o complexo TCCA/PPh ₃	5
Esquema 6 - Exemplo de obtenção de estilbeno a partir de dicloro geminal.....	5
Esquema 7 - Esquema de intermediários para formação de dicloro geminais a partir da reação de aldeídos com o sistema TCCA / PPh ₃	10
Esquema 8 - Síntese dos dicloro geminais.....	20
Esquema 9 - Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	27
Esquema 10 - Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	30
Esquema 14 - Fragmentação de diclorometilbenzeno.....	33
Esquema 12 - Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	36
Esquema 13 - Fragmentação de (<i>E</i>)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno.....	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de organoclorados de importância industrial.....	1
Figura 2 - Principais <i>N</i> -cloro reagentes utilizados em síntese orgânica.....	2

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estudo das condições reacionais.....	8
Tabela 2 - Conversões a dicloro geminais a partir de aldeídos.....	11
Tabela 3 - Resultados obtidos com outros sistemas reacionais.....	13
Tabela 4 - Sinais de RMN ¹ H e RMN ¹³ C do CHCl ₂ de diferentes dicloro geminais.....	16
Tabela 5 - Listagem de reagentes e solventes utilizados.....	19
Tabela 6 - Correspondência dos sinais do RMN ¹ H de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	28
Tabela 7 - Correspondência dos sinais do RMN ¹³ C de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	29

Tabela 8 - Correspondência dos sinais do RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	31
Tabela 9 - Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	32
Tabela 10 - Correspondência dos sinais do RMN ^1H de diclorometilbenzeno.....	34
Tabela 11 - Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de diclorometilbenzeno.....	35
Tabela 12 - Correspondência dos sinais do RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	37
Tabela 13 - Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	38
Tabela 14 - Correspondência dos sinais do RMN ^1H de (<i>E</i>)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno.....	40
Tabela 15 - Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de (<i>E</i>)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno.....	41

ÍNDICE DE ESPECTROS

Espectro 1 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	27
Espectro 2 – Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	28
Espectro 3 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno.....	29
Espectro 4 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	30
Espectro 5 – Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	31
Espectro 6 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno.....	32
Espectro 7 – Espectro de Massas de diclorometilbenzeno.....	33
Espectro 8 – Espectro de RMN ^1H de diclorometilbenzeno.....	34
Espectro 9 – Espectro de RMN ^{13}C de diclorometilbenzeno.....	35
Espectro 10 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	36
Espectro 11 – Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	37
Espectro 12 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno.....	38
Espectro 13 – Espectro de Massas de (3,3-dicloro-2-metilprop-1-enil)-benzeno.....	39
Espectro 14 – Espectro de RMN ^1H de (3,3-dicloro-2-metilprop-1-enil)-benzeno.....	40
Espectro 15 – Espectro de RMN ^{13}C de (3,3-dicloro-2-metilprop-1-enil)-benzeno.....	41

INTRODUÇÃO

1.1. *N*-cloro reagentes

Os haletos orgânicos são uma importante classe de compostos úteis como intermediários químicos ou produtos finais, figurando entre estes os pesticidas, monômeros e fármacos, dentre outros¹⁻³ (Figura 1).

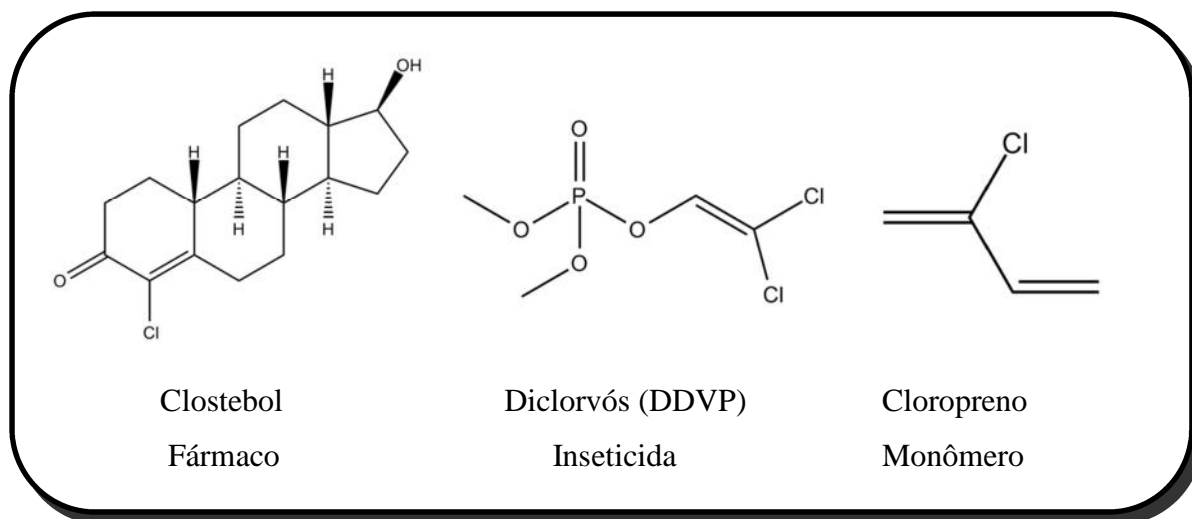


Figura 1 – Exemplos compostos organoclorados de importância industrial

Uma das formas de obtenção de haletos orgânicos é via halogenação eletrofílica utilizando-se cloro molecular (Cl_2). Entretanto, este método traz implicações de segurança e conveniência, uma vez que o cloro é muito tóxico, corrosivo e a manipulação de gases exige cuidados extras^{4,5}.

Recentemente novos reagentes que fornecem cloro eletrofílico (“clorênio”, Cl^+) tem sido estudados. Dentre estes, a classe de *N*-cloro-imidas tem tido grande destaque em química orgânica sintética, especialmente a *N*-cloro-succinimida e a *N*-cloro-sacarina (Figura 2), onde o cloro substitui o hidrogênio na imida. Elas podem ser sintetizadas a partir da reação entre as correspondentes imidas e borbulhamento de Cl_2 em meio básico ou ainda através de uma metodologia bem mais conveniente e “verde” pelo uso do sistema $\text{NaCl}/\text{Oxone}^{\text{®6}}$.

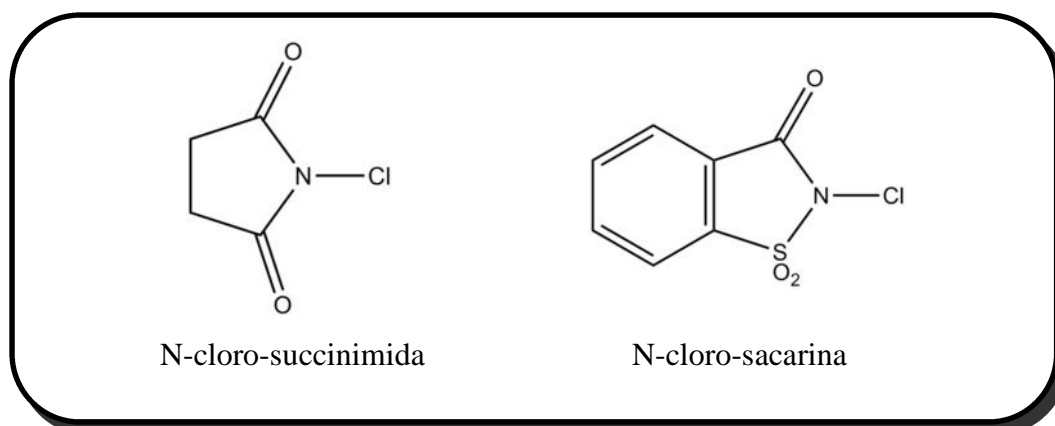


Figura 2 – Principais *N*-cloro reagentes utilizados em síntese orgânica

Nas *N*-cloro-imidas a ligação N-Cl torna o halogênio eletrodeficiente, fornecendo clorênio (Cl^+) para as reações de adição eletrofílica ou oxidação. A reatividade reside na estabilização por ressonância do par de elétrons remanescente entre o nitrogênio e a(s) carbonila(s). A *N*-cloro-sacarina possui um grupo sulfonila que fornece maior estabilização por ressonância, tornando-a ainda mais reativa do que a *N*-cloro-succinimida². Esses N-Cl compostos são um grande avanço frente ao Cl_2 já que se tratam de sólidos estáveis, oferecendo maior segurança em sua manipulação e estocagem.

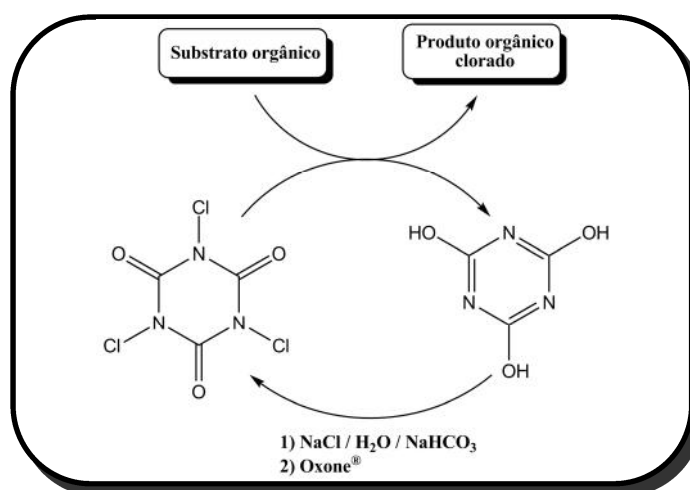
A Química Verde é um conceito que está comprometido com a segurança e qualidade de vida das pessoas envolvidas no trabalho com Química, na precaução da geração de resíduos perigosos e consequente diminuição do impacto da atividade no meio ambiente. Dos doze princípios⁷ dois são muito importantes em síntese: economia de átomos - desenvolver metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final e uso de fontes renováveis de matéria-prima - priorizar a utilização de matérias-primas que possam ser reutilizadas.

Em vista disso, esses compostos ainda apresentam relativa baixa eficiência atômica, ou seja, as porcentagens mássicas de clorênio disponibilizados pela *N*-cloro-succinimida e pela *N*-cloro-sacarina são, respectivamente, 26,4% e 16,2%⁸ da massa total dos reagentes.

1.2. Ácido tricloroisocianúrico

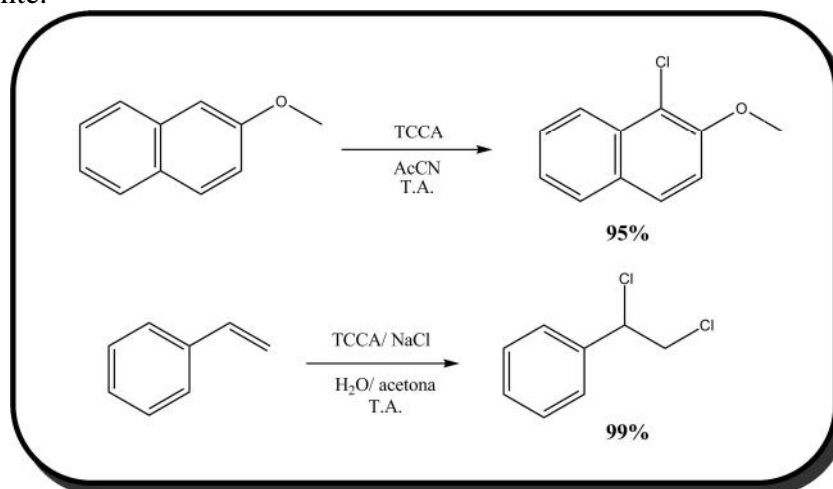
O ácido tricloroisocianúrico (1,3,5-tricloro-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona - TCCA) é um reagente da classe das *N*-cloro-amidas, fornecendo clorênio de forma mais

segura frente às soluções de hipoclorito¹ e mais eficiente do que os demais de sua classe por apresentar eficiência atômica de 45,5%^{6,8}. É muito acessível devido a seu baixo custo e disponibilidade comercial – é vendido como cloro de piscina em forma de disco, além de ser estável, seguro e oferecer facilidade de manuseio por ser sólido. As reações envolvendo o ácido tricloroisocianúrico levam à formação do ácido cianúrico como coproduto (Esquema 1) e este pode ser reconvertido a TCCA reagindo com hipoclorito, seja por borbulhamento de Cl₂ em meio básico ou ainda através da formação *in situ* de cloro eletrofílico pela reação com NaCl/ Oxone^{®6}.



Esquema 1 – Obtenção de ácido cianúrico a partir de ácido tricloroisocianúrico

Diante de tais vantagens, recentemente uma série de estudos vem sendo realizados com o TCCA como fonte de cloro eletrofílico para reações com alquenos⁶ e com anéis aromáticos ativados⁷ (Esquema 2). Os resultados alcançados tem demonstrado a viabilidade do método como alternativa eficaz às *N*-cloro-amidas citadas anteriormente.

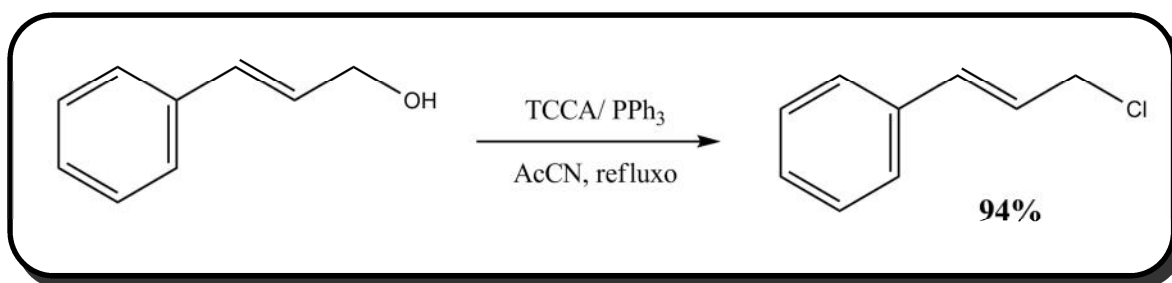


Esquema 2 – Exemplos de reações do TCCA com alquenos e arenos

1.3. Química do sistema ácido tricloroisocianúrico-trifenilfosfina (TCCA/ PPh₃)

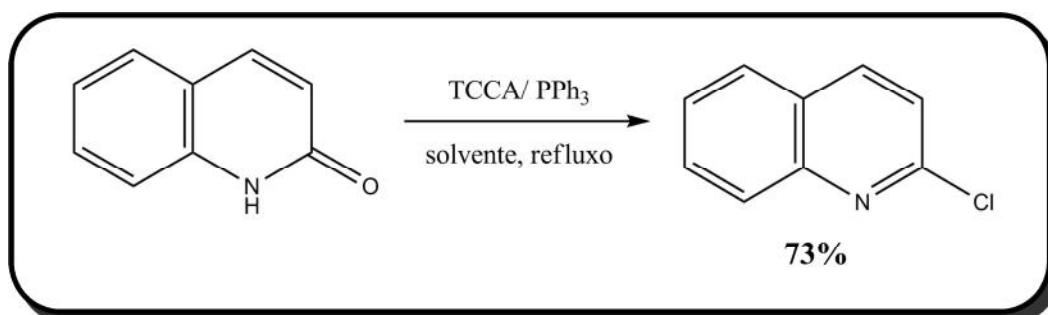
Tradicionalmente a halogenação nucleofílica, outra forma de se obter compostos organoclorados, pode ser realizada com o uso de HCl_{aq} para álcoois⁹.

Hiegel¹⁰ obteve organoclorados em bons rendimentos a partir da reação de álcoois com o sistema TCCA/ PPh₃ em condições brandas. Foi observado que houve conservação da insaturação para a reação com o álcool cinamílico (Esquema 3) e que não ocorreu reação no anel aromático para os substratos que os continham. Como o TCCA é usado como fonte de cloro eletrofílico^{6,8} as ausências de adição à ligação dupla e de substituição eletrofílica aromática indicam que se trata de uma reação com cloro nucleofílico fornecido pela associação TCCA/ PPh₃.



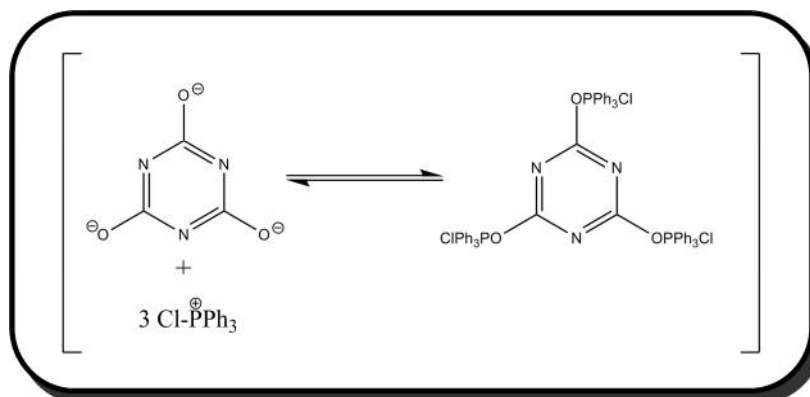
Esquema 3 – Obtenção de cloretos de alquila por Hiegel¹⁰

No trabalho de Sugimoto¹¹ o sistema TCCA/ PPh₃ é utilizado para reações de substituição em heteroaromáticos contendo nitrogênios π -deficientes, notoriamente amidas cíclicas, onde foi explorada a reatividade nucleofílica do sistema TCCA/ PPh₃ para reação ocorrer no carbono que continha a carbonila (Esquema 4).



Esquema 4 - Uma das reações estudadas por Sugimoto¹¹

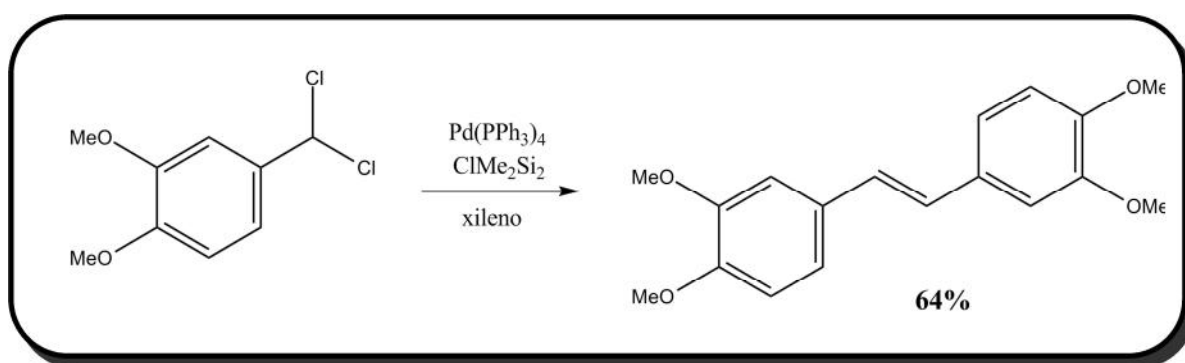
A literatura¹⁰⁻¹² propõe a formação de um complexo entre o TCCA e a trifenilfosfina (Esquema 5), o que pode explicar a formação de um cloro nucleofílico, como pode ser observado pelos produtos obtidos nos trabalhos anteriormente citados.



Esquema 5 – Proposta de Sugimoto^{11,12} para o complexo TCCA/ PPh₃

1.4. Obtenção de dicloro geminais a partir de aldeídos

Os compostos dialogeminais, principalmente os clorados, são importantes intermediários químicos. Podem ser utilizados para obtenção de estilbenos¹³ pela formação de ligações carbono-carbono envolvendo reações de eliminação e formação de ligações duplas (Esquema 6).



Esquema 6 – Exemplo de obtenção de estilbeno a partir de dicloro geminal¹³

Classicamente várias metodologias estão disponíveis para a formação de dicloro geminais, principalmente as reações de aldeídos com BCl₃, SOCl₂/DMF e PCl₅^{13,14}. Entretanto, esses métodos envolvem reagentes muito sensíveis à umidade, podendo gerar gases corrosivos durante a manipulação e exigindo cuidados extras na armazenagem.

Denton¹³ *et al.* utilizaram o óxido de trifenilfosfina com o cloreto de oxalila para obter dicloro geminais com bons rendimentos para a partir de aldeídos. Porém, ainda persiste a intolerância a umidade e todos os riscos associados ao uso de cloreto de acila.

Afzali¹⁴ e colaboradores utilizam clorodifenilfosfina com *N*-cloro-succinimida na obtenção de dicloro geminais a partir dos respectivos aldeídos. Entretanto, a umidade ainda é um fator decisivo na eficiência da reação, uma vez que a clorodifenilfosfina reage com água.

2. OBJETIVO

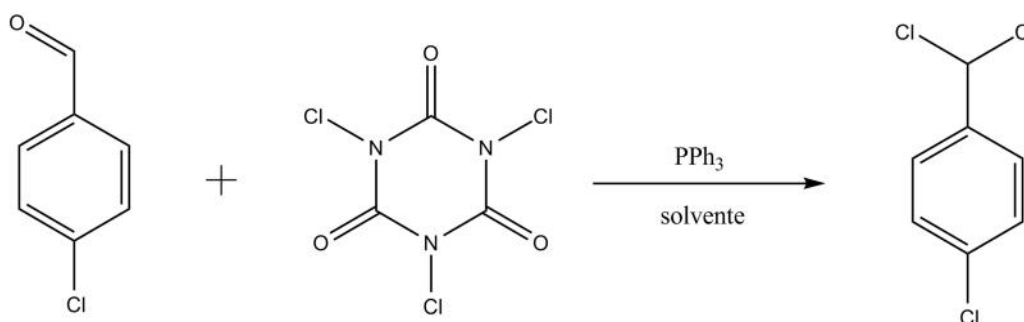
Estudar a reação de diferentes aldeídos com o sistema ácido tricloroisocianúrico/trifenilfosfina para obtenção de dicloro geminais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo de Condições Reacionais

Para iniciar os estudos sobre as reações de aldeídos com o sistema TCCA/ PPh₃ foram realizadas reações para otimizá-las. O *p*-clorobenzaldeído foi escolhido como reagente-teste (Tabela 1) e em todas as reações foi obtido o 1,1-diclorometil-4-clorobenzeno (determinado por CG-EM). Em função da instabilidade intrínseca dos compostos dicloro geminais à hidrólise¹⁴⁻¹⁶ para formação do correspondente aldeído, as conversões foram analisadas por meio de CG-EM sem isolamento dos produtos para evitar a sua manipulação e exposição à umidade.

Tabela 1 – Estudo das condições reacionais



Entrada	Condição	Solvente	Tempo (h)	Proporção ^a	Conversão (%)
1	Refluxo	CH ₂ Cl ₂	3	1,9 : 1,0 : 4,3	0
2	T.A.	AcOEt	2	1,9 : 1,0 : 1,9	10
3	Refluxo	AcOEt	3	3,8 : 1,0 : 4,3	47
4	Refluxo	AcOEt	3	1,0 : 1,0 : 2,2	46

^a Proporção molar aldeído : TCCA : PPh₃

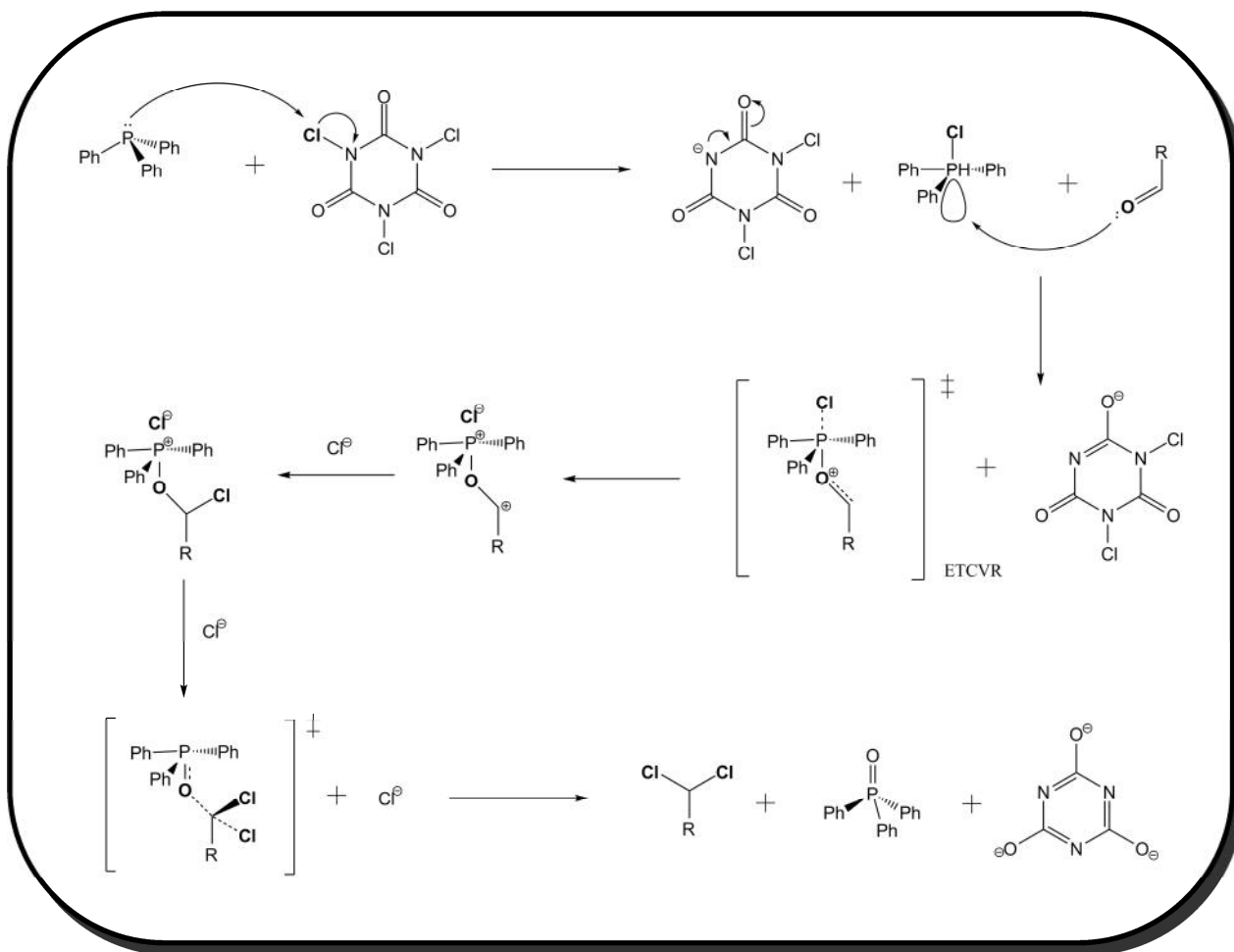
Na reação em CH₂Cl₂ como solvente (Entrada 1) a reação não ocorreu uma vez que não foi observada a formação de O=PPh₃ (evidenciado por CG-EM), indicando que o solvente é inadequado para a reação, provavelmente por não estabilizar o estado de transição. Entretanto, nas demais reações onde foi utilizado o acetato de etila as conversões foram crescentes. Portanto esse é o solvente utilizado nas reações posteriores.

A ordem de adição dos reagentes também foi um fator decisivo na reatividade do sistema. Em reações exploratórias o TCCA e PPh_3 foram pesados em balão juntos, seguido da adição de aldeído. Quando o TCCA e PPh_3 são adicionados ao mesmo tempo ocorreram produtos colaterais de reação eletrofílica (cloração do anel), inclusive indícios de pequena reação com o solvente. Quando o TCCA é adicionado depois da solubilização da PPh_3 o aparecimento de coprodutos de cloração ao anel diminui drasticamente (Entradas 2-4), corroborando a importância da formação do complexo TCCA/ PPh_3 para a reatividade desejada. Dessa forma a adição de TCCA deve ser realizada com a total solubilização da PPh_3 e do aldeído.

A proporção entre os reagentes também foi avaliada. Quando o aldeído e a PPh_3 são equimolares a conversão é muito baixa (Entrada 2). Com pequeno excesso de PPh_3 (Entrada 3) houve significativo aumento da conversão. A quantidade de PPh_3 pouco maior que o dobro das de aldeído e TCCA retorna rendimento semelhante (Entrada 4). Essa proporção com excesso de PPh_3 reduz a zero a formação de produtos provenientes de cloração no anel.

A literatura¹⁰⁻¹⁴ não reporta nenhum esquema de intermediários - tampouco uma proposta mecanística - para explicar como a reação pode funcionar, se limitando a apresentar a possível estrutura de equilíbrio entre o complexo formado pela associação do TCCA e PPh_3 .

Diante dos resultados obtidos foi proposto um esquema de intermediários que explique a reatividade do sistema, desde a inversão da reatividade do cloro fornecido pelo TCCA até a reatividade de diferentes substratos pela estabilização do intermediário formado. A proporção molar entre os reagentes é de aldeído (1,5) : TCCA (1,0) : PPh_3 (3,0) demonstrado pelo Esquema 7.



Esquema 7 – Esquema de intermediários para formação de dicloro geminais a partir da reação de aldeídos com o sistema TCCA/ PPh_3

3.2. Obtenção de dicloro geminais a partir de aldeídos

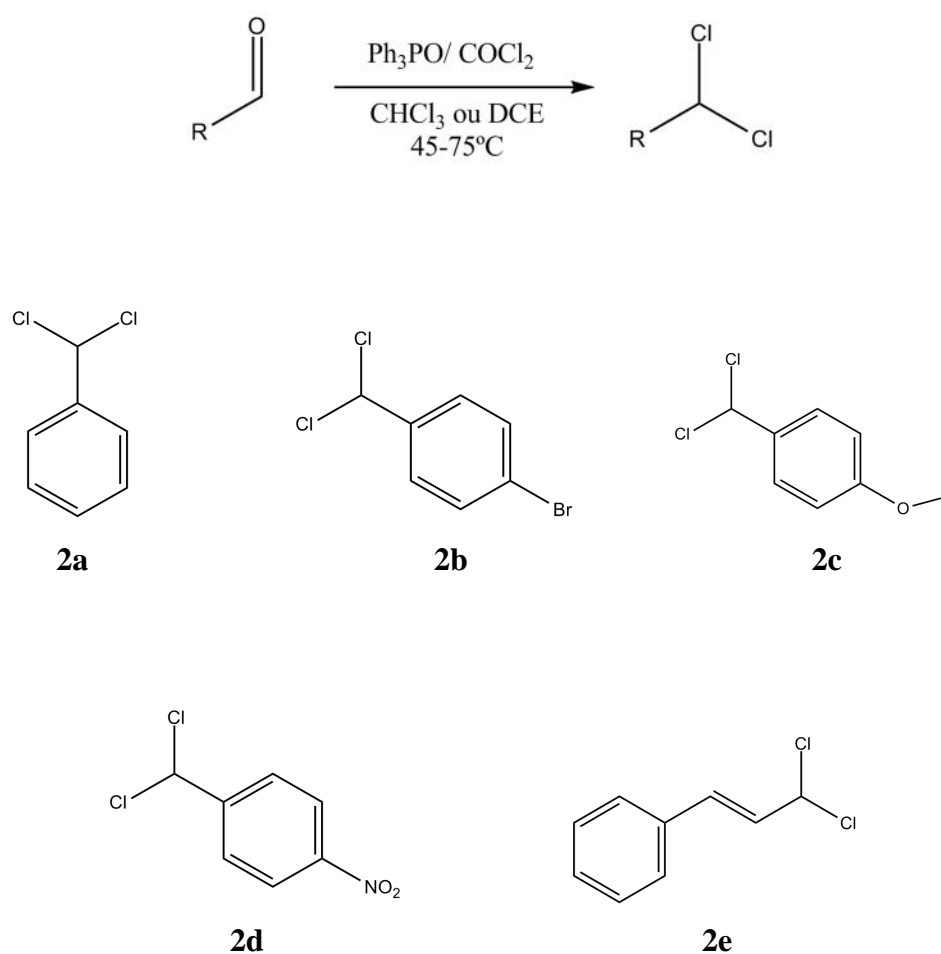
A condição ótima que foi adotada para as reações de obtenção de dicloro geminais a partir dos diferentes aldeídos (Tabela 2) foi refluxo de três horas com acetato de etila e proporção molar aldeído (0,8) : TCCA (1,0) : PPh_3 (3,6). A PPh_3 foi utilizada com um excesso de 20% em mol para garantir a formação do complexo TCCA/ PPh_3 . Devido à facilidade de hidrólise do produto dicloro geminal para regenerar o aldeído¹⁵⁻¹⁷ são apresentadas apenas as conversões cromatográficas.

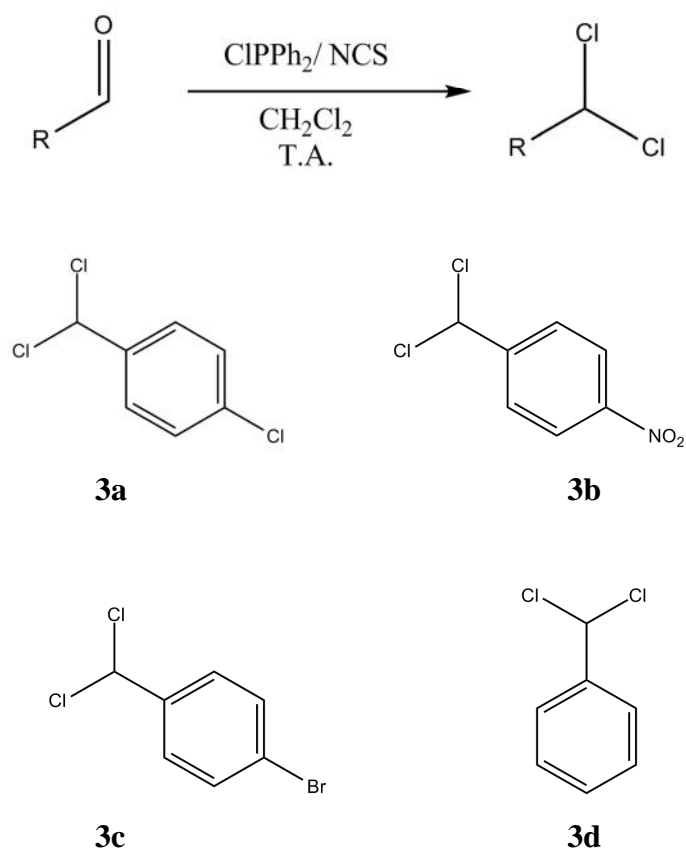
Os compostos 1,1-diclorometil-benzeno, (*E*)-(3,3-diclorometil-1-propenil)-benzeno e 1,1-diclorometil-4-metóxi-benzeno foram obtidos como óleos incolores, o 1,1-diclorometil-4-clorobenzeno como óleo ligeiramente amarelado e o 1,1-diclorometil-4-nitrobenzeno como óleo amarelo. Todos possuem odores irritantes e levemente mentolados.

As conversões obtidas acompanharam a estabilidade fornecida pelo íon benzílico formado no estado de transição proposto, a partir do substituinte na posição *para*. O α -metilcinamaldeído, apesar de ser um aldeído alifático, por possuir conjugação com o anel pode gerar um intermediário bastante estabilizado, elevando drasticamente sua reatividade. Não por acaso em apenas uma hora de reação o produto já estava presente quantitativamente. Adicionalmente o (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno não possui registro CAS até o presente momento.

A obtenção de produtos dicloro geminais é reportada na literatura utilizando diferentes sistemas reacionais. A Tabela 3 apresenta uma comparação entre as conversões para os produtos semelhantes partindo dos respectivos aldeídos.

Tabela 3 – Resultados obtidos com outros sistemas reacionais





Sistema reacional (% mol)	Produto	Conversão
Ph ₃ PO (7,5)/(CO) ₂ Cl ₂ (130)/ CHCl ₃ / 2h/ 55°C ¹³	2a	85 (1c 65)
Ph ₃ PO (7,5)/ (CO) ₂ Cl ₂ (130)/ CHCl ₃ / 2h/ 55°C ¹³	2b	86
Ph ₃ PO (7,5)/ (CO) ₂ Cl ₂ (130)/ CHCl ₃ / 2h/ 45°C ¹³	2c	98 (1a 90)
Ph ₃ PO (7,5)/ (CO) ₂ Cl ₂ (130)/ DCE/ 2h/ 75°C ¹³	2d	92 (1d 38)
Ph ₃ PO (7,5)/ (CO) ₂ Cl ₂ (130)/ DCE/ 2h/ 75°C ¹³	2e	86 (1e 99)
ClPPh ₂ (200)/ NCS (200)/ CH ₂ Cl ₂ / 2h/ T.A. ¹⁴	3a	90 (1b 71)
ClPPh ₂ (300)/ NCS (300)/ CH ₂ Cl ₂ / 1,5h/ T.A. ¹⁴	3b	73 (1d 38)
ClPPh ₂ (250)/ NCS (250)/ CH ₂ Cl ₂ / 2h/ T.A. ¹⁴	3c	75
ClPPh ₂ (250)/ NCS (250)/ CH ₂ Cl ₂ / 2h/ T.A. ¹⁴	3d	71 (1c 65)

A comparação dos resultados obtidos pelo sistema TCCA/ PPh₃ (Tabela 2) e sistemas reportados pela literatura (Tabela 3) permite avaliar a eficácia do sistema estudado frente a outros mais agressivos. A obtenção de **1a** (90%) pode ser comparada a de **2c** (98%) que, mesmo com um sistema muito menos agressivo obteve boa conversão.

Para **1b** (71%) a conversão foi menor que **3a** (90%), apesar do sistema desse último ainda ser mais agressivo que o sistema estudado. Os produtos com bromo (**2b** - 86% e **3c** - 75%) apresentaram conversões semelhantes ao sistema estudado com cloro, de modo que a troca por bromo tende a diminuir a conversão pelo menor estabilização do íon benzílico (Entradas **3a** e **3c**). A obtenção de **1c** (65%) foi semelhante a **3d** (71%) e menor que **2a** (85%), enquanto que a diferença de conversão é muito maior no sistema estudado para **1d** (38%) do que para sistemas mais agressivos como **3b** (73%) e **2d** (92%). Por outro lado a conversão de **1e** (99%) é superior a de **2e** (86%), mesmo que os substratos sejam apenas similares.

Dessa forma estruturas que estabilizam o íon benzílico podem utilizar o sistema TCCA/ PPh₃ em substituição aos sistemas mais agressivos reportados sem grandes perdas de conversão onde para o α -metilcinamaldeído há aumento de conversão. Para o caso em que o íon benzílico é pouco estabilizado, como o *p*-nitrobenzaldeído, o uso de sistemas mais agressivos pode ser utilizado para obter melhores conversões que as estudadas neste trabalho.

3.2.1 Análise estrutural de produtos

Os dicloro geminais obtidos foram todos caracterizados por CG-EM, RMN ¹H e RMN ¹³C e seus respectivos espectros constam no Caderno de Espectros em anexo. Destes o 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno, que será utilizado como representativo para os demais dicloro aromáticos, e o (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno terão suas interpretações detalhadas. Também é apresentado um comparativo dos valores dos deslocamentos químicos do hidrogênio e do carbono metínico característico do grupo CHCl₂ nos espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C entre os compostos obtidos (Tabela 3, abaixo).

1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

O espectro de massas (**Espectro1**) mostra a formação do íon molecular *m/z* 190 em proporção de 5:3 (9:6:1) com o íon *m/z* 192, onde esta proporção evidencia a presença de dois cloros na estrutura, devido às contribuições isotópicas dos átomos de ³⁵Cl e ³⁷Cl. O pico base *m/z* 155, além de representar a diferença da massa correspondente a um cloro do íon molecular, apresenta a proporção de 3:1 para o íon

m/z 157, evidenciando a presença de um cloro apenas. Os demais picos são referentes a estruturas onde o cloro restante foi eliminado provavelmente sob a forma de HCl.

O espectro de RMN ^1H (**Espectro 2**) mostra a presença de dois dubletos no intervalo 7,49-7,46 ppm ($J = 9,00$ Hz, 2H) referente aos dois hidrogênios na posição *orto* e outro multiplete em 6,89-6,86 ppm ($J = 9,00$ Hz, 2H) correspondente aos dois hidrogênio na posição *meta*. O metino aparece em 6,67 ppm como singlete de integral 1,00. A metila do grupo metoxila é observada em 3,78 ppm como singlete de integral 3,01. Observam-se também alguns sinais associados ao acetato de etila e pentano, utilizados na síntese e cromatografia em coluna, respectivamente.

No espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 3**) são observados sinais em 180,8 ppm que é correspondente ao carbono aromático ligado à metoxila, em 132,9 ppm relacionado ao carbono aromático ligado ao grupo CHCl_2 , em 127,7 ppm correspondente ao carbono na posição *orto* em relação ao grupo CHCl_2 , em 114,2 ppm correspondente ao carbono na posição *meta* em relação ao grupo CHCl_2 , em 71,9 ppm relacionado ao carbono do metino e em 55,5 ppm ao carbono da metila da metoxila.

(E)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno

O espectro de massas (**Espectro 13**) mostra a pequena formação do íon molecular m/z 200 que, após grande aumento de escala, pode-se observar a proporção de 5:3 (9:6:1) com o íon m/z 202, evidenciando a presença de apenas dois cloros na estrutura. O íon m/z 165 além de representar a diferença da massa correspondente a um cloro do íon molecular apresenta a proporção de 3:1 para o íon m/z 167, evidenciando a presença de um cloro apenas. O pico base m/z 129 é referente a uma estrutura onde o cloro restante foi eliminado provavelmente sob a forma de HCl. A estrutura restante é muito bem estabilizada pelo anel aromático e pela dupla ligação no carbono adjacente.

No espectro de RMN ^1H (**Espectro 14**) é observada a presença dos sinais do anel aromático de 7,35-7,31 ppm ($J = 8,00$ Hz, 3H) e 7,34-7,30 ppm ($J = 8,00$ Hz, 2H), além alguns pequenos sinais ligados à trifenilfosfina residual. Em 6,28 ppm é observado o singlete relacionado ao metino (integral 1,00) e em 5,51 ppm o singlete relacionado ao hidrogênio vinílico (integral 1,01). A metila é observada em 1,77 ppm como singlete de integral 3,00.

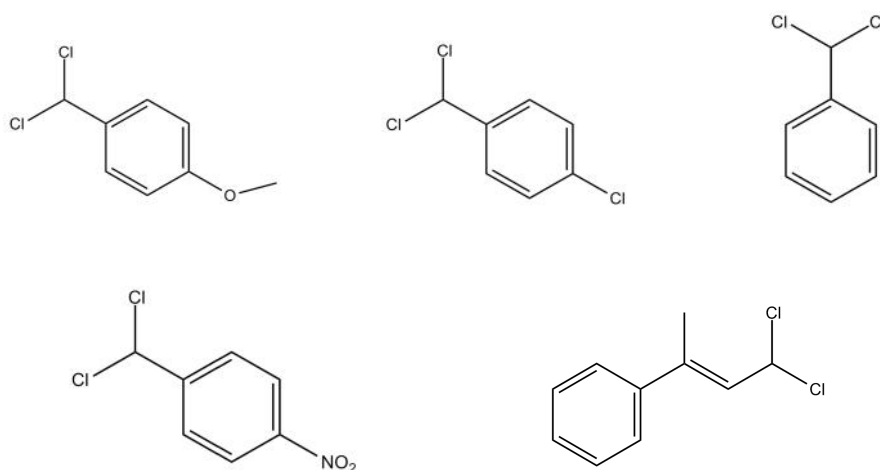
No espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 15**) são observados sinais em 138,3 ppm que é correspondente ao carbono aromático ligado à cadeia alifática, em 128,7 ppm

correspondente aos carbonos na posição *orto* em relação à cadeia alifática, em 128,5 ppm relacionado ao carbono na posição *para* em relação à cadeia alifática, em 127,4 ppm correspondente ao carbono na posição *meta* em relação à cadeia alifática, em 118,6 ppm associado ao carbono do metino vinílico, em 65,8 ppm relacionado ao carbono do grupo CHCl_2 , em 22,4 ppm corresponde ao carbono vinílico ligado ao anel aromático e em 14,1 ppm ao carbono da metila.

Comparativo entre sinais de RMN

Pode-se observar que os valores atribuídos aos deslocamentos químicos do grupo CHCl_2 para os produtos obtidos, apresentados na Tabela 4, tem pouca variação entre si, podendo assim ser utilizados para identificar essa classe de compostos com facilidade.

Tabela 4 – Sinais de RMN ^1H e RMN ^{13}C do CHCl_2 de diferentes dicloro geminais



Dicloro geminal	RMN ^1H (ppm)	RMN ^{13}C (ppm)
1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	6,67	71,9
1-(diclorometil)-4-cloro-benzeno	6,60	71,0
Diclorometilbenzeno	6,67	72,0
1-(diclorometil)-4-nitro-benzeno	6,74	70,0
(<i>E</i>)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno	6,28	65,9

Para os dicloro geminais aromáticos o sinal do RMN ^1H apresentou pouca variação, mostrando um leve efeito de desblindagem causado pelo grupo nitro e, na mesma proporção, blindagem do grupo cloro, uma vez que os derivados do benzaldeído e do *p*-anisalaldeído apresentaram deslocamentos idênticos. Os valores de RMN ^{13}C mostraram novamente a equivalência dos sinais para os derivados do benzaldeído e do *p*-anisalaldeído, entretanto tendência inversa para o *p*-cloro e *p*-nitro que tiveram efeito crescente de blindagem sobre o carbono do metino.

Para o (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno a elevada densidade eletrônica disponibilizada pela dupla ligação em ressonância com o anel faz o sinal de CHCl_2 na RMN ^1H aparecer em 6,28 ppm, relativamente bem abaixo dos demais pelo maior efeito de blindagem. Da mesma maneira o RMN ^{13}C mostra um carbono bem mais blindado que o observado para os dicloro aromáticos.

4. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que o complexo TCCA/ PPh₃ forneceu o cloro nucleofílico necessário para obtenção de dicloro geminais a partir de aldeídos.

A reatividade demonstrada para os aldeídos é devida a estabilidade do íon benzílico correspondente para os diferentes substituintes na posição *para* estudados – metóxi, cloro, hidrogênio e nitro, além da estabilização por ressonância oferecida pelo α -metilcinamaldeído. A reatividade puramente nucleofílica ficou provada pela adição do TCCA à solução de PPh₃ e aldeído e posterior inexistência de produto de cloração ao anel ou a ligação dupla do α -metilcinamaldeído.

Dessa forma fica comprovada a eficácia na obtenção de dicloro geminais a partir do sistema estudado, que mesmo sem nenhum cuidado prévio contra umidade apresentou boas conversões.

5. EXPERIMENTAL

5.1 Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes (Tabela 5) foram usados como recebido, com exceção do benzaldeído que foi destilado antes do uso.

Tabela 5 – Listagem de reagentes e solventes utilizados

Reagentes e solventes	Grau de Pureza	Procedência
α -metilcinamaldeído	-	Matheson Coleman
acetato de etila	P.A.	Vetec
ácido tricloroisocianúrico	91%	Propool®
benzaldeído	98%	Vetec
bissulfito de sódio	P.A.	Vetec
clorofórmio deuterado	99%	Cambridge Isotope Labs
diclorometano	P.A.	Vetec
éter dietílico	P.A.	Vetec
<i>p</i> -anisaldeído	99%	Merck
<i>p</i> -clorobenzaldeído	97%	Aldrich
<i>p</i> -nitrobenzaldeído	98%	Vetec
sílica gel G60 (60-200 μ m)	-	SiliCycle
sulfato de sódio anidro	P.A.	Vetec
trifenilfosfina	99%	Aldrich

5.2 Técnicas e instrumentos utilizados

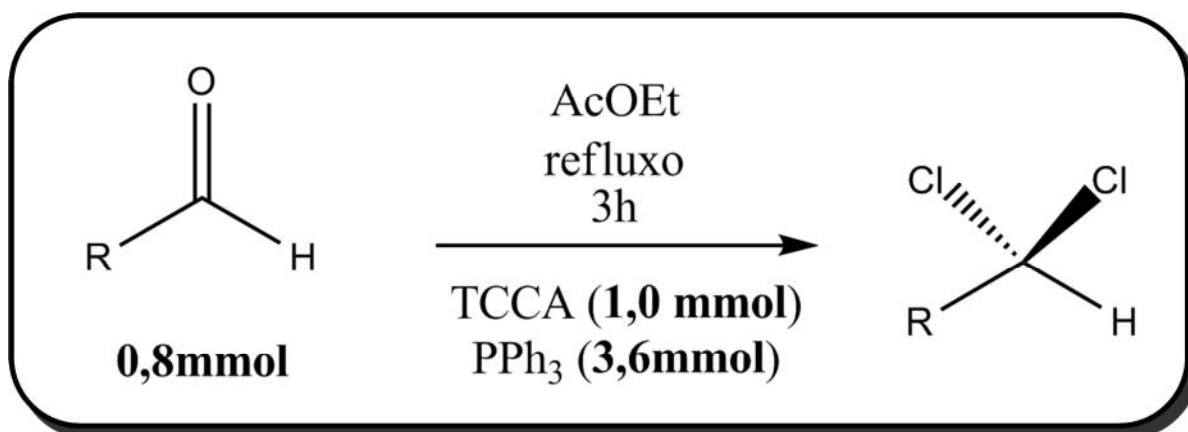
As análises por CG-AR foram realizadas em um instrumento HP-5890II com detecção por ionização por chama. A coluna capilar utilizada foi a RTX-4 de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 μ m de espessura de fase. O gás de arraste empregado foi hélio. O modo de injeção utilizado foi com divisão de fluxo de 20:1.

As análises de CG-EM foram realizadas em um instrumento modelo QP2010S (Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo GC-2010 (Shimadzu), com coluna capilar DB 5 MS de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de fase. O gás de

arraste empregado foi hélio em um fluxo de 1 mL/min e pressão de 41,8 kPa. A técnica de ionização utilizada foi a de impacto de elétrons (70 eV). Os fragmentos foram descritos como relação entre massa e carga (m/z), e suas abundâncias relativas em porcentagem. As condições cromatográficas empregadas foram: temperatura inicial do forno 80°C (2 min); temperatura final do forno 250°C (20 min); taxa de aquecimento 25°C/ min; temperatura do injetor 250°C; temperatura do detector 280°C; divisão de fluxo de 20:1.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C) foram obtidos em equipamentos Bruker AC-300 e Bruker AC-200, sendo empregadas frequências de 300 MHz e 200 MHz para análise de RMN ^1H e de RMN ^{13}C . Utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna e clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Os valores de deslocamento químico (δ) foram descritos em unidades adimensionais que representam parte por milhão (ppm) da frequência aplicada. As constantes de acoplamento (J) foram expressas em Hertz (Hz). As áreas relativas foram obtidas por integração eletrônica.

5.3. Procedimento geral para preparação dos dicloro geminais



Esquema 8 – Síntese dos dicloro geminais

Em balão de 50 mL foram adicionados PPh_3 (3,6 mmol) e o aldeído (0,8 mmol), seguido de acetato de etila (10 mL). Após homogeneização foram adicionados TCCA (1,0 mmol) e mais de solvente (10 mL). A reação foi submetida a refluxo por 3 horas e filtrada. O líquido resultante foi reservado refrigerado com Na_2SO_4 anidro.

A separação para obtenção dos compostos para análise de RMN se deu por coluna cromatográfica em sílica 60-220 μm . O eluente utilizado foi o pentano para 1,1-

diclorometil-4-clorobenzeno, 1,1-diclorometil-benzeno e 3,3-dicloro-1-propenil-benzeno, onde o produto e parte de aldeído são coletados nas primeiras alíquotas. O 1,1-diclorometil-4-metóxi-benzeno foi eluído com éter dietílico enquanto que o 1,1-diclorometil-4-nitrobenzeno foi lavado com pentano e depois eluído com éter.

1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

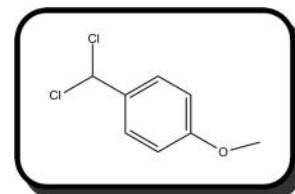
P.M.: 190,00 g/ mol

Conversão^{CG-EM}: 90%

CG-EM: t_R 6,78min; m/z: 190, 155 (100%), 112, 91, 77, 51.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 7,49-7,46 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 6,89-6,86 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 6,67 (s, 1H), 3,78 (s, 3H).

RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ : 160,8; 132,9; 127,7; 114,2; 71,7; 55,5.



1-(diclorometil)-4-clorobenzeno

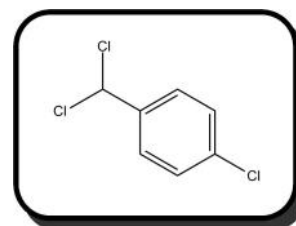
P.M.: 193,95 g/ mol

Conversão^{CG-EM}: 71%

CG-EM: t_R 6,25min; m/z: 194, 159 (100%), 123, 89, 63.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 7,45-7,42 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 7,31-7,28 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 6,60 (s, 1H).

RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ : 139,1; 136,1; 129,2; 127,8; 71,0.



(diclorometil)-benzeno

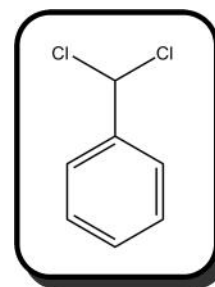
P.M.: 161,03 g/ mol

Conversão^{CG-EM}: 65%

CG-EM: t_R 5,02min; m/z: 160, 125 (100%), 89, 63.

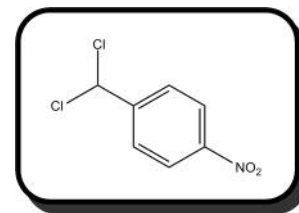
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 7,55-7,52 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 7,38-7,35 (d, $J = 9,00$ Hz, 3H); 6,67 (s, 1H).

RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ : 140,6; 130,1; 129,0; 126,3; 72,0.

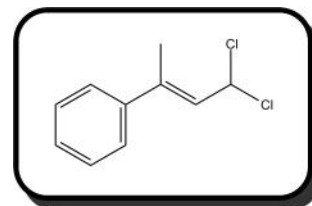


1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno

P.M.: 204,97 g/ mol

Conversão^{CG-EM}: 38%CG-EM: t_R 7,56min; m/z: 205, 170 (100%), 140, 112, 89, 63.RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 8,22-8,19 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 7,73-7,70 (d, $J = 9,00$ Hz, 2H); 6,74 (s, 1H).RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) δ : 148,6; 146,3; 127,5; 124,1; 70,0.**(E)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno**

P.M.: 202,02 g/ mol

Conversão^{CG-EM}: 99%CG-EM: t_R 6,91min; m/z: 200, 165, 129 (100%), 115, 64.RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 7,35 e 7,31 (d, $J = 8,00$ Hz, 3H); 7,34 e 7,30 (d, $J = 8,00$ Hz, 2H); 6,28 (s, 1H); 5,51 (s, 1H); 1,77 (s, 3H).RMN ¹³C (200 MHz, CDCl₃) δ : 138,3; 128,7; 128,5; 127,4; 118,6; 65,8; 22,4; 14,1.

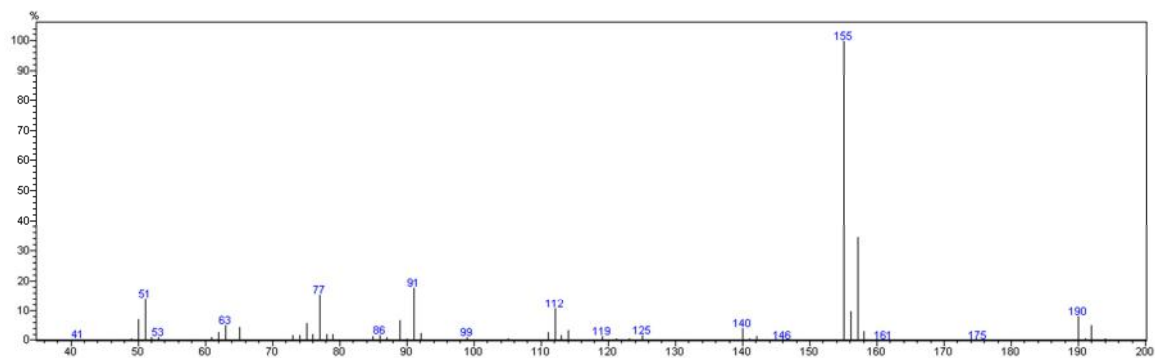
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ YUAN, H.; SILVERMAN, R. B.; **Structural modifications of (1S,3S)-3-amino-4-difluoromethylenecyclopentanecarboxylic acid, a potent irreversible inhibitor of GABA aminotransferase**, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, Vol. 17, No. 6, 1651–1654, 2007.
- ² KRASNOSEL'SKAYA, I. G.; YERUSALIMSKII, B. L.; **Polymerization of chloroprene with complex catalysts based on butyllithium**, *Polymer Sci. U.S.S.R.*, Vol. 9, No. 4, 952–958, 1967.
- ³ EROGLU, S.; PANDIR, D; UZUN, F. G.; BAS, H.; **Protective role of vitamins C and E in diclorvos-induced oxidative stress in human erythrocytes *in vitro***, *Biolog. Res.*, Vol. 46, No. 1, 33-38, 2013.
- ⁴ YAMABE, S.; TSUJI, T.; HIRAO, K.; **Substituent effects on chloronium-ion intermediates**, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 146, No. 3–4, 236–242, 1988.
- ⁵ SHELLHAMER, D. F.; TITTERINGTON, P. K.; HEASLEY, V. L.; **Symmetry of chloronium ions from ionic reaction of chlorine, chlorine monofluoride gas, and monofluoride complex with terminal alkenes**, *J. Fluor. Chem.*, Vol. 124, No. 1, 17-20, 2003.
- ⁶ DE MATTOS, M. C. S.; MENDONÇA, G. F.; **Green chlorination of organic compounds using trichloroisocyanuric acid (TCCA)**, *Curr. Org. Synth.*, Vol. 10, No. 6, 820-836, 2013.
- ⁷ LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DADBOUB, M, J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.; **“Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa**, *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 1, 123-129, 2003.

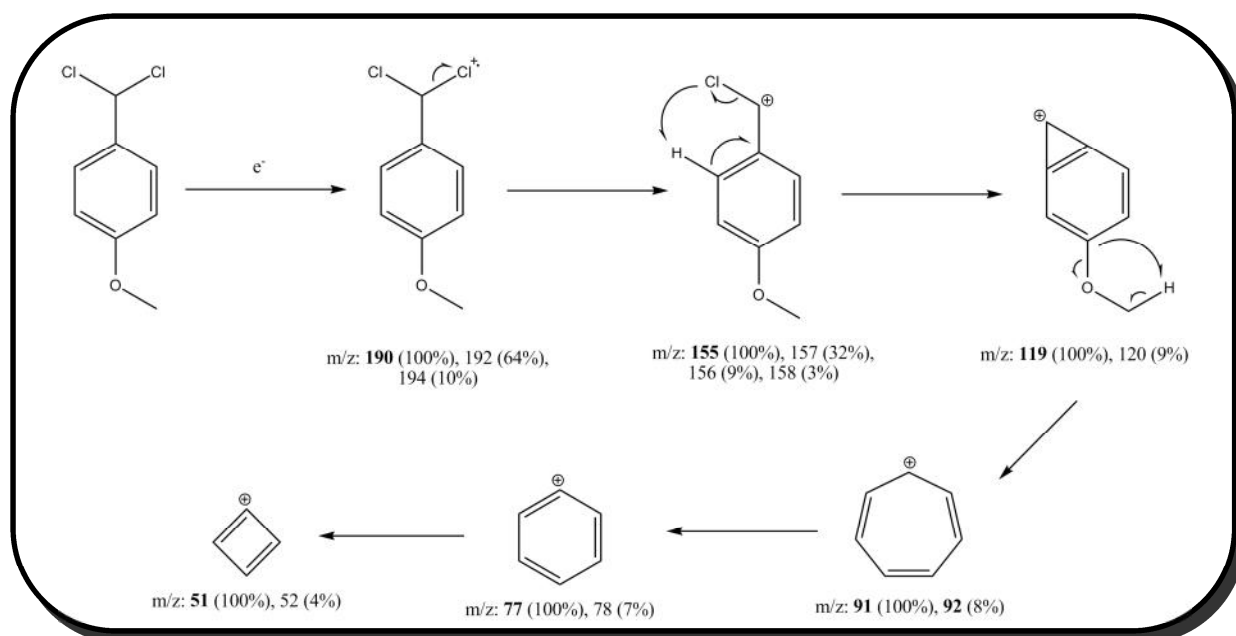
- ⁸ DE MATTOS, M. C. S.; MENDONÇA, G. F.; **Uma metodologia simples e eficiente para a cloração de compostos aromáticos ativados utilizando o ácido tricloroisocianúrico**, *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 4, 798-801, 2008.
- ⁹ LUCAS, H. J.; **A new test for distinguishing the primary, secondary and tertiary saturated alcohols**, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 52, No. 2, 802–804, 1930.
- ¹⁰ HIEGEL, G. A.; RUBINO, M; **Conversion of alcohols into alkyl chlorides using trichloroisocyanuric acid with triphenylphosphine**, *Synth. Commun.*, Vol. 32, No. 17, 2691–2694, 2002.
- ¹¹ SUGIMOTO, O.; TANJI, K.; **An improved method for chlorination of nitrogen-containing π -deficient heteroaromatics using triphenylphosphine and trichloroisocyanuric acid**, *Heterocycles*, Vol. 65, No. 1, 181-185, 2005.
- ¹² SUGIMOTO, O.; HARADA, Y.; TANJI, K.; **Phosponium chloride as a non-volatile chlorinating reagent: preparations and reaction in no solvent or ionic liquid**, *Heterocycles*, Vol. 86, No. 2, 1583-1590, 2012.
- ¹³ DENTON, R. M.; An, J.; Tang, X.; Moore, J.; Lewis, W.; **Phosphorus(V)-catalyzed deoxydichlorination reactions of aldehydes**, *Tetrahedron*, Vol. 69, 8796-8776, 2013
- ¹⁴ AFZALI, A.; AGHAPOUR, A.; **Facile conversion of aldehydes and ketones to gem-dichlorides using chlorodiphenylphosphine/ N-chlorosuccinimide as a new and neutral system**, *Synth. Commun.*, Vol. 38, No. 22, 4023–4035, 2008.
- ¹⁵ RACHURU, S.; JAGANNADHAM, V.; **Effect of hetero atom on the hammett's reaction constant (ρ) from the physical basis of dissociation equilibriums of (dithio) benzoic acids and (thio) phenols and its application to solvolysis reactions and some free radical reactions**, *Hindawi Publishing Corporation*, Volume 2012.
- ¹⁶ SANJEEV, R.; JAGANNADHAM, V.; **Lifetimes of α -halo and α -azidobenzyl carbocations in aqueous solution**, *Proc. Indian Acad. Sci.*, Vol. 114, No. 1, 47–54, 2002.

¹⁷ COLINA, B.; ROTAECHE, M. G.; GUERRERO, E.; MALPICA, A.; CALZADILLA, M.; BAUMRUCKER, J.; **Kinetics and mechanism for hydrolysis of substituted α,α -dichlorotoluenes**, *J. Org. Chem.*, Vol. 39, No. 26, 3918-3920, 1974.

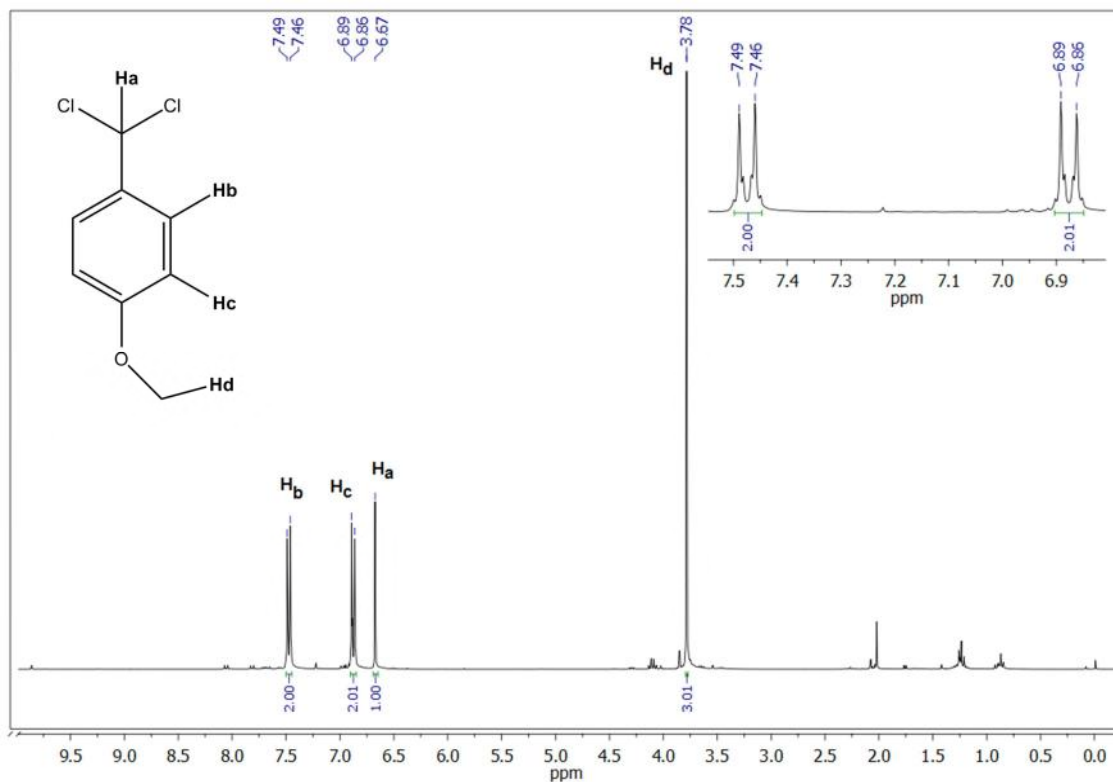
ANEXO: CADERNO DE ESPECTROS



Espectro 1 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno



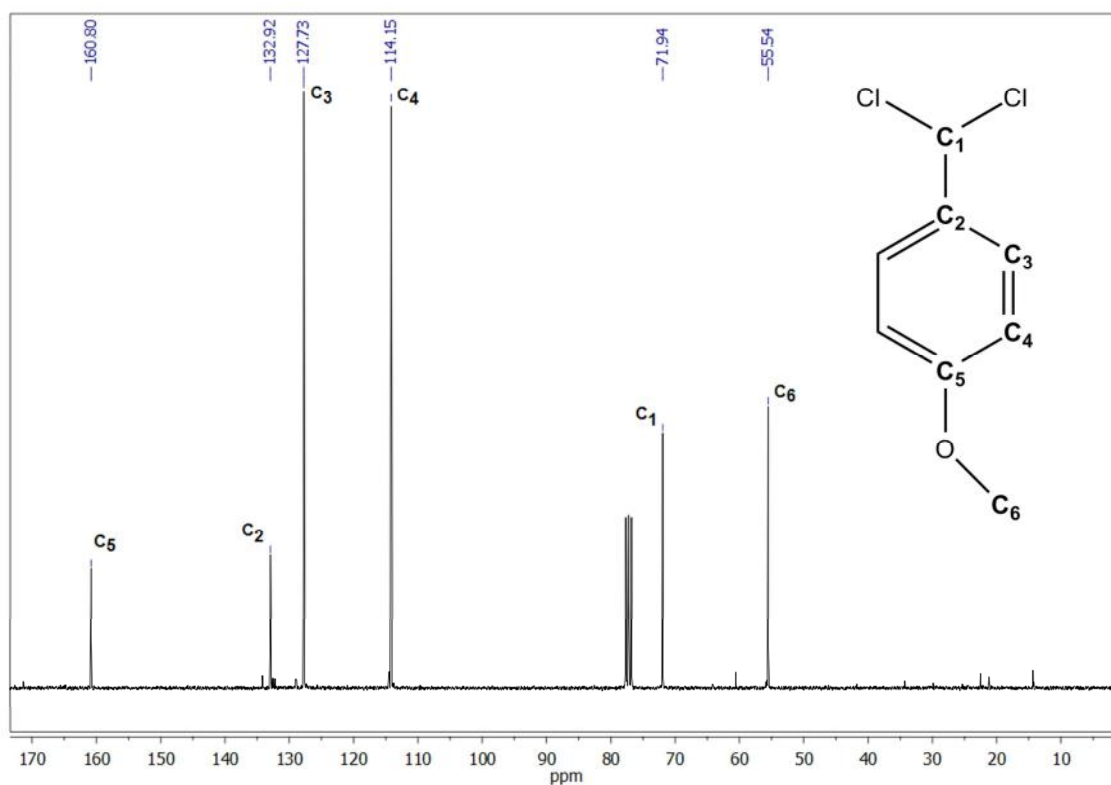
Esquema 9 – Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno



Espectro 2 – Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

Tabela 6 – Correspondência dos sinais do RMN ^1H de
1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

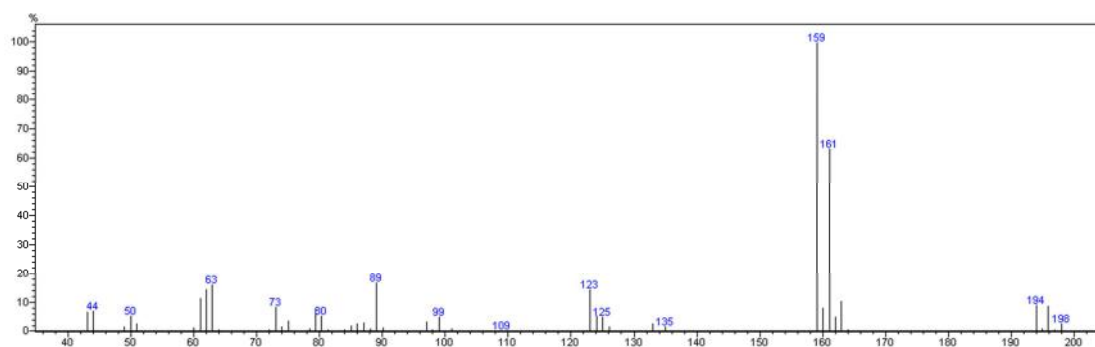
δ (ppm)	Multiplicidade	Integral	Composto	Hidrogênio
7,49-7,46	dublete	2,00	Composto Alvo	H _b
6,89-6,86	dublete	2,01	Composto Alvo	H _c
6,67	singleto	1,00	Composto Alvo	H _a
4,14-4,06	quadruplete	0,16	Acetato de Etila	-
3,78	singleto	3,01	Composto Alvo	H _d
2,02	singleto	0,19	Acetato de Etila	-
1,26-1,21	multiplete	0,50	Acetato de Etila	-
0,92-0,84	multiplete	0,30	Pentano	-



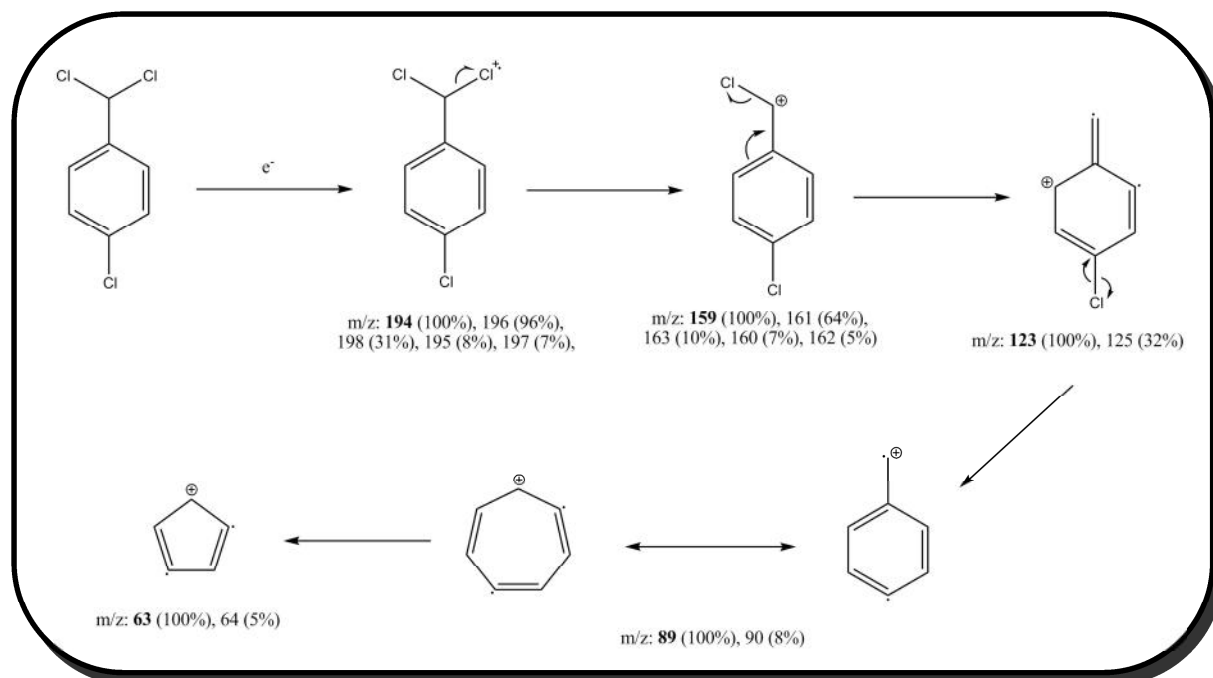
Espectro 3 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

Tabela 7 – Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno

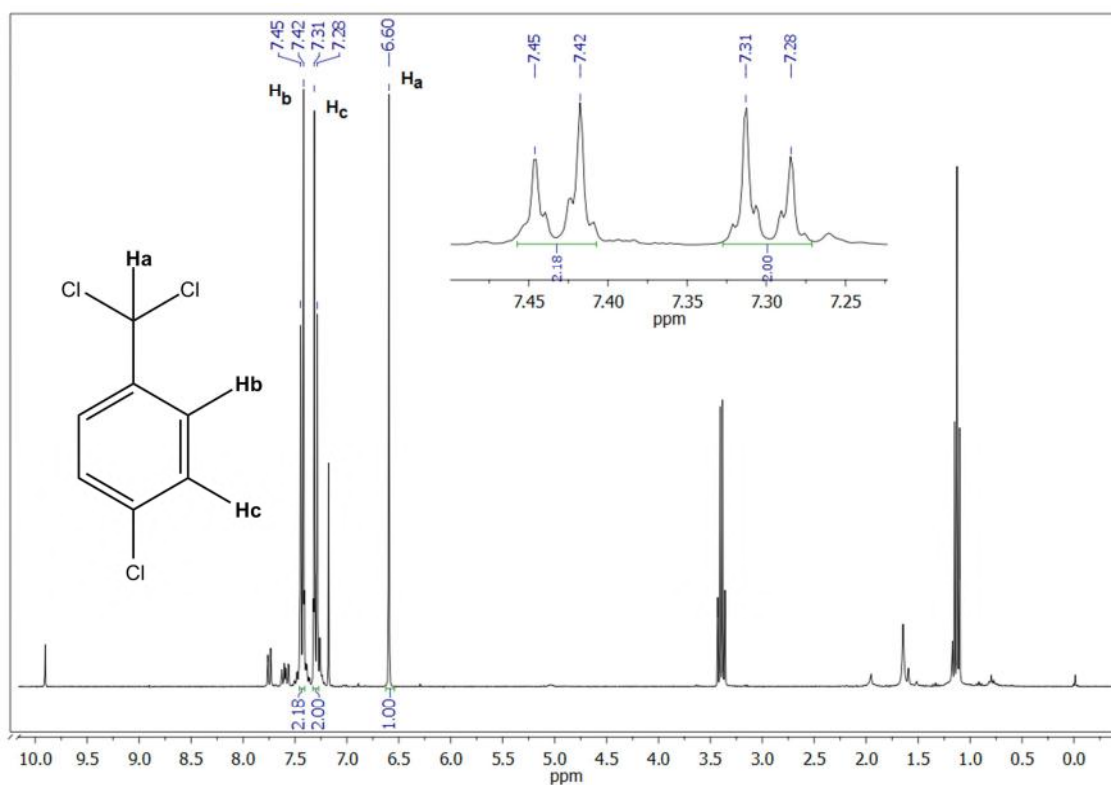
δ (ppm)	Composto	Carbono
160,8	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₅
132,9	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₂
127,7	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₃
114,2	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₄
77,7-76,8	CDCl_3	-
71,9	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₁
60,5	Acetato de Etila	-
55,5	1-(diclorometil)-4-metóxi-benzeno	C ₆
22,5	Acetato de Etila	-
21,2	Acetato de Etila	-
14,4	Pentano	-



Espectro 4 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno



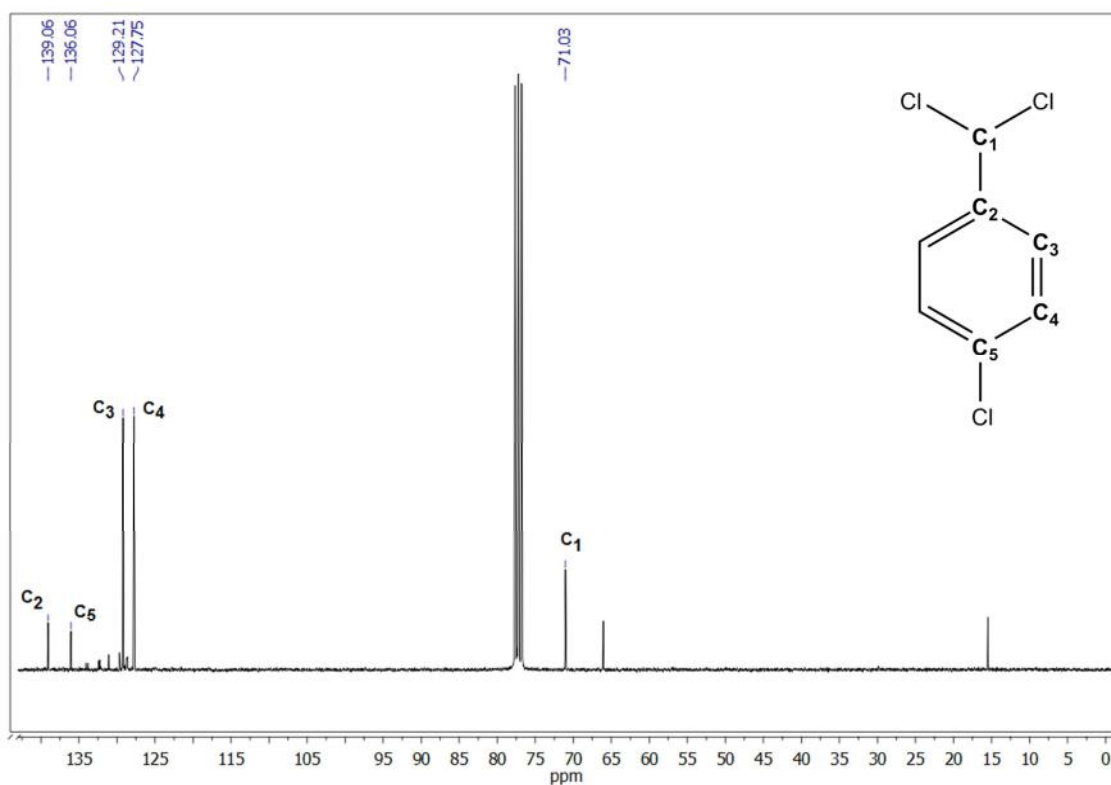
Esquema 10 – Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno



Espectro 5 – Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno

Tabela 8 – Correspondência dos sinais do RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno

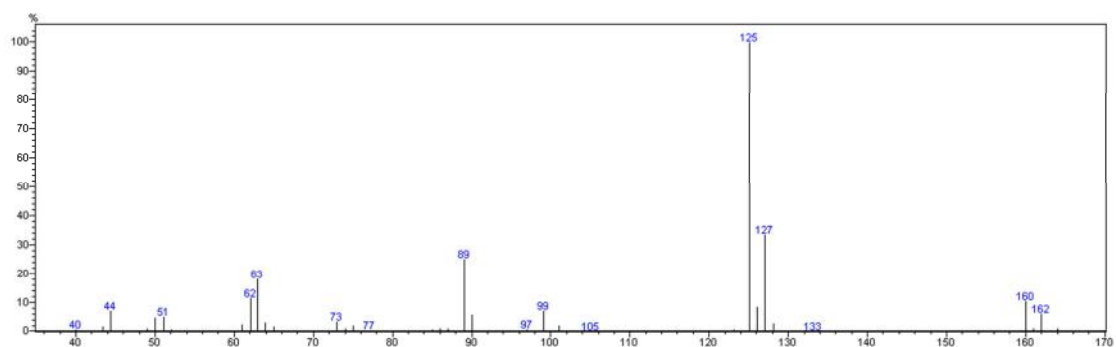
δ (ppm)	Multiplicidade	Integral	Composto	Hidrogênio
9,90	singleto	0,09	4-clorobenzaldeído	CHO
7,76-7,73	dubleto	0,16	4-clorobenzaldeído	Ar- H_m
7,63-7,56	multipleteo	0,19	4-clorobenzaldeído	Ar- H_m
7,45-7,42	dubleto	2,18	Composto Alvo	H_b
7,31-7,28	dubleto	2,00	Composto Alvo	H_c
7,18	singleto	0,28	Trifenilfosfina	-
6,60	singleto	1,00	Composto Alvo	H_a
3,43-3,16	quadrupleto	1,05	Éter etílico	-
1,17-1,10	quadrupleto	1,82	Éter etílico	-



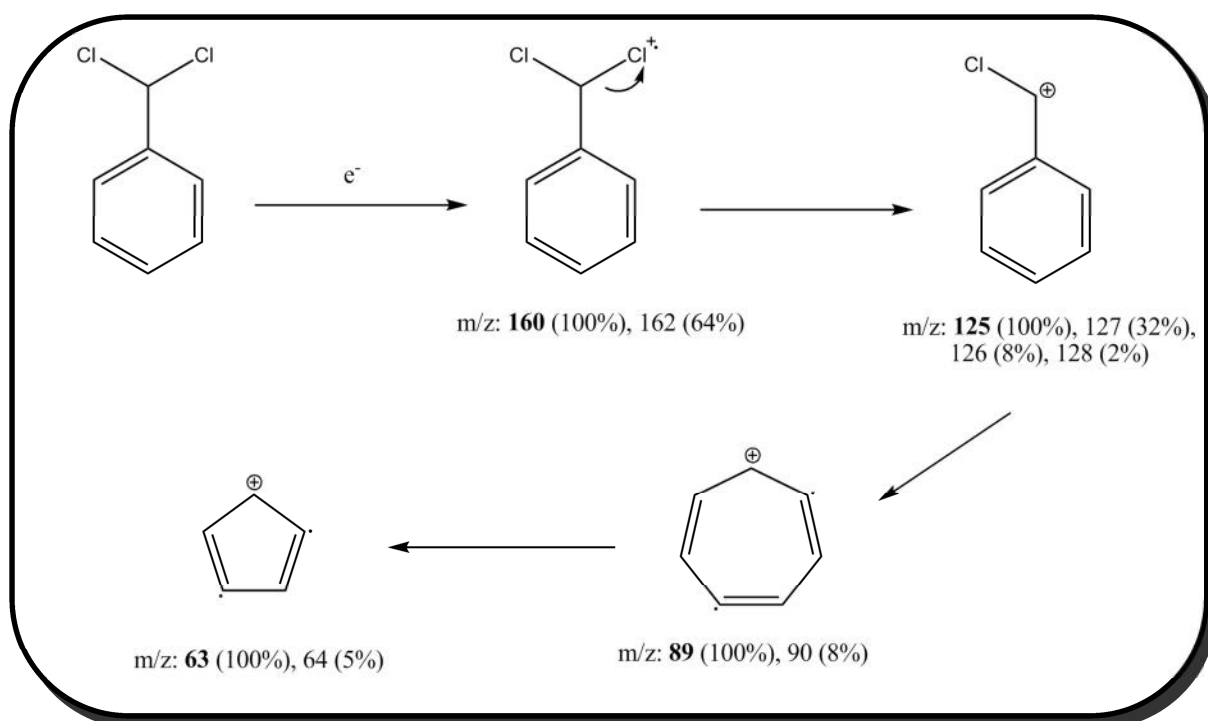
Espectro 6 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno

Tabela 9 – Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-clorobenzeno

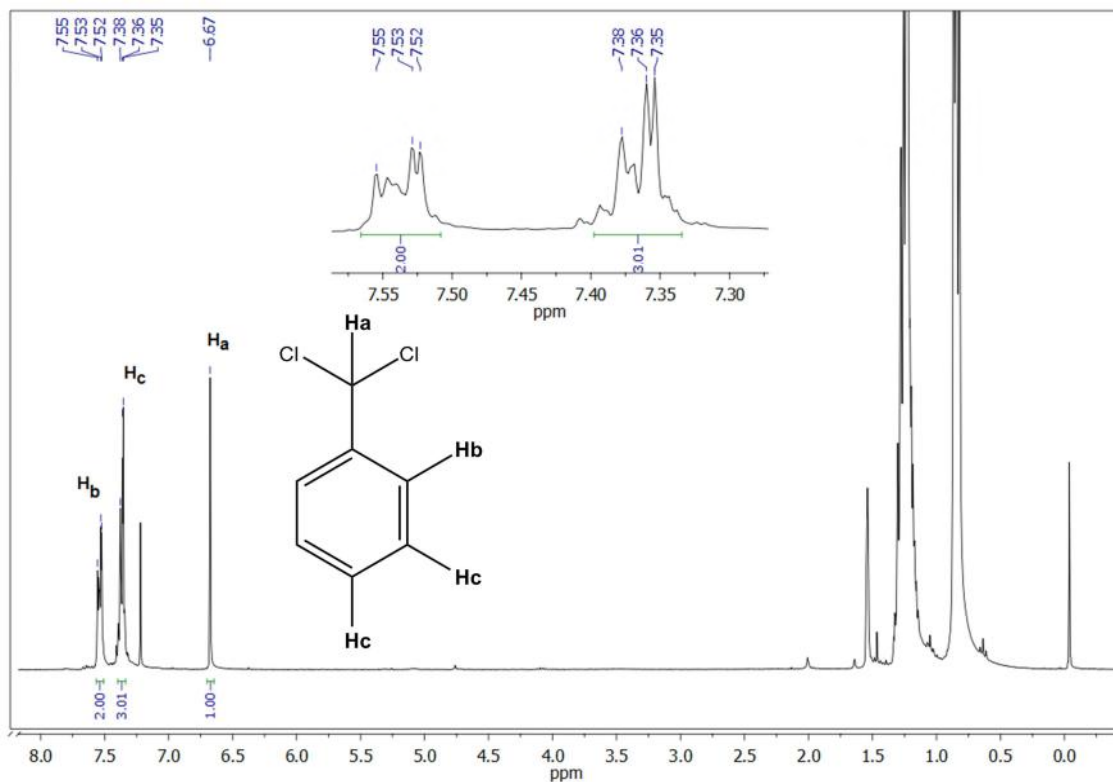
δ (ppm)	Composto	Carbono
139,1	1-(diclorometil)-4-clorobenzeno	C ₂
136,1	1-(diclorometil)-4-clorobenzeno	C ₅
129,2	1-(diclorometil)-4-clorobenzeno	C ₃
127,8	1-(diclorometil)-4-clorobenzeno	C ₄
77,6-76,7	CDCl ₃	-
71,0	1-(diclorometil)-4-clorobenzeno	C ₁
66,1	Éter etílico	-
15,4	Éter etílico	-



Espectro 7 – Espectro de Massas de diclorometilbenzeno



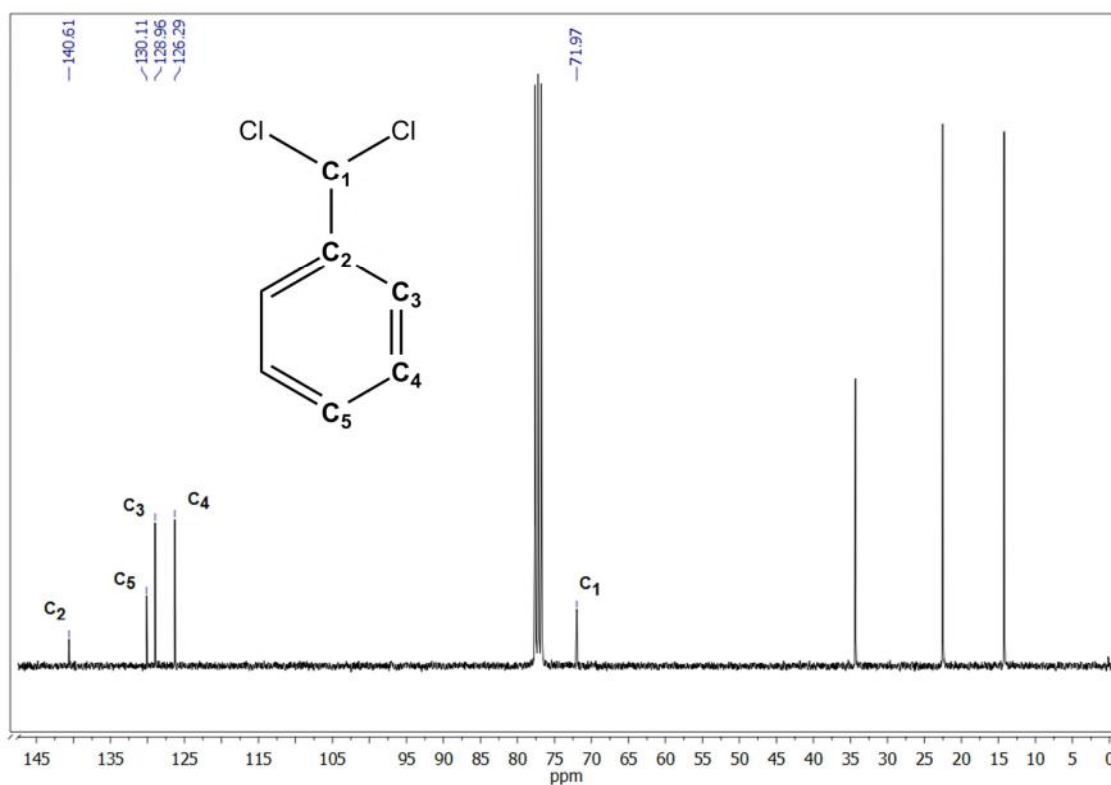
Esquema 11 – Fragmentação de diclorometilbenzeno



Espectro 8 – Espectro de RMN ^1H de diclorometilbenzeno

Tabela 10 – Correspondência dos sinais do RMN ^1H de diclorometilbenzeno

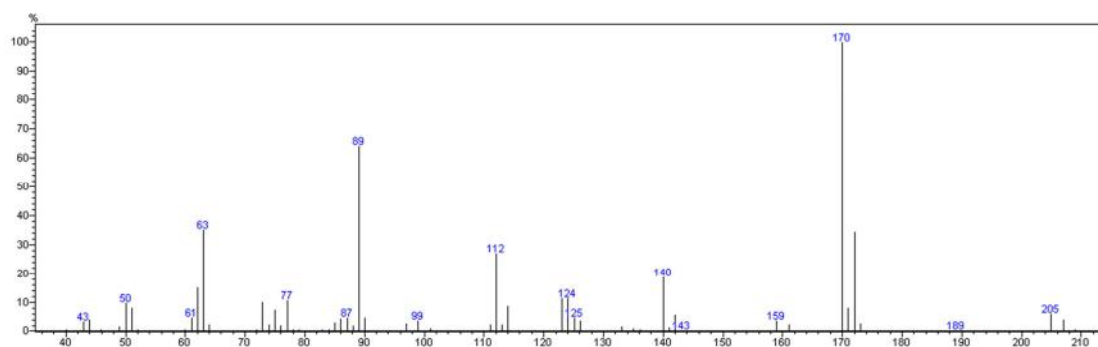
δ (ppm)	Multiplicidade	Integral	Composto	Hidrogênio
7,55-7,52	dubleto	2,00	diclorometilbenzeno	H_b
7,38-7,35	dubleto	3,01	diclorometilbenzeno	H_c
7,22	singleto	0,35	Trifenilfosfina	-
6,67	singleto	1,00	diclorometilbenzeno	H_a
1,28-1,18	multipleto	27,85	Pentano	-
0,87-0,82	multipleto	29,16	Pentano	-
0	singleto	-	TMS	-



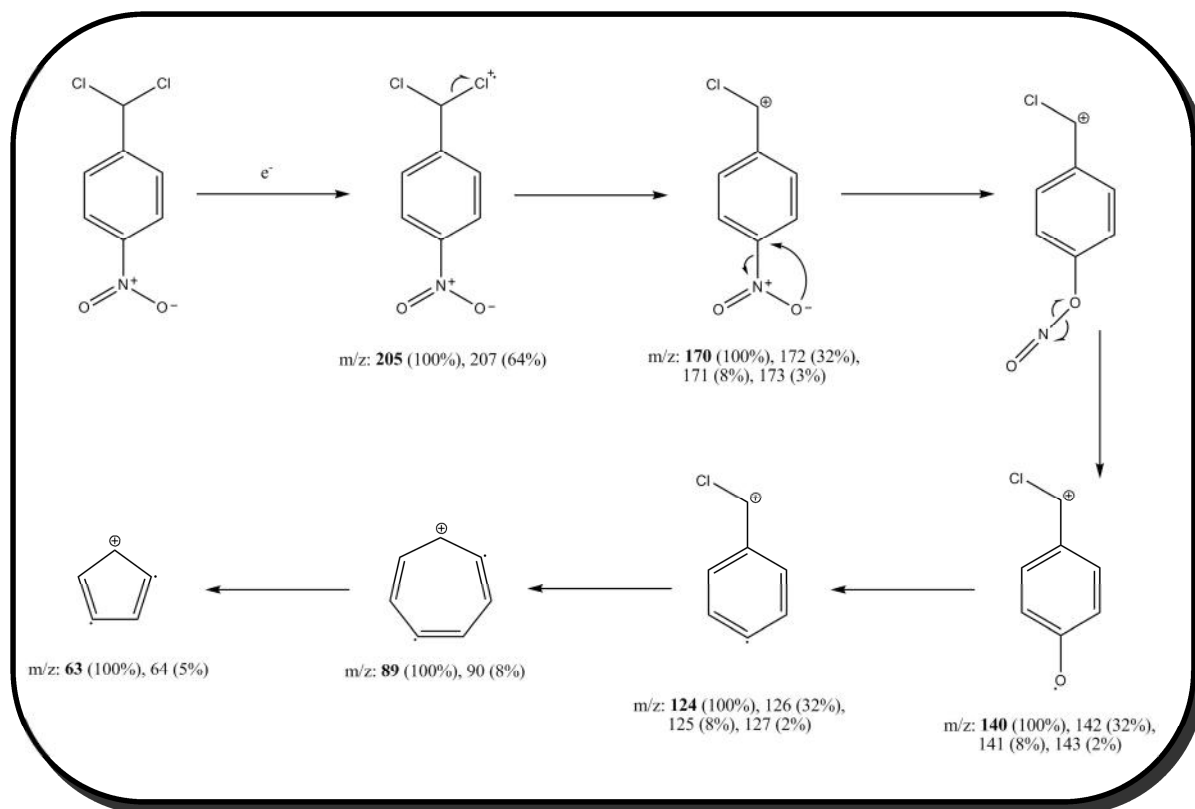
Espectro 9 – Espectro de RMN ^{13}C de diclorometilbenzeno

Tabela 11 – Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de diclorometilbenzeno

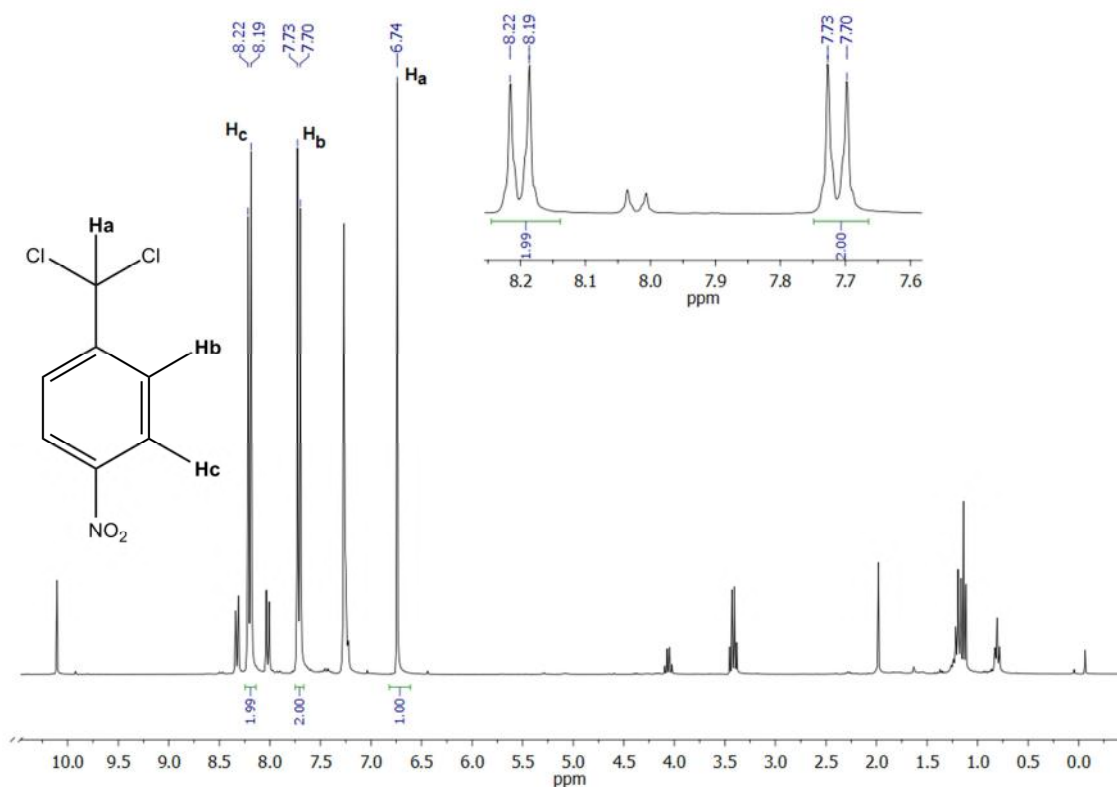
δ (ppm)	Composto	Carbono
140,6	diclorometilbenzeno	C_2
130,1	diclorometilbenzeno	C_5
129,0	diclorometilbenzeno	C_3
126,3	diclorometilbenzeno	C_4
77,6-76,8	CDCl_3	-
72,0	diclorometilbenzeno	C_1
34,3	Pentano	-
25,5	Pentano	-
14,23	Pentano	-



Espectro 10 – Espectro de Massas de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno



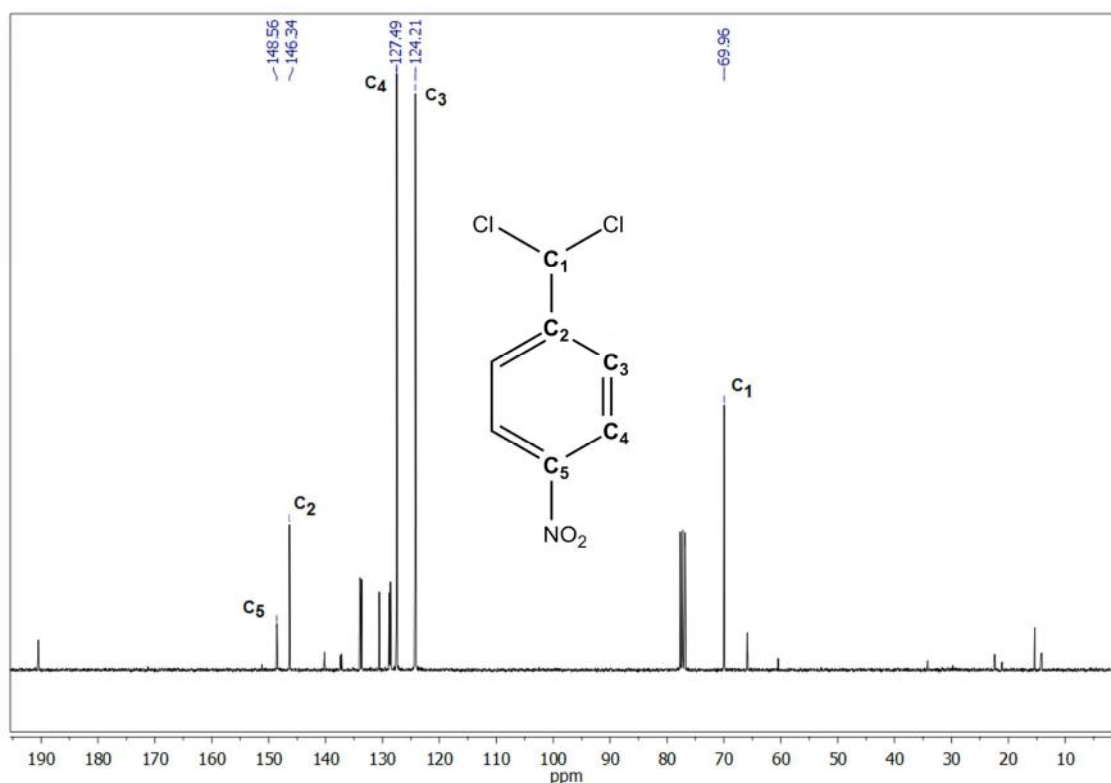
Esquema 12 – Fragmentação de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno



Espectro 11– Espectro de RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno

Tabela 12 – Correspondência dos sinais do RMN ^1H de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno

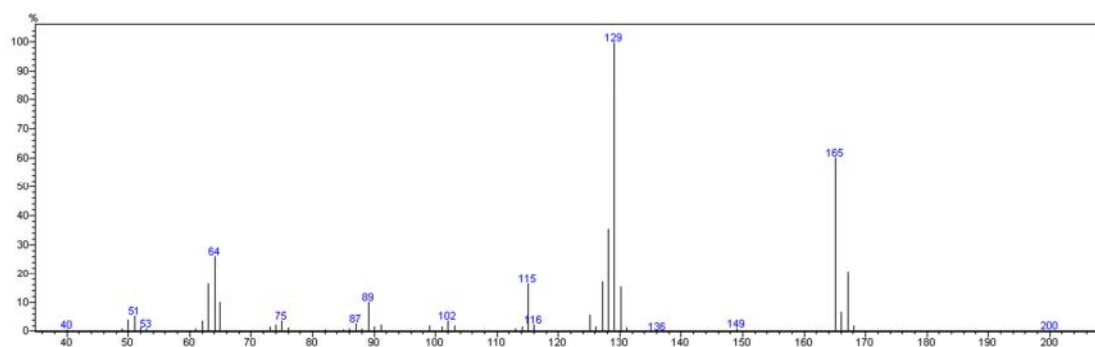
δ (ppm)	Multiplicidade	Integral	Composto	Hidrogênio
10,11	singleto	0,15	4-nitrobenzaldeído	CHO
8,34-8,31	dubleto	0,35	4-nitrobenzaldeído	Ar- H_m
8,22-8,19	dubleto	1,99	4-nitrobenzaldeído	H_c
8,04-8,01	dubleto	0,33	4-nitrobenzaldeído	Ar- H_m
7,73-7,70	dubleto	2,00	Composto Alvo	H_b
7,27	singleto	1,49	Trifenilfosfina	-
6,74	singleto	1,00	Composto Alvo	H_a
4,10-4,02	quadrupeto	0,11	Acetato de etila	-
3,45-3,38	quadrupeto	0,34	Éter etílico	-
1,98	singleto	0,23	Acetato de etila	-
1,22-1,12	multipeto	1,15	Éter etílico	-
0,83-0,78	multipeto	0,29	Pentano	-



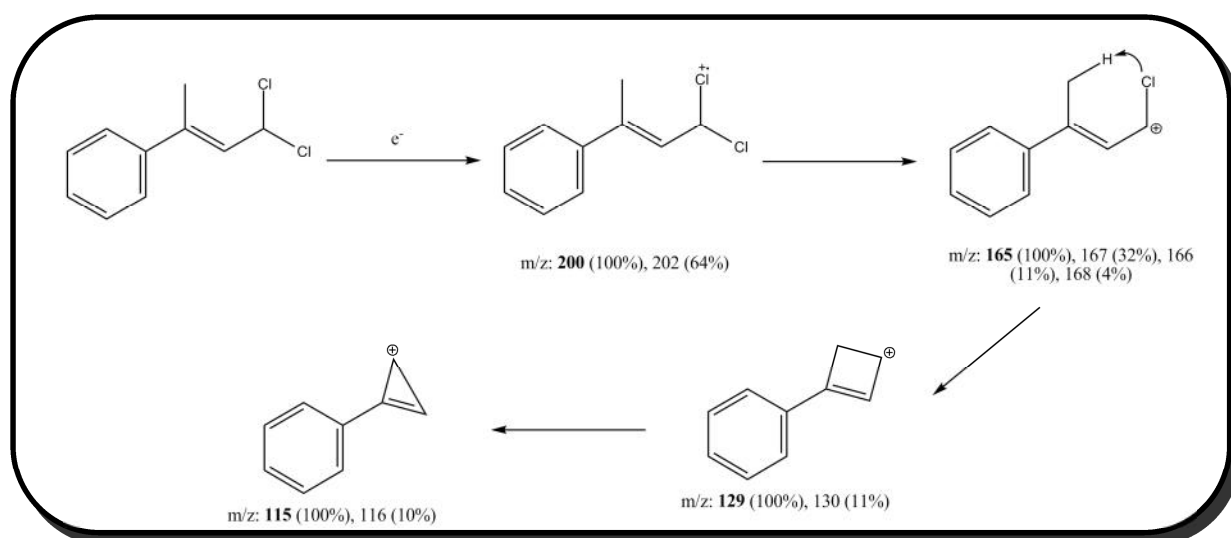
Espectro 12 – Espectro de RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno

Tabela 13 – Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C de 1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno

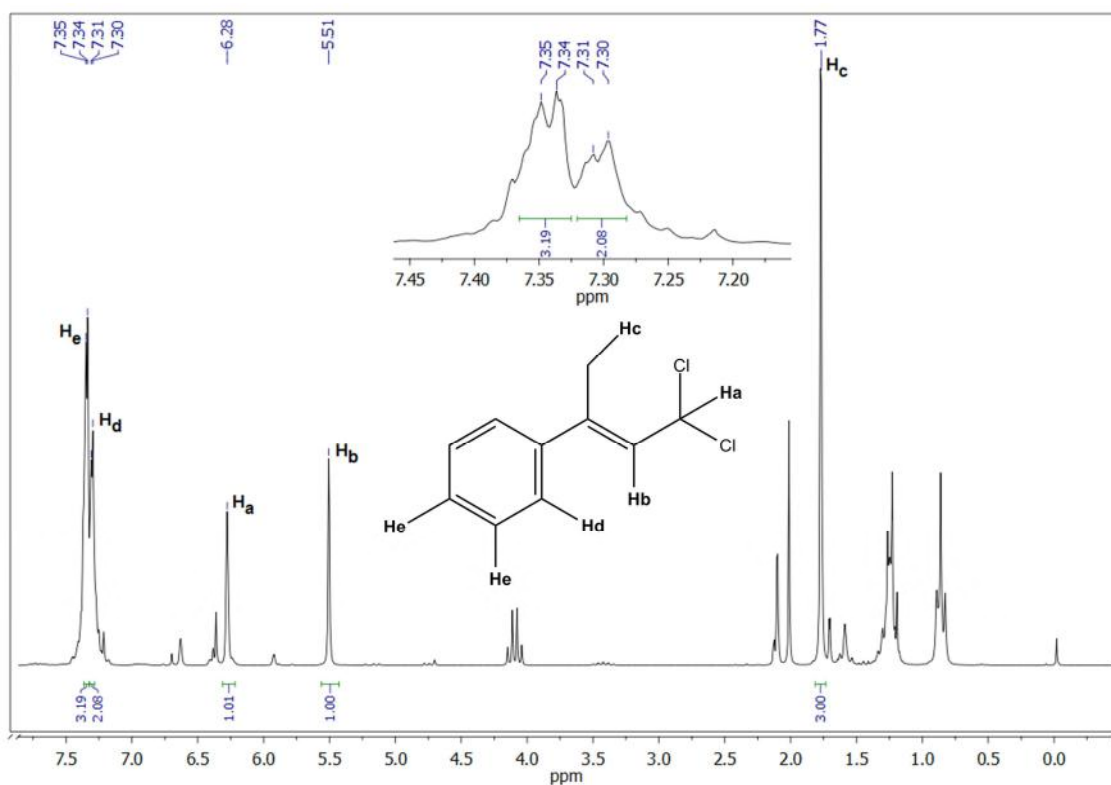
δ (ppm)	Composto	Carbono
190,5	4-nitrobenzaldeído	CHO
148,6	1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno	C₅
146,3	1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno	C₂
140,2	4-nitrobenzaldeído	<i>C_p</i>
130,6	4-nitrobenzaldeído	<i>C_m</i>
128,8	Trifenilfosfina	-
127,5	1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno	C₄
124,1	1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno	C₃
77,7-76,8	CDCl_3	-
70,0	1-(diclorometil)-4-nitrobenzeno	C₁
65,9	Éter etílico	-
15,4	Éter etílico	-



Espectro 13 – Espectro de Massas de (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno



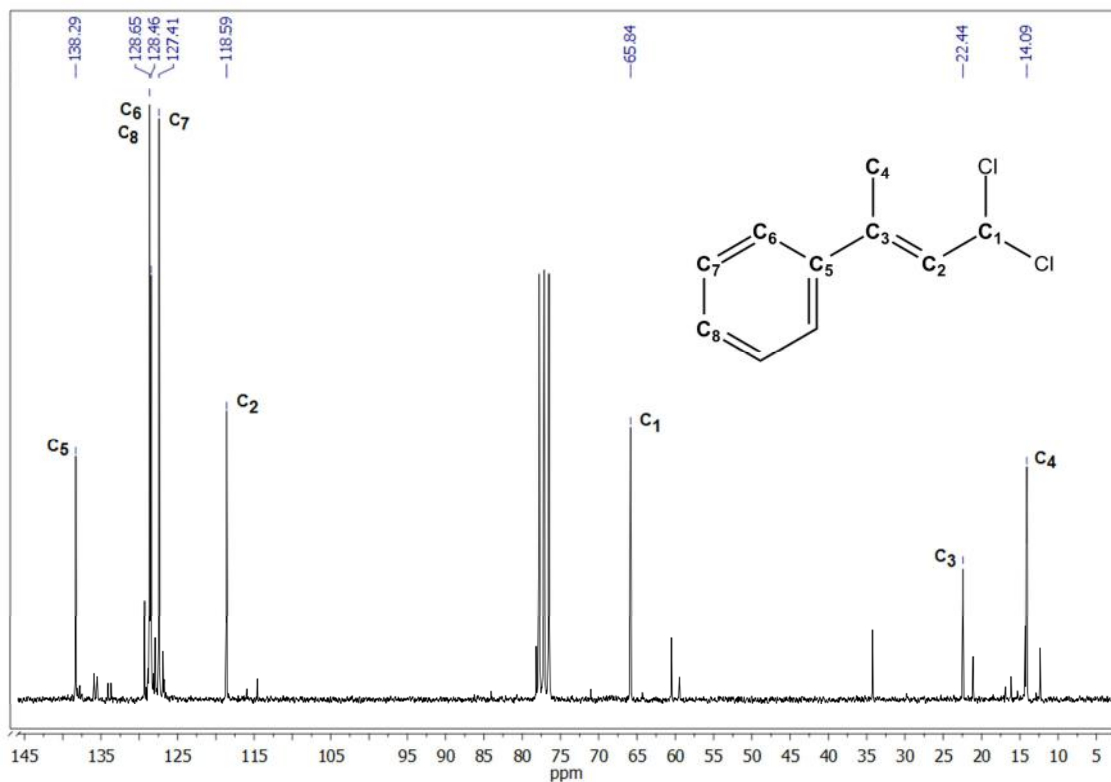
Esquema 13 – Fragmentação de (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno



Espectro 14 – Espectro de RMN ¹H de (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno

Tabela 14 – Correspondência dos sinais do RMN ¹H de (*E*)-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno

δ (ppm)	Multiplicidade	Integral	Composto	Hidrogênio
7,37	singlete	0,32	Trifenilfosfina	-
7,35-7,34	dubleto	3,19	Composto Alvo	H_e
7,31-7,30	dubleto	2,08	Composto Alvo	H_d
7,21	singlete	0,26	Trifenilfosfina	-
6,28	singlete	1,01	Composto Alvo	H_a
5,51	singlete	1,00	Composto Alvo	H_b
4,15-4,04	quadruplete	0,50	Acetato de etila	-
2,01	singlete	0,76	Acetato de etila	-
1,17	singlete	3,00	Composto Alvo	H_c
1,30-1,17	multiplero	2,83	Acetato de etila	-
0,89-0,83	multiplero	1,90	Pentano	-



Espectro 15 – Espectro de RMN ^{13}C de *(E)*-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno

Tabela 15 – Correspondência dos sinais do RMN ^{13}C *(E)*-(3,3-dicloro-1-propenil)-benzeno

δ (ppm)	Composto	Carbono
138,3	Composto Alvo	C ₅
134,0	Trifenilfosfina	-
129,3	Trifenilfosfina	-
128,7	Composto Alvo	C ₆
128,5	Composto Alvo	C ₈
127,4	Composto Alvo	C ₇
118,6	Composto Alvo	C ₂
77,7-76,5	CDCl_3	-
65,8	Composto Alvo	C ₁
60,5	Acetato de etila	-
34,2	Pentano	-
22,4	Composto Alvo	C ₃
14,1	Composto Alvo	C ₄
12,4	Pentano	-