

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

VITOR SIMÕES CARDOSO DE ANDRADE

ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA: UMA
METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA SÍNTESE DE BROMETOS DE
ALQUILA

RIO DE JANEIRO

2013



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

VITOR SIMÕES CARDOSO DE ANDRADE

**ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA: UMA
METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA SÍNTESE DE BROMETOS DE
ALQUILA**

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
Novembro de 2013

ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA: UMA METODOLOGIA
ALTERNATIVA PARA SÍNTESE DE BROMETOS DE ALQUILA

VITOR SIMÕES CARDOSO DE ANDRADE

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. Maria Lúcia Patitucci (IQ/UFRJ)

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

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

A553

Andrade, Vitor Simões Cardoso de.

Ácido tribromoisocianúrico / trifenilfosfina: uma metodologia alternativa para síntese de brometos de alquila./ Vitor Simões Cardoso de Andrade. – Rio de Janeiro: UFRJ, 2013.

74 p., il.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2013.

Orientador: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos.

1. Ácido tribromoisocianúrico. 2. Brometos de alquila. 3. Álcoois. I. Mattos, Marcio Contrucci Saraiva de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Graduação em Química com atribuições tecnológicas. III. Título.

CDD 540

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, razão de toda existência;

A minha família, pelo apoio ao longo de toda a minha vida, sem os quais eu não estaria aqui;

Ao meu orientador, professor Marcio Contrucci S. de Mattos, pelos ensinamentos e paciência durante toda a graduação;

A todos os amigos que contribuíram diretamente ou indiretamente para este trabalho;

Aos professores Rodrigo J. Corrêa, Maria Lúcia Patitucci, Lúcia Sequeira e Joel Jones Jr.;

E ao DQO, por todo suporte.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ÁCIDO TRIBROMOISOCIANÚRICO/ TRIFENILFOSFINA: UMA METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA SÍNTESE DE BROMETOS DE ALQUILA.

ALUNO: Vitor Simões Cardoso de Andrade

ORIENTADOR: Marcio Contrucci Saraiva de Mattos

Nesse trabalho foi desenvolvido um novo método de conversão de alcoóis em brometos orgânicos. Esse método utiliza o sistema ácido tribromoisocianúrico (TBCA)/ trifenilfosfina. O TBCA foi obtido a partir do ácido cianúrico pela reação com KBr e Oxone[®] com rendimento de 72%.

Os substratos empregados nas preparações de brometos de alquila foram: 2-octanol, 1-octanol, 2-fenil-etanol, álcool benzílico, álcool cinamílico, 2-etil-hexanol, 4-metil-pentanol, 4-metil-2-pentanol, ciclo-hexanol e álcool terc-amílico. Verificou-se que o método é bastante eficiente na conversão de alcoóis primários e secundários, fornecendo os brometos correspondentes com rendimentos entre 67 – 82%.

Estudou-se também a seletividade desse sistema frente a alcoóis primários e secundários. Para isso, foi realizada uma reação competitiva entre os substratos 2-octanol e 1-octanol. Observou-se que, nesse sistema, os alcoóis primários são 9 vezes mais reativos que os alcoóis secundários.

Palavras-chave: ácido tribromoisocianúrico, trifenilfosfina, brometos, alcoóis.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

d - dubleto

CG-AR – cromatografia gasosa de alta resolução

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

δ – deslocamento químico

J – constante de acoplamento

M – íon molecular

Ph – fenila

m - multipleteo

MeCN – acetonitrila

NBS – *N*-bromosuccinimida

NBrSac – *N*-bromo sacarina

P.M. – peso molecular

ppm – parte por milhão

RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13

ROOR – peróxidos

s – simpleto

S_{EAr} – Substituição eletrofílica aromática

$\text{S}_{\text{N}2}$ – substituição nucleofílica de segunda ordem

$\text{S}_{\text{N}2'}$ – rearranjo alílico

t - tripleto

t.a. – temperatura ambiente

TBBDA - *N,N,N',N'*-tetrabromobenzeno-1,3-dissulfonamida

TBCA – ácido tribromoisocianúrico

TCCA – ácido tricloroisocianúrico

TICA – ácido triiodoisocianúrico

TMS - tetrametilsilano

t_{R} – tempo de retenção

X – halogênio

SUMÁRIO

RESUMO	v
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE ESPECTROS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Brometos orgânicos	1
1.2 Preparação de brometos orgânicos	3
1.3 Preparação de brometos de alquila a partir de alcoóis	7
1.4 <i>N</i> -halo reagentes	10
1.5. Ácidos triaisocianúricos	11
1.5.1 Ácido tricloroisocianúrico	12
1.5.2 Ácido tribromoisocianúrico	13
1.5.3 Ácido triiodoisocianúrico	15
2. OBJETIVO	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
3.1 Síntese do TBCA	18
3.2 Preparação de brometos de alquila utilizando TBCA/ trifenilfosfina	19
3.2.1 Análise estrutural	22
3.3 Considerações sobre sistema TBCA/ trifenilfosfina na preparação de brometos de alquila	24
4. CONCLUSÕES	25
5. EXPERIMENTAL	26
5.1 Reagentes e solventes	26
5.2 Técnicas e instrumentos utilizados	27
5.3 Preparações	28
5.3.1 Procedimento para preparação do ácido tribromoisocianúrico	28
5.3.2 Procedimento geral para preparação dos brometos de alquila	28
5.3.3 Estudo da seletividade do método de preparação de brometos de alquila frente a uma mistura binária de alcoóis	33

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
7. ANEXOS	37

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Exemplos de reações envolvendo haletos orgânicos	2
Esquema 2 – Adição de HBr a alquenos	3
Esquema 3 – Adição de Br ₂ ao (Z)-2-buteno	3
Esquema 4 – Preparação de brometos de arila a partir de aminas aromáticas	4
Esquema 5 – Preparação de brometos orgânicos a partir de ácidos carboxílicos	4
Esquema 6 – Esquema de intermediários para reação de bromação com NBS.....	6
Esquema 7 – Métodos tradicionais de preparação brometos orgânicos a partir de alcoóis	7
Esquema 8 – Preparação de brometos de alquila utilizando CBr ₄ / trifenilfosfina	8
Esquema 9 - Preparação do TCCA	12
Esquema 10 - Preparação do TBCA a partir do isocianurato de prata	14
Esquema 11 – Preparação do TBCA utilizando KBr/ Oxone [®]	14
Esquema 12 – Aplicações do ácido tribromoisocianúrico	15
Esquema 13 – Preparação do TICA a partir do ácido dicloroisocianúrico	15
Esquema 14 - Preparação do TICA a partir do ácido tricloroisocianúrico	16
Esquema 15 – Preparação do TBCA	18
Esquema 16 – Esquema de intermediários da reação entre o ácido cianúrico e KBr/ Oxone..	18
Esquema 17 - Reação do álcool cinâmico com TBCA/ trifenilfosfina	21
Esquema 18 - Proposta de intermediários para a reação de alcoóis com TBCA/ trifenilfosfina.....	21
Esquema 19 - Reação competitiva entre 1-octanol e 2-octanol com TBCA/ trifenilfosfina ...	24
Esquema 20 – Síntese do TBCA	28
Esquema 21 - Preparação de brometos de alquila utilizando TBCA/ trifenilfosfina	28
Esquema 22 – Reação competitiva de 1-octanol e 2-octanol com TBCA/ trifenilfosfina	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Bromação de arenos utilizando NaBr/ Oxone [®]	5
Tabela 2 - Preparação de brometos benzílicos substituídos utilizando H ₂ O ₂ / HBr	7
Tabela 3 – Preparação de brometos orgânicos utilizando NBrSac/ trifenilfosfina	8
Tabela 4 - Preparação de brometos de alquila utilizando <i>N,N,N',N'</i> -tetrabromobenzeno-1,3-dissulfonamida/ trifenilfosfina	9
Tabela 5 – Preparação de brometos de alquila com CH ₃ COBr ₂ COOEt/ trifenilfosfina	10
Tabela 6 – Exemplos de <i>N</i> -halo reagentes	11
Tabela 7 - Preparação de cloretos orgânicos utilizando TCCA/ trifenilfosfina	13
Tabela 8 - Preparação de brometos orgânicos utilizando TBCA/ trifenilfosfina	19
Tabela 9 – Reagentes e solventes utilizados	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de compostos bromados de interesse comercial e industrial	1
Figura 2 – Ácidos trialoisocianúricos	12

ÍNDICE DE ESPECTROS

Espectro 1 – Espectro de infravermelho do TBCA	38
Espectro 2 – Espectro de infravermelho do 2-bromo-octano	39
Espectro 3 – Espectro de massas do 2-bromo-octano	40
Espectro 4 – Espectro de RMN ^1H do 2-bromo-octano	41
Espectro 5 – Espectro de RMN ^{13}C do 2-bromo-octano	42
Espectro 6 – Espectro de infravermelho do 1-bromo-octano	43
Espectro 7 – Espectro de massas do 1-bromo-octano	44
Espectro 8 – Espectro de RMN ^1H do 1-bromo-octano	45
Espectro 9 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-bromo-octano	46
Espectro 10 – Espectro de infravermelho do 1-bromo-2-fenil-etano	47
Espectro 11 – Espectro de massas do 1-bromo-2-fenil-etano	48
Espectro 12 – Espectro de RMN ^1H do 1-bromo-2-fenil-etano	49
Espectro 13 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-bromo-2-fenil-etano	50
Espectro 14 – Espectro de infravermelho do 1-(bromo-metil)-benzeno	51
Espectro 15 – Espectro de massas do 1-(bromo-metil)-benzeno	52
Espectro 16 – Espectro de RMN ^1H do 1-(bromo-metil)-benzeno	53
Espectro 17 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-(bromo-metil)-benzeno	54
Espectro 18 – Espectro de infravermelho do (3-bromo-propenil)-benzeno	55
Espectro 19 – Espectro de massas do (3-bromo-propenil)-benzeno	56
Espectro 20 – Espectro de RMN ^1H do (3-bromo-propenil)-benzeno	57
Espectro 21 – Espectro de RMN ^{13}C do (3-bromo-propenil)-benzeno	58
Espectro 22 – Espectro de infravermelho do 3-(bromo-metil)-heptano	59
Espectro 23 – Espectro de massas do 3-(bromo-metil)-heptano	60
Espectro 24 – Espectro de RMN ^1H do 3-(bromo-metil)-heptano	61
Espectro 25 – Espectro de RMN ^{13}C do 3-(bromo-metil)-heptano	62
Espectro 26 – Espectro de infravermelho do 1-bromo-4-metil-pentano	63
Espectro 27 – Espectro de massas do 1-bromo-4-metil-pentano	64
Espectro 28 – Espectro de RMN ^1H do 1-bromo-4-metil-pentano	65
Espectro 29 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-bromo-4-metil-pentano	66
Espectro 30 – Espectro de infravermelho do 2-bromo-4-metil-pentano	67
Espectro 31 – Espectro de massas do 2-bromo-4-metil-pentano	68

Espectro 32 – Espectro de RMN ^1H do 2-bromo-4-metil-pentano	69
Espectro 33 – Espectro de RMN ^{13}C do 2-bromo-4-metil-pentano	70
Espectro 34 – DEPT 135 do 2-bromo-4-metil-pentano	71
Espectro 35 – DEPT 90 do 2-bromo-4-metil-pentano	72
Espectro 36 – Espectro de massas do ciclohexeno	73
Espectro 37 – Espectro de massas do bromo-ciclohexano	74

1. INTRODUÇÃO

1.1. Brometos orgânicos

As reações de halogenação ocupam uma posição privilegiada em síntese orgânica. Os haletos orgânicos possuem um significativo potencial sintético, sendo facilmente convertidos em outras funções. Nesse contexto, estão inseridos os brometos orgânicos, os quais podem ser de origem natural ou sintética.

Muitos brometos orgânicos são encontrados em plantas e animais marinhos (GRIMBLE, 2003). Por outro lado, o maior interesse nesses compostos está voltado para os de origem sintética, uma vez que diversos produtos de interesse comercial e industrial possuem átomos de bromo em suas estruturas. Dentre as diversas utilidades de brometos orgânicos, destacam-se pesticidas, fármacos, materiais retardantes de chama, etc (**Figura 1**, WANG & GAO, 2012).

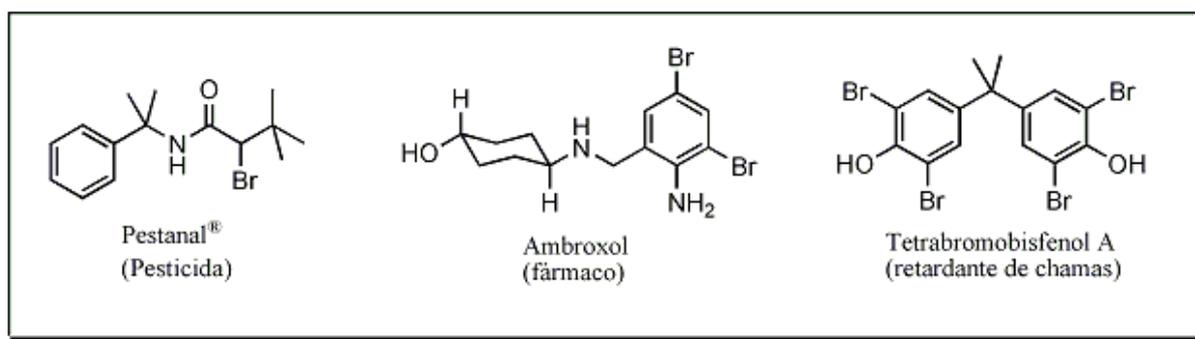
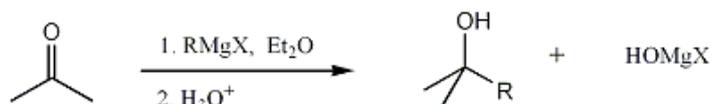
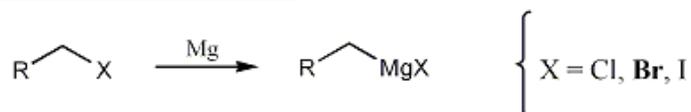
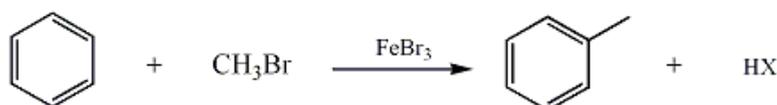
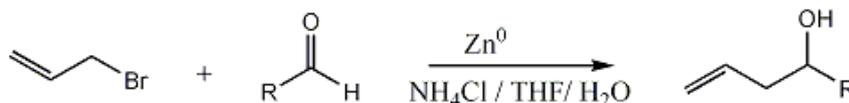
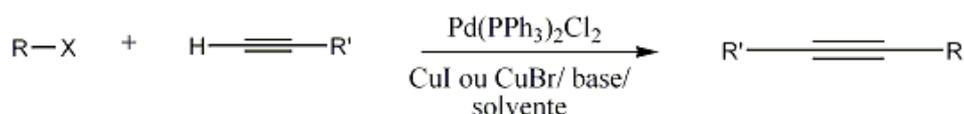
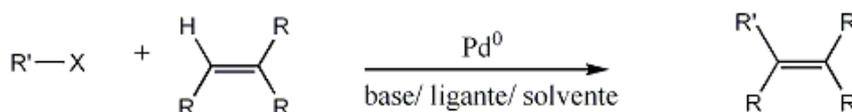


Figura 1 – Exemplos de compostos bromados de interesse comercial e industrial.

A utilização de brometos orgânicos como precursores sintéticos também é extensamente relatada na literatura (**Esquema 1**). Nesse contexto, destacam-se: as reações de Grignard, alquilação de Friedel Crafts (CAREY, 2001), reação de Barbier-Grignard (LI, 1996), acoplamento de Sonogashira (TYKWINSKI, 2003; BRASE, 2003), e acoplamento de Heck (DOUNAY, 2003). Essas reações são importantes ferramentas, no que se refere à formação de ligação carbono-carbono.

a) Reação de Grignard**b) Alquilação de Friedel Crafts****c) Reação do tipo Barbier-Grignard****d) Acoplamento de Sonogashira**

R = arila, alquenila, heteroarila; X = Cl, Br, I, OTf; R' = H, alquila, arila; alquenila
base = Et₂NH, NEt₃; solvente = MeCN, THF, EtOAc

e) Acoplamento de Heck

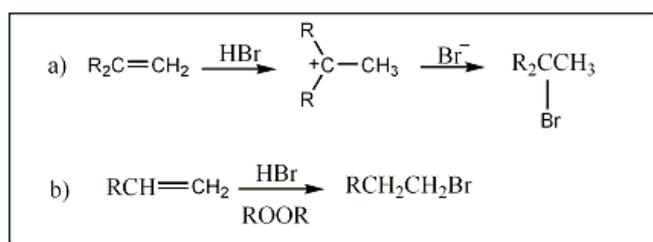
R' = benzila, vinila, alquila; R = alquila, alquenila, arila; X = Cl, Br, I, OTf;
Ligante = trialquilfosfinas, triarilfosfinas; base = aminas secundárias e terciárias, acetato de potássio

Esquema 1 – Exemplos de reações envolvendo haletos orgânicos.

1.2. Preparação de brometos orgânicos

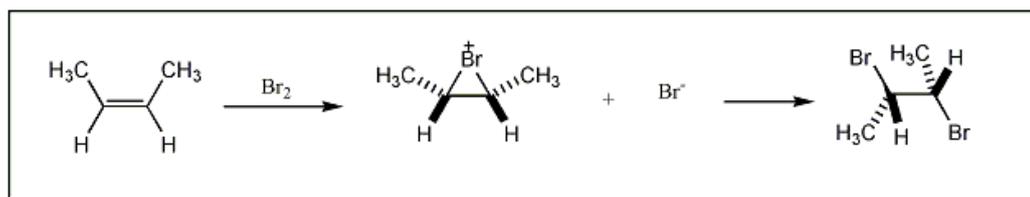
Na literatura, são relatados diversos métodos de preparação de brometos orgânicos. Os precursores mais comumente utilizados são alquenos e alcoóis. No entanto, ainda é possível encontrar precursores de outras funcionalidades, tais como: ácidos carboxílicos e amins aromáticas.

Os alquenos sofrem reações de adição eletrofílica a dupla ligação. Dessa forma, são capazes de reagir com ácido bromídrico para formar um produto de adição, cuja regioselectividade segue a regra de Markovnikov. No entanto, na presença de peróxidos, a reação ocorre pela via radicalar, levando a formação de produtos cuja regioselectividade segue a regra anti-Markovnikov (**Esquema 2**, CAREY, 2001b).



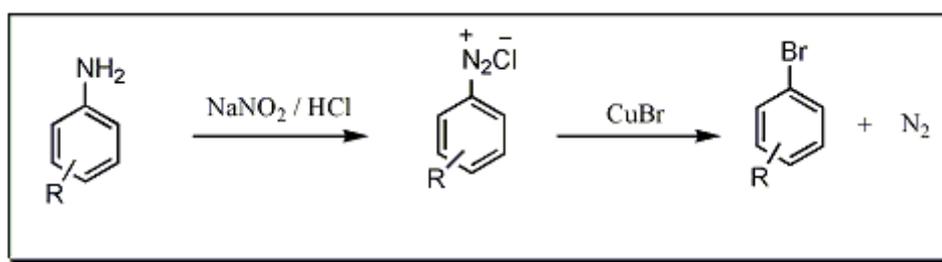
Esquema 2 – Adição de HBr a alquenos.

Os produtos de adição dibromados também podem ser obtidos a partir de alquenos. Nesse caso, através da reação com bromo molecular (Br_2), gerando produtos com estereoquímica *anti*, explicada pela formação do intermediário íon bromônio (CAREY, 2001b). O **Esquema 3** mostra a adição de Br_2 ao (Z)-2-buteno.



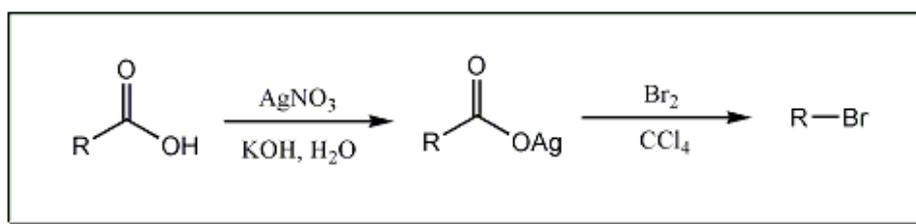
Esquema 3 – Adição de Br_2 ao (Z)-2-buteno.

As aminas aromáticas são valiosos substratos para síntese de brometos de arila. Para isso, são transformadas, inicialmente, em sais de diazônio. Esses, por sua vez, são preparados a partir da reação de aminas com ácido nitroso. Em geral, o ácido nitroso é gerado *in situ* a partir de sais que contenham o íon nitrito. O grande potencial desse método é devido ao excelente grupo de saída (N_2) presente nos sais de diazônio. Dessa forma, brometos de arila podem ser preparados através da reação de sais de diazônio com sal brometo cuproso ($CuBr$), em um método denominado reação de Sandmeyer (**Esquema 4**, CAREY, 2001b).



Esquema 4 – Preparação de brometos de arila a partir de aminas aromáticas.

Uma importante rota de preparação de brometos de alquila e arila é a partir de ácidos carboxílicos. Nela, um sal de prata do ácido carboxílico correspondente reage com bromo molecular (Br_2) sofrendo descarboxilação e, gerando um brometo orgânico (**Esquema 5**). Esse método é conhecido como reação de Hunsdiecker. (JONHSON & INGRAM, 1956).



Esquema 5 – Preparação de brometos orgânicos a partir de ácidos carboxílicos.

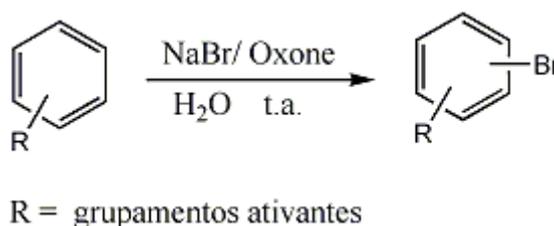
Tradicionalmente, utiliza-se bromo molecular (Br_2) para síntese de brometos de arila via substituição eletrofílica aromática (S_EAr). No entanto, trata-se de um reagente corrosivo, de difícil manipulação e elevada toxicidade. Além disso, o principal subproduto dessas reações é o ácido bromídrico (HBr), que também é altamente corrosivo e tóxico (YEUNG & TAN, 2013). Esse fato impulsiona o desenvolvimento e a utilização de reagentes ou sistemas

de bromação alternativos, onde são utilizados sistemas radiculares ou que forneçam bromo eletrofílico (“Br⁺”) no meio reacional.

Um interessante método para bromação de arenos ativados é o sistema NaBr/ Oxone[®]. Esse sistema possui a vantagem de utilizar reagentes estáveis e de fácil manipulação. Além disso, é um método que se insere nos princípios da Química Verde, uma vez que pode ser realizado em meio aquoso (FIROUZABADI *et al.*, 2009).

A reação se baseia na oxidação do ânion brometo pelo Oxone[®] (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄), com a formação de bromo eletrofílico (“Br⁺”). Dessa forma, o sistema emprega condições brandas e apresenta bons rendimentos (**Tabela 1**).

Tabela 1 – Bromação de arenos utilizando NaBr/ Oxone[®].

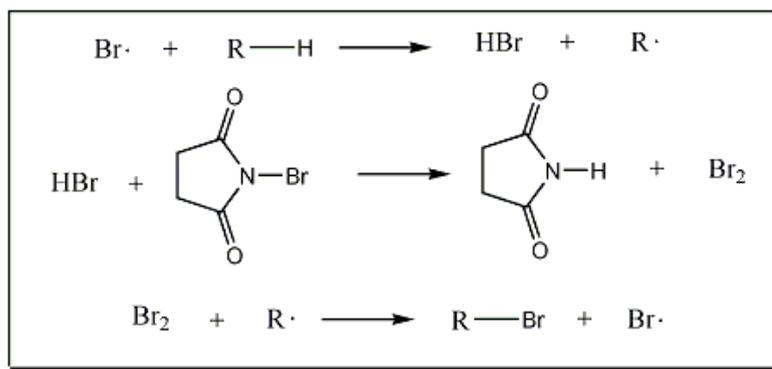


Substrato	Produto	Tempo (min)	Rendimento (%)
		5	95
		10	93
		25	85
		20	87

A *N*-bromosuccinimida (NBS) é utilizada em diversas reações em síntese orgânica, tais como halogenação, oxidação e hidroalogenação (KOVAL, 2002). Nesse sentido, destaca-

se a importância desse reagente no que se refere à bromação alílica, benzílica (CAREY, 2001a), e α -carbonílica (SUDHIR, 2007). Os alcanos também podem ser submetidos a esse sistema, no entanto o uso dessa classe em síntese é restrito, devido à obtenção de uma mistura de isômeros, com diferentes proporções, de produtos monobromados (CAREY, 2001a). O mecanismo dessas reações ocorre pela via radicalar. Dessa forma, as reações com *N*-bromosuccinimida podem ser iniciadas por aquecimento, radiação ultra-violeta ou com a adição de iniciadores químicos (KOVAL, 2002).

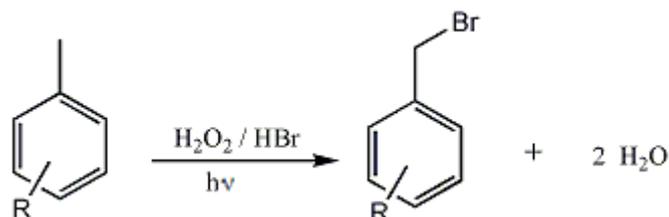
Evidências mecanísticas sugerem que o agente ativo de halogenação é a espécie Br_2 (bromo molecular). No entanto, durante o curso da reação, a concentração de bromo molecular, formado a partir de NBS e HBr, é baixa (CAREY, 2001a). O esquema de intermediários ilustra a geração da espécie ativa de halogenação (**Esquema 6**).



Esquema 6 – Esquema de intermediários para reação de bromação com NBS.

Um sistema alternativo para reação de bromação radicalar emprega a mistura $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$. A origem desse método é baseada na ação das enzimas haloperoxidases, que possuem sítios ativos que contêm íons ferro ou vanádio, capazes de converter íons haletos, na presença de H_2O_2 em meio ácido, em hipoalitos, funcionando como agentes de halogenação. Essas reações biogênicas ocorrem em meio aquoso, enquanto as vias de bromação radicalar sintéticas tradicionais empregam solventes orgânicos. Dessa forma, esse sistema mimetiza a ação biogênica, sendo um processo menos agressivo ao ambiente (PODGORSEK, 2006).

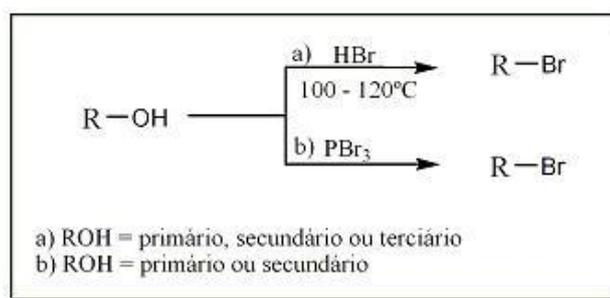
A reação é iniciada na presença de luz visível, e os produtos são facilmente isoláveis, uma vez que o subproduto da reação é água. A **tabela 2** mostra que brometos benzílicos *p*-substituídos são obtidos em bons rendimentos a partir da reação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$.

Tabela 2 – Preparação de brometos benzílicos substituídos utilizando H₂O₂/ HBr.

Substrato	Tempo (h)	Rendimento (%)
R = <i>t</i> Bu	24	80
R = Br	28	77
R = COPh	66	90
R = NO ₂	66	90

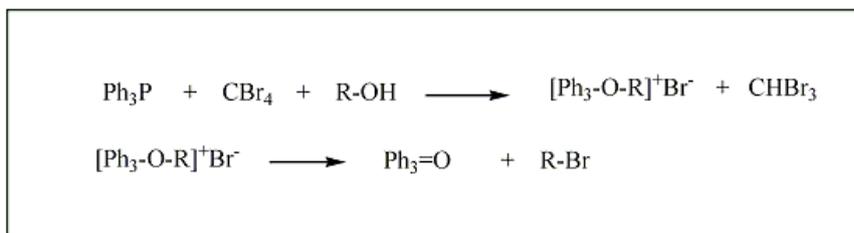
1.3. Preparação de brometos de alquila a partir de alcoóis

Os alcoóis formam uma classe de compostos de grande interesse sintético e industrial, em especial por apresentar baixo custo (MCMURRY, 2008). Tradicionalmente, a conversão de alcoóis em brometos de alquila é realizada através de dois métodos distintos. A escolha do método apropriado é função da sensibilidade do álcool e de outros grupos funcionais presentes na molécula em relação ao meio reacional. O primeiro método consiste na reação com ácido bromídrico e, deve ser aplicado em moléculas que resistam as condições de acidez do meio reacional. O segundo método consiste na reação com tribrometo de fósforo (PBr₃), como ilustra o **Esquema 7** (CAREY, 2001b).

**Esquema 7** – Métodos tradicionais de preparação brometos orgânicos a partir de alcoóis.

Uma maneira de se preparar brometos de alquila a partir de alcoóis, em condições brandas, é através do sistema CBr₄ / trifenilfosfina. Nesse método, a reação ocorre com a formação de um sal de trifenilfosfônio ([Ph₃P-O-R]⁺Br⁻) e bromofórmio. Esse sal sofre

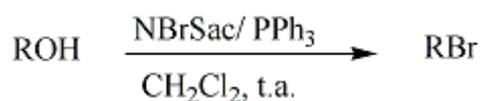
decomposição num processo chamado rearranjo de Arbusov, gerando óxido de trifetilfosfina e um brometo de alquila (**Esquema 8**). As condições brandas desse método permitem a bromação de compostos como carboidratos, lincomicinas e riboses em nucleotídeos. (APPEL, 1975).



Esquema 8 – Preparação de brometos de alquila utilizando CBr_4 / trifetilfosfina.

Um excelente método de conversão de alcoóis em brometos orgânicos utiliza o sistema *N*-bromo sacarina/ trifetilfosfina em diclorometano anidro. Excelentes rendimentos (85 – 92%) são obtidos em reações com tempos curtos. Além disso, o método emprega condições brandas, sendo realizado a temperatura ambiente. O sistema se baseia na formação do complexo reativo $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Br}^- \text{Z}^-$, onde Z^- é o ânion sacarinato (FIROUZABADI, 2006). A **Tabela 3** mostra a conversão dos alcoóis em seus respectivos brometos.

Tabela 3 - Preparação de brometos orgânicos utilizando NBrSac / trifetilfosfina.

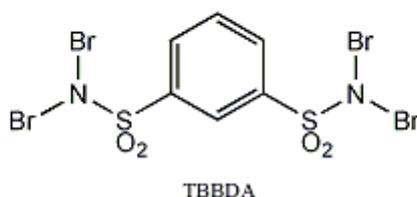
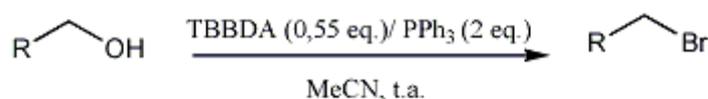


Substrato	Produto	Rendimento (%)
Álcool benzílico	Brometo de benzila	90
Álcool 4-metóxi-benzílico	Brometo de 4-metóxi-benzila	92
Álcool 4-clorobenzílico	Brometo de 4-clorobenzila	87
Álcool 4-nitrobenzílico	Brometo de 4-nitrobenzila	91
2-fenil-etanol	1-bromo-2-fenil-etano	92
3-fenil-propanol	1-bromo-3-fenil-propano	87
1-octanol	1-bromo-octano	92
2-octanol	2-bromo-octano	93
Ciclohexanol	Ciclohexeno /Brometo de ciclohexila	55/ 45
Álcool cinamílico	Brometo de cinamila	90
Difenilmetanol	Bromodifenilmetano	90
Adamantol	Brometo de adamantila	85

Durante a realização desse trabalho, foram relatados dois novos artigos que utilizam o sistema *N*-halo composto/ trifenilfosfina. O primeiro deles emprega a *N,N,N',N'*-tetrabromobenzeno-1,3-dissulfonamida como fonte de bromo eletrofílico (“Br⁺”) (GHORBANI-VAGHEI, 2013), enquanto o segundo utiliza compostos α,α -dibromo- β -dicarbonilados (CUI, 2013).

A **Tabela 4** mostra as conversões de alcoóis em seus respectivos brometos utilizando o sistema *N,N,N',N'*-tetrabromobenzeno-1,3-dissulfonamida/ trifenilfosfina.

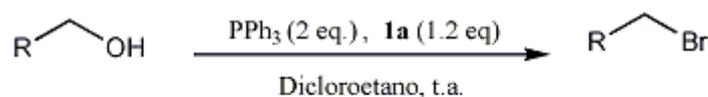
Tabela 4 – Preparação de brometos de alquila utilizando *N,N,N',N'*-tetrabromobenzeno-1,3-dissulfonamida/ trifenilfosfina.

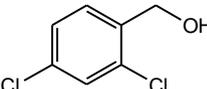
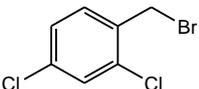
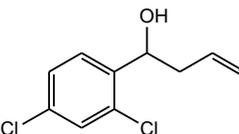
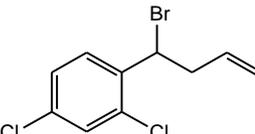
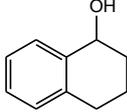
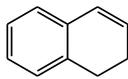
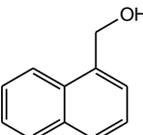
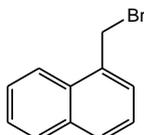
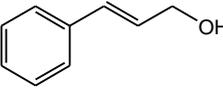
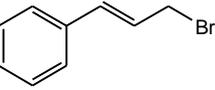


Substrato	Produto	Rendimento (%)
		90
		86
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ Br	86
		87
		90

A **Tabela 5** mostra as conversões de alcoóis em seus respectivos brometos utilizando o sistema de compostos α,α -dibromo- β -dicarbonilados/ trifenilfosfina.

Tabela 5 – Preparação de brometos de alquila com $\text{CH}_3\text{COCBr}_2\text{COOEt}$ / trifenilfosfina.

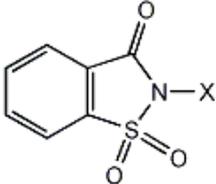
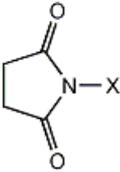
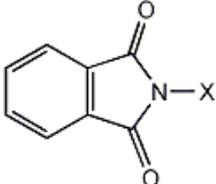
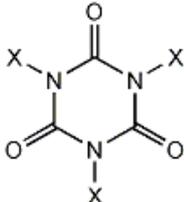


Substrato	Produto	Rendimento (%)
		99
		99
		85
		99
		78

1.4. N-halo reagentes

Uma classe de compostos que tem se destacado em síntese orgânica são os *N*-halo reagentes. Nesse grupo estão contidas as *N*-halo aminas, *N*-halo amidas, *N*-halo sacarinas, *N*-halo sulfonamidas, entre outros. A versatilidade desses reagentes é atribuída a grande aplicabilidade em síntese orgânica, uma vez que, são utilizados em reações de oxidação, halogenação, epoxidação, acilação, entre outras (KOLVARI *et al.*, 2007). A **Tabela 6** mostra os *N*-halo reagentes mais comumente utilizados em reações orgânicas.

Tabela 6 – Exemplos de *N*-halo reagentes.

<i>N</i> -halo reagente	Estrutura
<i>N</i> -halo sacarina	 (X= Cl, Br,I)
<i>N</i> -halo succinimida	 (X= Cl, Br,I)
<i>N</i> -halo ftalimida	 (X= Cl, Br,I)
Ácidos triaisocianúricos	 (X= Cl, Br,I)

1.5. Ácidos Triaisocianúricos

Em se tratando de *N*-halo reagentes, os ácidos triaisocianúricos (**Figura 2**) ocupam uma posição de grande interesse e potencial sintético, uma vez que são excelentes fontes de íons halênios (X^+).

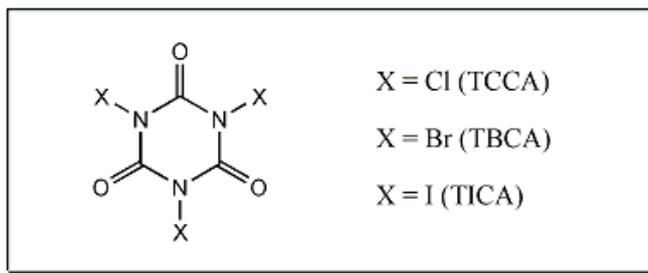
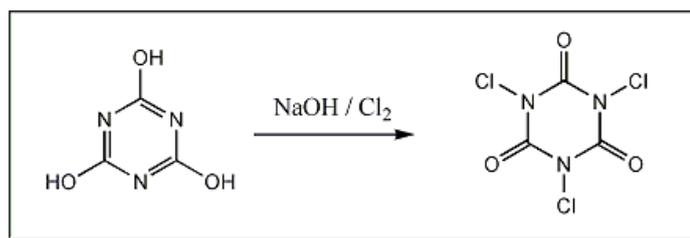


Figura 2 - Ácidos trihaloisocianúricos.

Além disso, os ácidos trihaloisocianúricos se inserem na filosofia da Química Verde, pois são capazes de transferir 3 átomos de halogênio para um substrato. Em termos de economia atômica, eles são capazes de transferir 45,5%, 65,5% e 75,1% de suas massas para um substrato, no caso do TCCA, TBCA e TICA, respectivamente.

1.5.1 Ácido Tricloroisocianúrico

O ácido tricloroisocianúrico, 1,3,5-tricloro-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (TCCA), foi reportado pela primeira vez em 1902 por Chattaway e Wadmore. Sua síntese é obtida a partir da reação do sal potássico ou sódico do ácido cianúrico com gás cloro, conforme o **Esquema 9** (TILSTAM, 2002).

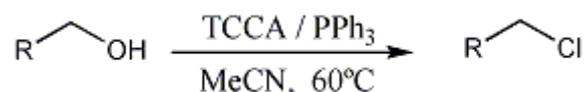


Esquema 9 - Preparação do TCCA.

Comercialmente, o ácido tricloroisocianúrico é conhecido como Simclosene, Cloreal ou ATL-85. Desde 1950, esse composto é produzido industrialmente com fins desinfecção de águas e limpeza, sendo facilmente encontrado em diversos mercados (TILSTAM, 2002).

Na literatura estão descritas várias aplicações do TCCA, principalmente em se tratando de reações de cloração. Um exemplo disso é o método de conversão de alcoóis em cloretos orgânicos, desenvolvido por Hiegel, utilizando TCCA e trifenilfosfina em acetonitrila anidra. A **Tabela 7** mostra as conversões dos alcoóis em cloretos orgânicos. (HIEGEL, 2002).

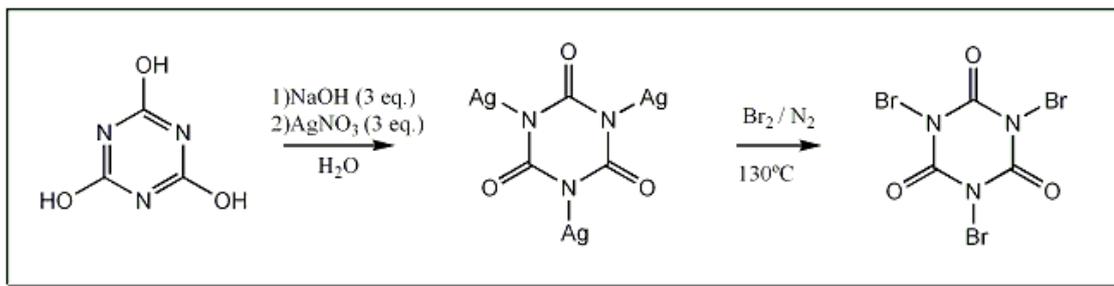
Tabela 7 - Preparação de cloretos orgânicos utilizando TCCA/ trifenilfosfina.



Substrato	Produto	Rendimento (%)
1-hexanol	1-cloro-hexano	62
1-octanol	1-cloro-octano	65
1-decanol	1-cloro-decano	74
2-octanol	2-cloro-octano	52
ciclopentanol	cloro-ciclopentano	29
ciclohexanol	cloro-ciclohexano	19
cicloheptanol	cloro-cicloheptano	47
álcool benzílico	cloreto de benzila	55
3-fenil-1-propanol	1-cloro-3-fenil-propano	70
álcool cinâmico	cloreto de cinamila	27
álcool 4-metóxi-benzílico	cloreto de 4-metóxi-benzila	17

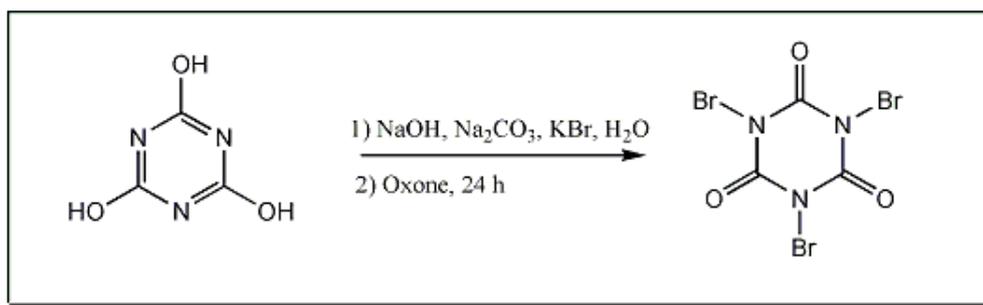
1.5.2 Ácido Tribromoisocianúrico

O ácido tribromoisocianúrico, 1,3,5-tribromo-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (TBCA), foi sintetizado, inicialmente, a partir da reação do isocianurato de prata com bromo molecular sob atmosfera de N₂ (**Esquema 10**, GOTTARDI, 1967). Nesse método, o TBCA é obtido com quantidades significativas de brometo de prata. Dessa forma, o processo de purificação é um grande inconveniente, uma vez que ambos sólidos são insolúveis no meio reacional.



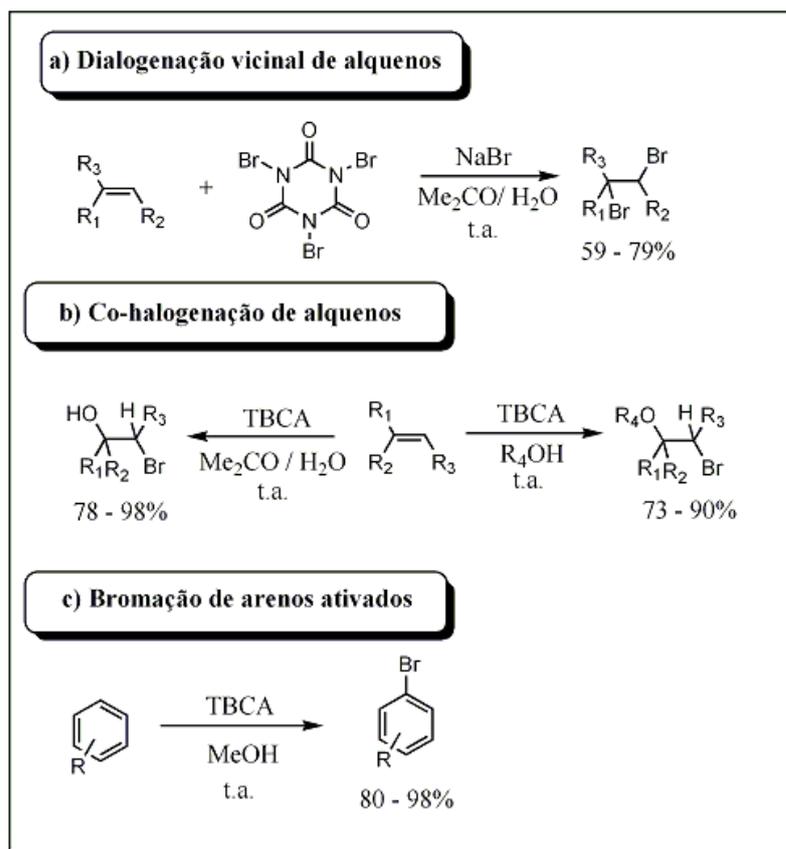
Esquema 10 – Preparação do TBCA a partir do isocianurato de prata.

Um método alternativo para a síntese do ácido tribromoisocianúrico utiliza o sistema KBr/ Oxone[®]. Nele, o produto é obtido sem a necessidade de purificação. Além disso, apresenta a vantagem de utilizar reagentes econômicos, seguros e de fácil manipulação (**Esquema 11**, DE ALMEIDA *et al.*, 2006b).



Esquema 11 – Preparação do TBCA utilizando KBr/ Oxone[®].

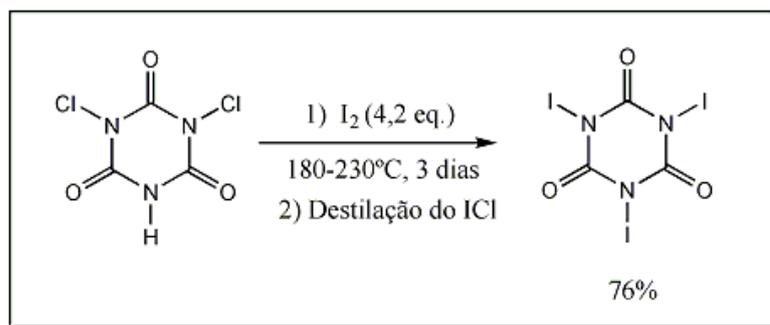
As aplicações desse reagente têm sido amplamente estudadas. Dentre elas, destacam-se: a dihalogenação vicinal de alquenos (TOZETTI, 2007), co-halogenação de alquenos (DE ALMEIDA *et al.*, 2006b), bromação de arenos ativados (DE ALMEIDA *et al.*, 2006a), etc (**Esquema 12**).



Esquema 12 – Aplicações do ácido tribromoisocianúrico.

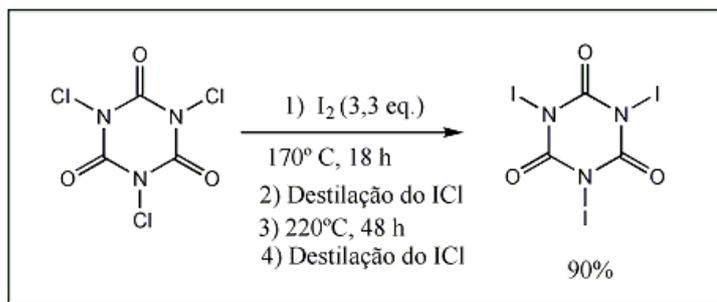
1.5.3 Ácido triiodoisocianúrico

O ácido triiodoisocianúrico, 1,3,5-triiodo-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona (TICA), foi sintetizado, inicialmente, a partir da reação do ácido dicloroisocianúrico com I_2 (iodo molecular), conforme o **Esquema 13** (GOTTARDI, 1970):



Esquema 13 – Preparação do TICA a partir do ácido dicloroisocianúrico.

Recentemente, foi descrita a síntese do ácido triiodoisocianúrico a partir do ácido tricloroisocianúrico, utilizando um método similar ao inicial (RIBEIRO *et al.*, 2007). Nesse novo método, o produto foi obtido com rendimento superior ao descrito por Gottardi, conforme o **Esquema 14**:



Esquema 14 - Preparação do TICA a partir do ácido tricloroisocianúrico.

As aplicações desse reagente ainda foram pouco estudadas. Até o momento, a utilização do TICA se estende a iodação de arenos ativados (RIBEIRO *et al.*, 2011) e coiodação de alquenos (RIBEIRO *et al.*, 2007).

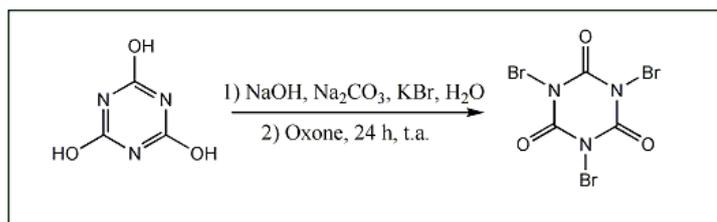
2. OBJETIVO

O presente trabalho visa o desenvolvimento de um método de conversão de alcoóis em brometos de alquila utilizando o sistema TBCA/ trifenilfosfina e a avaliação da sua seletividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

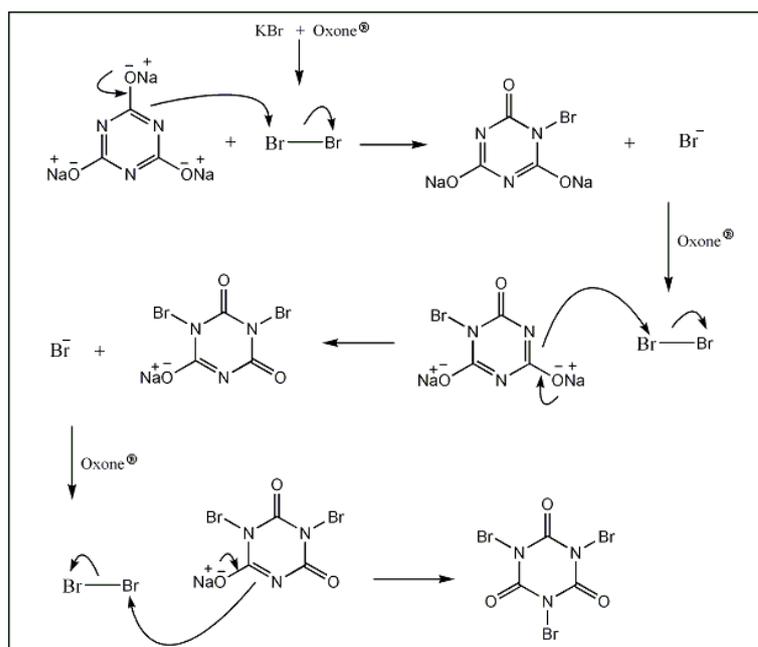
3.1 Síntese do TBCA

Para o início dos estudos da conversão de alcoóis em brometos de alquila através do sistema TBCA/ trifenilfosfina, houve a necessidade de se preparar o reagente de bromação. Para síntese do TBCA, empregou-se o método descrito por De Almeida *et al.*, a partir da reação do ácido cianúrico (50 mmol) com NaOH (150 mmol), Na₂CO₃ (75 mmol), KBr (150 mmol) e Oxone[®] (150 mmol) em água (**Esquema 15**, DE ALMEIDA *et al.*, 2006b).



Esquema 15 – Preparação do TBCA.

Observa-se, durante a adição da solução de Oxone[®], o aparecimento da coloração amarela que, rapidamente, descora. Esse fato ocorre em virtude da oxidação do íon brometo pelo Oxone[®], com a formação da espécie Br₂ *in situ*. O **Esquema 16** descreve um esquema de intermediários para essa reação.



Esquema 16 – Esquema de intermediários para a reação entre o ácido cianúrico e KBr/Oxone[®].

O produto final precipita na forma de um sólido branco, sendo facilmente isolado do meio reacional por filtração a vácuo, com rendimento de 72%. O TBCA é um sólido insolúvel em diversos solventes. Além disso, apresenta degradação acima de 300°C. Dessa forma, a caracterização desse produto foi realizada apenas por espectroscopia na região do infravermelho.

Em relação ao espectro de infravermelho do TBCA (**Espectro 1**), a ausência da banda N-H evidencia que a trissubstituição foi completa. Além disso, estão presentes no espectro as bandas de vibração referentes às ligações C=O (1739, 1659 e 1625 cm^{-1}) e C-Br (1051, 736 e 716 cm^{-1}).

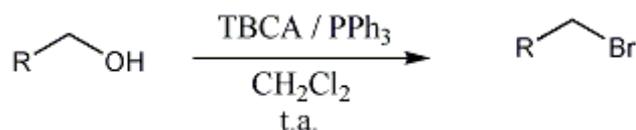
3.2 Preparação de brometos de alquila utilizando TBCA/ trifenilfosfina

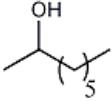
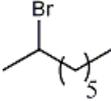
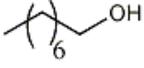
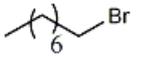
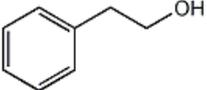
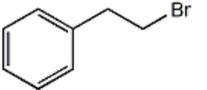
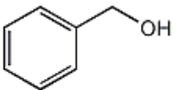
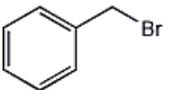
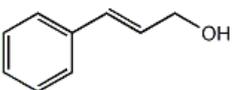
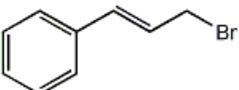
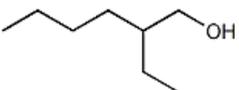
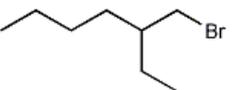
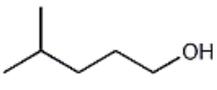
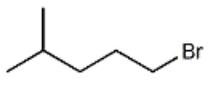
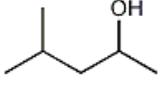
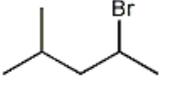
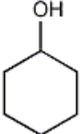
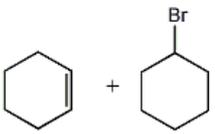
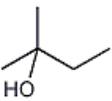
Nas reações de preparação dos brometos de alquila utilizando o sistema TBCA/ trifenilfosfina, foram empregados como substratos 2-octanol, 1-octanol, 2-fenil-etanol, álcool benzílico, álcool cinâmico, 2-etil-hexanol, 4-metil-pentanol, 4-metil-2-pentanol, ciclo-hexanol e álcool terc-amílico.

De modo a otimizar as condições da reação, foram testados, inicialmente, diferentes razões molares entre o ácido tribromoisocianúrico e a trifenilfosfina, utilizando o 2-octanol como substrato modelo. Verificou-se que utilizando uma razão molar de 1/0,7/ 2 (álcool/ ácido tribromoisocianúrico/ trifenilfosfina), a conversão do álcool no brometo era quantitativa.

As reações foram realizadas a temperatura ambiente com 2 mmol do substrato, 1,4 mmol de TBCA e 4 mmol de trifenilfosfina em 50 mL de diclorometano. Os resultados obtidos das reações desses substratos com TBCA em presença de trifenilfosfina estão listados na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Preparação de brometos orgânicos utilizando TBCA/ trifenilfosfina.



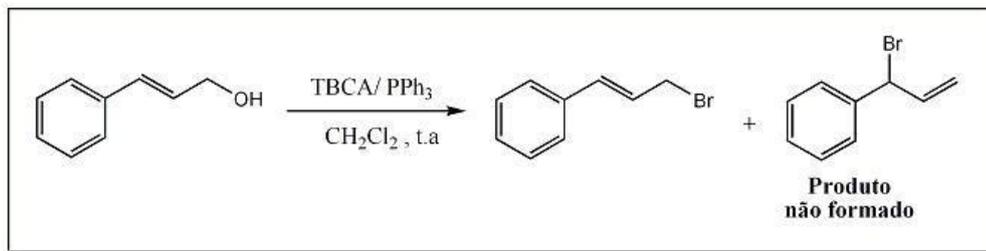
Substrato	Produto	Rendimento (%) ^a
		73
		82
		78
		70
		75
		67
		76
		70
		61 + 39 ^b
	Não reage	-----

^a Rendimento do produto isolado.

^b Rendimento determinado por CG-EM.

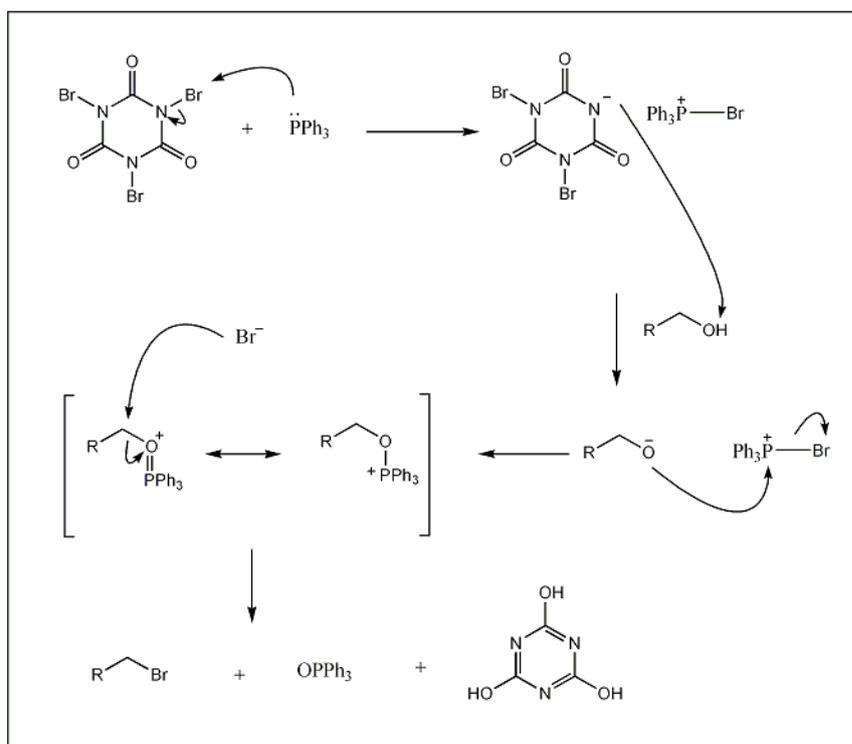
Em geral, os brometos de alquila primários e secundários foram obtidos com bons rendimentos. A análise por CG-EM detectou somente um produto nas reações, exceto com o ciclo-hexanol. Nesse caso, o produto de eliminação, ciclo-hexeno, foi obtido de forma majoritária. Em sistemas cíclicos de 6 carbonos, a substituição é desfavorecida, uma vez que a conformação desse sistema favorece os átomos a assumirem a posição antiperiplanar, favorecendo a eliminação.

No caso da reação com álcool cinamílico, mostrou-se que o método é seletivo, uma vez que a dupla ligação permanece inalterada. Além disso, não houve formação de produto oriundo de rearranjo alílico (S_N2'), conforme o **Esquema 17**:



Esquema 17 – Reação do álcool cinamílico com TBCA/ trifenilfosfina.

Em relação à reação com o álcool terc-amílico, não houve formação de produto. Nesse caso, testou-se a reação sob refluxo, mas também não houve formação de produto. Esse fato corrobora com a hipótese mecanística que a reação ocorra através do processo do tipo S_N2 . O **Esquema 18** descreve a proposta de intermediários para as reações entre alcoóis e TBCA/ trifenilfosfina.



Esquema 18 – Proposta de intermediários para a reação de alcoóis com TBCA/ trifenilfosfina.

Conforme detalhado no **Esquema 18**, o ácido cianúrico é um dos subprodutos da reação, sendo facilmente removido do meio por filtração. Assim, o ácido cianúrico pode ser reutilizado como substrato para uma nova preparação de TBCA, mostrando que o processo está de acordo com as ideias da Química Verde (SANSEVERINO, 2000).

3.2.1 Análise estrutural

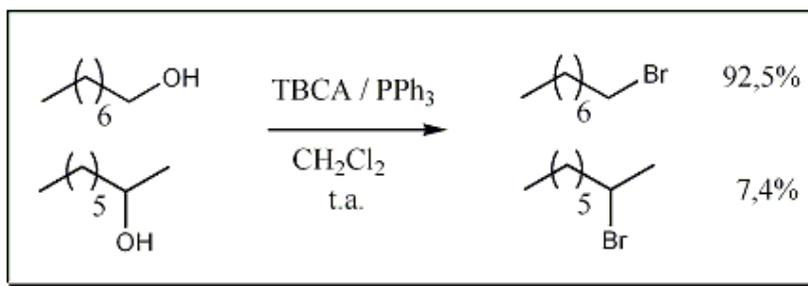
Todos os brometos de alquila obtidos foram caracterizados por RMN ^1H e RMN ^{13}C , infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), estando seus espectros e as respectivas interpretações no Caderno de Espectros anexo. A seguir, tem-se a interpretação detalhada de 3 casos representativos: 2-bromo-octano, brometo de benzila e brometo de cinamila.

- **2-bromo-octano** – O espectro de infravermelho (**Espectro 2**) indica sua obtenção pela ausência da banda de vibração da ligação O-H e pela presença da banda de deformação axial da ligação C-Br em 540 cm^{-1} . Também estão presentes bandas de deformação axial ($2957, 2927$ e 2858 cm^{-1}) das ligações C-H de grupamentos metila e metileno. As bandas de deformação angular das ligações C-H ocorrem em 1456 e 1377 cm^{-1} . O espectro de massas (**Espectro 3**) apresenta o íon m/z 113 referente a perda de bromo. O pico base corresponde ao cátion butílico m/z 57. O espectro de RMN ^1H (**Espectro 4**) observa-se um tripleto em $0,90\text{ ppm}$ ($J = 6,82\text{ Hz}$, 3H) que corresponde ao grupamento metila terminal e 4 multipletos. O primeiro ocorre em $1,43 - 1,49\text{ ppm}$ e corresponde aos 8 hidrogênios metilênicos vizinhos ao grupamento metila terminal. O segundo ocorre em $1,52 - 1,97\text{ ppm}$ e corresponde aos hidrogênios do grupo metila e metileno vizinhos ao metino. O terceiro multipletos ocorre em $4,14\text{ ppm}$ e corresponde ao metino. No espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 5**) observa-se os sinais em $14,24$ e $22,83\text{ ppm}$ que correspondem aos carbonos do grupo metila e metileno mais blindados, respectivamente. O sinal em $26,66\text{ ppm}$ se refere ao carbono do grupo metila vizinho ao metino. Os sinais entre $27,94$ e $41,42\text{ ppm}$ correspondem aos carbonos dos grupos metilênicos. O carbono metínico, que possui maior deslocamento químico, ocorre em $52,13\text{ ppm}$.

- **Brometo de benzila** – O espectro de infravermelho (**Espectro 14**) indica sua obtenção, principalmente, pela ausência da banda de vibração da ligação O-H e, presença da banda de deformação axial da ligação C-Br em 547 cm^{-1} . Também estão presentes as bandas de deformação axial das ligações C-H em aromáticos ($3105 - 3030\text{ cm}^{-1}$), C-H metilênico (2967 e 2857 cm^{-1}) e C=C em aromáticos (1601 e 1495 cm^{-1}). O espectro de massas (**Espectro 15**) apresenta os íons m/z 170 e 172 que possuem razão isotópica 1:1 referentes à incorporação de bromo (^{79}Br e ^{81}Br), constituindo o par de íons moleculares. O pico base corresponde ao cátion benzílico m/z 91. Ainda observa-se a perda de acetileno do íon tropílico, gerando o fragmento m/z 65. O espectro de RMN ^1H (**Espectro 16**), observa-se um simpleto em 4,51 ppm (2H) referente aos hidrogênios do grupo metileno ($\text{Ph}-\underline{\text{CH}_2}-\text{Br}$) e um multipeto em 7,27 – 7,44 (5H) referente aos hidrogênios aromáticos. No espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 17**), observa-se o sinal do carbono do grupo metileno em 33,67 ppm e os sinais dos carbonos do anel aromático em 128,53 (*para*); 128,91; 129,15; 137,93 (*ipso*).
- **Brometo de cinamila** – O espectro de infravermelho (**Espectro 18**) indica sua obtenção pela ausência da banda de vibração da ligação O-H e pela presença da banda de deformação axial da ligação C-Br em 547 cm^{-1} . Também estão presentes as bandas de deformação axial das ligações C-H em aromáticos e alquenos ($3101 - 3027\text{ cm}^{-1}$), C-H metilênico ($2959 - 2852\text{ cm}^{-1}$), C=C em aromáticos e em alquenos (1644 , 1576 e 1495 cm^{-1}). O espectro de massas (**Espectro 19**) apresenta o pico base (m/z 117) que indica a perda de bromo. No espectro de RMN ^1H (**Espectro 20**) observa-se um dubleto em 4,18 ppm ($J = 7,51\text{ Hz}$, 2H) referentes aos hidrogênios metilênicos. Em 6,41 ppm observa-se um multipeto que corresponde ao hidrogênio vizinho ao metileno ($\text{Ph}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Br}$). Em 6,67 ppm, observa-se um dubleto ($J = 15,75\text{ Hz}$, 1H) que evidencia a presença de hidrogênios trans na ligação dupla ($\text{Ph}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$) com estereoquímica E. O multipeto em 7,27 – 7,43 ppm refere-se aos 5 hidrogênios aromáticos. No espectro de RMN ^{13}C (**Espectro 21**) observa-se o sinal do carbono metilênico em 33,56 ppm. Em seguida, observa-se o sinal do carbono vizinho ao metileno ($\text{Ph}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Br}$) em 125,40 ppm; os carbonos do anel aromático estão descritos em 128,52 (*para*), 135, 99 (*ipso*), 126,92 e 128,92 ppm. O carbono ligado ao anel aromático ($\text{Ph}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$) é descrito em 134,72 ppm.

3.3 Avaliação da seletividade do sistema TBCA/ trifenilfosfina na preparação de brometos de alquila

Para avaliar a seletividade do sistema TBCA/ trifenilfosfina em relação a alcoóis primários e secundários, realizou-se uma reação competitiva (**Esquema 19**). Nela, os substratos estudados foram 2-octanol e 1-octanol. Assim, foram utilizados 2 mmol de cada álcool, 1,4 mmol de TBCA e 4 mmol de trifenilfosfina.



Esquema 19 – Reação competitiva entre 1-octanol e 2-octanol com TBCA/ trifenilfosfina.

A análise dessa reação competitiva foi realizada por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama. Embora, o fator de resposta de um detector por ionização em chama seja afetado pela presença do átomo de bromo, os produtos de interesse (2-bromo-octano e 1-bromo-octano) são isômeros (FOWLIS, 1995). Dessa forma, pode-se assumir que o fator de resposta é igual para ambos compostos.

A análise da área relativa gerada pelo cromatograma forneceu a relação entre os produtos obtidos, sendo 92,5% de 1-bromo-octano e 7,4% de 2-bromo-octano. Esse fato mostra que os alcoóis primários são mais reativos frente a esse sistema.

Outro fato significativo é a implicação desse resultado no que se refere ao mecanismo da reação. A formação majoritária de 1-bromo-octano é condizente com a hipótese mecanística do tipo substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2). Uma reação S_N2 ocorre mais lentamente à medida que o estado de transição é desfavorecido pelo efeito de repulsão estérica (CAREY, 2001a). Dessa forma, o estado de transição gerado pela reação com 2-octanol é desfavorecido, isso é, possui maior energia frente ao gerado pelo 1-octanol, em virtude da substituição de um hidrogênio por uma metila, gerando maior repulsão estérica.

4. CONCLUSÕES

Esse trabalho mostra que o sistema TBCA/ trifenilfosfina é uma ferramenta sintética valiosa para síntese de brometos de alquila a partir de alcoóis. O método se mostrou bastante eficiente para alcoóis primários e secundários como substratos. No caso de alcoóis terciários, não houve formação de produto, inclusive sob refluxo. Os produtos foram obtidos com bons rendimentos (67 – 82%). A avaliação da seletividade do método mostrou ainda que os alcoóis primários são mais reativos frente a esse sistema. Além disso, o método proposto utiliza condições brandas, e um subproduto da reação é o ácido cianúrico que pode ser reutilizado na preparação de ácidos triaisocianúricos. Esse fato se insere na filosofia da Química Verde que busca a reutilização dos resíduos gerados (SANSEVERINO, 2000).

Comparando-se a metodologia proposta nesse trabalho com reações análogas, observa-se que todas fornecem bons rendimentos. Em contrapartida, o TBCA, em relação aos seus análogos, é o reagente que possui a maior capacidade de transferência de massa para um substrato (65,5%). Sendo assim, é o reagente de maior economia atômica.

5. EXPERIMENTAL

5.1 . Reagentes e solventes

Tabela 9– Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes e solventes	Grau de Pureza	Procedência
Ácido cianúrico	98%	Aldrich
Ácido tribromoisocianúrico	-----	Sintetizado previamente
Álcool benzílico	P.A.	Reagen
Álcool cinamílico	98%	Aldrich
Álcool 2-fenil etílico	99%	Carlo Erba
Álcool terc-amílico	97%	Vetec
Brometo de potássio	99,8%	Carlo Erba
Carbonato de sódio	P.A.	Vetec
Ciclohexanol	P.A.	Vetec
Clorofórmio deuterado	99%	Cambridge Isotope Labs
Diclorometano	P.A.	Vetec
2-etil-hexanol	99%	Fluka
Hidróxido de sódio	P.A.	Vetec
4-metil-pentanol	97%	Aldrich
4-metil-2-pentanol	97%	Vetec
1-Octanol	99%	Fluka
2-Octanol	99%	Carlo Erba
Oxone [®]	-----	Aldrich
Pentano (mistura de isômeros)	P.A.	Vetec
Sílica gel G60 (60-200 µm)	-----	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 em chama. A coluna capilar utilizada foi a RTX-4 de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de fase. O gás de arraste empregado foi hélio. O modo de injeção utilizado foi com divisão de fluxo de 20:1.

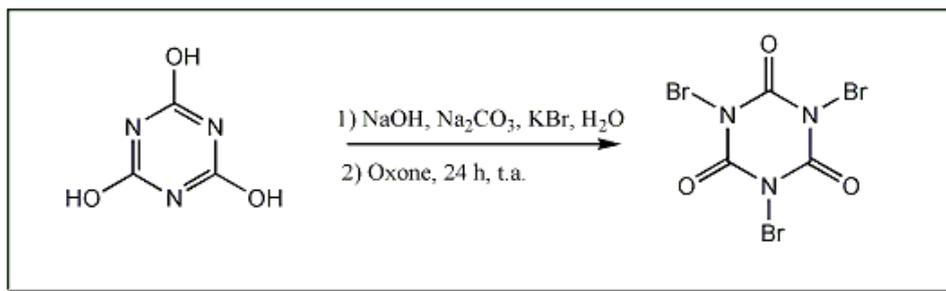
As análises de CG-EM foram realizadas em um instrumento modelo QP2010S (Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo GC-2010 (Shimadzu), com coluna capilar DB 5 MS de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase. O gás de arraste empregado foi hélio em um fluxo de 1 mL/min e pressão de 41,8 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 40°C (5 min); temperatura final do forno 250°C (2 min); taxa de aquecimento 10°C/min; temperatura do injetor 250°C; temperatura do detector 280°C; divisão de fluxo de 20:1.

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro Nicolet Magna-IR-760, utilizando pastilhas de KBr. Os valores das bandas de absorção são descritos em número de onda ν (cm^{-1}).

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e RMN ^{13}C) foram obtidos em um equipamento Bruker AC-200, sendo empregadas frequências de 200 e 300 MHz para análise de RMN ^1H e 50 MHz para análise de RMN ^{13}C . Utilizou-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna e clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Os valores de deslocamentos químicos (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 e a multiplicidade dos sinais representada por: s (simpleto), sl (simpleto largo), d (duplete), t (triplete), q (quarteto), dd (duplo duplete), dq (duplo quarteto) e m (multiplete).

5.3. Preparações

5.3.1. Procedimento para preparação do TBCA



Esquema 20 – Síntese do TBCA.

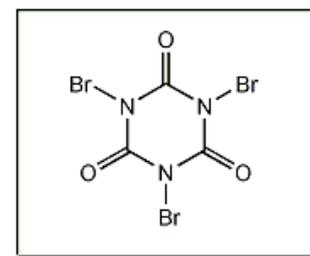
Em um béquer de 2L foram adicionados 150 mmol (6g) de NaOH, 75 mmol (8g) de Na_2CO_3 , 50 mmol (6,45g) de ácido cianúrico e 150 mmol (17,8g) de KBr em 720 mL de água. A solução foi resfriada em banho de gelo e, em seguida, adicionou-se lentamente uma solução contendo 150 mmol (92,1g) de Oxone[®] em 600 mL de água, através de um funil de adição. O meio reacional foi mantido sob agitação durante 24 horas. O produto foi filtrado a vácuo e lavado com água gelada.

Ácido tribromoisocianúrico

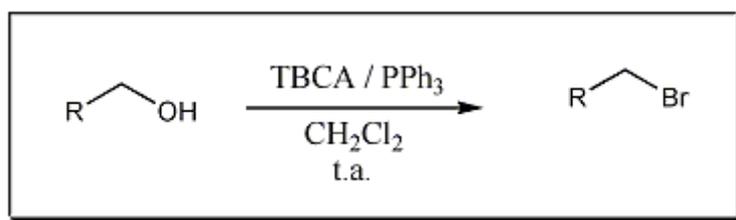
P.M.: 365,76 g/ mol

Rendimento: 72%

IV (KBr) : 1740, 1725, 1660, 1626, 1481, 1405, 1332, 1197, 1144, 1051, 736, 717 cm^{-1} .



5.3.2 Procedimento geral para preparação dos brometos de alquila



Esquema 21 - Preparação de brometos alquila utilizando TBCA/ trifenilfosfina.

Em um balão de 100 mL contendo 4 mmol (1,04 g) de trifenilfosfina em 50 mL de CH_2Cl_2 , adicionou-se, sob agitação, 1,4 mmol (0,51g) de TBCA. Após 5 minutos, adicionou-se 2 mmol do álcool correspondente. A reação foi mantida sob agitação a temperatura

ambiente durante 1,5 hora. Em seguida, o meio reacional foi filtrado e lavado com água (2x25 mL). A fase orgânica foi seca com Na₂SO₄ anidro e o solvente removido através de evaporador rotatório. O resíduo obtido foi ressuspensionado em pentano e filtrado numa coluna de sílica gel (70-230 mesh). O produto foi obtido após a evaporação do solvente.

2-bromo-octano

P.M.: 193, 12 g/ mol

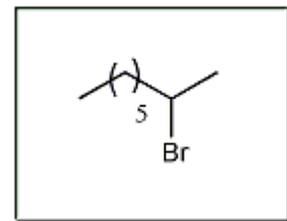
Rendimento: 73%

CG-EM: t_R 13,38 min; m/z: 151, 149, 113, 71, 57 (100%), 43, 41.

IV (filme): 2958, 2927, 2858, 1457, 1378, 1259, 1218, 1146, 1007, 725, 618, 541 cm⁻¹.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ : 0,90 (t, $J = 6,82$ Hz, 3H); 1,43 – 1,49 (m, 8H); 1,52 – 1,97 (m, 5H); 4,14 (m, 1H).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 14,25; 22,79; 26,66; 27,94; 28,87; 31,89; 41,43; 52,14.



1-bromo-octano

P.M.: 193, 12 g/ mol

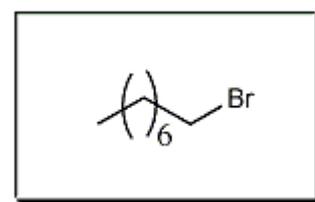
Rendimento: 82%

CG-EM: t_R 13,95 min; m/z: 194(M+2), 192 (M), 151, 149, 137, 135, 71, 57, 43 (100%).

IV (filme): 2958, 2927, 2855, 1466, 1439, 1378, 1256, 1099, 911, 723, 647, 564 cm⁻¹.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 0,89 (t, $J = 7,06$ Hz, 3H); 1,28 – 1,45(m, 10 H); 1,81 – 1,91 (m, 2H); 3,41 (t, $J = 7,15$ Hz, 2H)

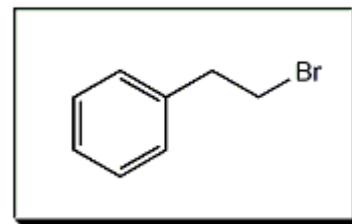
RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ : 14,25; 22,83; 28,41; 28,95; 29,31; 31,97; 33,08; 34,12.



1-bromo-2-fenil-etano

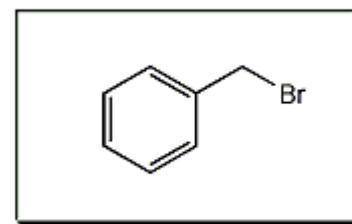
P.M.: 185,06 g/ mol

Rendimento: 78%

CG-EM: t_R 14,89 min; m/z: 186 (M+2), 184 (M), 140, 105, 91 (100%), 77, 65, 51.IV (filme): 3085, 3062, 3027, 2964, 2944, 2862, 1602, 1584, 1496, 1454, 1431, 1314, 1262, 1215, 1196, 1030, 919, 750, 699, 648, 542, 487 cm^{-1} .RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 3,18 (t, $J = 7,85$ Hz, 2H); 3,59 (t, $J = 7,85$ Hz, 2H); 7,20 – 7,39 (m, 5H).RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 33,04; 39,57; 127,06; 128,76; 139,05.**1-(bromo-metil)-benzeno**

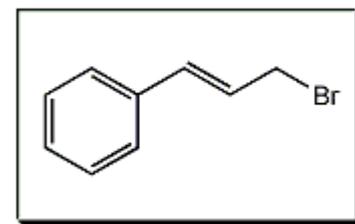
P.M.: 171,04 g/ mol

Rendimento: 70%

CG-EM: t_R 13,16 min; m/z: 172 (M+2), 170 (M), 91 (100%), 65, 51.IV (filme): 3086, 3063, 3030, 2967, 2931, 2857, 1601, 1586, 1495, 1453, 1378, 1226, 1201, 1098, 1068, 1028, 917, 812, 757, 694, 604, 547, 454 cm^{-1} .RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 4,51 (s, 2H); 7,27 – 7,44 (m, 5H).RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 33,67; 128,53; 128,91; 129,15; 137,93.**(3-bromo-propenil)-benzeno**

P.M.: 197,07 g/ mol

Rendimento: 75%

CG-EM: t_R 17,91 min; m/z: 117 (100%), 91, 77, 63, 58, 51.

IV (filme): 3083, 3058, 3027, 2959, 2924, 2852, 1644, 1596, 1576, 1495, 1449, 1430, 1302, 1203, 1075, 970, 841, 748, 691, 622, 572, 493 cm^{-1} .

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 4,18 (d, $J = 7,51$ Hz, 2H); 6,41 (m, 1H); 6,67 (d, $J = 15,75$ Hz, 1H); 7,27 – 7,43 (m, 5H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 33,56; 125,40; 126,92; 128,52; 128,82; 134,72; 135,99.

3-(bromo-metil)-heptano

P.M.: 193,12 g/ mol

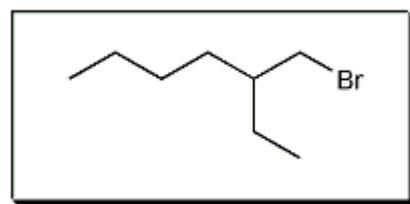
Rendimento: 67%

CG-EM: t_R 12,97 min ; m/z: 165, 163, 137, 135, 83, 71, 57 (100%), 41.

IV (filme): 2961, 2929, 2873, 2859, 1458, 1436, 1379, 1267, 1253, 1226, 1099, 779, 765, 727, 650, 619 cm^{-1} .

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 0,85 – 0,92 (m, 6H); 1,20 – 1,53 (m, 9H), 3,45 (m, 2H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 11,07; 14,24; 23,05; 25,41; 29,06; 32,13; 39,28; 41,32.



1-bromo-4-metil-pentano

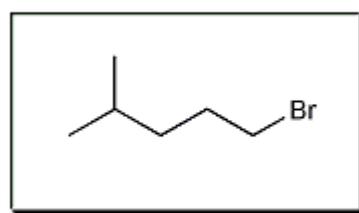
P.M.: 165,07 g/ mol

Rendimento: 76%

CG-EM: t_R 8,80 min ; m/z: 166 (M+2), 164 (M), 151, 149, 109, 107, 95, 93, 85, 69, 56, 43 (100%).

IV (filme): 2958, 2935, 2871, 2852, 1468, 1438, 1386, 1368, 1299, 1254, 1208, 1169, 1099, 1052, 924, 751, 736, 640, 564, 539 cm^{-1} .

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 0,91 (d, $J = 6,61$ Hz, 6H); 1,26 – 1,37 (m, 2H), 1,49 – 1,69 (m, 1H), 1,80 – 1,97 (m, 2H), 3,41 (t, $J = 6,87$ Hz, 2H).

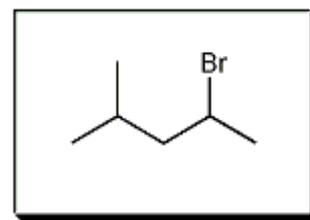


RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 22,64; 27,64; 31,02; 34,37; 37,58.

2-bromo-4-metil-pentano

PM: 165,07 g/ mol

Rendimento: 70%



CG-EM: t_R 7,76 min ; m/z : 121, 109, 107, 85, 69, 57, 55, 43 (100%), 41.

IV (filme): 2983, 2960, 2924, 2872, 2827, 1467, 1452, 1379, 1259, 1199, 1149, 1051, 1001, 989, 921, 858, 813, 617, 540 cm^{-1} .

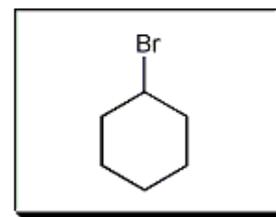
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0,90 (d, $J = 6,49$ Hz, 3H); 0,92 (d, $J = 6,54$ Hz, 3H); 1,44 – 1,54 (m, 1H); 1,71 (d, $J = 6,58$ Hz, 3H); 1,77 – 1,96 (m, 2H); 4,13 – 4,24 (m, 1H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 21,64; 22,88; 26,91; 27,03; 50,24; 50,53.

bromo-ciclohexano

P.M.: 163,06 g/ mol

Rendimento^{CG-EM}: 39%

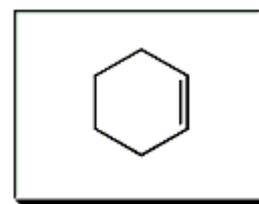


CG-EM: t_R 10,56 min ; m/z : 164 (M+2), 162 (M), 83 (100%), 67, 55, 41.

ciclohexeno

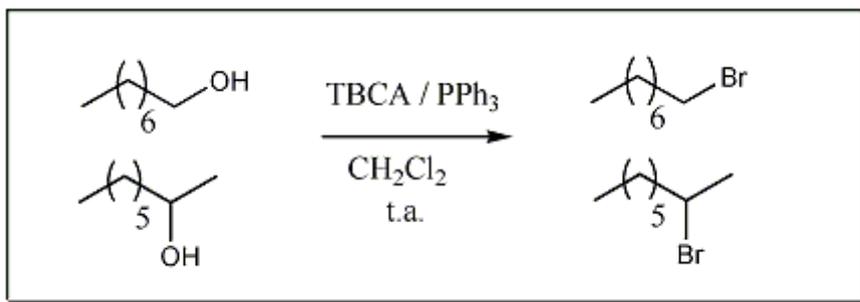
P.M.: 82,14 g/ mol

Rendimento^{CG-EM}: 61%



CG-EM: t_R 2,93 min; m/z: 82, 67 (100%), 54, 41.

5.3.3 Estudo da seletividade do método de preparação de brometos orgânicos frente a uma mistura binária de alcoóis



Esquema 22 – Reação competitiva de 1-octanol e 2-octanol com TBCA/ trifenilfosfina.

Em um balão de 100 mL contendo 4 mmol (1,04 g) de trifenilfosfina em 50 mL de CH₂Cl₂, adicionou-se, sob agitação, 1,4 mmol (0,51 g) de TBCA. Após 5 minutos, adicionou-se uma mistura binária contendo 2 mmol (0,26 g) de 2-octanol e de 1-octanol. A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente durante 1,5 hora. Em seguida, o meio reacional foi filtrado e a reação foi analisada por cromatografia gasosa de alta resolução (CG-AR). A seletividade do método, em relação aos alcoóis, foi calculada a partir das áreas relativas dos brometos formados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPEL, R.; **Tertiary phosphane/ tetrachloromethane, a versatile reagent for chlorination, dehydration, and P-N linkage.** *Angewandte Chemie*, v. 14, n. 2, p. 801 – 811, 1975.

BRASE, S; KIRCHHOFF, J. H; KOBBERLING, J.; **Palladium-catalyzed reactions in solid phase organic synthesis.** *Tetrahedron*, v. 59, p. 885-939, 2003.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J.; **Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms**, 4^a ed., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, Nova York, 2001a, p. 298, 705 – 712.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J.; **Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis**, 4^a ed., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, Nova York, 2001b, p. 141-145, 191-195, 200-202, 699-709, 717-722.

CUI, X. M.; GUAN, Y. H.; LI, N.; LV, N.; FU, L.A.; GUO, K.; FAN, X.; **A mild and efficient method for bromination of alcohols using α,α -dibromo- β -dicarbonyl compounds as halogen sources.** *Tetrahedron Letters*, 2013, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.10.120>.

DE ALMEIDA, L. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **A new regioselective bromination of activated aromatic rings.** *Synthesis*, v. 2, p. 221 – 223, 2006a.

DE ALMEIDA, L. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **Tribromoisocyanuric acid: a new reagent for regioselective cobromination of alkenes.** *Synlett*, v. 10, p. 1515-1518, 2006b.

DOUNAY, A. B.; OVERMAN, L. E.; **The asymmetric intramolecular Heck reaction in natural product total synthesis.** *Chem. Rev.*, v. 103, p. 2945 – 2963, 2003.

FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; EBRAHIMZADEH, F.; **Facile conversion of alcohols into their bromides and iodides by N-bromo and N-iodosaccharins/ triphenylphosphine under neutral conditions.** *Tetrahedron Letters*, v. 46, p. 1771 – 1775, 2006.

FIROUZABADI, H.; IRANPOOR, N.; KAZEMI, S.; **Direct halogenation of organic compounds with halides using oxone in water – a green protocol.** Canadian Journal of Chemistry, v. 87, p. 1675-1681, 2009.

FOWLIS, I. A.; **Gas Chromatography**, 2^a ed.; John Wiley & Sons, p. 144 – 145, 1995.

GHORBAL-VAGHEI, R.; SHIRI, L.; GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; **N,N,N',N'-Tetrahalobenzene-1,3-disulfonamide/ PPh₃ as an efficient system for the preparation of alkyl halides.** Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 34, n. 3, p. 820-822, 2013.

GOTTARDI, W.; **Über die reaktion von brom mit silbercyanuraten.** Monatshefte für chemie, v. 98, p. 1613-1617, 1967.

GOTTARDI, W.; **Über die Trijodisocyanursäure.** Monatshefte für chemie, v. 101, p. 655-661, 1970.

GRIMBLE, G. W.; **The diversity of naturally produced organohalogens.** Chemosphere, v. 52, p. 289-297, 2003.

HIEGEL, G. A.; RUBINO, M.; **Conversion of alcohols into alkyl chlorides using trichloroisocyanuric acid with triphenylphosphine.** Synthetic Communications, v.32, n.17, p. 2691-2694, 2002.

JOHNSON, R. G.; INGHAM, R. K.; **The degradation of carboxylic acid salts by means of halogen.** Chem. Rev., v. 56, n. 2, p. 219-269, 1956.

KOLVARI, E.; CHOUGHAMARANI, G.; SALEHI, P.; SHIRINI, F.; ZOLFIGOL, M. .A; Application of *N*-halo reagents in organic synthesis. **Journal of Iranian Chemical Society**, v. 4, n. 2, p. 126-174, 2007.

KOVAL, L. V.; ***N*-halo reagents. *N*-halosuccinimides in organic synthesis and in chemistry of natural compounds.** Russian Journal of Organic Chemistry, v. 38, n. 3, p. 301-337, 2002.

LI, C. J.; **Aqueous barbier-grignard type reaction: scope, mechanism, and synthetic applications.** Tetrahedron, v. 52, n. 16, p. 5643-5668, 1996.

MCMURRY, J.; **Organic Chemistry**, 7^a ed., Brooks/ Cole, Nova York, 2008, p. 599.

PODGORSEK, A.; STAVBER, S.; ZUPAN, M.; ISKRA, J.; **Free radical bromination by the H₂O₂-HBr system on water.** Tetrahedron Letters, v. 47, p. 7245-7247, 2006.

RIBEIRO, R. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **Superelectrophilic iodination of deactivated arenes with triiodoisocyanuric acid.** Synthesis, v. 5, p. 739 – 744, 2011.

RIBEIRO, R. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **Triiodoisocyanuric acid: a new and convenient reagent for regioselective iodination of alkenes and enoethers with oxygenated nucleophiles.** Tetrahedron Letters, v. 48, n. 49, p. 8747-8751, 2007.

SANSEVERINO, A. M.; **Síntese orgânica limpa.** Química Nova, v. 23, n. 1, p. 102-107, 2000.

SUDHIR, S. A.; WAGHMODE, S. B.; RAMASWAMY; A.V.; **Photochemical α -bromination of ketones using N-bromosuccinimide: a simple, mild and efficient method.** Tetrahedron Letters, v. 48, p. 1411-1415, 2007.

TILSTAM, U.; WEINMANN, H.; **Trichloroisocyanuric acid: a safe and efficient oxidant.** Organic process research & development, v. 6, p. 384- 393, 2002.

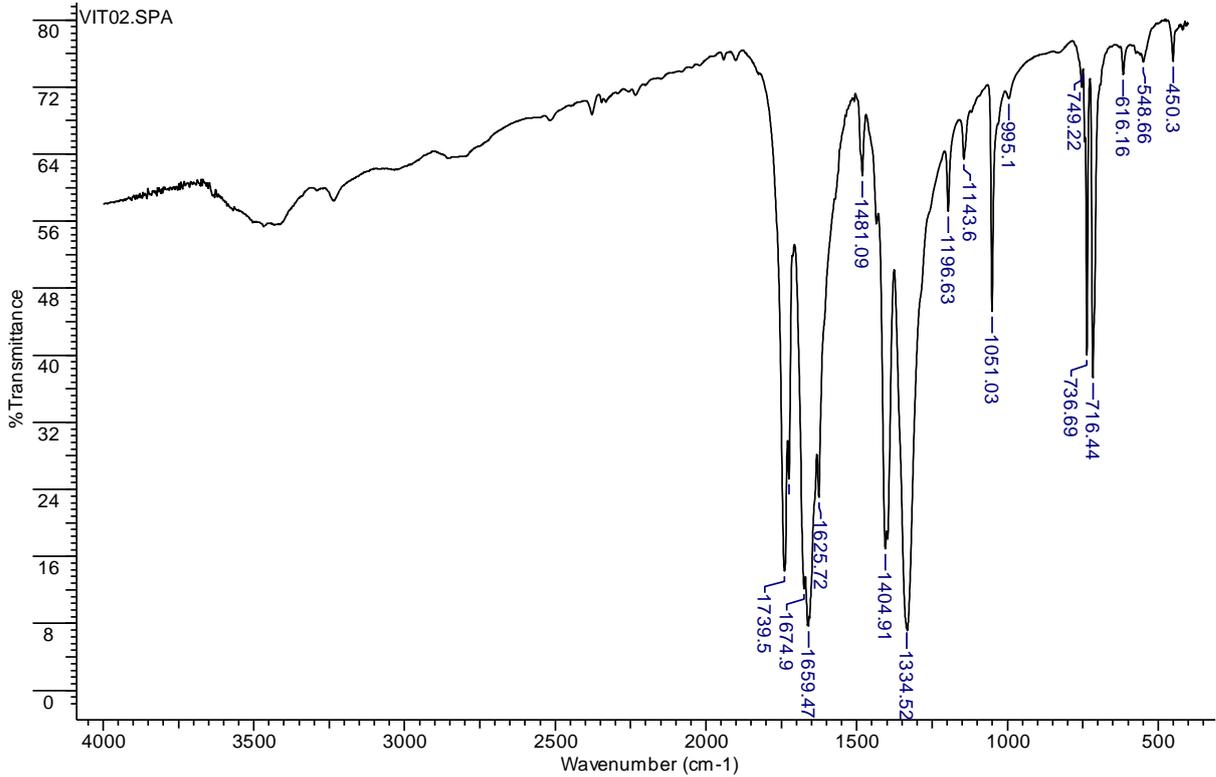
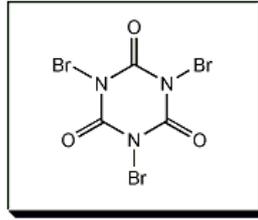
TYKWINSKI, R. R.; **Evolution in the palladium-catalyzed cross-coupling of sp- and sp²-hybridized carbon atoms.** Angewandte Chemie, v. 42, n. 14, p. 1566-1568, 2003.

TOZETTI, S. D. F.; DE ALMEIDA, L. S.; ESTEVES, P. M.; DE MATTOS, M. C. S.; **Trihaloisocyanuric acids/ NaX: an environmentally friendly system for vicinal dihalogenation of alkenes without using molecular halogen.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 18, n. 4, p. 675-677, 2007.

WANG, G. W.; GAO, J.; **Solvent-free bromination reactions with sodium bromide and oxone promoted by mechanical milling.** Green Chemistry, v. 14, p. 1125 – 1131, 2012.

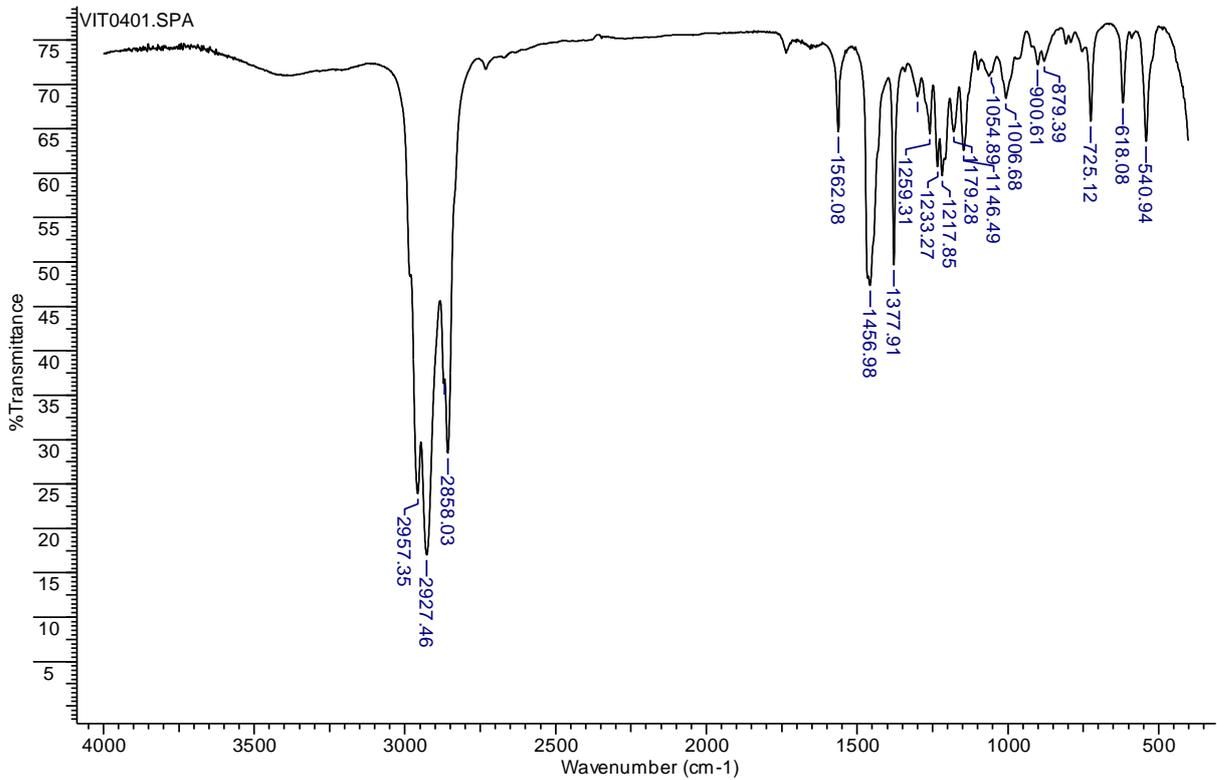
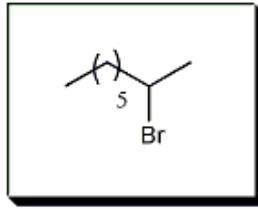
YEUNG, Y. Y.; TAN, C. K.; **Recent advances in stereoselective bromofunctionalization of alkenes using N-bromoamide reagents.** Chem. Commun., v. 49, p. 7985-7996, 2013.

ANEXOS: CADERNO DE ESPECTROS



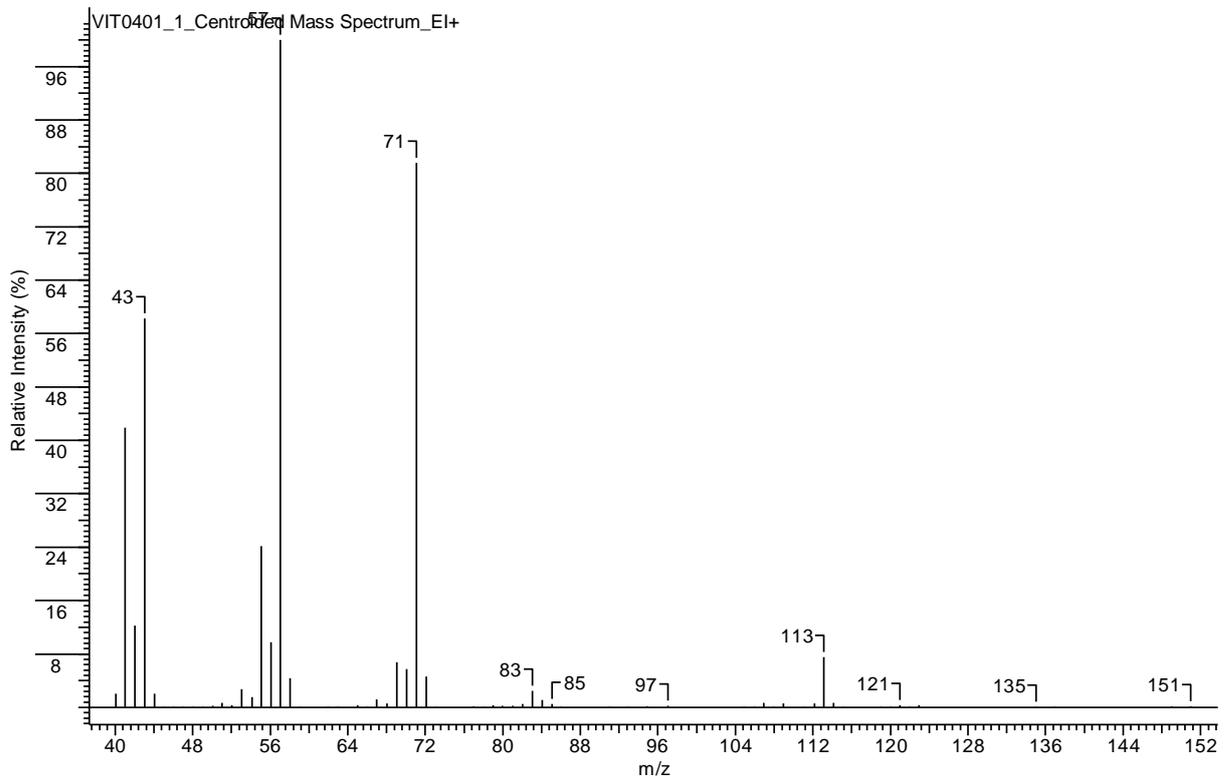
Espectro 1 – Espectro de infravermelho do TBCA.

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
1739	Deformação axial C=O (simétrica)
1659, 1625	Deformação axial C=O (assimétrica)
1051	Deformação axial N-Br (simétrica)
736, 716	Deformação axial N-Br (assimétrica)

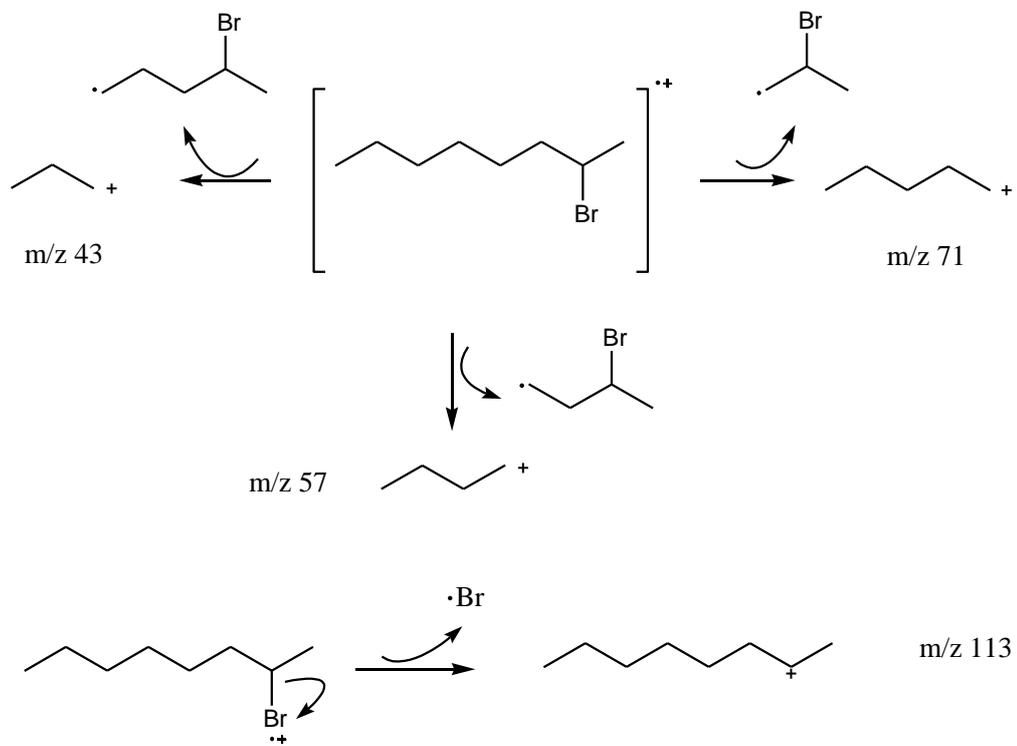


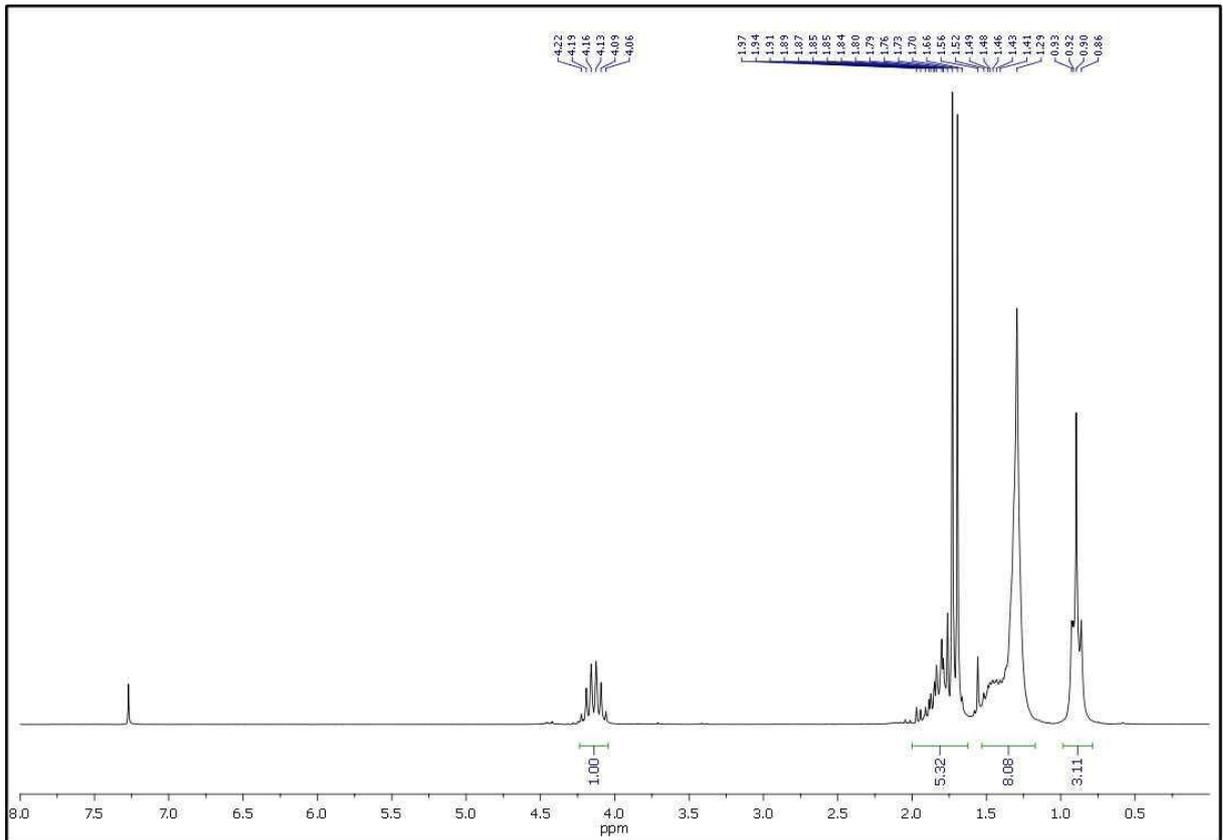
Espectro 2 – Espectro de infravermelho do 2-bromo-octano.

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
2957, 2927, 2858	Deformação axial C-H em alcanos
1456, 1377	Deformação angular C-H em alcanos
540	Deformação axial C-Br



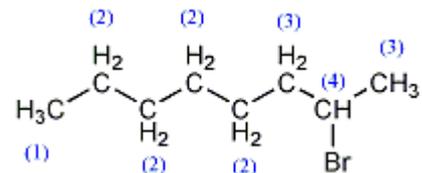
Espectro 3 – Espectro de massas do 2-bromo-octano.

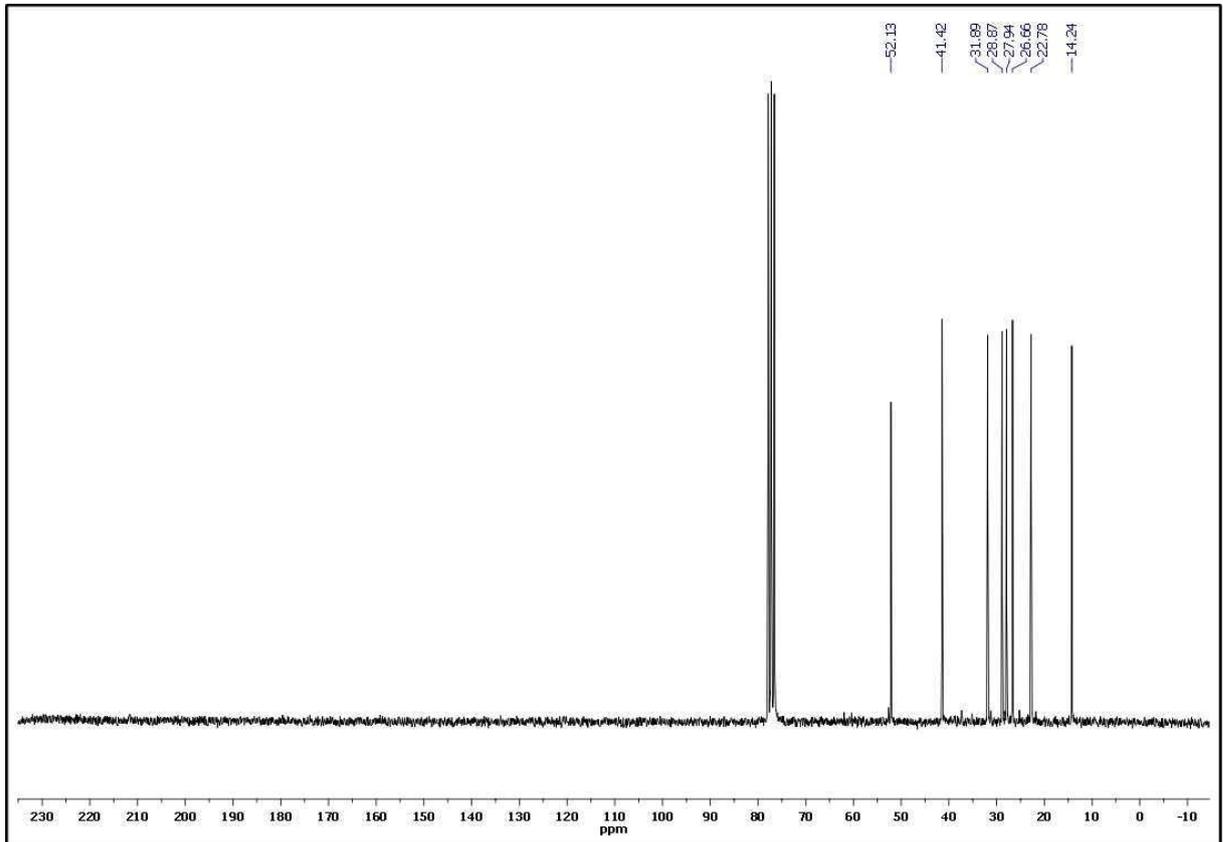




Espectro 4 – Espectro de RMN ^1H do 2-bromo-octano.

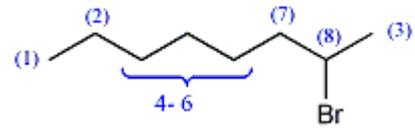
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	0,90 (t, $J = 6,82$ Hz, 3H)
2	1,43 – 1,49 (m, 8H)
3	1,52 – 1,97 (m, 5H)
4	4,14 (m, 1H)

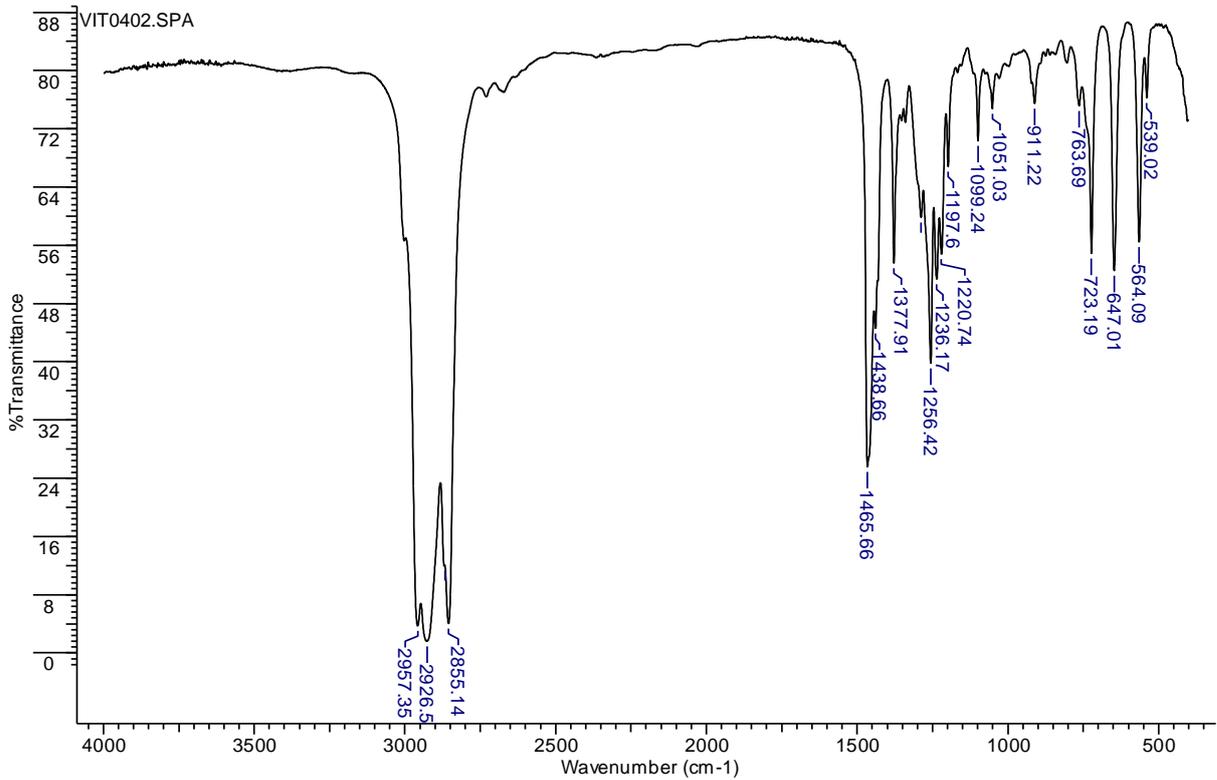
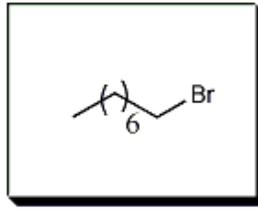




Espectro 5 – Espectro de RMN ^{13}C do 2-bromo-octano.

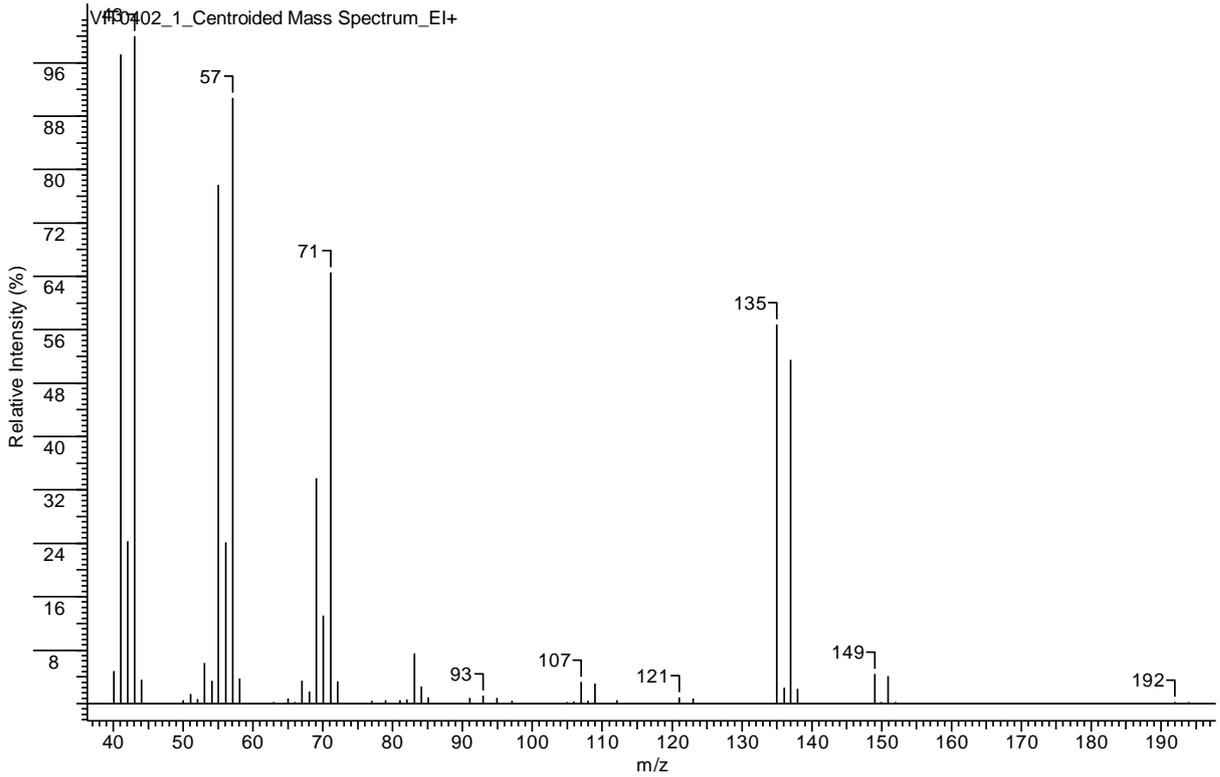
Carbono	δ (ppm)
1	14,24
2	22,78
3	26,66
4 - 6	27,94 – 31,89
7	41,42
8	52,13



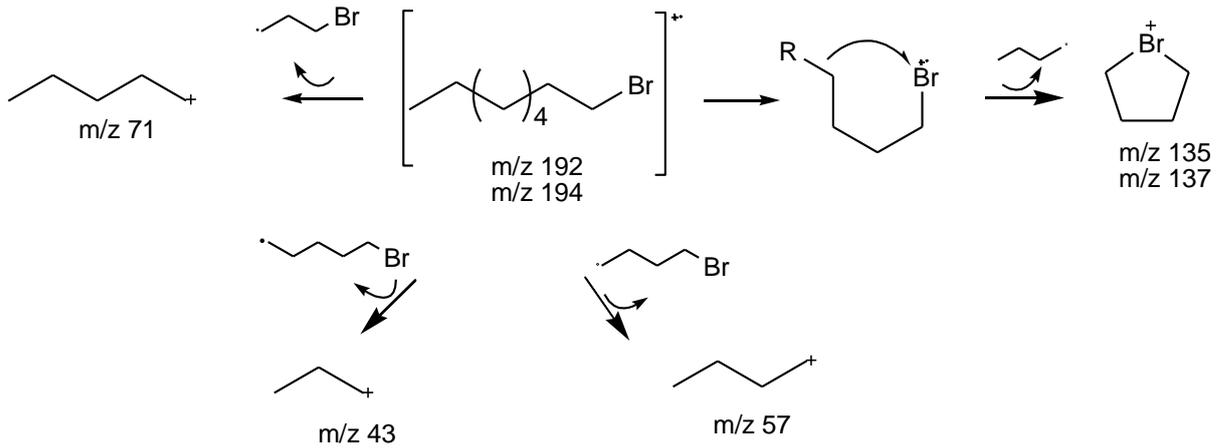


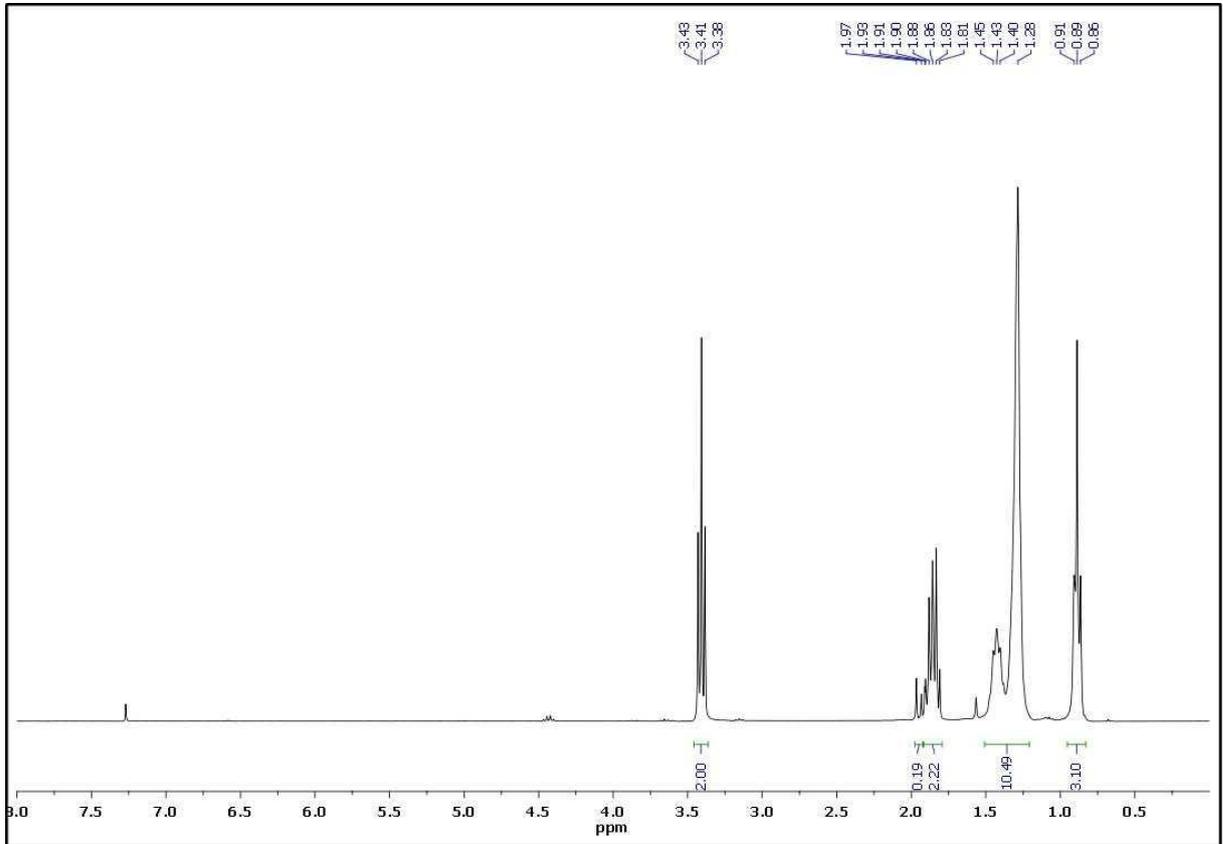
Espectro 6 – Espectro de infravermelho do 1-bromo-octano.

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
2957, 2926, 2855	Deformação axial C-H em alcanos
1465, 1377	Deformação angular C-H em alcanos
564	Deformação axial C-Br



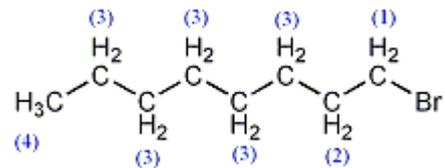
Espectro 7 – Espectro de massas do 1-bromo-octano.

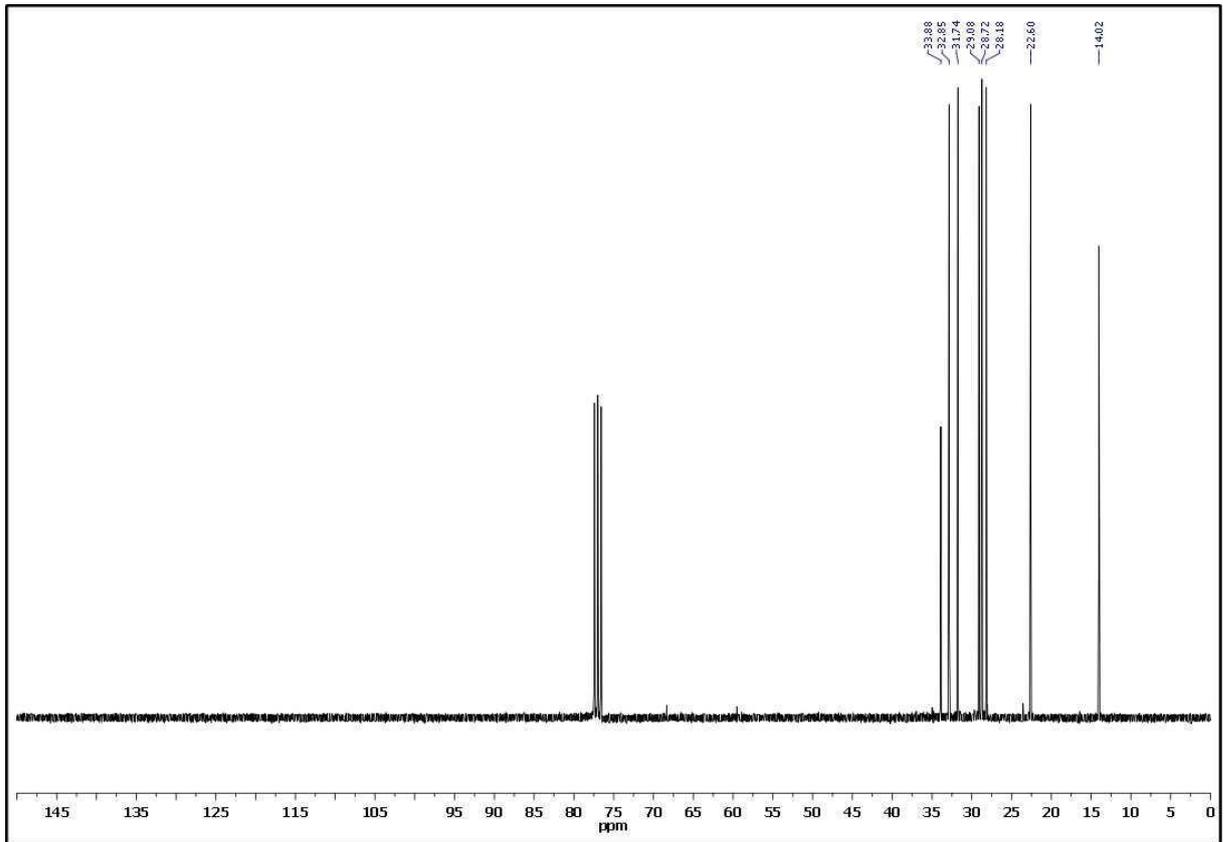




Espectro 8 – Espectro de RMN ^1H do 1-bromo-octano.

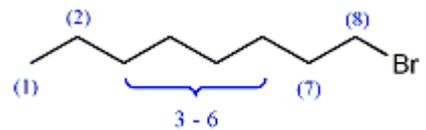
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	0,89 (t, $J = 7,06$ Hz, 3H)
2	1,28 – 1,45(m, 10 H)
3	1,81 – 1,91 (m, 2H)
4	3,41 (t, $J = 7,15$ Hz ,2H)

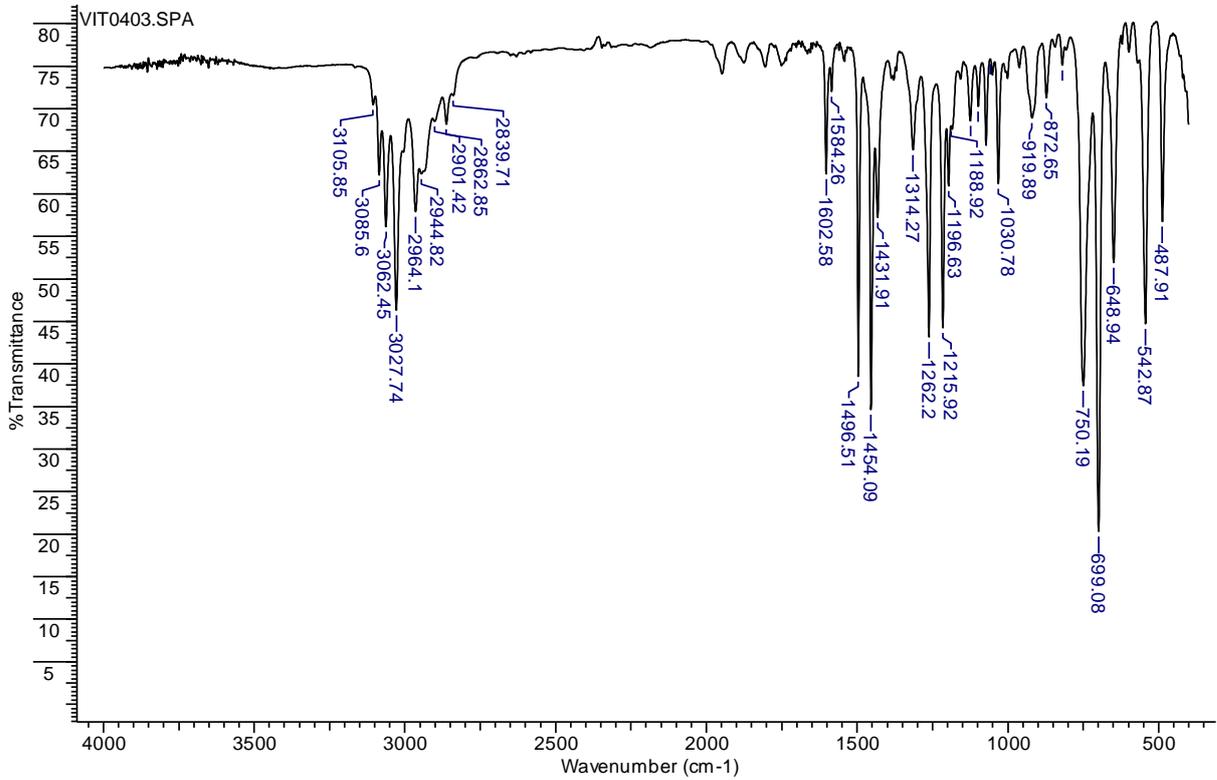
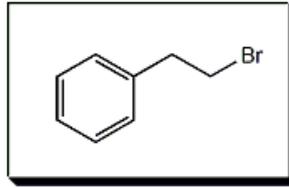




Espectro 9 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-bromo-octano.

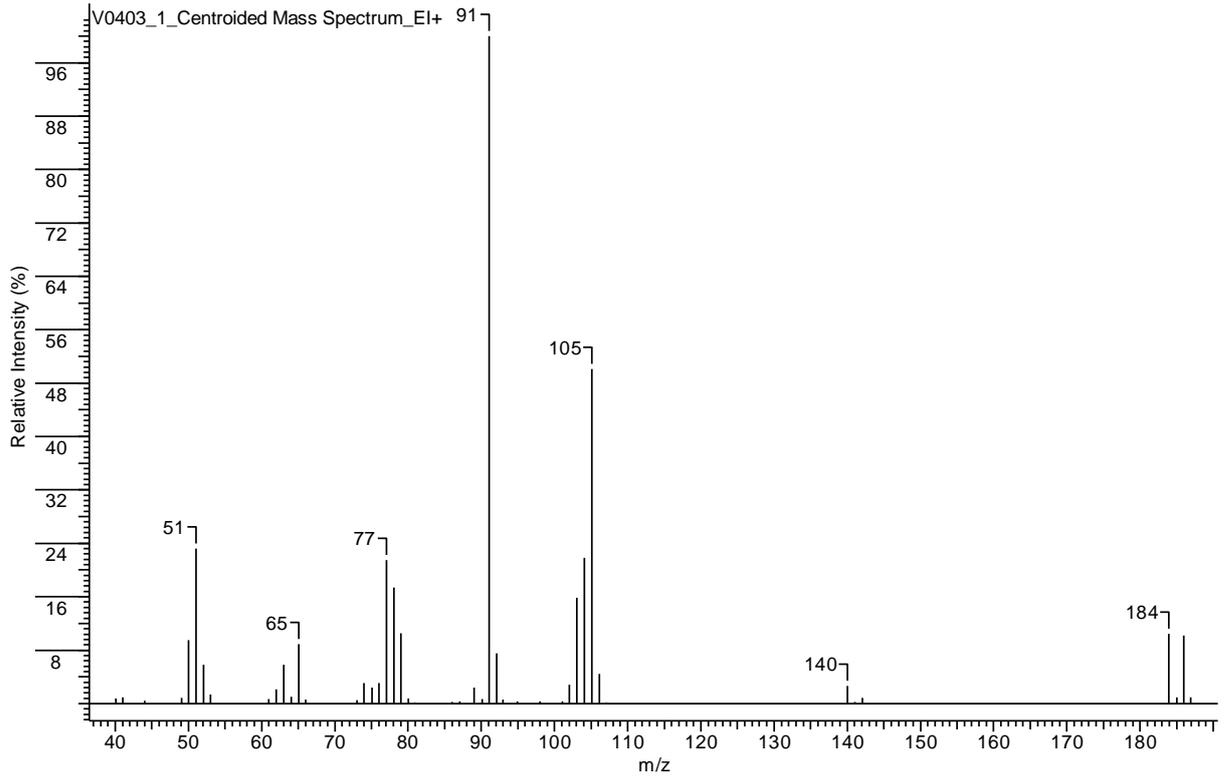
Carbono	δ (ppm)
1	14,24
2	22,83
3-6	31,97 - 28,41
7	33,08
8	34,12



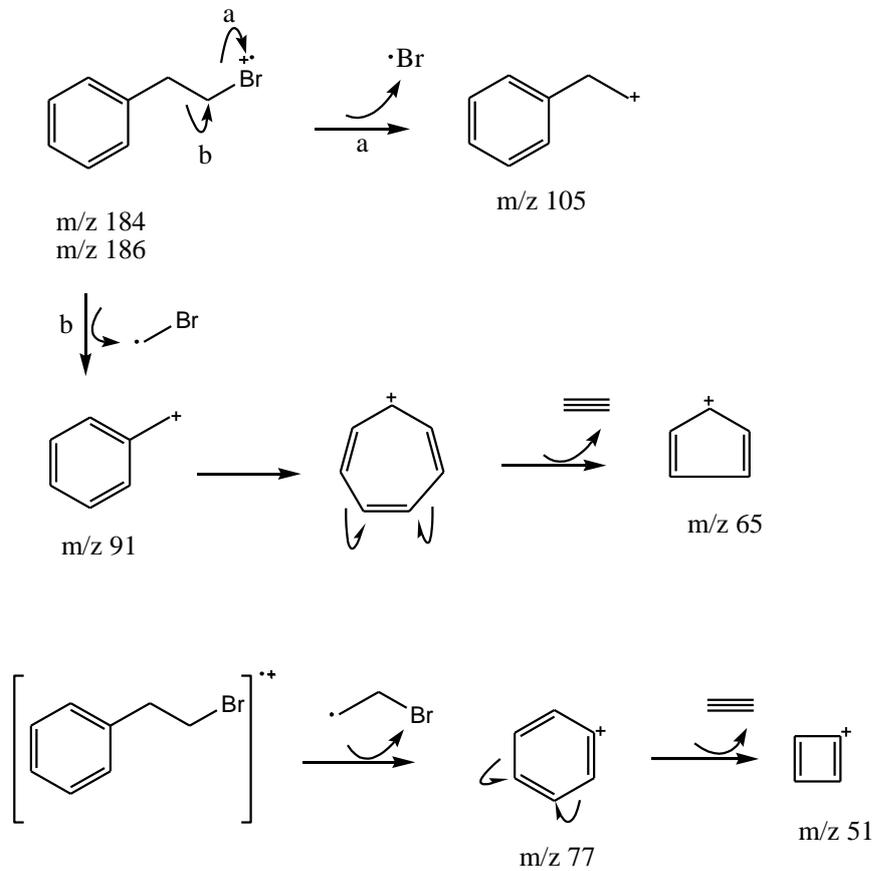


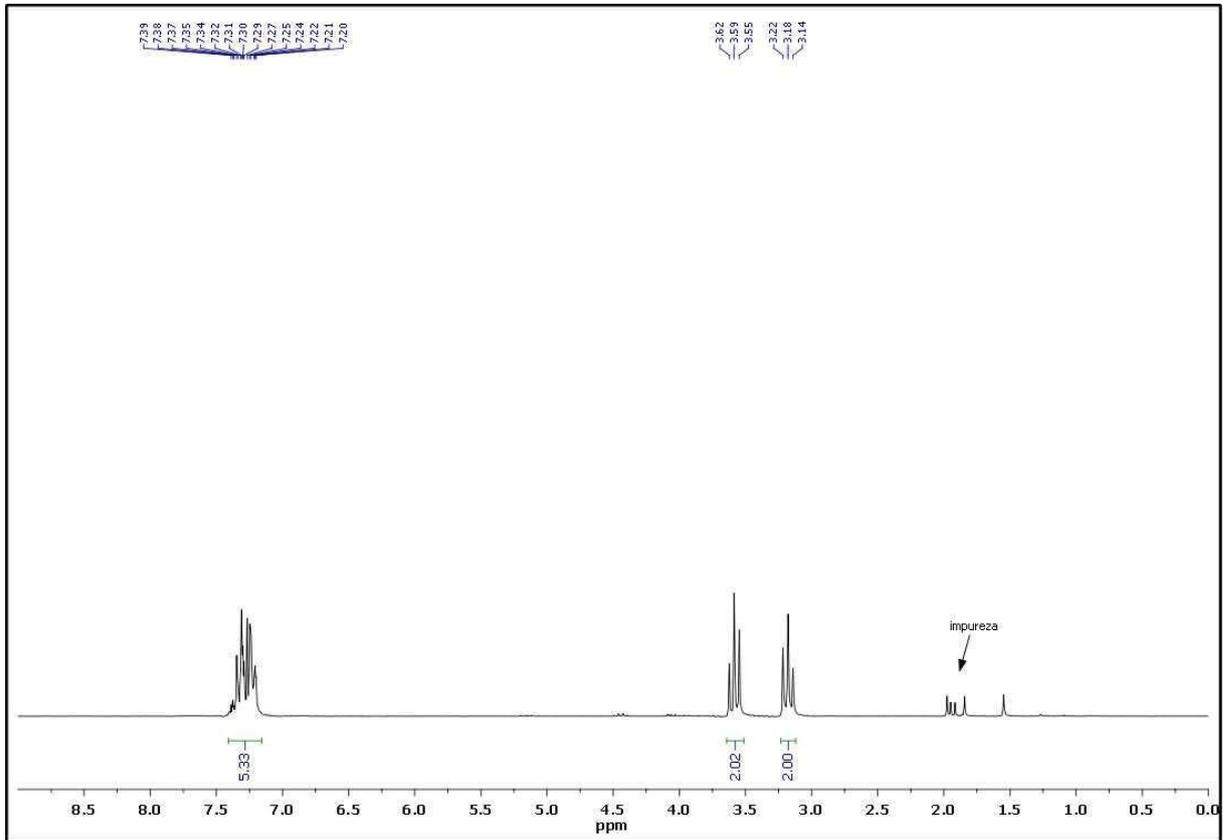
Espectro 10 – Espectro de infravermelho do 1-bromo-2-fenil-etano.

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
3105 – 3027	Deformação axial C-H em aromáticos
2964, 2862	Deformação axial C-H (CH ₂)
1602, 1496, 1454	Deformação axial C=C em aromáticos
542	Deformação axial C-Br



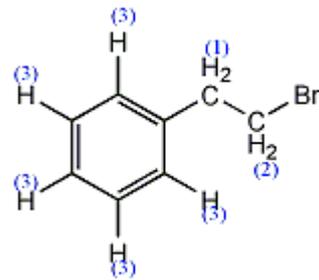
Espectro 11 – Espectro de massas do 1-bromo-2-fenil-etano.

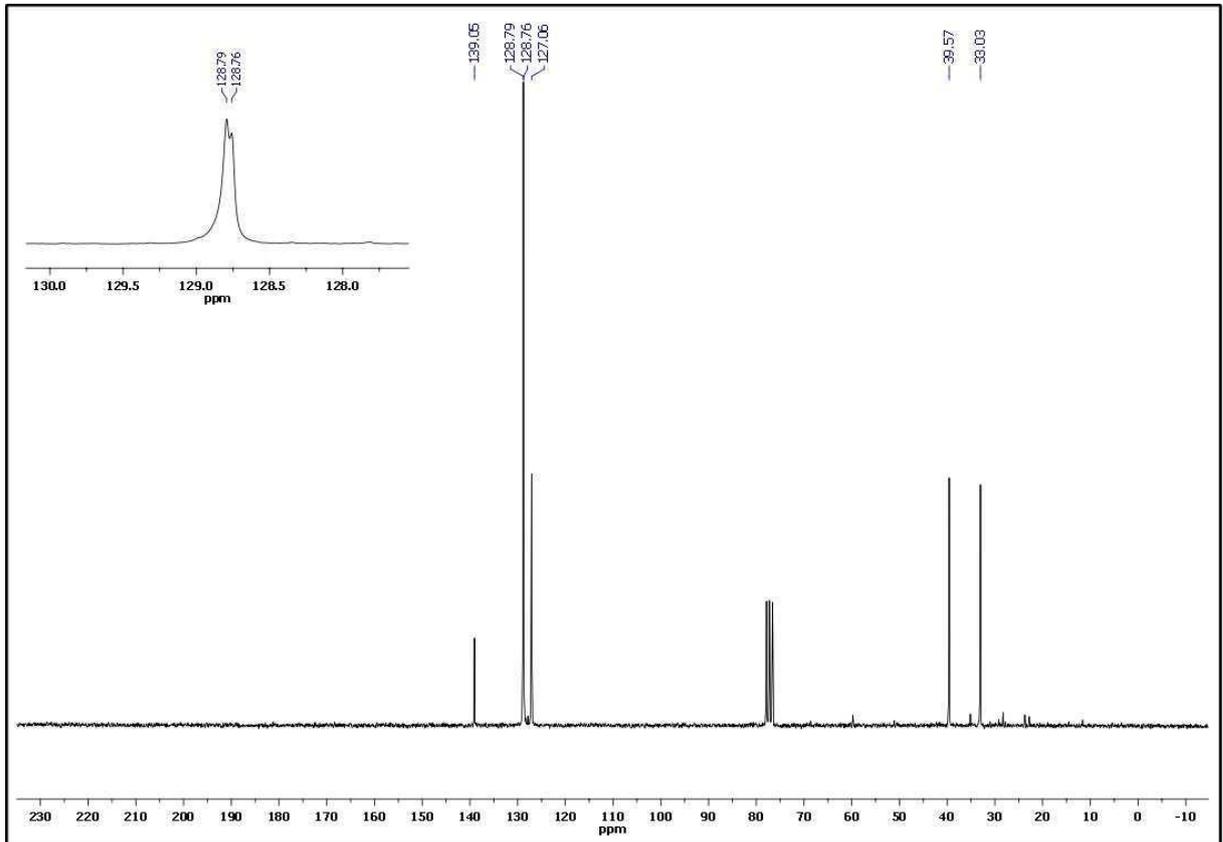




Espectro 12 – Espectro de RMN ^1H do 1-bromo-2-fenil-etano.

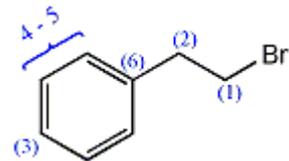
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	3,18 (t, $J = 7,85$ Hz, 2H)
2	3,59 (t, $J = 7,85$ Hz, 2H)
3	7,20 - 7,39 (m, 5H)

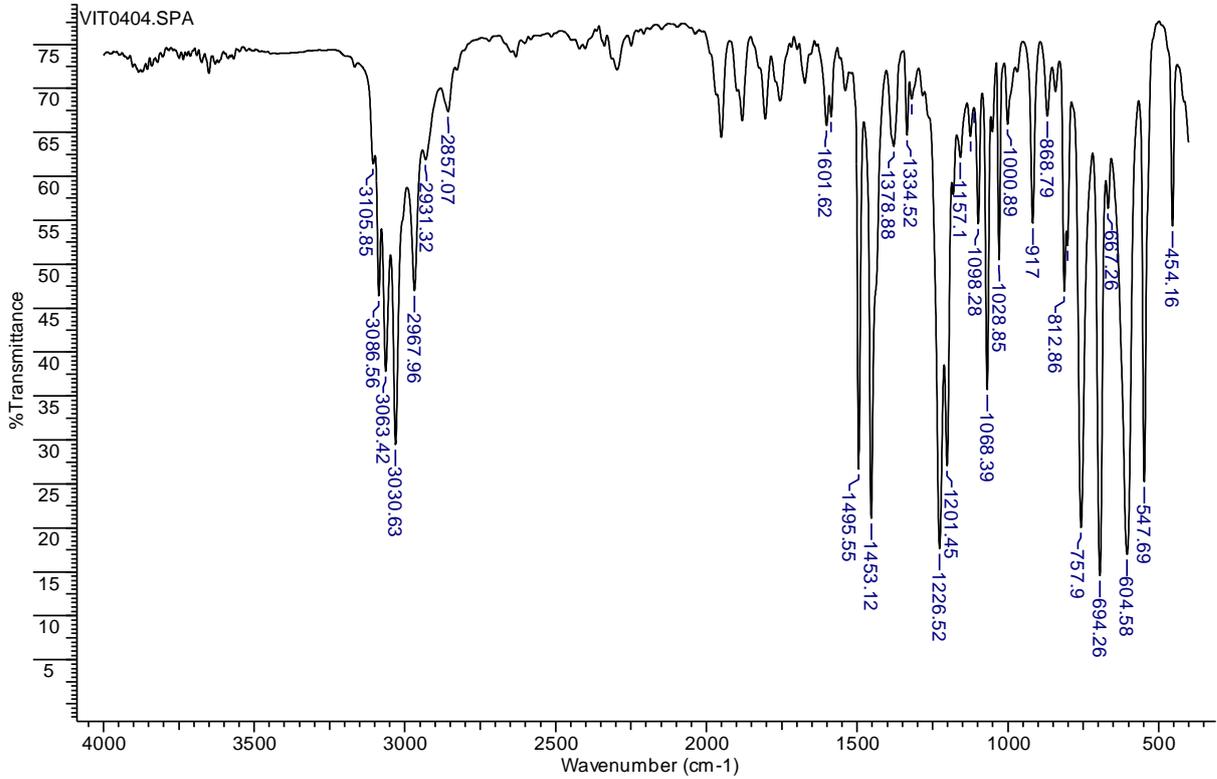
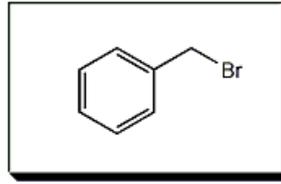




Espectro 13 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-bromo-2-fenil-etano.

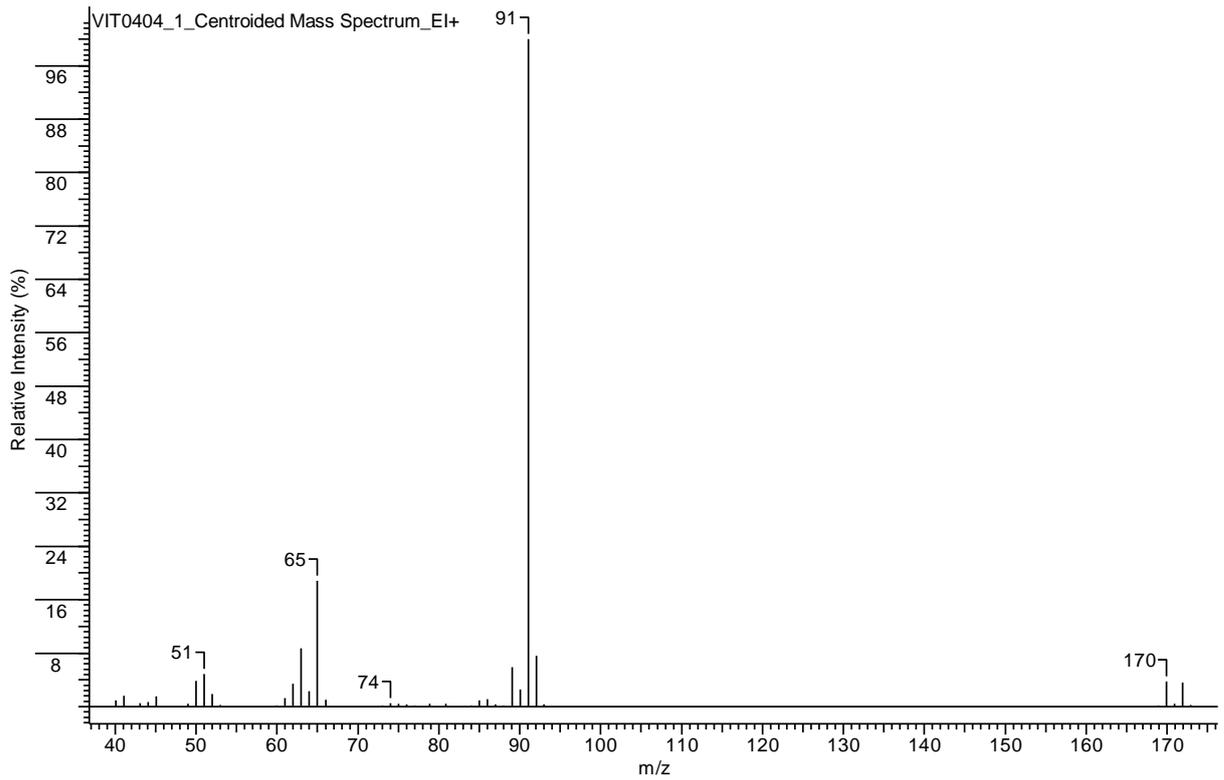
Carbono	δ (ppm)
1	33,03
2	39,57
3	127,06
4 - 5	128,76; 128,79
6	139,05



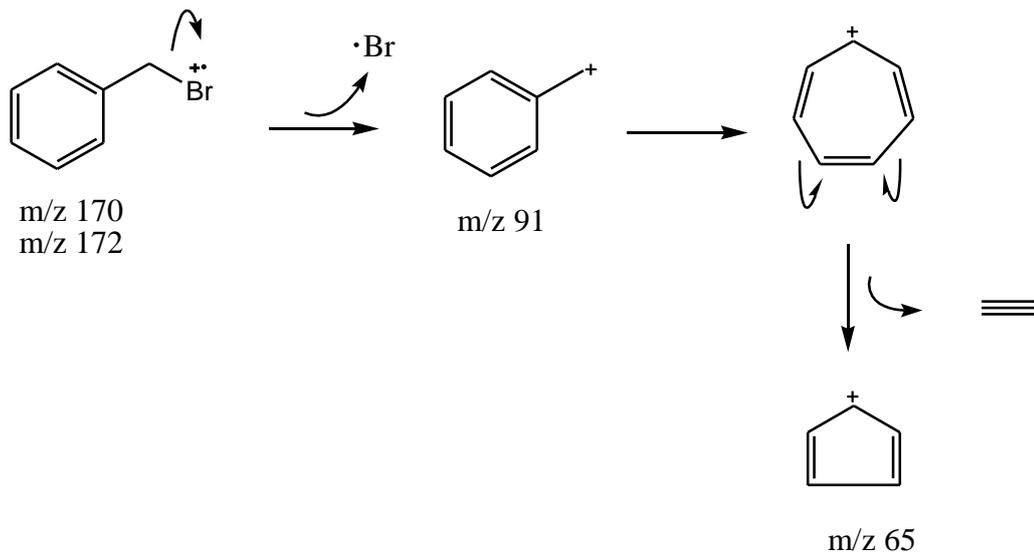


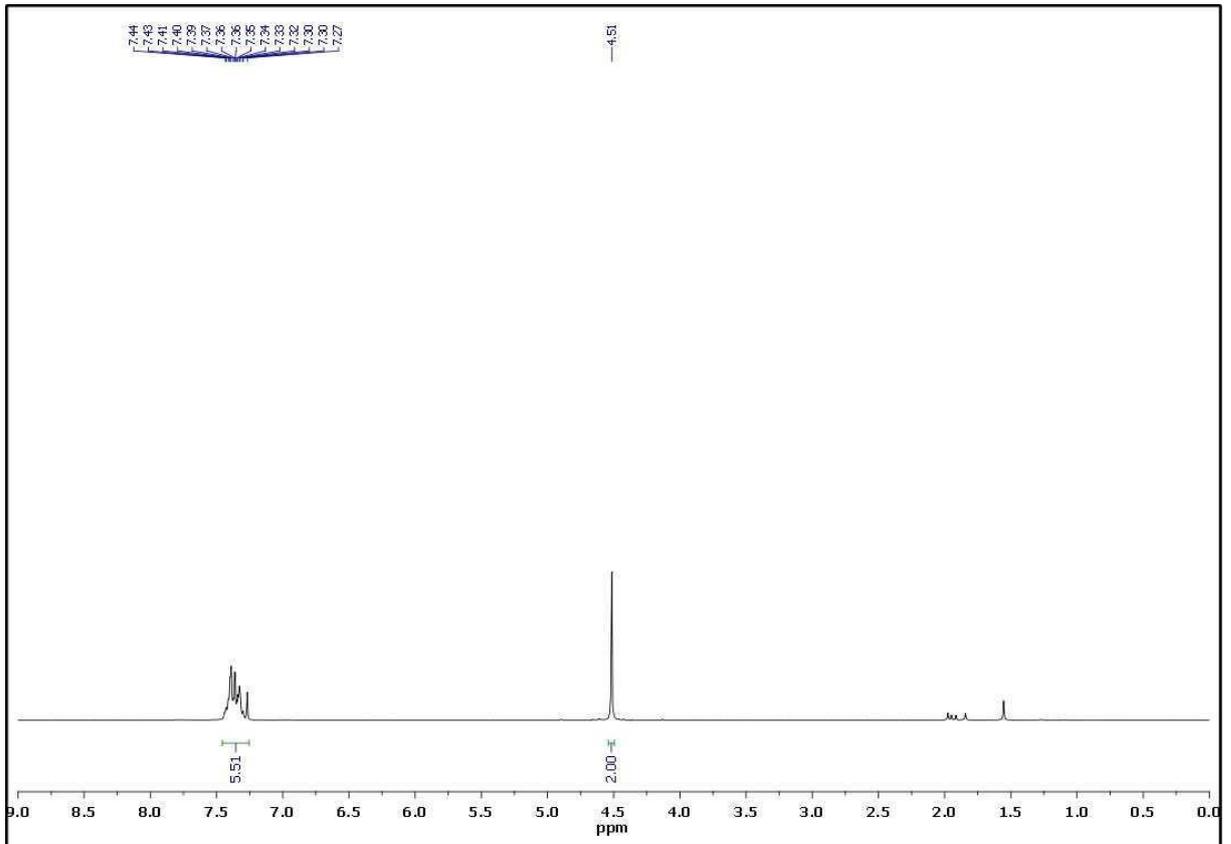
Espectro 14 – Espectro de infravermelho do 1-(bromo-metil)-benzeno

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
3105 – 3030	Deformação axial C-H em aromáticos
2967, 2857	Deformação axial C-H (CH ₂)
1601, 1495, 1453	Deformação C=C em aromáticos
547	Deformação axial C-Br



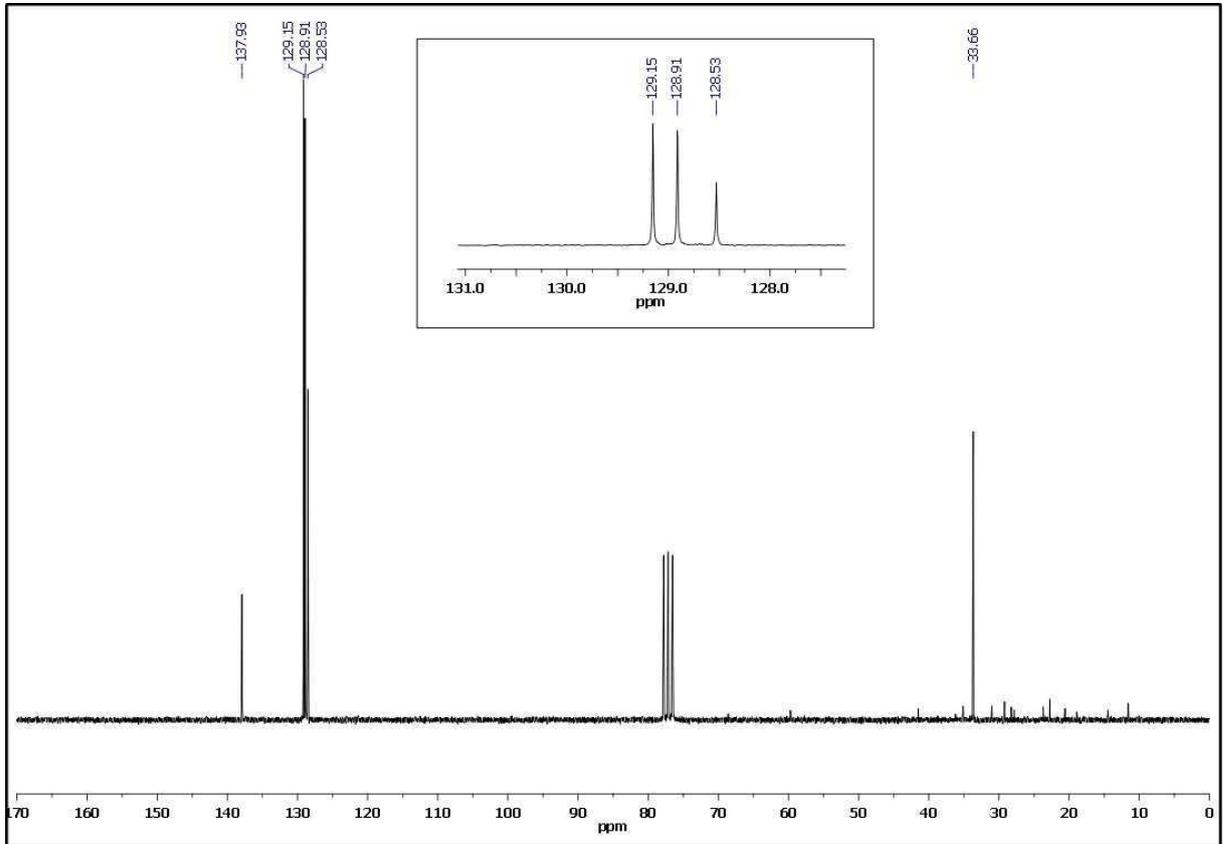
Espectro 15 – Espectro de massas do 1-(bromo-metil)-benzeno





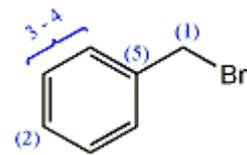
Espectro 16 – Espectro de RMN ^1H do 1-(bromo-metil)-benzeno

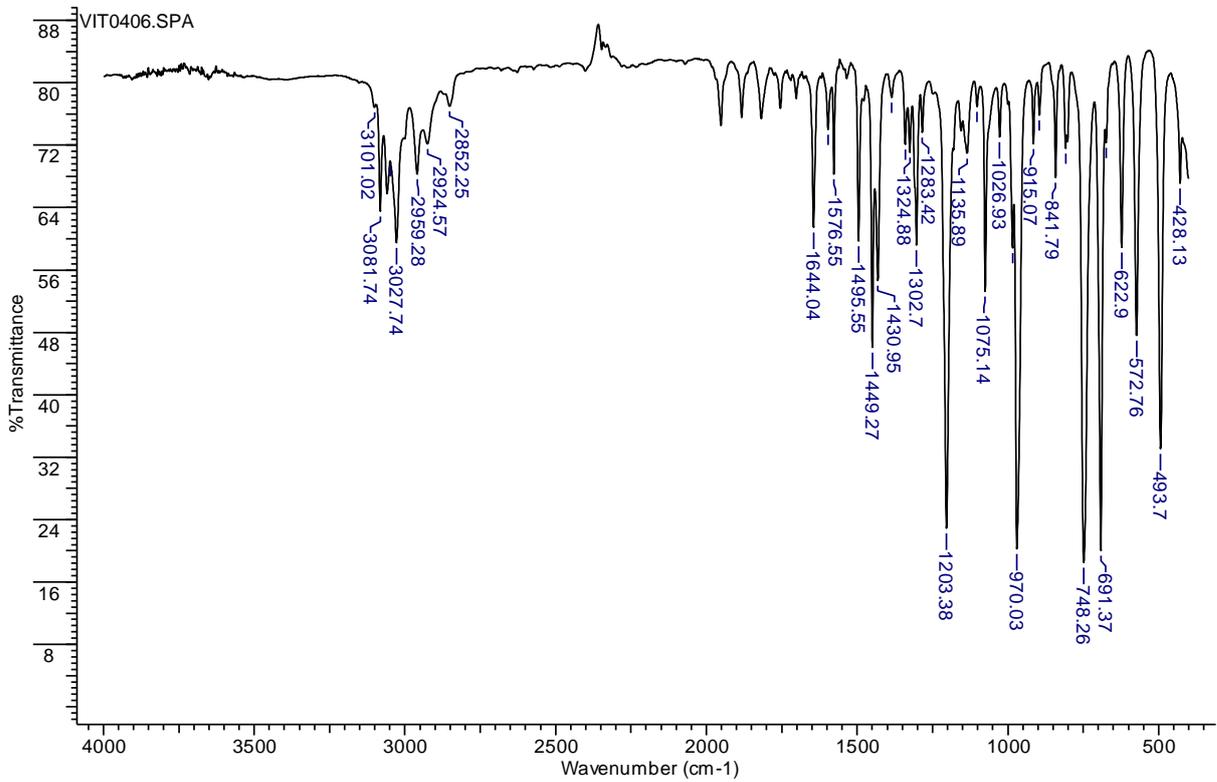
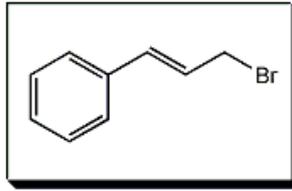
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	4,51 (s, 2H)
2	7,27-7,44 (m, 5H)



Espectro 17 – Espectro de RMN ^{13}C do 1-(bromo-metil)-benzeno

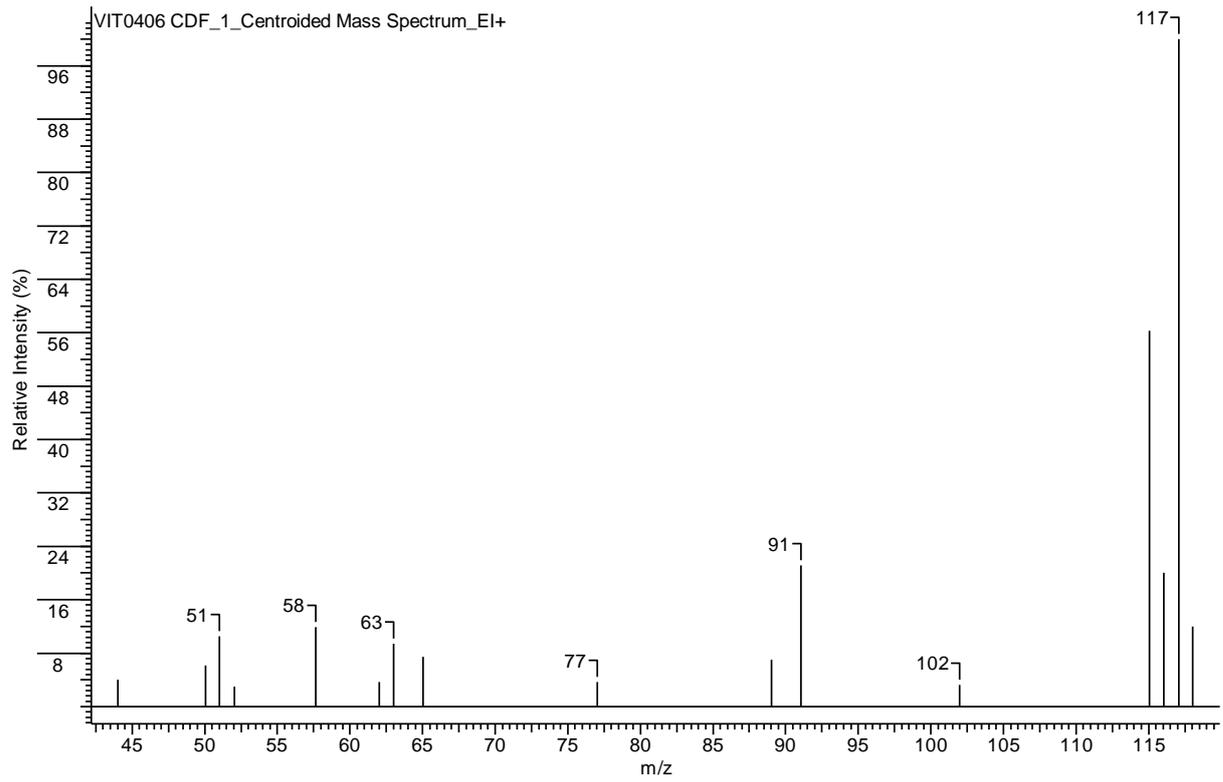
Carbono	δ (ppm)
1	33,66
2	128,53
3 - 4	128,91; 129,15
5	137,93



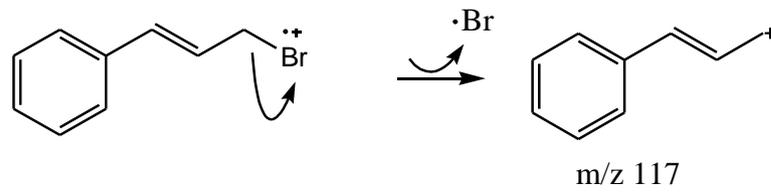


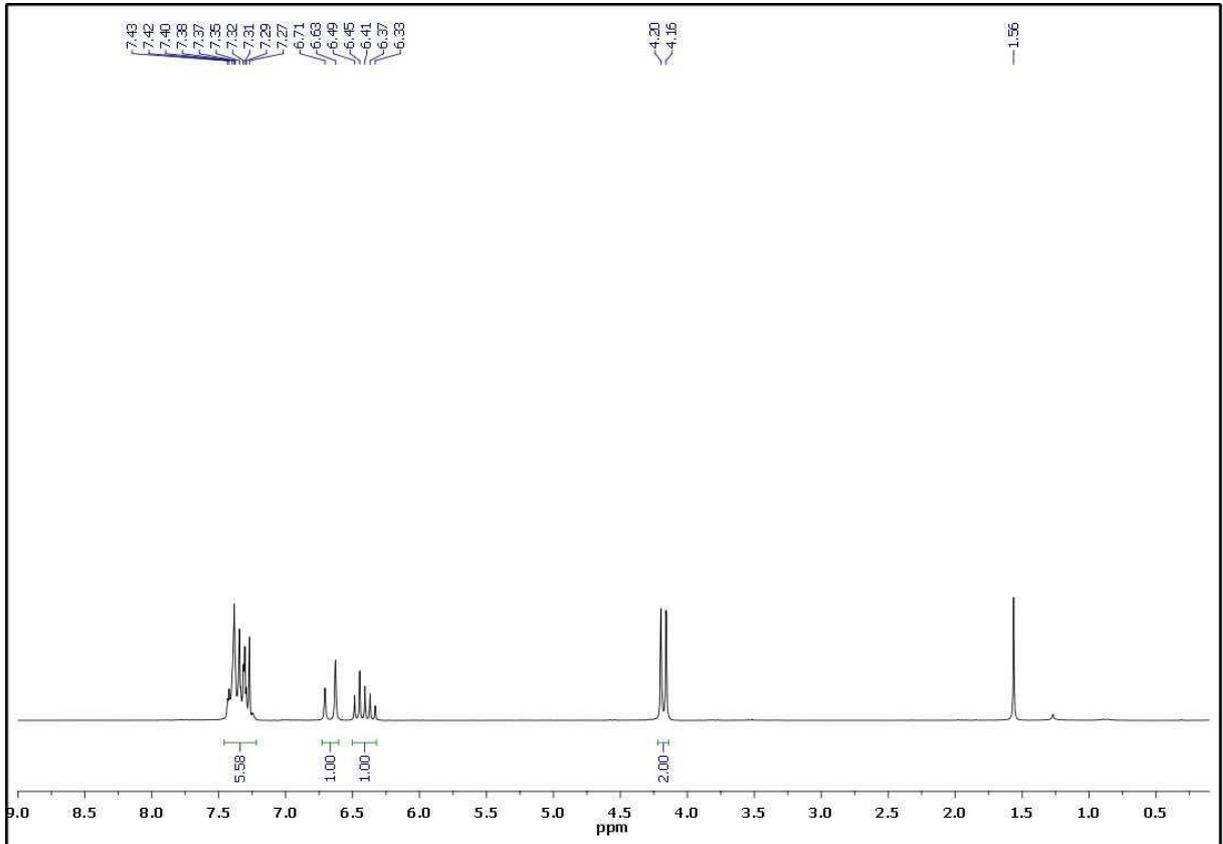
Espectro 18 – Espectro de infravermelho do (3-bromo-propenil)-benzeno

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
3101 – 3027	Deformação axial C-H em aromáticos e alquenos
2959, 2924, 2852	Deformação axial C-H
1644, 1576, 1495	Deformação axial C=C em aromáticos e alquenos
547	Deformação axial C-Br



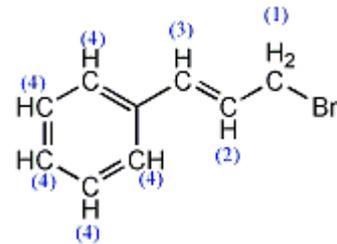
Espectro 19 – Espectro de massas do (3-bromo-propenil)-benzeno

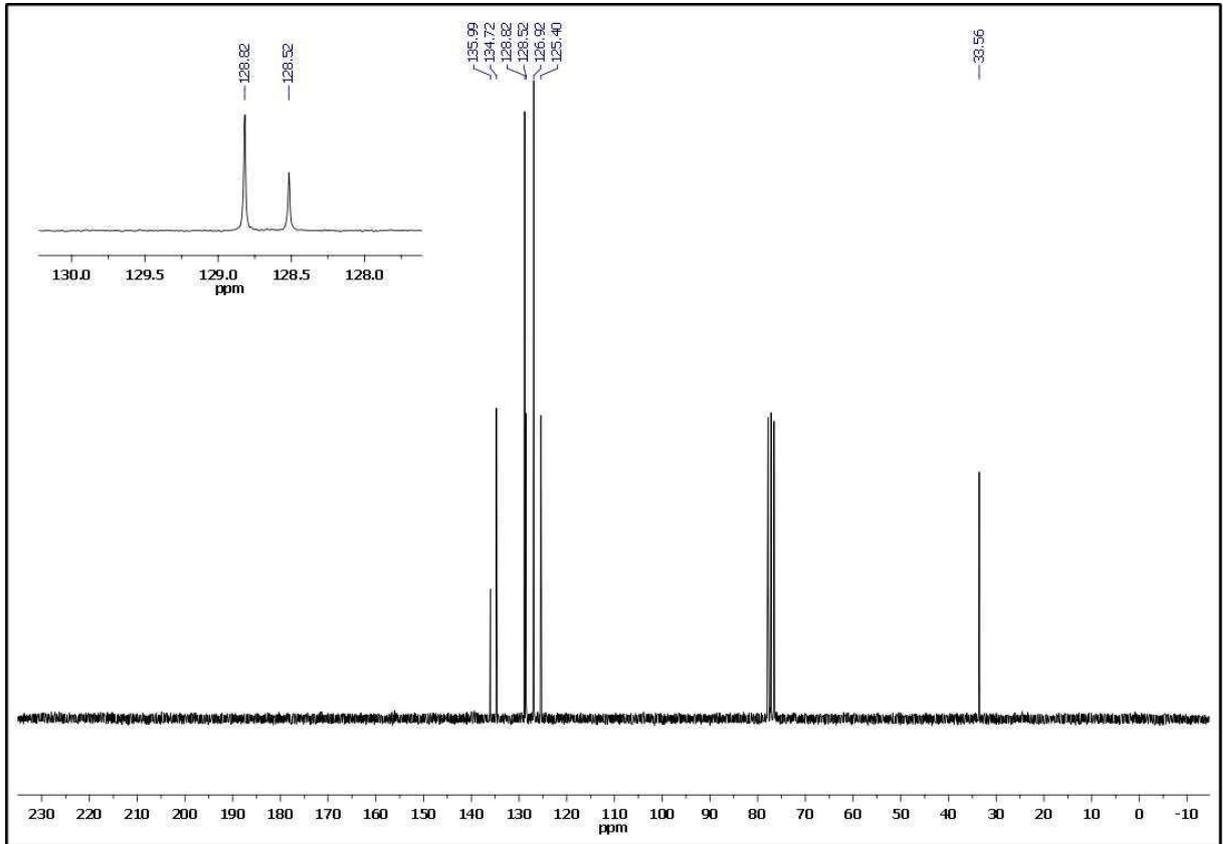




Espectro 20 – Espectro de RMN ^1H do (3-bromo-propenil)-benzeno

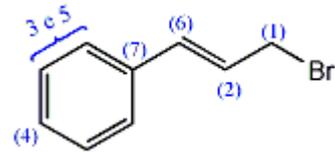
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	4,18 (d, $J = 7,51$ Hz, 2H)
2	6,41 (m, 1H)
3	6,67 (d, $J = 15,75$, 1H)
4	7,27 – 7,43 (m, 5H)

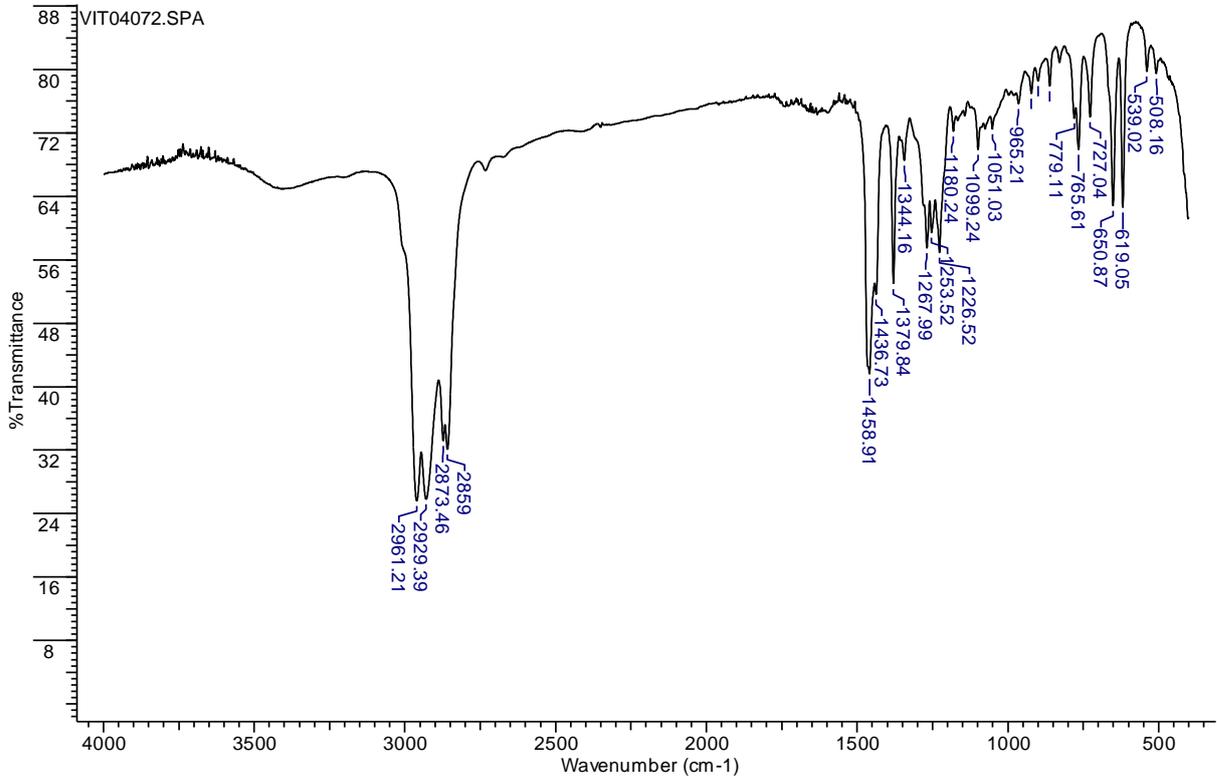
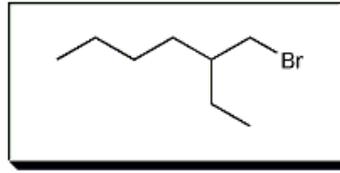




Espectro 21 – Espectro de RMN ^{13}C do (3-bromo-propenil)-benzeno

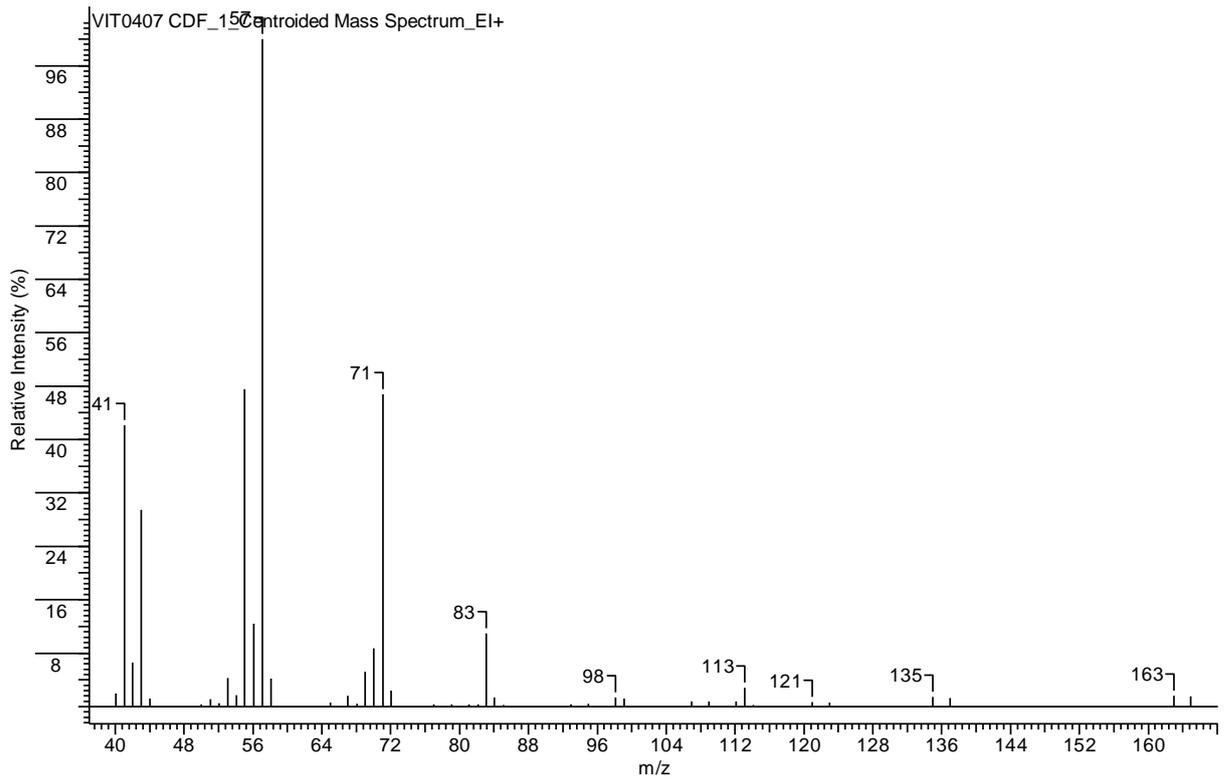
Carbono	δ (ppm)
1	33,56
2	125,40
3 e 5	126,92; 128,92
4	128,52
6	134,72
7	135,99



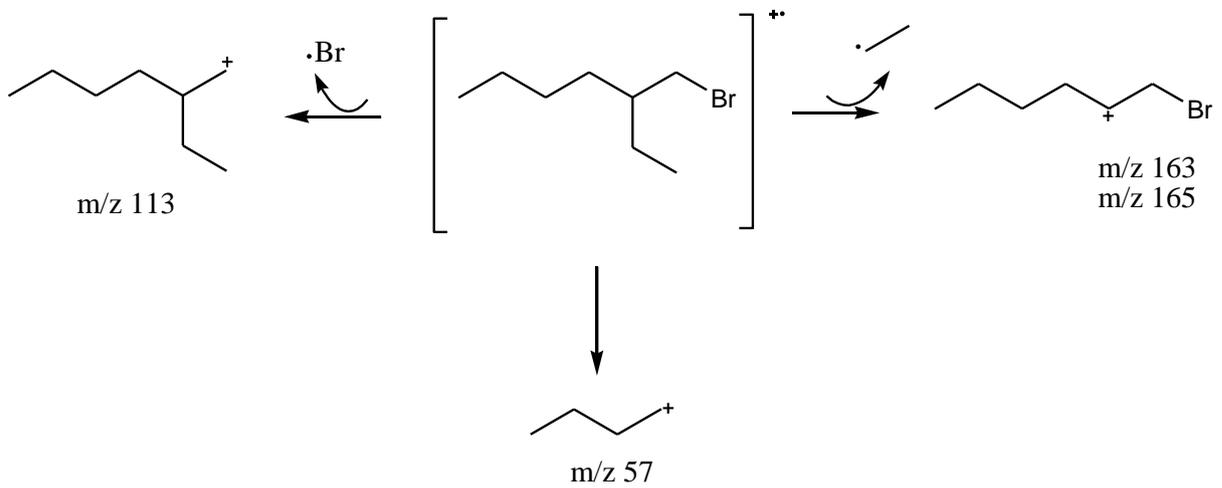


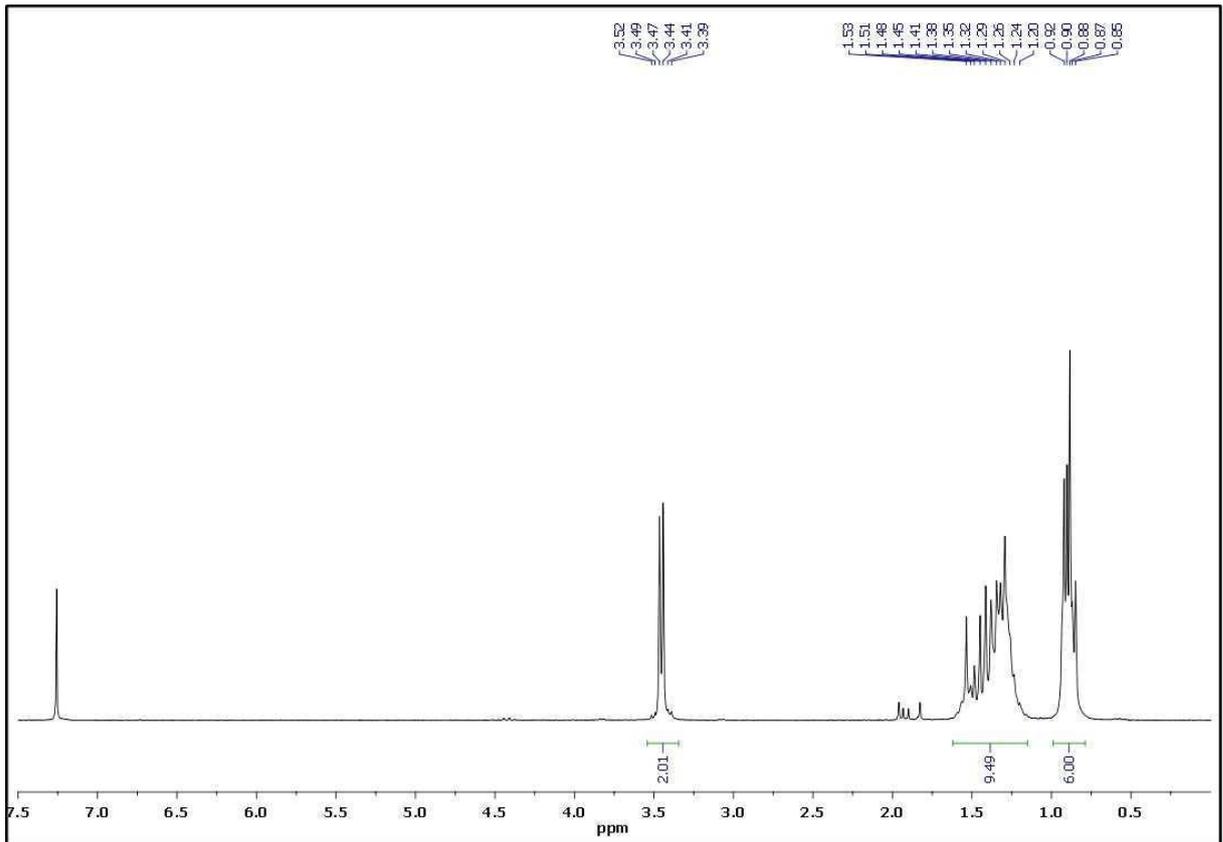
Espectro 22 – Espectro de infravermelho do 3-(bromo-metil)-heptano

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
2961 - 2859	Deformação axial C-H em alcanos
1458, 1379	Deformação angular C-H em alcanos
539	Deformação axial C-Br



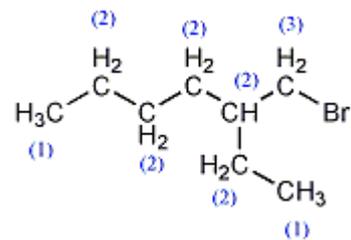
Espectro 23 – Espectro de massas do 3-(bromo-metil)-heptano

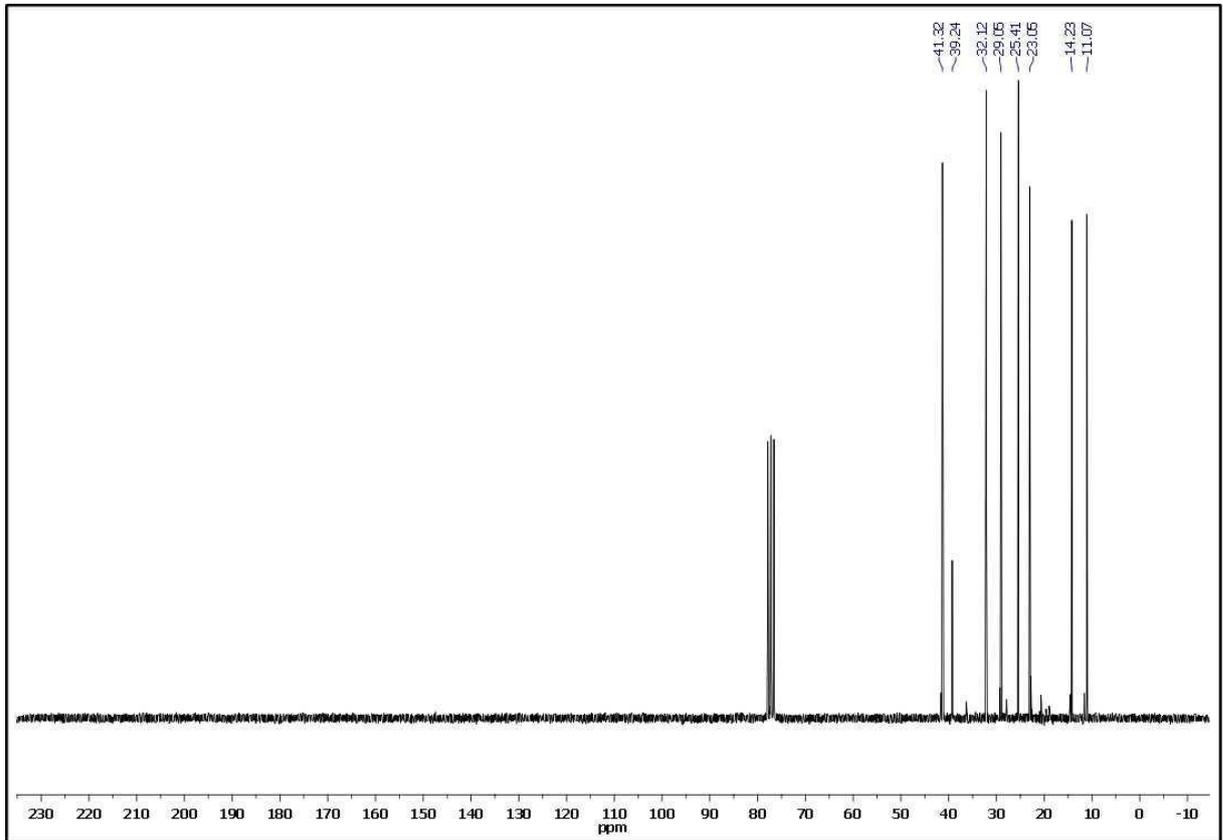




Espectro 24 – Espectro de RMN ^1H do 3-(bromo-metil)-heptano

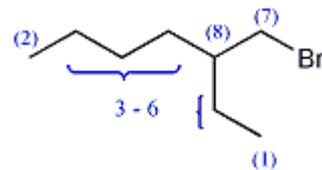
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	0,85 – 0,92 (m, 6H)
2	1,20 – 1,53 (m, 9H)
3	3,45 (m, 2H)

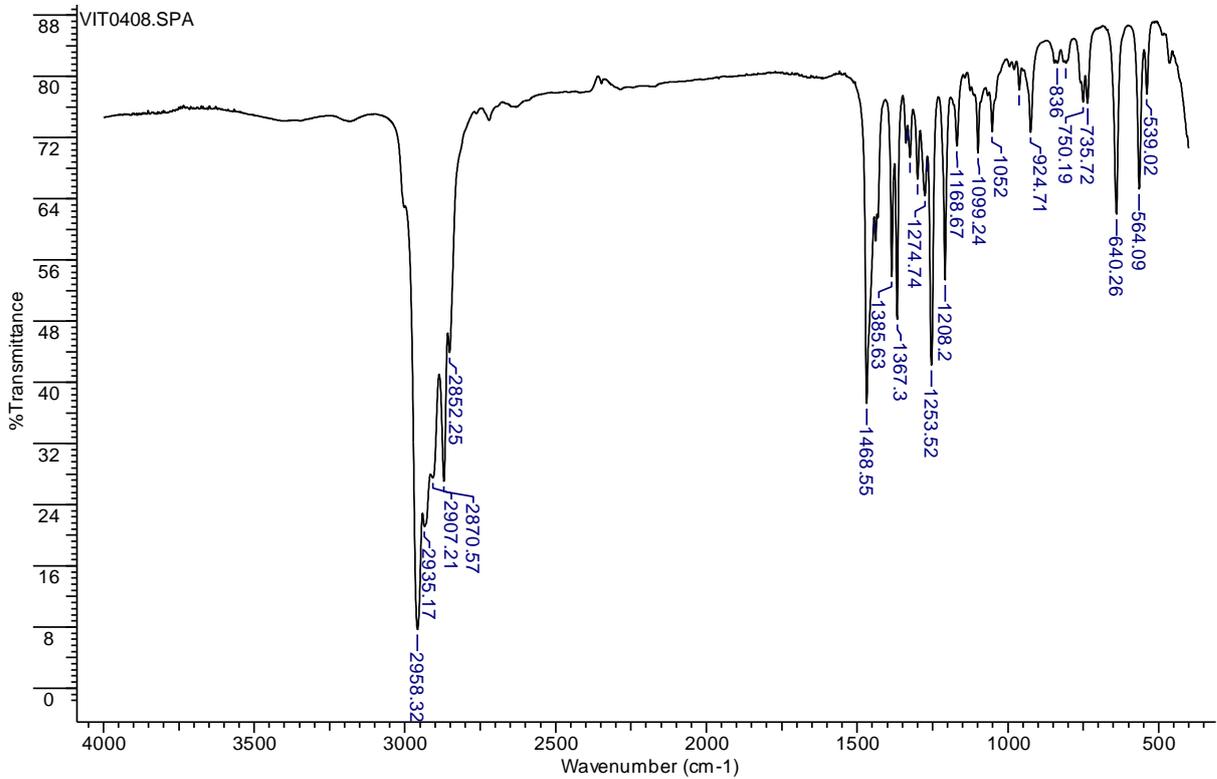
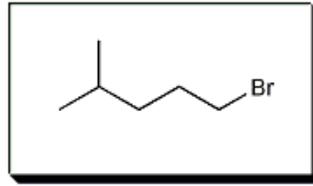




Espectro 25 – Espectro de RMN ^{13}C do 3-(bromo-metil)-heptano

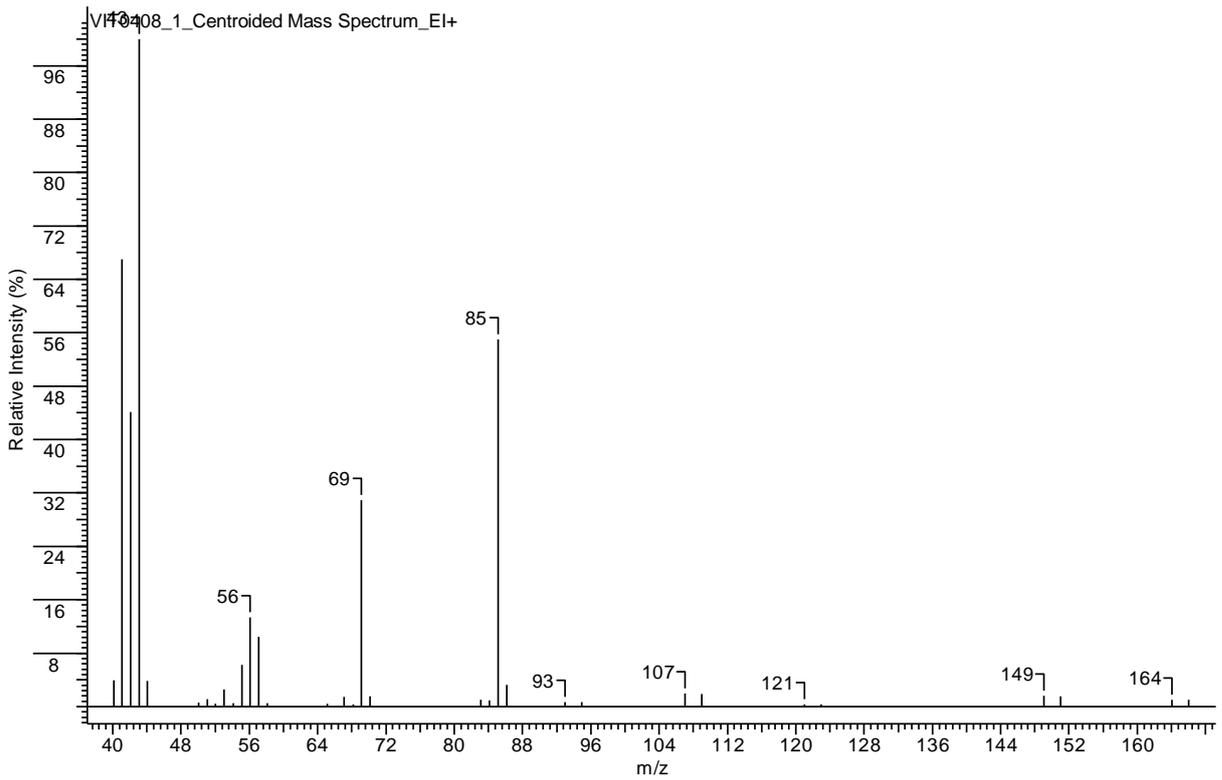
Carbono	δ (ppm)
1	33,66
2	128,53
3 - 6	25,41 - 32,13
4	129,15
5	137,93



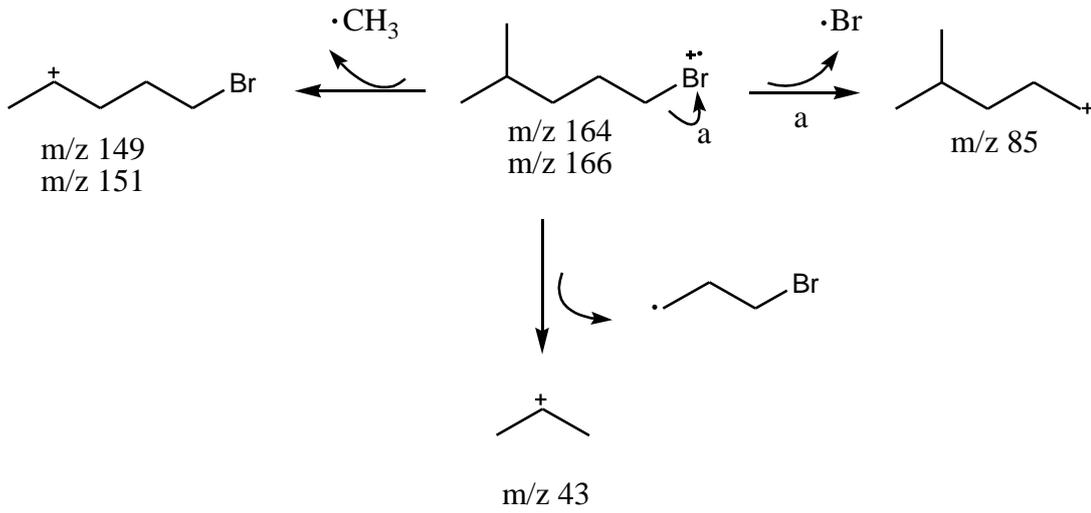


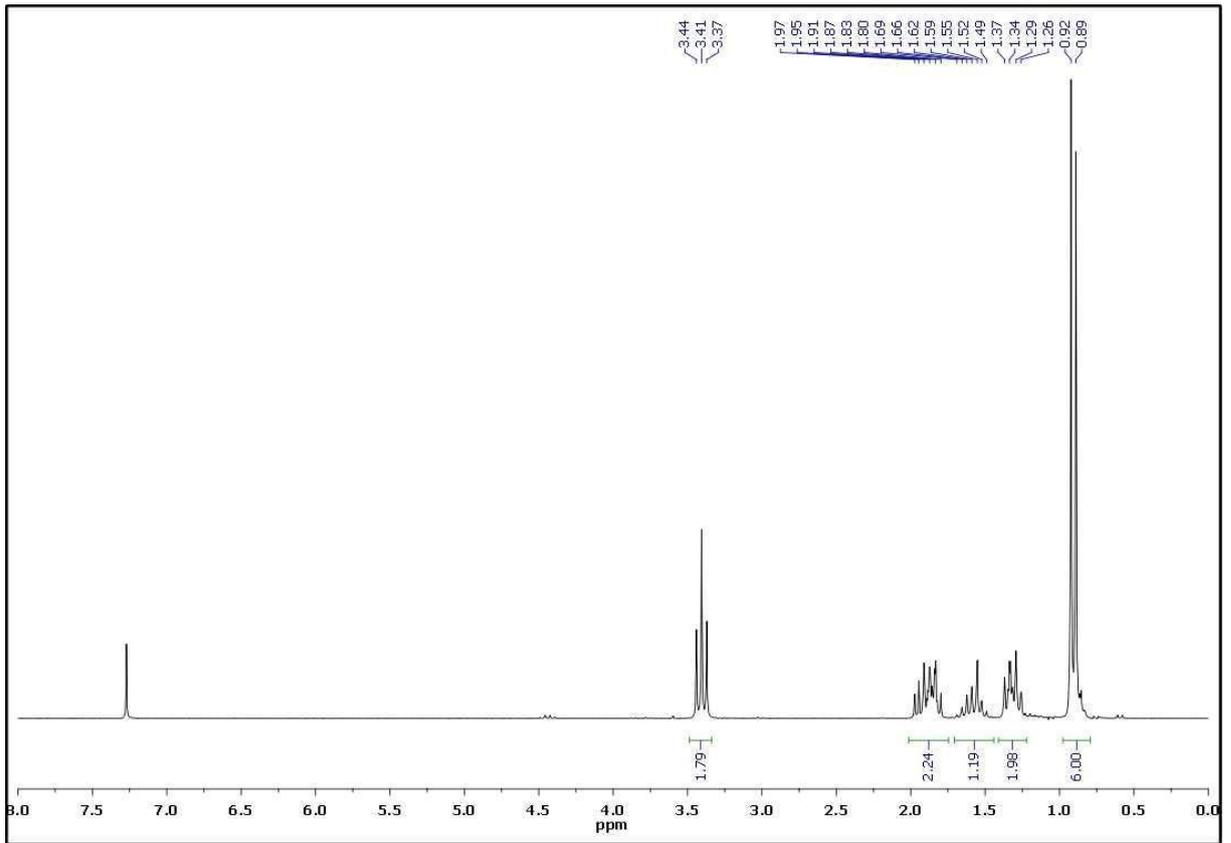
Espectro 26 – Espectro de infravermelho 1-bromo-4-metil-pentano

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
2958 - 2852	Deformação axial C-H em alcanos
1465, 1377	Deformação angular C-H em alcanos
564	Deformação axial C-Br



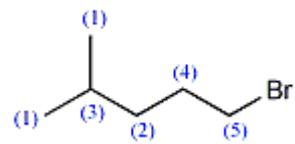
Espectro 27 – Espectro de massas 1-bromo-4-metil-pentano

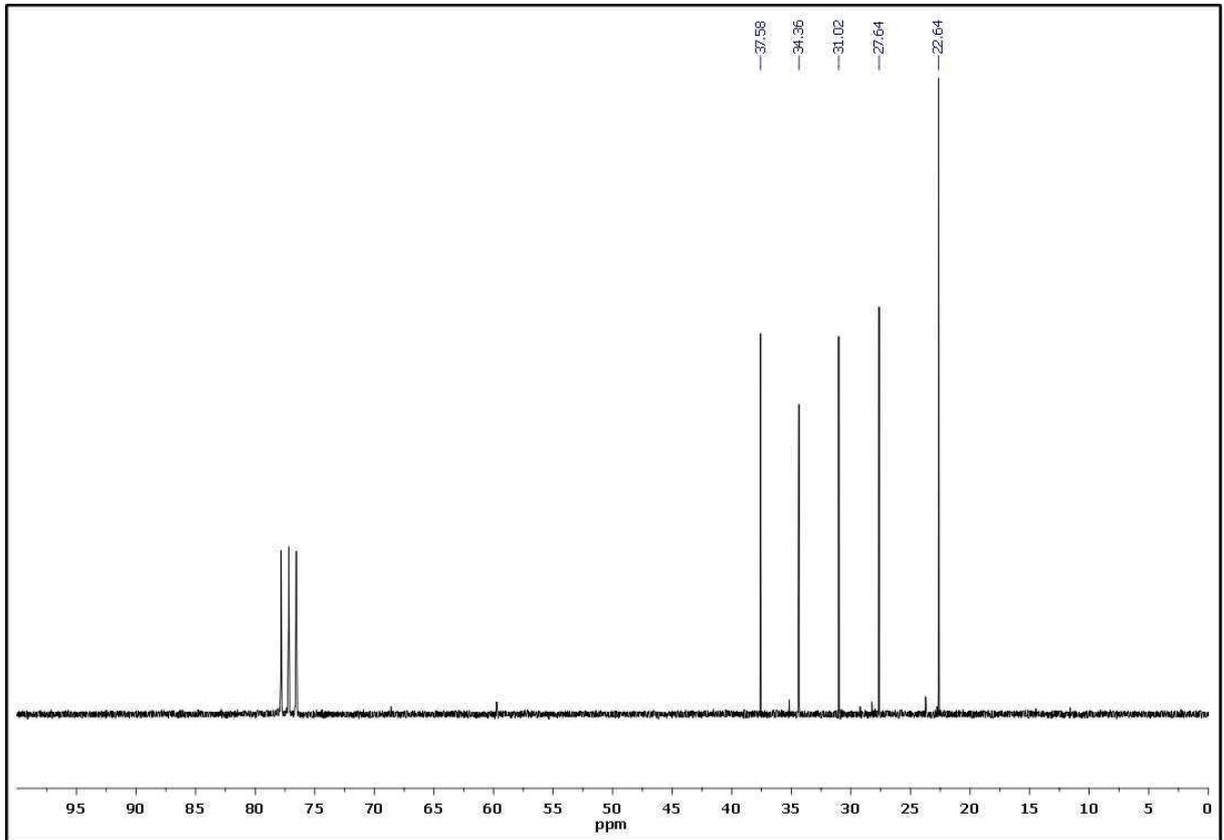




Espectro 28 – Espectro de RMN ^1H 1-bromo-4-metil-pentano.

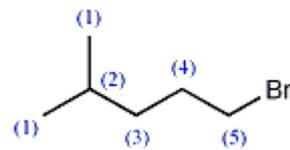
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	0,91 (d, $J = 6,61$ Hz, 6H)
2	1,26 – 1,37 (m, 2H)
3	1,49 – 1,69 (m, 1H)
4	1,80 – 1,97 (m, 2H)
5	3,41 (t, $J = 6,87$ Hz, 2H)

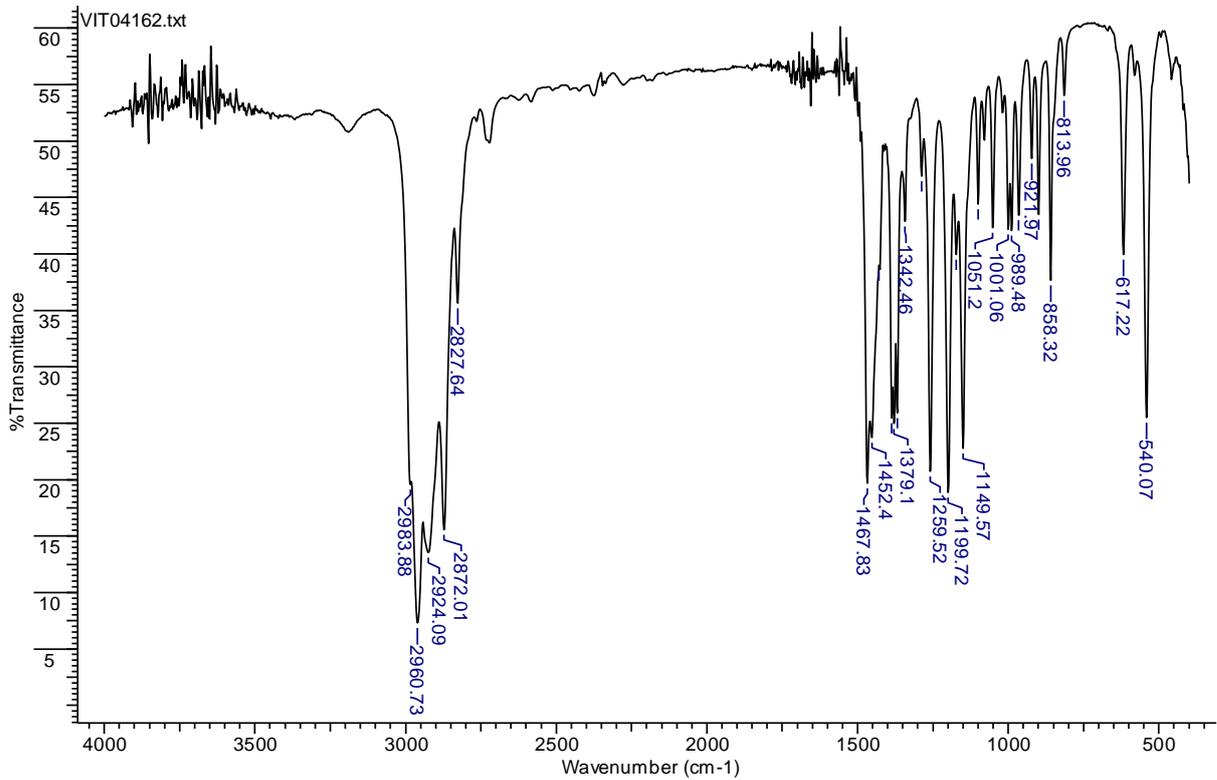
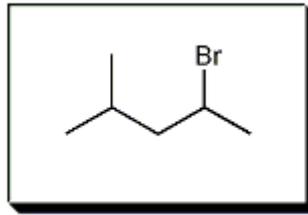




Espectro 29 – Espectro de RMN ^{13}C 1-bromo-4-metil-pentano.

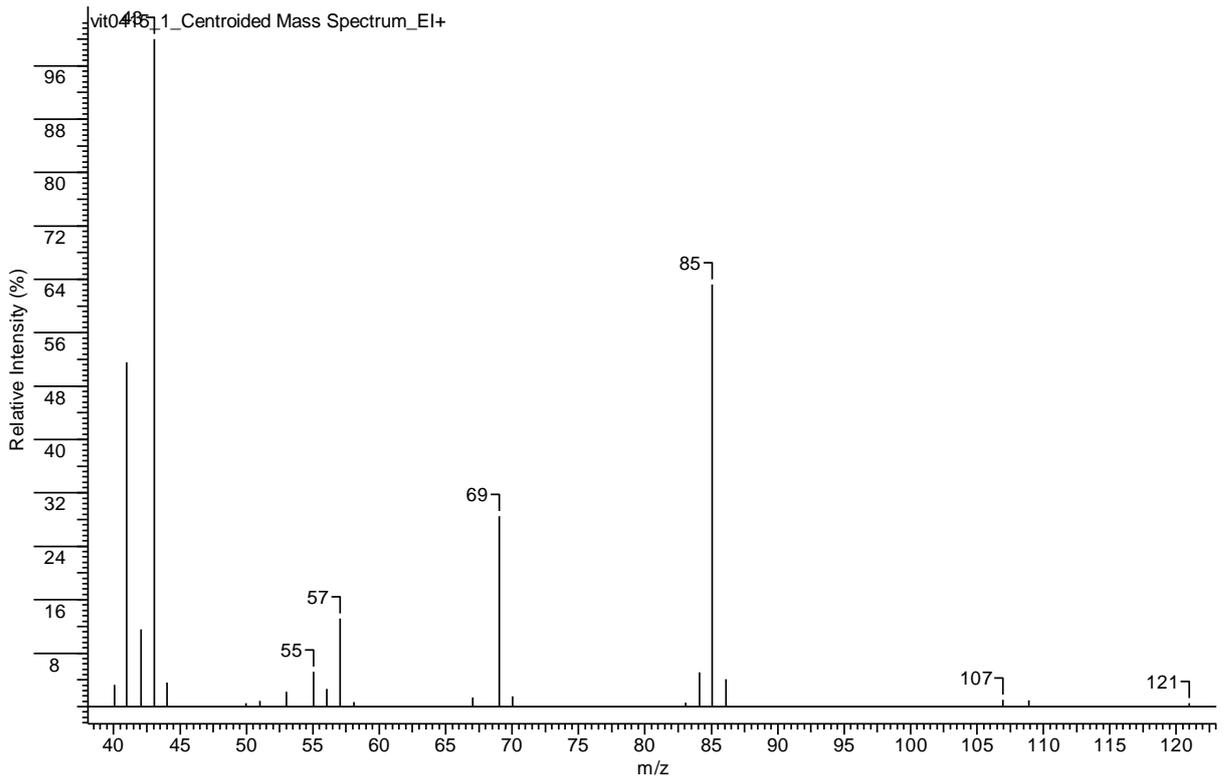
Carbono	δ (ppm)
1	22,64
2	27,64
3	31,02
4	34,36
5	37,58



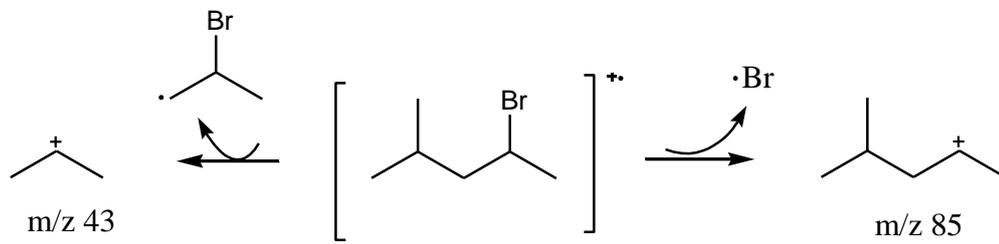


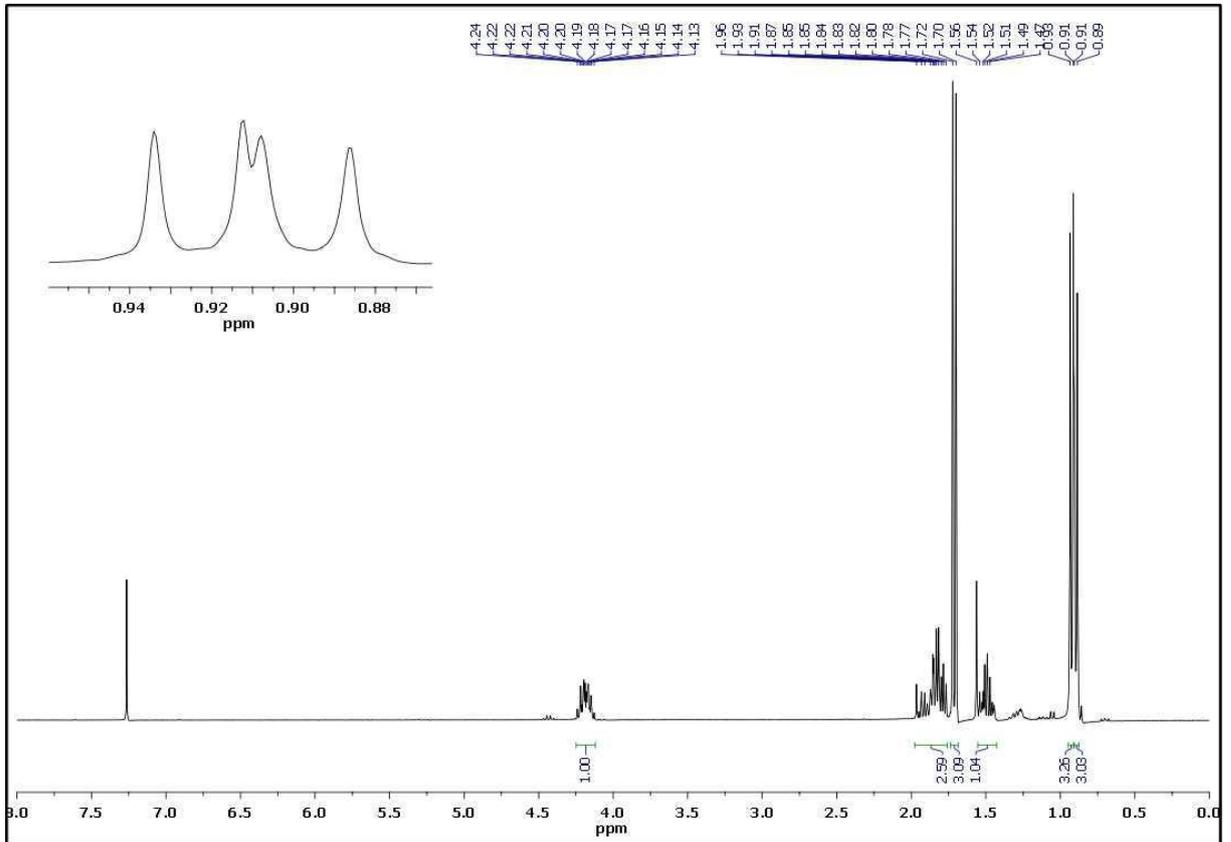
Espectro 30 – Espectro de infravermelho do 2-bromo-4-metil-pentano

ν (cm ⁻¹)	Caracterização
2983 - 2876	Deformação axial C-H em alcanos
1467, 1379	Deformação angular C-H em alcanos
540	Deformação axial C-Br



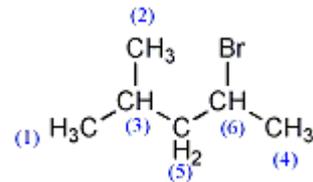
Espectro 31 – Espectro de massas 2-bromo-4-metil-pentano.

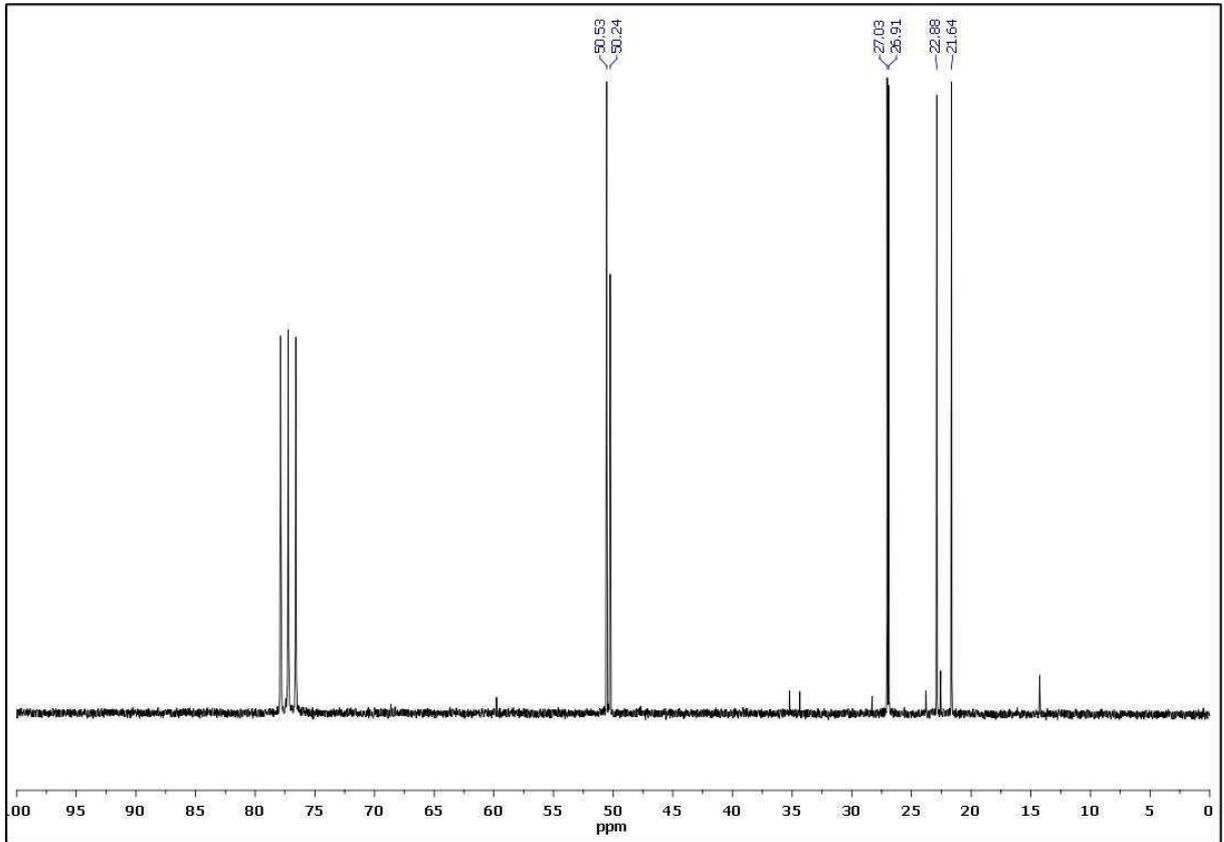




Espectro 32 – Espectro de RMN ^1H 2-bromo-4-metil-pentano.

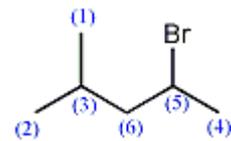
Hidrogênio	δ (ppm); J (Hz)
1	0,90 (d, $J = 6,49$ Hz, 3H)
2	0,92 (d, $J = 6,54$ Hz, 3H)
3	1,44 – 1,54 (m, 1H)
4	1,71 (d, $J = 6,58$ Hz, 3H)
5	1,77 – 1,96 (m, 2H)
6	4,13 – 4,24 (m, 1H)

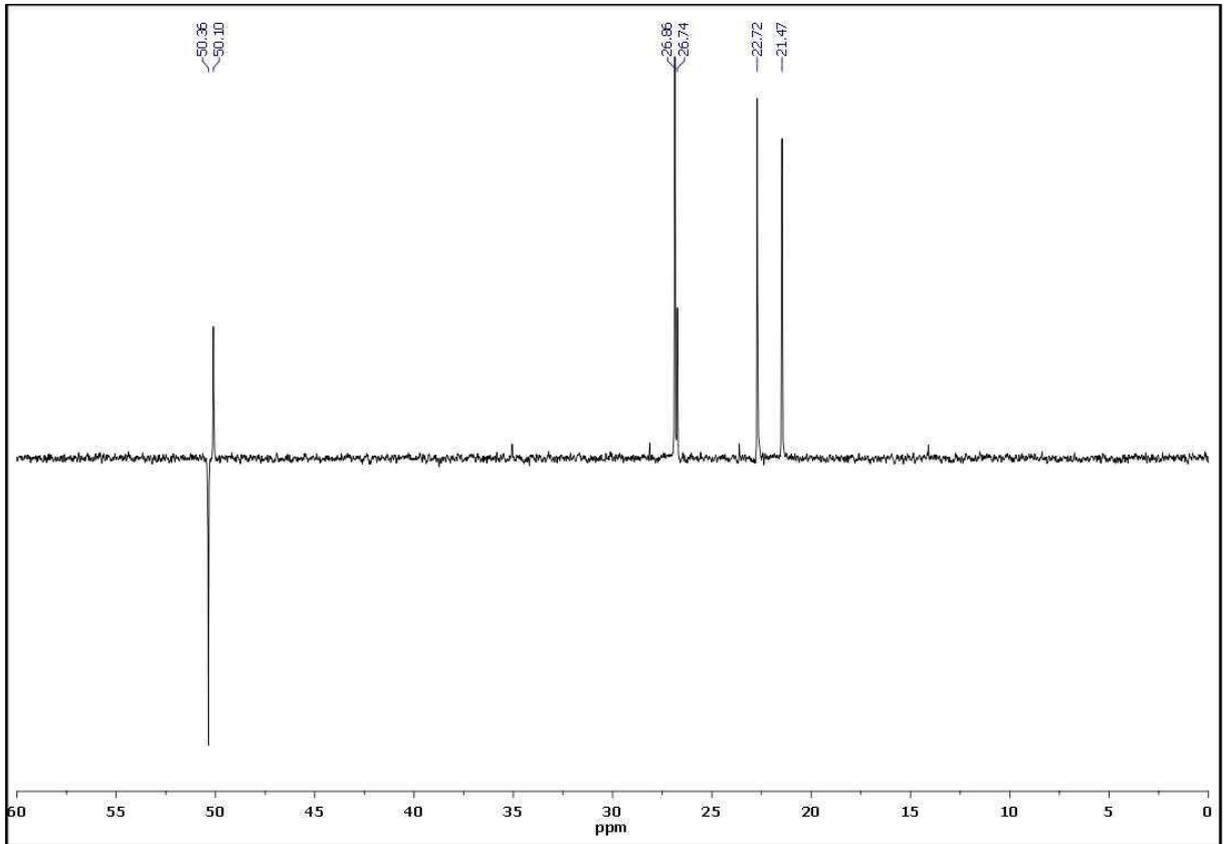




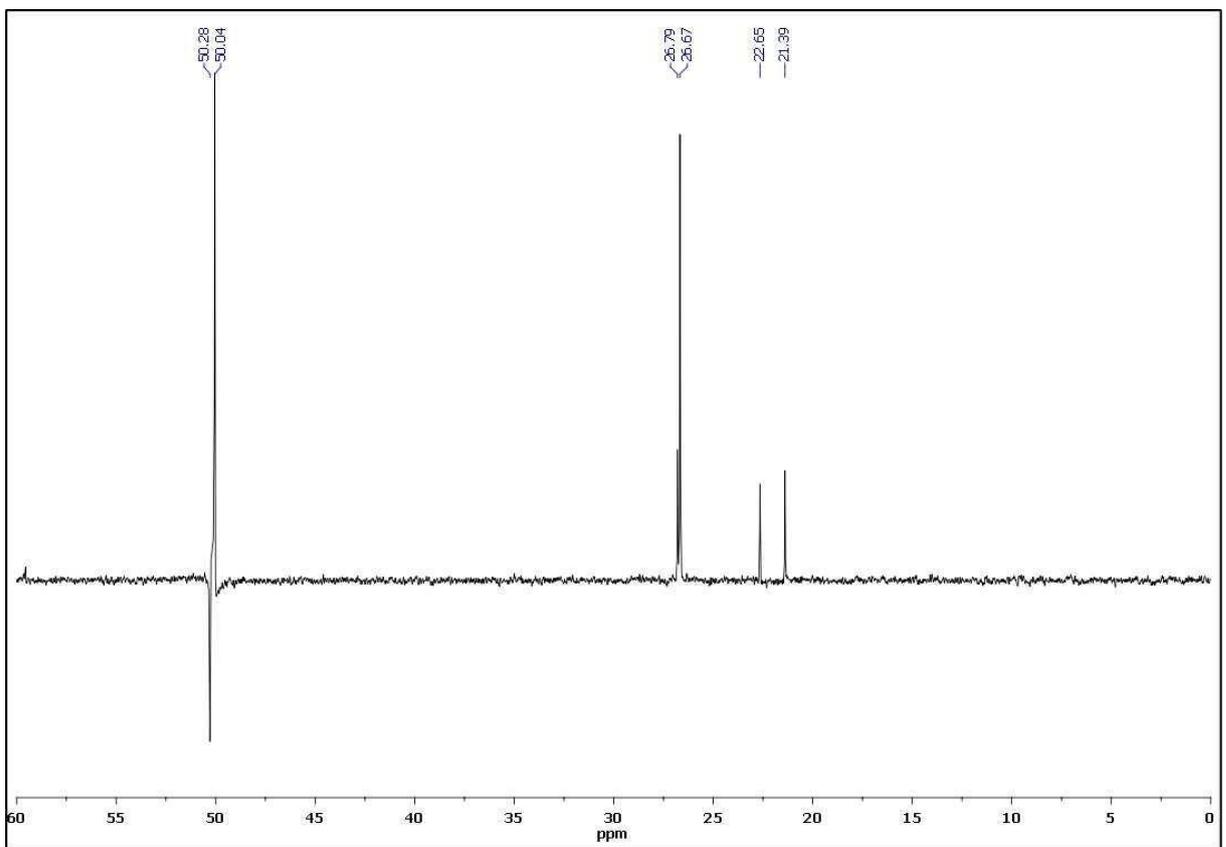
Espectro 33– Espectro de RMN ^{13}C 2-bromo-4-metil-pentano.

Carbono	δ (ppm)
1 - 2	21,64 – 22,88
3	26,91
4	27,03
5	50,24
6	50,53

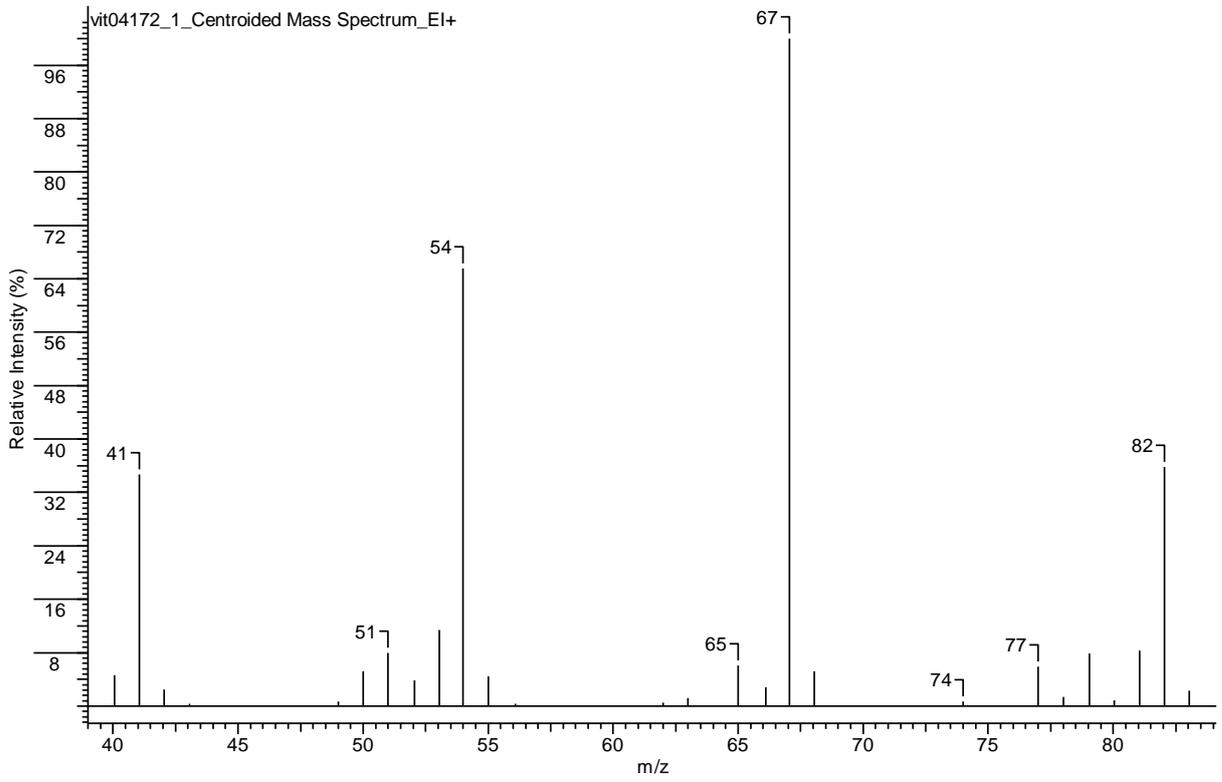




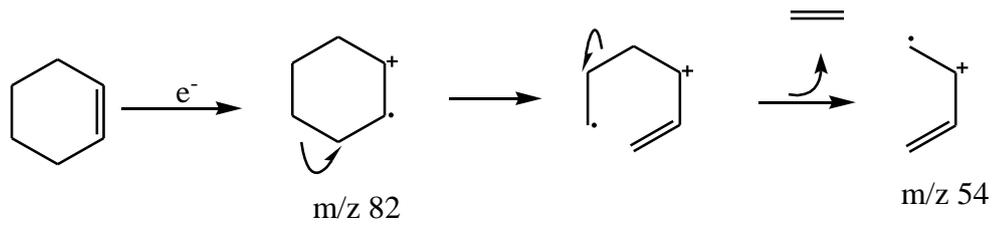
Espectro 34 – DEPT 135 do 2-bromo-4-metil-pentano.

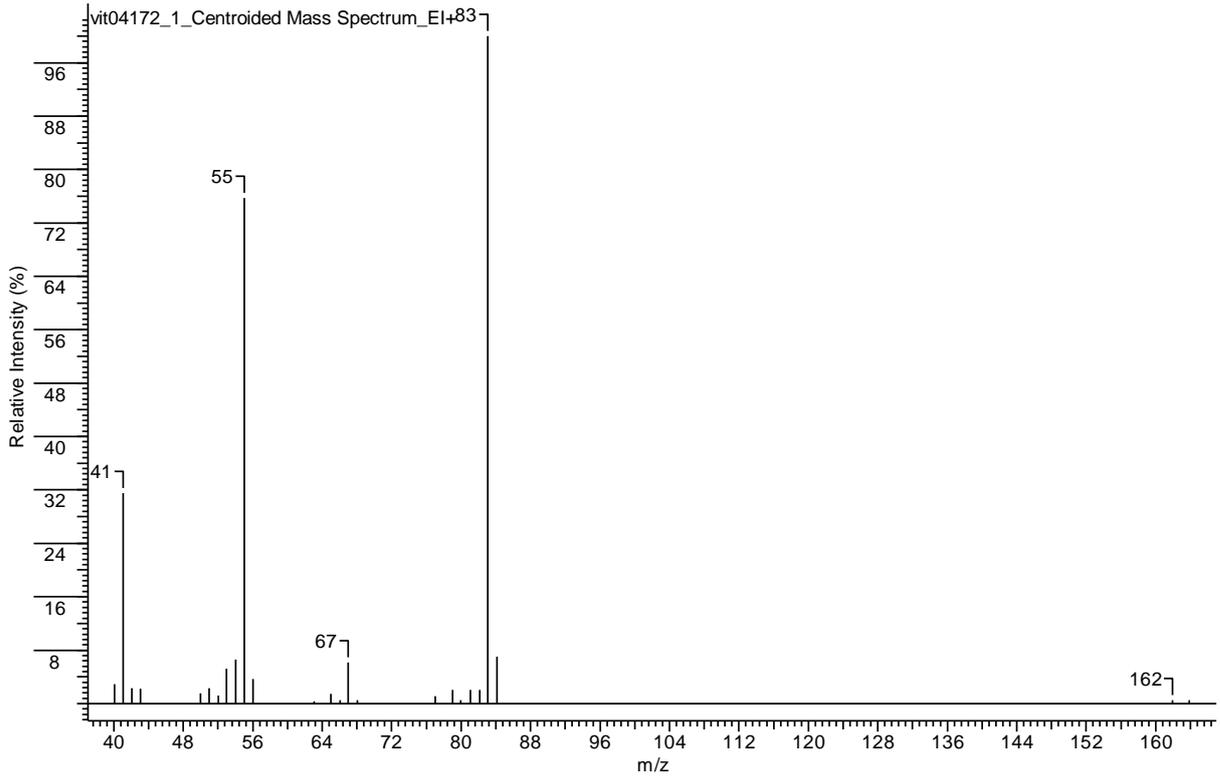


Espectro 35 – DEPT 90 do 2-bromo-4-metil-pentano



Espectro 36 – Espectro de massas do ciclohexeno.





Espectro 37 – Espectro de massas do bromo-ciclohexano.

