



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

Dissertação de Mestrado

REDUÇÃO ELETROQUÍMICA HOMOGÊNEA
DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS
UTILIZANDO ÍONS E COMPLEXOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO

Aderivaldo Pedro da Silva

Recife-PE Brasil

Agosto / 2004



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

**REDUÇÃO ELETROQUÍMICA HOMOGÊNEA
DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS
UTILIZANDO ÍONS E COMPLEXOS DE
METAIS DE TRANSIÇÃO**

Aderivaldo Pedro da Silva*

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

***Bolsista CAPES/CNPq**

Recife-PE Brasil

Agosto / 2004

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Dr. Marcelo Navarro
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Rajendra Mohan Srivastava
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
Departamento de Química da UFMA

"Redução Eletroquímica Homogênea de Substratos Orgânicos utilizando íons de Complexos de Metais"

por

ADERIVALDO PEDRO DA SILVA

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

27 de agosto de 2004

Agradecimentos a Deus

Dou-te graças Senhor, por este momento maravilhoso, por mais esta conquista, por este sonho que tornaste realidade, pois até aqui tens me ajudado.

És o Mestre dos mestres, fonte de todos os dons e conhecimentos. Por isso, peço-te humildade e sabedoria para atuar nos futuros desafios, pois em Cristo sou mais que vencedor.

Sou grato pela tua imensa fidelidade, pois Tu és um Deus fiel. E a tua misericórdia é que me sustenta e me guarda a cada dia, concedendo-me bênçãos sem fim.

Um muito obrigado!!!

Dedicatória

Ofereço esta vitória aos meus adoráveis pais: Ivonete e José Pedro. Pais que me educaram com honestidade, verdade e moral. Possibilitaram me os estudos, mesmo em momentos difíceis, sempre lutaram para fornecer o melhor. O Senhor me deu os melhores pais que poderia ter. Quem tem pais assim não precisa de mais nada, ter mais do que isto atrapalharia minha formação como ser humano.

E a minha amável esposa, companheira em todas as horas, que sempre puder contar com sua compreensão nos momentos difíceis. Deus não me deu só uma esposa, Ele me deu uma bênção.

Agradecimentos Especiais

Ao Professor Marcelo Navarro pela orientação, amizade, paciência e confiança. Mostrou com simplicidade, experiência e persistência que a batalha, às vezes, pode ser árdua, mas com certeza podemos vencê-la. Foi mais que um orientador, foi um amigo.

À Daniela pelo estímulo e apóio.

À Madalena pela eterna cooperação durante todo o curso. Que junto com o João Carlos tem o impressionante hábito de se dispor a ajudar, não se importando em nenhum momento de ser prejudicada, pensando somente em contribuir para enriquecer o conhecimento.

Ao João Carlos que tanto cooperou aconselhando-me com sua experiência profissional. Foram de extrema valia os momentos de reflexão, muito me amadureceram.

Ao Clécio, exemplo de perseverança e amizade, tanto me ensinou sobre os árduos caminhos desta batalha.

Ao Alberto que foi mais que um irmão, sempre presente para ajudar.

Ao Tupolevck que juntos iniciamos e concluímos esta batalha, compartilhando bons e maus momentos.

À Juliana Manso sempre disposta a contribuir para realização deste trabalho, foi preciosa na conclusão deste trabalho.

À Débora pela sua presteza, embora tenha conhecido a tão pouco tempo foi primordial na conclusão deste trabalho.

À Josiane pelo carinho e amizade, que mesmo longe sempre esteve presente.

Ao Cel Mesquita, comandante do Colégio Militar do Recife – CMR, por seu apoio para conclusão deste curso.

E, principalmente à minha querida família, que foram os primeiros a acreditarem em mim, apesar das dificuldades, conseguimos vencer juntos.

Agradecimentos

Aos técnicos da Central Analítica que muito cooperaram com os espectros: Érida, Eliete, Ricardo, Lúcio, Katiana.

A todos os funcionários da Secretaria do DQF.

Aos amigos: Will, Nivaldo, Flávio Demésio, P. Júnior e Reginaldo.

Aos amigos da Seção “C” do CMR em especial ao Cap De Assis e a Sub-Seção de Química pelo apoio: Ana Paula, Maria de Jesus, Côrrea da Cunha e Vagner.

Aos amigos do laboratório que tanto contribuíram para o curso passar da melhor forma possível, deixando o ambiente de trabalho um local agradável de se conviver: Carol, Clésia, Diogo, Jadson, Luiz Carlos, Ronaldo, Saulo e Viviane.

A todos os professores do DQF, em especial a Benício, Fernando, Flamarion, Ivani, Ivanildo, Júnior, Lothar, Mohan, Paulo, Ricardo Longo, Simone.

A todos os amigos e colegas do DQF: Andréa, Fernanda, Givanildo, Joacy, Maria José, Patrícia Lima, Robson, Rosane, Rogério, Zinha, Wagner entre tantos outros.

SUMÁRIO

Sumário	i
Lista de Esquemas	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Abreviaturas e símbolos mais usados	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 – Introdução	01
1.1 – A Eletrossíntese Orgânica	01
1.2 – A Redução Química e a Redução Eletroquímica	03
1.3 – Redução de Complexos de Níquel	05
1.4 – A Hidrogenação Catalítica Versus a Hidrogenação Eletrocatalítica	07
1.5 – O Controle do Processo Reacional	09
1.6 – Processos Eletródicos Básicos – A Dupla Camada	13
1.6.1 – A Dupla Camada de Helmholtz	14
1.6.2 – Modelo da Dupla Camada de Gouy-Chapman	15
1.6.3 – Modelo da Dupla Camada de Stern	16
1.6.4 – Modelo da dupla Camada de Grahame	16
1.6.5 – Modelo da dupla Camada de Bockris, Devanathan e Muller	17
1.7 – Voltametria Cíclica	18
1.7.1 – Processos reversíveis	19
1.7.2 – Processos irreversíveis	20
1.7.3 – Processos quase-reversíveis	21
2 – Objetivo	22
3 – Parte Experimental	23
3.1 – Instrumentos e Técnicas Gerais	23
3.2 – Reagentes, Solventes e Complexos Utilizados	23
3.2.2 – Preparação e Caracterização dos Complexos	23

3.2.2.1 – Complexo: brometo de níquel 2,2'-bipiridina	23
3.2.2.2 – Complexo: brometo de níquel 1,10 fenantrolina	25
3.2.2.3 – Complexo: sulfato ferroso 2,2'-bipiridina	26
3.3 – Condições Experimentais	27
3.3.1 – Eletrólise	27
3.3.1 – Voltametria Cíclica	29
4 – Resultados e Discussão	30
4.1 – Estudos das Condições Experimentais para Redução Eletroquímica Homogênea da 2-cicloexen-1-ona	30
4.1.1 – Tipo de Ânodo de Sacrifício e Tipo de Mediador	31
4.1.2 – Tipo de solvente	35
4.1.3 – Tipo de Eletrólito de Suporte	38
4.2 – Redução Eletroquímica Homogênea de Compostos Insaturados na Presença de Diferentes Mediadores	39
4.2.1 – Substratos Insaturados Aromáticos	40
4.2.2 Substratos Insaturados Alifáticos	45
4.3 – Estudos Preliminares sobre a Redução da 2-cicloexen-1-ona frente alguns Complexos de Ni e Fe através da Técnica de Voltametria Cíclica	52
5 – Conclusão	56
6 – Referências	57

Lista de Esquemas.

Esquema 1. Transferência eletrônica no cátodo, utilizando um mediador “in situ”	04
Esquema 2. Dimerização de haletos de arila catalisados por complexos de Ni	05
Esquema 3. Hidrogenação catalítica	07
Esquema 4. Hidrogenação electrocatalítica	08
Esquema 5. Redução electroquímica da 2-cicloexen-1-ona	30
Esquema 6. Ativação do zinco em acetonitrila	36
Esquema 7. Redução electroquímica homogênea do benzaldeído	40
Esquema 8. Redução electroquímica homogênea da acetofenona	42
Esquema 9. Redução electroquímica homogênea do estireno	43
Esquema 10. Redução electroquímica homogênea da <i>trans</i> -4-fenil-3-buten-2-ona	44
Esquema 11. Redução electroquímica homogênea do citral	45
Esquema 12. Redução electroquímica homogênea do 1,3-cicloexadieno	47
Esquema 13. Redução electroquímica do linalol	49
Esquema 14. Redução electroquímica homogênea da cicloexanona	50
Esquema 14. Redução electroquímica homogênea do cicloexeno	51

Lista de Figuras.

Figura 1. Modelo da dupla camada de Helmholtz	14
Figura 2. Modelo da camada difusa a região externa é uma atmosfera de contra-íons	15
Figura 3. Modelo da dupla camada de Stern	16
Figura 4. Modelo da dupla camada de Grahame	17
Figura 5. Modelo da dupla camada de Bockris, Devanathan e Muller	17
Figura 6. Voltametria Cíclica – perturbação aplicada e resposta obtida	18
Figura 7. resposta obtida para uma reação reversível	20
Figura 8. Estrutura do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$	24
Figura 9. Caracterização do complexo de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ por voltametria cíclica	24
Figura 10. Estrutura do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$	25
Figura 11. Caracterização do complexo de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ por voltametria cíclica	25
Figura 12. Estrutura do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$	26
Figura 13. Caracterização do complexo de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$ por voltametria cíclica	26
Figura 14. cela eletrolítica contendo três entradas utilizadas para reações ‘in-cell’	27
Figura 15. cela utilizada para voltametria cíclica	29
Figura 16. Voltamograma cíclico de uma solução $2,5 \times 10^{-3}$ M de 2-cicloexen-1-ona em DMF + 0,1 M NaI	52
Figura 17. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona	53
Figura 18. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona com sucessivas adições	53
Figura 19. Voltamograma cíclico mostrando a influência do Fe^{2+} na redução da 2-cicloexen-1-ona com sucessivas adições	54
Figura 20. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona	54

Lista de Tabelas.

Tabela 1. Testes diagnósticos em VC para processos reversíveis e irreversíveis	21
Tabela 2. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de Zn, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 100 mA e mediadores metálicos	31
Tabela 3. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de Zn, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA e complexos de Ni e Fe como mediadores	32
Tabela 4. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de Fe e Ni, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA e complexos de Ni e Fe como mediadores	33
Tabela 5. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em cátodo de Ni, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ como mediador	35
Tabela 6. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, corrente constante de 100 mA e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ como mediador	38
Tabela 7. Eletrólise do benzaldeído em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante	40
Tabela 8. Eletrólise da acetofenona em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA	42
Tabela 9. Eletrólise do estireno em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 100 mA	43
Tabela 10. Eletrólise do <i>trans</i> -4-fenil-3-buten-2-ona em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA	44
Tabela 11. Eletrólise do citral em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 100 mA	45
Tabela 12. Eletrólise do 1,3-cicloexadieno em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 100mA	47
Tabela 13. Eletrólise do linalol em cátodo de Ni, ânodo de sacrificio de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA	49
Tabela 14. Eletrólise da cicloexanona em cátodo de Ni, ânodo de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 100mA	50
Tabela 15. Eletrólise do cicloexeno em cátodo de Ni, ânodo de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 100 mA	51

Abreviaturas e símbolos mais usados

Acetonitrila	ACN
Ampère	A
Brometo de níquel 2,2'-bipiridina	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂
Brometo de níquel 1,10-fenantrolina	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂
Brometo de tetrabutylamônio	TBABr
Corrente de pico anódica	I _{pa}
Corrente de pico catódica	I _{pc}
Cromatografia gasosa e espectro de massa	GC/MS
Dimetilformamida	DMF
Iodeto de sódio	NaI
Potencial de meia onda	E _{1/2}
Potencial de pico à meia altura	E _{p1/2}
Potencial de pico anódico	E _{pa}
Potencial de pico catódico	E _{pc}
Reação de desprendimento de hidrogênio	RDH
Sulfato ferroso 2,2'-bipiridina	[Fe ^{II} (bipi)]SO ₄
Tetrafluorborato de tetrabutylamônio	TBABF ₄
Velocidade de varredura	v

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a redução de substratos orgânicos, mediada por alguns compostos inorgânicos. Um sistema eletroquímico foi desenvolvido para regenerar espécies mediadoras redutoras. Foram utilizados alguns íons metálicos e complexos de metais de transição como mediadores: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$, $[Ni^{II}(fen)]Br_2$ e $[Fe^{II}(bipi)]SO_4$.

Na busca dos parâmetros de referência para a determinação das melhores condições experimentais, foram realizadas eletrólises utilizando a 2-cicloexen-1-ona como substrato padrão. Foram testados diferentes solventes, eletrólito de suporte, ânodo de sacrifício e mediador. Uma vez que a 2-cicloexen-1-ona apresenta dois tipos de insaturação (carbonílica e olefínica), foi possível determinar condições experimentais para seletividade e não-seletividade do meio reacional frente ao sistema π conjugado. A eficiência eletroquímica do meio reacional foi baixa na maioria dos casos, variando de 2 a 54%. A cicloexanona foi obtida em um meio mais seletivo com rendimento de 82%, usando: DMF, NaI (0,2 M), 0,2 equivalentes de $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$ e ânodo de sacrifício de Zn. O meio mais reativo permitiu a obtenção de cicloexanol com 96% de rendimento, através da troca do ânodo de sacrifício de Zn para Fe.

Foram testados alguns substratos orgânicos para redução eletroquímica homogênea do: benzaldeído, acetofenona, estireno, *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona, citral, 1,3-cicloexadieno, linalol, cicloexanona e cicloexeno; utilizando para estas reações os parâmetros ideais. Foram obtidos os respectivos produtos de redução para os substratos orgânicos utilizando o sistema reacional mais reativo (presença de Fe^{2+}): álcool benzílico (87%), 1-fenil-etan-1-ol (71%), etilbenzeno (99%), 4-fenil-2-butanona (71%), nerol + geraniol (75%), cicloexeno (88%), 3,7-dimetil-6-octen-3-ol (77%) e cicloexanol (100%). Em alguns casos, resultados mais seletivos foram alcançados na presença de ânodo de Zn. 4-fenil-2-butanona (88%), citronelal (27%; produto de redução seletiva do citral). O cicloexeno não apresentou reatividade em nenhum dos casos.

ABSTRACT

The reduction of organic substrates mediated by some inorganic compounds was investigated. An electrochemical system was employed to regenerate reduced mediator species. Some metallic ions and transition metal complexes were tested: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$, $[Ni^{II}(fen)]Br_2$ e $[Fe^{II}(bipi)]SO_4$.

Looking for to determine some reference parameters and the best experimental conditions, some electrolyses were carried out using the 2-cyclohexen-1-one as standard substrate. Different solvents, supporting electrolytes, sacrificial anodes and mediators were tested. Since 2-cyclohexen-1-one presents two different unsaturations (olefinic and carbonylic), it was possible to determine the experimental conditions for the reactivity and selectivity of the π conjugated system. The electrochemical efficiency of the reaction medium was low in most cases varying from 2% to 54%. Cyclohexanone was obtained in a more selective manner yielding 82%, using: DMF, (0.2 M) NaI, 0.2 equivalents of $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$ and sacrificial anode of Zn. A more reactive medium was observed replacing Zn sacrificial anode by Fe, giving 96% of cyclohexanol.

The homogeneous electrochemical reduction of several organic substrates (benzaldehyde, acetophenone, styrene, *trans*-4-phenyl-3-buten-2-one, citral, 1,3-cyclohexadiene, linalool, a cyclohexanone and cyclohexene) was carried out, taking into account these ideal reaction parameters. It was obtained the respective reduction products using the more reactive parameters (Fe sacrificial anode): benzyl alcohol (87%), 1-phenyl-ethan-1-ol (71%), ethylbenzene (99%), 4-phenyl-2-butanone (71%), nerol + geraniol (75%), cyclohexene (88%), 3,7-dimethyl-6-octen-3-ol (77%) and cyclohexanol (100%). More selective results were achieved in some cases by choosing Zn as sacrificial anode: 4-phenyl-2-butanone (88%), citronellal (27%; selective reduction product of citral). The cyclohexene was not reactive in any case.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – A Eletrossíntese Orgânica.

A Eletroquímica, em especial a Síntese Eletroquímica, tem sido largamente utilizada como ferramenta para obtenção de diversos produtos,¹ tendo como um dos principais exemplos a reação de Kolbe,² conhecida há mais de um século. Contudo a eletrossíntese orgânica não teve o sucesso esperado por todos aqueles que trabalhavam ou mesmo vislumbravam esta área, provavelmente devido à necessidade de um aparato eletroquímico adequado, condições reacionais, fraca reatividade dos materiais eletródicos, conjugada com a necessidade de uma baixa densidade de corrente; tudo isto somado a uma baixa eficiência dos resultados.³

A eletroquímica teve seu salto qualitativo após a 2ª Guerra Mundial, com a implementação dos primeiros processos eletroquímicos em larga escala, como a hidrodimerização da acrilonitrila à adiponitrila (usada na manufatura do nylon), realizada pela Monsanto,^{4,5,6} entre outros materiais que mais tarde, devido a sua viabilidade econômica, foram produzidos industrialmente.⁷

Alguns entendem a eletrossíntese orgânica como sendo apenas uma reação eletroquímica ocorrendo através de uma eletrólise, isto é, reações envolvendo um conjunto de fenômenos químicos que ocorrem nos eletrodos imersos em uma solução condutora, provocados pela passagem de uma corrente elétrica. Como consequência transferência eletrônica, podem ocorrer diversos tipos de reações: decomposição, deposição, desprendimento gasoso, combinação, adição, substituição, etc. Entretanto, não podemos desprezar, entre outras, as características da eletroquímica orgânica que estuda as propriedades elétricas das soluções, comportamento de reagentes e eletrodos em meio líquido, etc.^{3,8,9,10,11}

¹ R. C. Alkire; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 274.

² H. Kolbe; *Ann. Chem. Pharm.*, **1849**, 69, 257.

³ H. Lund, M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry. an introduction and a guide*, Marcel Dekker, Inc., 1991.

⁴ J. H. Wagenknecht; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 271.

⁵ D. Danly; *Hydrocarbon Processing*, **1981**, 161.

⁶ D. Danly; *Chemistry and Industry*, **1979**, 439.

⁷ W. E. Haupin; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 279.

⁸ R. M. C. Carrijo, J. R. Romero; *Quim. Nova*, **2000**, 23, 331.

⁹ D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 179, 263.

¹⁰ M. Navarro, D.M. A. F. Navarro, *Química Nova*, **2004**, 27, 301.

¹¹ M. Navarro, D.M. A. F. Navarro; *J. Chem. Ed.*, **2004**, no prelo.

Sendo assim, podemos citar algumas considerações sobre a Eletroquímica Orgânica:³

- a. Este tipo de reação se processa em solução;
- b. As reações envolvem a troca de elétrons com o eletrodo;
- c. É necessária a presença de eletróforos (grupos contendo δ^+ , recebem elétrons para reduzir; δ^- , doam elétrons para se oxidar) na molécula orgânica.

A síntese eletroquímica está muito além dos aparatos descritos, ela envolve uma série de questões complexas as quais nos fornecem diferentes vias, algumas delas melhores do que o método químico tradicional, para obtenção do produto desejado.³

Em muitos processos eletroquímicos observa-se um ganho adicional de energia e seletividade, além disto é uma excelente ferramenta para obtenção das constantes cinéticas e termodinâmicas dos sistemas observados.^{3,12,13} Com esta técnica, muitos químicos têm se rendido às maravilhas da eletroquímica no intuito de desfrutar das vantagens por ela oferecidas a fim de tornar o seu trabalho o melhor possível seja em termos de resultados como em termos de confiabilidade.

O fato que mais tem atraído as pessoas a trabalharem com a eletroquímica está relacionado ao uso do principal reagente para funcionamento da reação: a eletricidade, que é em muitos casos mais econômica do que trabalhar com reagentes caros, onde miligramas chegam a custar fortunas e / ou são de difícil obtenção, tornando-se inacessível para um grande número de pesquisadores.

A eletrossíntese abre então um leque, em alguns casos, de vantagens e alternativas na substituição destes reagentes, propondo um caminho onde a facilidade está no uso de elétrons. Sendo, muitas vezes, substituídos simplesmente por reagentes eletrogerados no meio reacional.¹⁴

¹² R. Carlier, K. Boujlel, J. Simonet; *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 221, 275.

¹³ D. E. Smith; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 299.

¹⁴ N. L. Weinberg; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 268.

1.2 – A Redução Química e a Redução Eletroquímica.

A síntese orgânica tem crescido muito nos últimos anos, métodos têm sido desenvolvidos no intuito de obter técnicas rápidas, eficientes e de baixo custo para produção dos compostos desejados. A redução de compostos orgânicos é uma reação bastante comum e extensivamente usada na síntese química, seja na área científica ou na área industrial. Novos reagentes foram desenvolvidos para obtenção de uma maior seletividade na redução de compostos carbonílicos e/ou insaturados.^{15,16,17,18,19} A redução de compostos carbonílicos α,β -insaturados tem sido bastante explorada e continua a atrair a atenção de vários pesquisadores.^{20,21,22,23} Nas reações orgânicas convencionais, a reação geralmente ocorre entre reagentes nucleofílicos (N^-) e eletrofílicos (E^+). Para que ocorra reação entre reagentes de mesma polaridade seria necessário efetuar a inversão de polaridade do reagente, chamada de ‘*Umpolung*’, de difícil execução em reações orgânicas convencionais. Entretanto, na eletroquímica orgânica, a própria transferência de elétrons é responsável pela inversão de polaridade. Com isto, torna-se possível uma variedade maior de processos. A reação eletroquímica pode proceder por via direta, onde a transferência de elétrons ocorre diretamente na interface formada pelo eletrodo e o substrato, denominada de processo direto. É um processo complicado e conseqüentemente lento devido à natureza intrínseca da interface.⁸

A reação eletroquímica também pode proceder por via indireta na qual mediadores orgânicos ou inorgânicos (elétrons são transportados entre a interface condutora e a solução) agem como reagentes oxidantes ou redutores. Na reação indireta não ocorre a troca de elétrons diretamente entre o substrato e o eletrodo, mas sim através da ação intermediária de uma substância eletroativa (mediador homogêneo ou um mediador imobilizado na superfície do eletrodo, chamado de eletrodo modificado).²⁴ Assim, o eletrodo funciona como uma fonte de equivalentes redox com a aplicação de um potencial constante ou uma corrente controlada. O método eletroquímico indireto ocorre através da redução ou oxidação do mediador, que faz a transferência de elétron do eletrodo para espécie orgânica eletroativa.

¹⁵ J. F. Rusling, G. N. Kamau; *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *187*, 355.

¹⁶ G. M. R. Van Druten, L. Aksu, V. Ponec; *Applied Catal.*, **1997**, *149*, 181.

¹⁷ K. Jothimony, S. Vancheesan, J. C. Kuriacose; *J. Mol. Catal.*, **1985**, *32*, 11.

¹⁸ K. Uneyama, N. Nisiyama, S. Toriri; *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 6017.

¹⁹ M. V. R. Reddy, J. P. Rearick, N. Hoch, P. V. Ramachandran; *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 19.

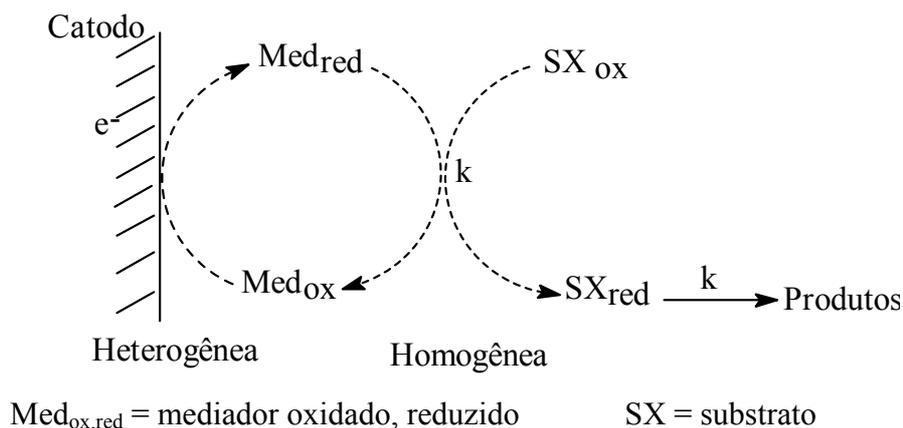
²⁰ J. G. Handique, A. Purkayashtha, J. B. Baruah; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *620*, 90.

²¹ E. Brillas, J. J. Ruiz; *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *215*, 293.

²² A. Ito, M. Kishida, Y. Kurusu, Y. Masuyama; *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 494.

²³ M. Durandetti, C. Meignein, J. Périchon; *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 3121.

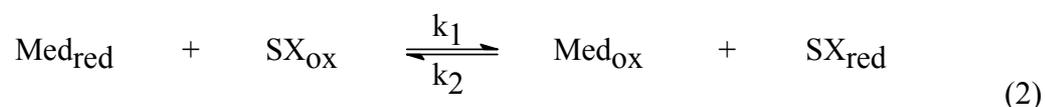
²⁴ L. Ebersson; *Modern Synthesis Methods*, **1980**, John Wiley and Sons.



Esquema 1. Transferência eletrônica no cátodo, utilizando um mediador “in situ”.

O processo redox do mediador deve ocorrer com bom rendimento, para que a transferência indireta de elétrons possa ocorrer no seio da solução ou próximo à interface do eletrodo.

O esquema 01 acima mostra que a reação ocorre por um mecanismo de 3 etapas:

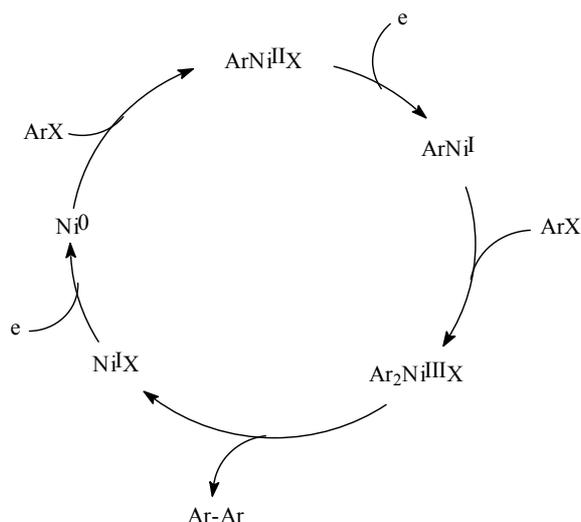


A etapa (1) depende da velocidade de transferência do elétron para o mediador, envolvendo fatores como difusão, migração, convecção e dimensões do eletrodo. A etapa (2) é uma etapa lenta, quase sempre a etapa determinante da reação, visto que a velocidade da reação depende de fatores estruturais do SX_{red} .³ O tipo de substrato empregado bem como o meio reacional serão os fatores primordiais para determinar o mecanismo da reação. Na etapa (3), o SX_{red} pode reagir como uma poderosa espécie básica e/ou nucleofílica, com o próprio solvente, ou outro reagente equivalente. Logo, torna-se primordial o controle do meio reacional incluindo corrente, potencial, solvente, entre outros. Uma síntese eletroquímica bem sucedida é aquela em que todos os fatores são meticulosamente controlados, para excluir o máximo possível as interações indesejáveis.^{3,9}

1.3 – Redução de Complexos de Níquel.

Diversos compostos à base de complexos de metais de transição têm sido utilizados para redução de compostos orgânicos, o interesse no estudo destes sistemas tem crescido muito nos últimos anos. Em diversos casos, estas reações demonstram ser uma poderosa ferramenta na preparação de diversas substâncias, podendo diminuir o número de etapas de uma determinada rota sintética.^{25,26,27,28,29}

Trabalhos importantes têm sido desenvolvidos na área da química orgânica tradicional como, por exemplo, a redução catalítica de α,ω -dialcoanos utilizando complexos de Ni(I),³⁰ para produção de álcoois a partir de compostos carbonílicos.³¹ O estudo do mecanismo de reação de complexos de níquel bidentados e tetradentados tem crescido bastante,^{32,33,34,35,36,37,38,39,40} sempre em paralelo com a aplicação sintética para vários tipos de reações.⁴¹ O mecanismo de homoacoplamento de haletos de arila catalisado por complexo de Ni é descrito abaixo (esquema 2):



Esquema 2. Dimerização de haletos de arila catalisados por complexos de Ni, X = Br⁻ ou Cl⁻.

²⁵ A. Fürstner, H. Brunner; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 7009.

²⁶ F. Lambert, B. Kirschleger, J. Villiéras; *J. Org. chem.*, **1991**, 405, 273.

²⁷ P. V. Ramachandran, M. V. R. Reddy, H. C. Brown; *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 583.

²⁸ Y. Yamamoto, N. Asao; *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2207.

²⁹ K. Uneyama, N. Nisiyama, S. Toriri; *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 4137.

³⁰ C. E. Dahm, D. G. Peters; *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 406, 119.

³¹ S. Durandetti, S. Sibille, J. Périchon; *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2198.

³² C. Amatore, A. Jutand; *Organomet.*, **1988**, 7, 2203.

³³ C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand; *J. Am. Soc.*, **1991**, 113, 8375.

³⁴ C. Amatore, A. Jutand, L. Mottier; *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 306, 125.

³⁵ M. Durandetti, M. Devaud, J. Périchon; *J. New Chem.*, **1996**, 20, 659.

³⁶ G. Bermudez, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 231, 173.

³⁷ M. Durandetti, J.-Y. Nédélec, J. Périchon; *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2073.

³⁸ J. Y. Becker, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas; *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 117, 87.

³⁹ A. P. Esteves, A. M. Freitas, M. J. Medeiros, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 499, 95.

⁴⁰ C. Gosden, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 186, 401.

⁴¹ J.-Y. Nédélec, J. Périchon, M. Troupel; *Top. Curr. Chem.*, **1997**, 187, 147.

Em um trabalho recente, foi descrita a redução de compostos carbonílicos α,β -insaturados utilizando complexo de Ni^{2+} como catalisador, sendo ativado pelo boroidreto de sódio (NaBH_4), em metanol, levando à redução seletiva da carbonila.²⁰

Trabalhos na área da eletroquímica também têm sido relatados, no qual complexos de níquel são empregados como mediadores para redução eletroquímica de ligações insaturadas,⁴² dimerização^{40,43} e formação de alcóois.^{31,37} Nosso grupo de pesquisa tem trabalhado com o objetivo de ampliar o leque de reações de redução eletroquímica envolvendo tais complexos de níquel, como por exemplo: reações de homo ou hetero-acoplamento de compostos halopiridínicos,^{44,45} quebra da ligação N-O de isoxazolininas e redução de compostos insaturados.⁴⁶

A facilidade na eletrossíntese de álcoois já foi mostrada em diversos trabalhos utilizando outros metais de transição, dentre eles podemos citar o uso de brometo de alilzinco,⁴⁷ e processos de transmetalização utilizando compostos de alilíndio e alilpaládio.⁴⁸

Várias publicações^{49,50,51,52,53,54,55,56} e revisões^{28,41,57,58,59} têm sido relatadas para demonstrar a crescente importância desta técnica eletroquímica na síntese orgânica. Todos estes trabalhos vêm dignificar a importância dos diversos complexos metálicos utilizados para a síntese de novos compostos, seja através da química orgânica propriamente dita, bem como através da eletrossíntese orgânica.

⁴² C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas; *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 117, 101.

⁴³ K. P. Healy, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 161, 109.

⁴⁴ T. M. Cassol, F. W. J. Demmitz, M. Navarro, E. A. Neves; *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 8203.

⁴⁵ K. W. R. De França, M. Navarro, E. Leonel, M. Durandetti, J.-Y. Nédélec; *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 1838.

⁴⁶ V. F. Caetano, F. W. J. Demmitz, F. B. Diniz, R. M. Mariz Jr, M. Navarro; *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 8217.

⁴⁷ B. C. Ranu, A. Majee, A. R. Das; *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 4885.

⁴⁸ S. Araki, T. Kamei, T. Hirashita, H. Yamamura, M. Kawai; *Org. Lett.*, **2000**, 2, 847.

⁴⁹ Y.-H. Lu, Y. O. Su; *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 446, 25.

⁵⁰ C. J. Barnett, G. T. Burstein, A. R. J. Kucernak, K. R. Williams; *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 2381.

⁵¹ K. Winkler, T. Krogulec; *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 386, 127.

⁵² E. Kuzmann, M. L. Varsanyi, K. Nomura, Y. Ujihira, T. Masumoto, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsak, A. Vértes; *Electrochim. Commun.*, **2000**, 2, 130.

⁵³ C. P. Andrieux, M. Grzeszczuk, J. M. Savéant; *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 318, 369.

⁵⁴ M. Durandetti, C. Meignein, J. Périchon; *Org. Lett.*, **2003**, 5, 317.

⁵⁵ Y. Masuyama, N. Kinugawa, Y. Kurusu; *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3702.

⁵⁶ Y. B. Vassiliev, V. S. Bagotzky, E. P. Kovsman, V. A. Grinberg, L. S. Kanevsky, V. R. Polishchuk; *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 919.

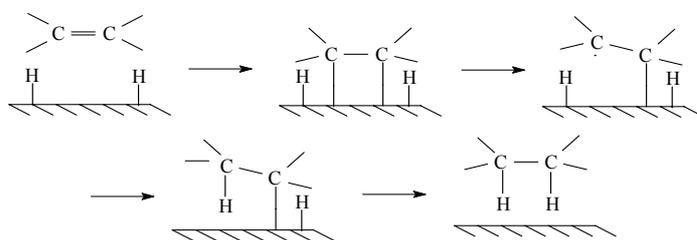
⁵⁷ D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 502, 204.

⁵⁸ J. S. Foord; *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 187, 203.

⁵⁹ S.-M. Chen; *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 407, 123.

1.4 – A Hidrogenação Catalítica Versus a Hidrogenação Eletrocatalítica.

O método de hidrogenação catalítica (HC) envolvendo hidrogênio e um catalisador de metal nobre é uma das reações mais extensivamente utilizadas para a redução de compostos orgânicos. Esta reação é conhecida como catálise heterogênea, sendo sua reatividade manipulada pela alteração de alguns parâmetros como: pressão, superfície catalítica, temperatura.^{60,61,62,63,64,65,66} Ainda dentro deste âmbito temos a catálise homogênea, utilizada na síntese enantiosseletiva, onde são usados complexos de metais de transição, coordenados a ligantes contendo um centro estereogênico, os quais são capazes de gerar produtos com excesso enantiomérico.^{67,68,69,70,71}



Esquema 3. Hidrogenação catalítica de uma olefina.

Uma outra técnica, também conhecida desde o início do século passado,^{72,73,74} a hidrogenação eletrocatalítica (HEC), não teve o mesmo êxito da HC. A principal diferença entre as duas técnicas é a fonte de hidrogênio, que no caso da HEC, provém da eletrólise de um solvente protonado. Estudos nesta área têm sido feitos na tentativa de melhorar e até mesmo equiparar os dois métodos. A HEC ainda pode ser subdividida em HEC heterogênea, onde a catálise ocorre na superfície do eletrodo,^{75,76,77,78} e a HEC homogênea, na qual a troca de elétrons ocorre no seio da solução, entre espécies eletrogeradas e o substrato orgânico, sendo bastante estudada com a utilização de diferentes metais.^{10,79,80,81} A eficiência da HEC e

⁶⁰ P. Putanov, G. Boskovic, G. Vlajnic, E. Kis; *J. Mol. Catal.*, **1992**, 72, 81.

⁶¹ P. Reyes, H. Rojas, J. L. G. Fierro; *J. Mol. Catal. A*, **2003**, 203, 203.

⁶² J. Delaunay, A. Lebouc, G. L. Guillanton, L. M. Gomes, J. Simonet; *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 287.

⁶³ M. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Valle; *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 275, 233.

⁶⁴ X. Han, R. Zhou, G. Lai, B. Yue, X. Zheng; *J. Mol. Catal.*, **2004**, 209, 83.

⁶⁵ M. R. Benites, F. R. Fronczek, A. W. Marevick; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 24.

⁶⁶ T. D. Walter, S. M. Casey, M. T. Klein, H. C. Foley; *Catal. Today*, **1994**, 19, 367.

⁶⁷ F. Zaera; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651.

⁶⁸ M. A. Esteruelas, A. Ore; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577.

⁶⁹ T. Naota, H. Takaya, S. I. Murahashi; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.

⁷⁰ G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051.

⁷¹ R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown; *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.

⁷² F. Haber; *Physik. Chem.*, **1900**, 32, 193.

⁷³ S. Z. Fokin; *Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.

⁷⁴ F. Haber; *Physik. Chem.*, **1900**, 32, 193.

⁷⁵ D. S. Santana, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. Navarro; *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 4725.

⁷⁶ D. S. Santana, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. C. C. Areias, M. Navarro; *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 569, 71.

⁷⁷ C. Amatore, J. M. Savéant; *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 107, 353.

⁷⁸ S. Dong, M. Liu; *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 372, 95.

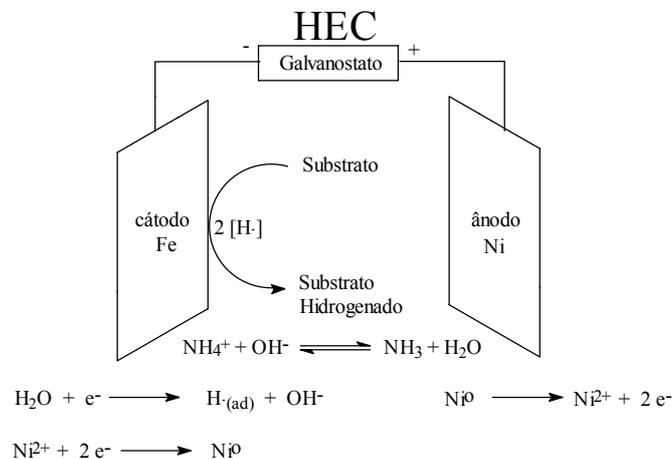
⁷⁹ J. C. Moutet; *Org. Prep. Proced. Int.*, **2004**, 27, 301.

⁸⁰ S. Balomenou, G. Pitselis, d. Polydoros, A. Giannikos, A. Vradis, A. Frenzel, C. Pilangos, H. Pütter, C. G. Vayenas; *Sol. Stat. Ion.*, **2000**, 136, 857.

⁸¹ J. A. Katzenellenbogen, R. S. Lenox; *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 326.

sua seletividade estão diretamente relacionadas com as condições do sistema (solvente, eletrólito de suporte, eletrodo, tipo de substrato).³

O esquema 4 mostra o sistema de HEC de substratos orgânicos na presença de ânodo de sacrifício de Ni, que permite a utilização de uma célula não-dividida.



Esquema 4. Hidrogenação electrocatalítica.

O sucesso da HEC está associado à conjugação de dois mecanismos: o de geração de hidrogênio⁸² e o de hidrogenação catalítica.^{83,84,85,86,87} O primeiro, também chamado de reação de desprendimento de hidrogênio (REH),^{88,89} está classicamente baseado na etapa de descarga elétrica primária gerando o hidrogênio atômico, que permanece na superfície do metal por adsorção química:



A etapa seguinte pode ser tanto a reação de recombinação de H:



Como a reação entre um próton, átomo e elétron (desorção electroquímica):



No caso de as etapas serem estritamente consecutivas e uma delas ser a etapa determinante da reação (e.d.r.), a teoria⁹⁰ prevê um coeficiente angular de Tafel de 120 mV para a reação (1), também chamada de etapa de Volmer; de 30 mV para a reação (2), etapa de Tafel; e de 40 mV para a reação (3), etapa de Heyrovsky. Portanto, após determinação do coeficiente angular de Tafel pode-se prever a e.d.r. nas condições reacionais para a HEC.

⁸² S. Trasatti; *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; H. Gerisher, C. W. Tobias, eds.; VCH: Weinheim, 1991, vol. 2.

⁸³ M.P. McGrath, E. D. Sall, S. J. Tremont; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 381.

⁸⁴ R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle; *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 129.

⁸⁵ H. E. Hoelscher, W. G. Poynter, E. Weger; *Chem. Rev.*, **1954**, *54*, 575.

⁸⁶ G. Brieger, T. J. Nestrick; *Chem. Rev.*, **1974**, *74*, 567.

⁸⁷ H. O. House; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1972, cap. 1.

⁸⁸ R. Parsons; *Trans Faraday Soc.*, **1958**, *54*, 1053.

⁸⁹ J. G. N. Thomas; *Trans Faraday Soc.*, **1961**, *57*, 1603.

⁹⁰ B. E. Conway, N. Salomon; *Electrochim. Acta*, **1964**, *19*, 117.

1.5 – O Controle do Processo Reacional.

A eletroquímica se preocupa, entre outros fatores, com o movimento de cargas, que pode ocorrer por meio de três processos diferentes:

✓ *Difusão*: regido pelo gradiente de concentração; é o movimento dos íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Este gradiente pode surgir, em um sistema eletroquímico, devido à reação eletrodica. Esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução, logo consumindo o substrato nesta região, conseqüentemente sua concentração será menor na interface quando comparada com a concentração no seio da solução. Quanto maior a corrente, maior será o consumo do substrato na interface e, portanto maior será o decréscimo da concentração, até que no limite, numa corrente muito elevada, a concentração da superfície tenderá a zero. Sendo que nestas condições, o fenômeno difusional aparece como conseqüência do gradiente de concentração que controla o processo eletroquímico.⁹¹

✓ *Migração*: regido pelo gradiente de potencial – efeito do campo elétrico. É o movimento das espécies iônicas devido à ação do campo elétrico ou ao gradiente de potencial elétrico. É o fenômeno responsável pela “condução da eletricidade” através do eletrólito de suporte.⁹¹

✓ *Convecção*: regido pelo gradiente de densidade. É o movimento de íons ou espécies neutras resultantes da agitação da solução. O fenômeno convectivo pode ser gerado por agitação externa como, por exemplo, no caso do disco rotatório ou por conseqüências internas como, por exemplo, reações exotérmicas que podem produzir gradientes de temperatura, e como conseqüência gradientes de densidade, no interior do sistema eletroquímico que, por sua vez devido à ação da gravidade pode levar a circulação do eletrólito.⁹¹

⁹¹ A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Canada, 1980.

A equação de Nernst-Planck (equação 1) fornece a densidade de corrente em função dos três processos descritos acima.⁹²

$$J = -D \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right) - \frac{Z \cdot F}{R \cdot T} \cdot D \cdot C \cdot \frac{\delta \phi}{\delta x} + CV_{(x)}$$

↙
↙
 Gradiente de concentração Gradiente de potencial

(Equação 1)

J = fluxo de corrente em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

D = coeficiente de difusão

Z = valência do íon

$V_{(x)}$ = velocidade da solução na direção x (cm s^{-1})

C = concentração do substrato em mol L^{-1}

F = constante de Faraday, 96487 C mol^{-1}

R = constante universal dos gases, $8,3144 \text{ JK mol}^{-1}$

T = temperatura em kelvin (K)

ϕ = potencial eletroquímico aplicado em (V)

Tanto a migração como a convecção, dependem da concentração absoluta da solução, enquanto a difusão depende da diferença de concentração. Podemos simplificar esta equação se fizermos a solução sem agitação, logo, como ela estará parada o gradiente de convecção será zero, pois $V_{(x)} = 0$.

Para o gradiente de migração podemos fazer com que o fluxo seja devido à outra espécie química e não a espécie que estamos analisando. Por isto, utilizamos o eletrólito de suporte, que em geral, é aproximadamente 10^3 vezes maior que a concentração do substrato em métodos eletroanalíticos. A migração é, desta forma, devida ao eletrólito de suporte e a condutividade da solução é alta. Além do mais o eletrólito de suporte deve ser inerte.⁹¹

Em 1832, através de resultados de investigações sobre o fenômeno da eletrólise, Faraday descobriu duas leis de importância fundamental sobre a relação que existe entre a quantidade de eletricidade que passa através de uma solução e a quantidade de matéria gerada nos eletrodos.

⁹² J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan; *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach*, New York and London.

A primeira lei de Faraday estabelece que “a quantidade de massa das substâncias formadas nos eletrodos durante a eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução eletrolítica”.⁹³

A segunda lei de Faraday estabelece que “as massas das diversas substâncias formadas pela passagem da mesma quantidade de eletricidade são proporcionais as suas massas moleculares relativas ou massas atômicas relativas, divididas pela variação de seu número de oxidação durante o processo eletrolítico”.⁹³

Da primeira lei, concluímos que para uma definida quantidade de eletricidade passada através do sistema, a quantidade de substância que irá se depositar ou se dissolver no eletrodo, será constante. Desta forma, podemos controlar o processo reacional que ocorre na célula eletrolítica.

No processo electrocatalítico indireto temos a passagem de um fluxo de corrente contínua de elétrons pela solução, esta corrente elétrica (i) pode ser detectada e registrada em função do tempo (s). É de se esperar que esta corrente seja utilizada no processo de oxidação/redução do mediador. Desta forma, a corrente retrata o consumo do mediador que por sua vez interage com o substrato. Temos então que o fluxo de corrente elétrica gasto no sistema indica o consumo do substrato pelo mediador. A corrente elétrica é uma medida do número de mols por segundo de substrato que reage, isto é, uma medida da velocidade da reação.

Pela fórmula de Sand⁹¹ (equação 2) a qual relaciona o tempo com a concentração do substrato para um experimento de corrente constante:

$$\frac{i \cdot t^{1/2}}{[\text{substrato}]} = \frac{D^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot \pi^{1/2}}{2} \quad (\text{Equação 2})$$

i = corrente elétrica em Ampéres (Acm^{-2})

t = tempo em segundos (s)

n = número de elétrons envolvidos no processo

$[\text{substrato}]$ = concentração do substrato em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

π = número equivalente a 3,14

Ou rearranjando a fórmula, de forma que a concentração do substrato fique em evidência:

$$[\text{substrato}] = \frac{2 \cdot i \cdot t^{1/2}}{D^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot \pi^{1/2}}$$

⁹³ J. H. Maar; *Fundamentos de eletroquímica*, 1974, Ed. Edgard Blücher Ltda.

A fórmula de Sand nos fornece a variação da concentração do substrato em função do tempo decorrido, devido à aplicação de uma corrente constante. Com isto podemos calcular a concentração do substrato formado a cada momento.

Agora, através da lei de Faraday podemos calcular a quantidade de carga Q passada durante um certo processo eletroquímico, visto que conhecemos a corrente elétrica aplicada, a massa do substrato, a sua massa molecular e o número de elétrons envolvido no processo.

$$Q = i \cdot t \quad (\text{Equação 3})$$

$$Q = \frac{m}{M} \cdot n \cdot F \quad (\text{Equação 4})$$

Q = quantidade de carga em Coulombs (C)

m = massa do substrato em gramas (g)

M = massa molecular do substrato em gramas por mol ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Desta forma, podemos a cada instante, através do cálculo do número de coulombs passados (*equação 3*), comparando com o número de coulombs calculados teoricamente (*equação 4*), saber a quantidade de substrato que reagiu e quanto de produto já foi produzido. Toda corrente empregada no processo eletródico deveria ser, teoricamente, utilizada para reagir com o substrato, contudo sempre temos perda de corrente elétrica, devida muitas vezes a reações secundárias que ocorrem no sistema eletroquímico. Podemos, entretanto, ter um controle da eficiência do processo reacional, o qual nos fornecerá a corrente que realmente foi utilizada no processo, através da eficiência eletroquímica da reação (E. E.), que será fornecida pela equação abaixo.

$$E. E. = \frac{Q_{\text{teórico}}}{Q_{\text{experimental}}} * 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

Assim, temos um controle da reação que nos permite obter dados sobre a seletividade do processo eletroquímico através do monitoramento da quantidade de elétrons envolvidos na reação.

1.6 – Processos Eletródicos Básicos – A Dupla Camada.

Nas reações eletroquímicas, bem como na maioria dos sistemas químicos heterogêneos, temos uma região de fronteira entre duas fases com composições distintas, a qual é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas. Assim, o comportamento, por exemplo, de um íon presente no interior de uma solução é governado por forças isotrópicas, entretanto, o mesmo íon tem um comportamento governado por forças anisotrópicas quando perto da superfície. Desta forma, se a concentração do íon for mapeada em função de sua posição será encontrado que no interior da solução a mesma é constante, independentemente da localização. Contudo, se a concentração deste íon for agora mapeada em função da sua posição na superfície da solução, veremos que dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais, será encontrado que, nas regiões próximas à interface, haverá um aumento ou decréscimo da concentração do íon.

Um eletrodo pode ficar com carga positiva, em relação à solução em que está mergulhado, se houver perda de elétrons e diminuição da concentração local de cátions. Esta região de fronteira na interface do eletrodo/solução é chamada de dupla camada elétrica, a qual consiste de duas camadas de cargas opostas. Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes nesta interface, resulta em um acúmulo ou uma carência de determinadas espécies sobre a superfície interfacial, em relação ao meio da solução, sendo este fenômeno conhecido como adsorção.⁹⁴

Muitos estudos teóricos, bem como resultados experimentais têm enfatizado a importância da cinética e do mecanismo das reações que ocorrem no eletrodo. A etapa determinante da velocidade no eletrodo envolve a substância presente na região da dupla camada.^{95,96,97} Um dos primeiros trabalhos realizados para explicar este fenômeno foi o tratamento da atmosfera iônica por Debye e Hückel.⁹⁸ Outros modelos foram propostos para explicar a estrutura da dupla camada durante um processo eletroquímico.

⁹⁴ P. W. Atkins; *Atkins – Físico Química 6ª Edição Vol.3*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1999.

⁹⁵ K. J. Laidler; *J. Chem. Ed.*, **1970**, *47*, 600.

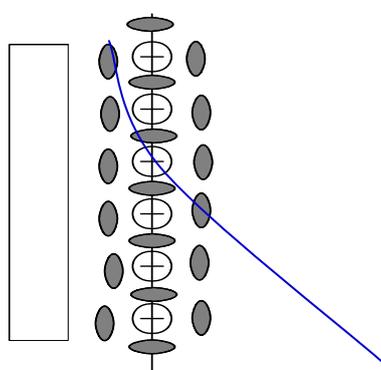
⁹⁶ J. O'M. Bokris; *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 265.

⁹⁷ L. R. Faulkner; *J. Chem. Ed.*, **1983**, *60*, 262.

⁹⁸ P. Debye, E. Hückel; *Z. Physik.*, **1923**, *24*, 305.

1.6.1 – A Dupla Camada de Helmholtz.

Helmholtz, em 1853, foi o primeiro a propor um modelo para descrever a estrutura física da dupla camada. Neste modelo, que ficou conhecido como a “*dupla camada de Helmholtz*”,⁹⁹ considera-se a interface eletrodo/solução como um capacitor de duas placas paralelas, onde os íons solvatados dispõem-se sobre a superfície do eletrodo metálico, dela separados pelas respectivas superfícies de hidratação.¹⁰⁰ Neste modelo temos dois planos bem definidos: O Plano Externo de Helmholtz (PEH), é o plano que passa pelos íons solvatados, localiza-se neste plano a camada de cargas iônicas; o Plano Interno de Helmholtz (PIH), é a camada onde alguns íons que perderam as respectivas moléculas de solvatação unem-se, agora por adsorção específica à própria superfície do eletrodo.



$$V = \frac{1}{k} \cdot q \quad \text{(Equação 6)}$$

V = diferença de potencial
k = constante do capacitor
q = carga do capacitor

Figura 1. Modelo da dupla camada de Helmholtz.

A limitação deste modelo é devida a consideração de que as cargas estão fixas na superfície do eletrodo, o que não é verdade. O modelo ignora o efeito perturbador da agitação térmica, que tende a romper e dispersar o plano externo rígido de cargas. Isto é, negligencia a distribuição de íons de Boltzman numa varredura de potencial. Além disto a própria equação 6 descrita pela fórmula do capacitor (q) descreve uma parábola perfeita o que não ocorre no gráfico da tensão superficial de um eletrodo líquido versus a diferença de potencial. Logo, este modelo é muito bem aplicado para soluções diluídas, onde estes efeitos são minimizados.⁹⁴

⁹⁹ H. L. F. Von Helmholtz; *Abhandl. Physik-techn. Reichsansatalt 1*, 1879, 925.

¹⁰⁰ http://www.iqsc.usp.br/iqsc/ensino/posgraduacao/disc_online/ultra-mic-elet/aula8.pdf. acessada em maio de 2004.

1.6.2. – Modelo da Dupla Camada de Gouy-Chapman.

Com o intuito de resolver as limitações do modelo de Helmholtz, foi proposto um novo modelo para a dupla camada. Trabalhos independentes de Gouy,¹⁰¹ em 1910 e Chapman,¹⁰² em 1913, propuseram um novo modelo que ficou sendo conhecido como *modelo de Gouy-Chapman* ou *modelo da camada difusa*. Neste modelo consideraram a agitação térmica. Desta forma os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução eletrolítica não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa do eletrodo, mas formam uma camada volumétrica difusa. É o resultado do equilíbrio entre as forças térmicas e elétricas. Conseqüentemente, as concentrações dos íons na vizinhança do eletrodo são diferentes daquelas no seio da solução. Os íons de carga oposta ao eletrodo estariam com uma concentração maior perto do eletrodo e à medida que nos afastamos do eletrodo a concentração irá decrescendo. Algumas considerações foram feitas pelos autores deste modelo, entre elas, assumiram que os íons formadores da camada difusa são cargas pontuais e que as interações entre estes íons e a superfície do eletrodo são governadas por forças inteiramente eletrostáticas.

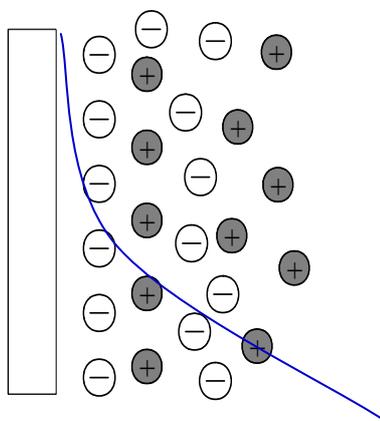


Figura 2. Modelo da camada difusa.

Chapman e Gouy consideraram a distribuição de íons, logo, o modelo da camada difusa leva em consideração a atmosfera iônica distribuída com a varredura do potencial. Contudo, esta teoria fornece resultados em uma região muito restrita de potenciais e apenas em soluções diluídas. Desta forma, os resultados são inferiores aos obtidos pelo modelo de Helmholtz.^{94,95}

¹⁰¹ G. Gouy; *J. Phys.*, **1910**, 9,457.

¹⁰² D. L. Chapman; *Phil. Mag.*, **1913**, 25, 475.

1.6.3 – Modelo da Dupla Camada de Stern.

Stern,¹⁰³ em 1924, observou que o problema da teoria de Gouy-Chapman era considerar que a camada difusa dos íons iniciava na superfície do eletrodo. Resolveu então unir os dois modelos anteriormente propostos e este novo modelo ficou conhecido como *Modelo da Camada Compacta*. Desta forma, os íons mais próximos do eletrodo estão vinculados num plano de Helmholtz e os mais afastados estão dispersos como no modelo de Gouy-Chapman. A superfície do eletrodo apresenta carga positiva em relação à solução e a camada de íons é negativa. Esta camada ocorre por atrações eletrostáticas e por adsorção química.

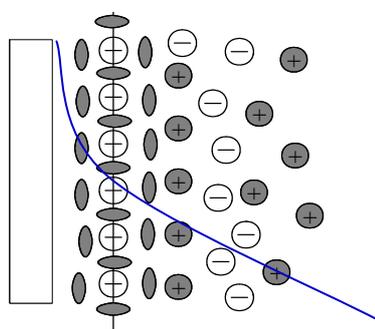


Figura 3. Modelo da dupla camada de Stern.

1.6.4 – Modelo da Dupla Camada de Grahame.

Grahame^{104,105} concluiu que os efeitos da adsorção de ânions no eletrodo de mercúrio não podiam ser interpretados satisfatoriamente pelo Modelo de Stern. Grahame dividiu o cálculo do potencial da dupla camada em três regiões: a primeira ϕ_1 a ϕ_2 , compreendida do centro do metal à camada de íons especificamente adsorvidos; a segunda de ϕ_2 a ϕ_3 que compreende até o limite inicial da camada difusa, a qual é uma camada de íons separada da superfície por uma camada de moléculas do solvente e por forças eletrostáticas, mas não por adsorção química; a terceira região ϕ_3 a ϕ_4 que compreende a camada difusa. O potencial ϕ_2 é referido ao plano interno de Helmholtz e ϕ_3 ao plano externo de Helmholtz, também chamado de plano de Gouy.

¹⁰³ O. Stern; *Z. Elektrochem.*, **1924**, *30*, 508.

¹⁰⁴ D. C. Grahame; *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 903.

¹⁰⁵ D. C. Grahame; *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, *98*, 343.

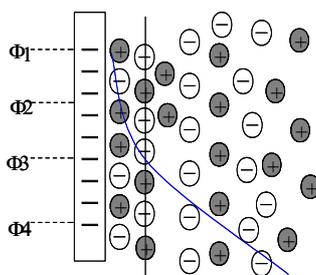


Figura 4. Modelo da dupla camada de Grahame.

1.6.5 – Modelo da Dupla Camada de Bockris, Devanathan e Muller.

O modelo mais aceito atualmente foi proposto por Bockris, Devanathan e Muller.¹⁰⁶ Neste modelo considera-se além dos íons dissolvidos na camada difusa, a presença de espécies especificamente adsorvidas. De acordo com este modelo existe uma camada na superfície formada por moléculas do solvente altamente adsorvidas por forças dipolares; ânions especificamente adsorvidos são capazes de penetrar nesta camada do solvente. ϕ_2 é referido ao plano final da camada de Helmholtz. Cátions adsorvidos com a primeira esfera de hidratação são considerados como remanescentes deste plano das moléculas do solvente. O plano do centro do cátion refere-se ao plano de Gouy, e o potencial é ϕ_3 .

A presença da adsorção específica explica o comportamento de um grande número de sistemas experimentais, os quais não eram corretamente interpretados pelos modelos anteriores.

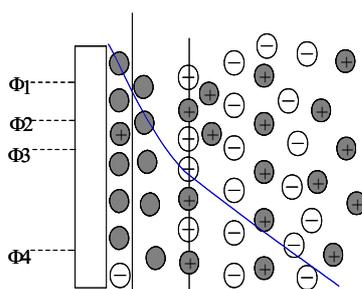


Figura 5. Modelo da dupla camada de Bockris, Devanathan e Muller.

Outros modelos foram propostos, mas servem apenas para explicar resultados de sistemas específicos.

¹⁰⁶ M. A. V. Devanathan, J. O'M. Bockris, K. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, **1963**, 274, 55.

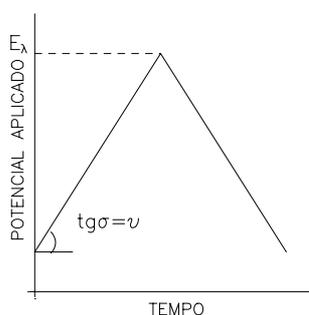
1.7 – Voltametria Cíclica.

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas no estudo mecanístico de reações eletródicas¹⁰⁷ e consiste na varredura reversa de potencial, onde o potencial aplicado ao eletrodo é variado numa velocidade conhecida e, ao se atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade (figura 6a). Como resposta a perturbação aplicada obtém-se um gráfico da corrente em função do potencial (figuras 6b e 6c).

Nos últimos anos a voltametria cíclica se tornou uma poderosa ferramenta para estudos de reações eletroquímicas. A variedade do uso desta técnica tem sido demonstrado pelo estudo de espécies eletroativas em eletroquímica, química orgânica, química inorgânica e bioquímica,¹⁰⁸ reações biossintéticas,¹⁰⁹ estudo eletroquímico de geração de radicais livres,¹¹⁰ estudo dos efeitos dos ligantes no potencial de redução/oxidação de íons metálicos centrais em diversos complexos,¹¹¹ introdução de grupos funcionais e remoção de agentes bloqueadores.¹¹²

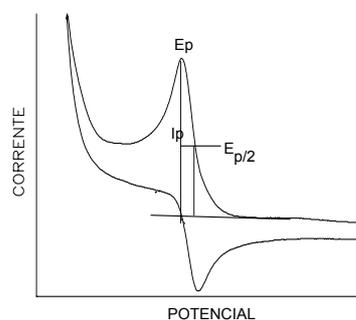
PERTURBAÇÃO

APLICADA (a)



RESPOSTAS OBTIDAS

Onda reversível (b)



Onda irreversível (c)

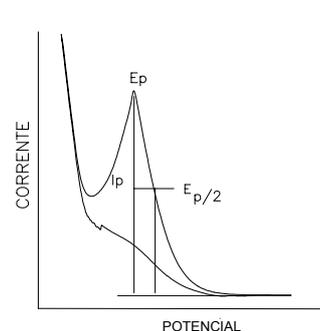


Figura 6. Voltametria Cíclica - Perturbação aplicada e resposta obtida

Um ‘espectro eletroquímico’, indicando o potencial no qual o processo de transferência eletrônica ocorre, pode ser rapidamente obtido através da voltametria cíclica. Além disso, a dependência do potencial e da corrente, com a variação da velocidade de varredura (v), com a concentração da substância eletroativa e a partir da adição de eletrófilos, nucleófilos ou prótons; baseados em testes diagnósticos, permite a obtenção de informações importantes como: reversibilidade e irreversibilidade do processo, presença de reações

¹⁰⁷ G. A. Mabbott; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 697.

¹⁰⁸ P. T. Kissinger, W. R. Heineman; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 703.

¹⁰⁹ J. M. Bobbitt, J. P. Wills; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1978.

¹¹⁰ S. F. Nelsen, R. B. Carl, J. David, F. Weinhold; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2116.

¹¹¹ M. J. Powers, T. J. Meyer; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1289.

¹¹² D. R. Helton, R. L. McCreery, J. S. Swenton; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 369.

químicas acopladas, adsorção e fenômenos catalíticos, além de se poder caracterizar o fenômeno que controla a corrente de pico.¹¹³

A velocidade de varredura¹¹⁴ pode variar entre $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ e cerca de $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados durante a realização dos experimentos em valores de v extremos. Em velocidades de varredura muito baixas, deve-se evitar fenômenos de convecção e, em altas velocidades problemas relacionados ao carregamento da dupla camada e efeitos de queda ôhmica podem ocorrer.³

Na análise de um voltamograma cíclico, os parâmetros eletroquímicos utilizados na caracterização de um sistema são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}) e os potenciais de pico à meia altura ($E_{p/2}$).

Um processo eletroquímico pode ser reversível, irreversível, ou ainda ‘quase-reversível’.

1.7.1 – Processos reversíveis.

Uma das características mais marcantes destes processos é a presença de um par de ondas (catódica e anódica) de mesma altura (figura 7), isto é observado apenas se a substância eletroativa e seu produto eletrogerado forem estáveis.

Os parâmetros eletroquímicos analisados devem satisfazer completamente as condições apresentadas na tabela 1, caso contrário, isto implica que a transferência eletrônica não é reversível na escala de tempo do experimento e que o processo é mais complicado do que foi suposto. Estes testes de reversibilidade devem ser aplicados a resultados obtidos numa ampla faixa de v , preferivelmente em no mínimo duas ordens de magnitude. A figura 7 mostra como se comportam as concentrações das espécies reduzida (R) e oxidada (O), durante a voltametria cíclica. Na figura 7a temos que a concentração da espécie oxidada é máxima e a concentração da espécie reduzida é mínima, próxima ao eletrodo. As figuras 7a até 7d mostram uma área de corrente catódica, por isto temos que, a medida que a voltametria prossegue temos um aumento da concentração da espécie ‘R’ e uma diminuição da concentração da espécie ‘O’, próxima ao eletrodo. As figuras 7e até 7h mostram uma área onde prevalece a corrente anódica. Nos pontos f e g temos a passagem da corrente anódica, porém ainda sob a influência de uma área catódica, por isso as concentrações das espécies ‘R’

¹¹³ R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Ellis Horwood Limited; N. York, cap.1, 1985.

¹¹⁴ D. Pletcher; *Industrial Electrochemistry*, Ed. Chapman and Hall Ltda. 1982.

e 'O' sofrem uma oscilação, visto que, as concentrações são devidas tanto ao processo que ocorre na superfície do eletrodo, como na interface eletrodo/solução.

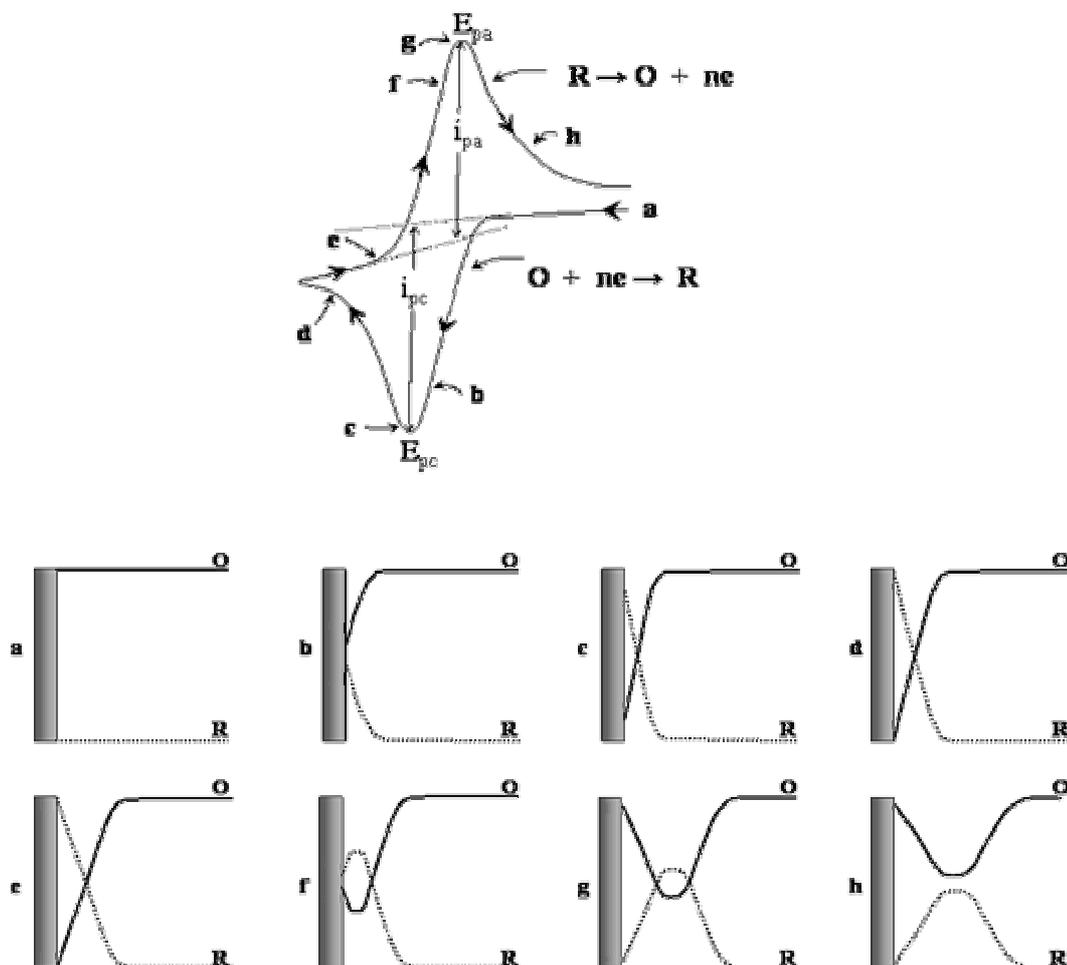


Figura 7. Detalhamento de cada região para um processo ciclovoltamétrico reversível.

1.7.2 – Processos irreversíveis.

A principal característica de um sistema totalmente irreversível é a total ausência do pico reverso (figura 6c). Entretanto, a observação isolada desta característica não implica necessariamente em um processo de transferência eletrônica irreversível, mas pode ser conseqüência de uma reação química rápida posterior à transferência eletrônica. As tabela 1 apresenta as condições necessárias a caracterização dos processos irreversíveis.

1.7.3 – Processos quase-reversíveis.

É muito comum um processo reversível a baixas velocidades de varredura tornar-se irreversível em altas velocidades de varredura, após passar por uma região conhecida como quase-reversível em v intermediárias. Esta transição da reversibilidade ocorre quando a velocidade de transferência eletrônica em relação ao transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio Nernstiano na superfície do eletrodo.

Processos Reversíveis	Processos Irreversíveis	Processos Quase-reversíveis
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$	Ausência do pico reverso	$\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$ e aumenta com o aumento de v
$ E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$	$ E_p - E_{p/2} = 48/\alpha n \text{ mV}$	E_{pc} desloca negativamente com o aumento de v
$ I_{pa}/I_{pc} = 1$	E_{pc} desloca $-30/\alpha n \text{ mV}$ por década de aumento de v	$ I_{pa}/I_{pc} = 1$
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	I_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é proporcional
E_p é independente de $\log v$	-	-

Tabela 1. Testes diagnósticos em VC para processos reversíveis e irreversíveis.¹⁰⁷

2 – OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um sistema eletroquímico homogêneo para redução de compostos orgânicos insaturados. Serão utilizados alguns íons metálicos e complexos de metais de transição como mediadores redox: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$, $[Ni^{II}(fen)]Br_2$ e $[Fe^{II}(bipi)]SO_4$. O estudo do sistema eletroquímico deve envolver parâmetros que permitam a obtenção seletiva dos produtos, dentre eles podemos citar: tipo de solvente, eletrólito de suporte, ânodo de sacrifício e mediador. A 2-cicloexen-1-ona será utilizada como substrato padrão para a determinação dos parâmetros ideais de reação. Outros substratos serão estudados para a avaliação do método de redução eletroquímica: benzaldeído, acetofenona, estireno, *trans*-4- fenil-3-buten-2-ona, citral, 1,3-cicloexadieno, linalol, cicloexanona e cicloexeno.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Instrumentos e Técnicas Gerais.

As eletrólises e experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB/PGSTAT 30 acoplado a um computador através de interface externa Universal Serial Bus (USB), utilizando o programa Autolab the Software versão 4.9.

Os espectros de cromatografia gasosa foram obtidos utilizando-se um cromatógrafo Varian 3380, com coluna capilar de 30 m chrompack CP-SPL5CB (Varian), com uma taxa de temperatura de 10°C/min. entre 60°C e 80°C, e 20°C/min. entre 80°C e 200°C.

Os espectros de massas foram obtidos em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas: GC/MS Finnigan GCQ, íon trap 70 eV, coluna capilar de 30 m DB-5 (HP).

3.2 - Reagentes, Solventes e Complexos Utilizados.

Nos estudos eletroquímicos e nas preparações auxiliares foram utilizados reagentes grau P.A. (Aldrich, Merck, Acros ou Vetec) e solventes padrão de pureza HPLC (Aldrich, Merck ou Mallinkrodt).

3.2.2 – Preparação e Caracterização dos Complexos.

3.2.2.1 – Complexo: brometo de níquel 2,2'-bipiridina - $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$.¹¹⁵

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 2,19 g (0,010 mol) de $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 1,56 g (0,010 mol) de 2,2'-bipiridina. Foram adicionados 50 mL de etanol absoluto e a solução foi mantida sob constante agitação durante um período de 12 horas. Após este período, a solução foi concentrada em um evaporador rotatório até a precipitação de um sólido de coloração verde e esta solução residual foi mantida no freezer durante 24 horas.

¹¹⁵ P. Knochel, P. Jones; *Organic Reagents – A Practical Approach*, 1999, Oxford University Press Inc.

O resíduo sólido foi filtrado a vácuo e lavado com 3 porções de 10 mL de etanol absoluto gelado ($\sim 0^{\circ}\text{C}$). Após a filtração, o sólido obtido foi seco sob vácuo a 80°C . Foi obtido um rendimento de 2,15 g (54,4%) do produto desejado.

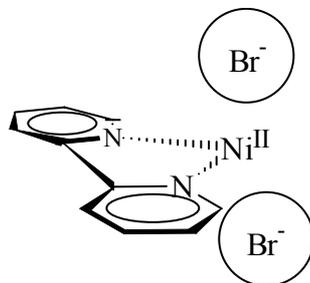


Figura 8. Estrutura do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$.

A análise do produto obtido, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$, por voltametria cíclica indicou a presença de um sistema redox reversível com $E_{1/2} = -1,05\text{ V}$ (Ag/AgCl), característico para este complexo.

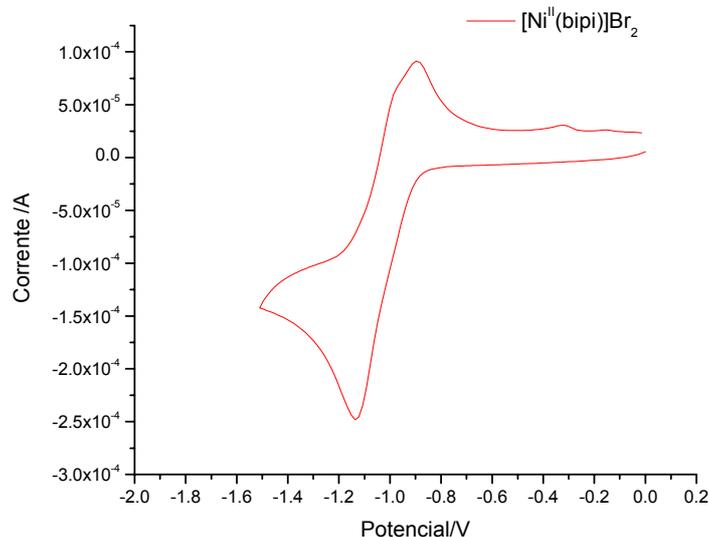


Figura 9. Caracterização do complexo de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ por voltametria cíclica, $v=100\text{mVs}^{-1}$, eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de referência de Ag/AgCl.¹¹⁶

¹¹⁶ Y. H. Budnikova, J. Perichon, D. G. Yakhvarov, Y. M. Kargin, O. G. Sinyashin, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *630*, 185.

3.2.2.2 – Complexo: brometo de níquel 1,10 fenantrolina – $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 2,1930 g (0,010 mol) de $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e 1,7987 g (0,010 mol) de 1,10-fenantrolina. Foram adicionados 50 mL de etanol absoluto e a solução foi mantida sob constante agitação durante um período de 12 horas. Após este período, a solução foi concentrada em um evaporador rotatório até a precipitação de um sólido de coloração verde e esta solução residual foi mantida no freezer durante 24 horas.

O resíduo sólido foi filtrado a vácuo e lavado com 3 porções de 10 mL de etanol absoluto gelado ($\sim 0^\circ \text{C}$). Após a filtração, o sólido obtido foi seco sob vácuo a 80°C . Foi obtido um rendimento de 2,4948 g (62,5%) do produto desejado.

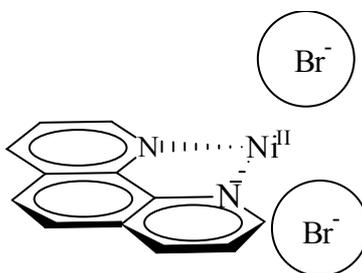


Figura 10. Estrutura do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$.

A análise do produto obtido, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$, por voltametria cíclica indicou a presença de um sistema redox reversível, formado por dois picos com $E_{1/2} = -1,05$ e $E_{1/2} = -1,25 \text{ V}$ (Ag/AgCl), característico para este complexo.

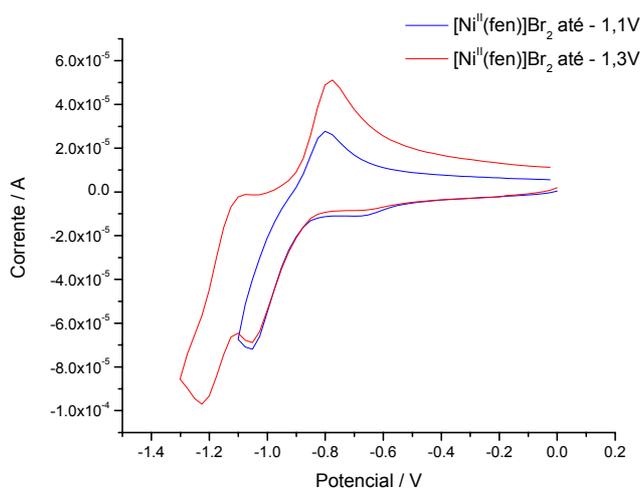


Figura 11. Caracterização do complexo de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ por voltametria cíclica, $v=100\text{mVs}^{-1}$, eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de referência de Ag/AgCl.

3.2.2.3 – Complexo: sulfato ferroso 2,2'-bipiridina – $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 1,5191 g (0,010 mol) de FeSO_4 e 1,5604 g (0,010 mol) de 2,2'-bipiridina. Foram adicionados 50 mL de etanol absoluto e a solução foi mantida sob constante agitação durante um período de 12 horas. Após este período, a solução foi concentrada em um evaporador rotatório até a precipitação de um sólido de coloração verde e esta solução residual foi mantida no freezer durante 24 horas.

O resíduo sólido foi filtrado a vácuo e lavado com 3 porções de 10 mL de etanol absoluto gelado ($\sim 0^\circ \text{C}$). Após a filtração, o sólido obtido foi seco sob vácuo a 80°C . Foi obtido um rendimento de 2,0704 g (67,2%) do produto desejado.

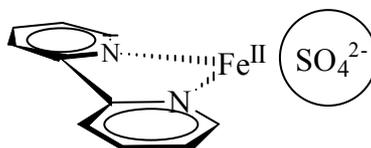


Figura 12 Estrutura do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$.

A análise do produto obtido, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$, por voltametria cíclica indicou a presença de dois sistemas redox, com $E_p = -1,35$ e $E_{1/2} = -1,55$ V/ (Ag/AgCl).

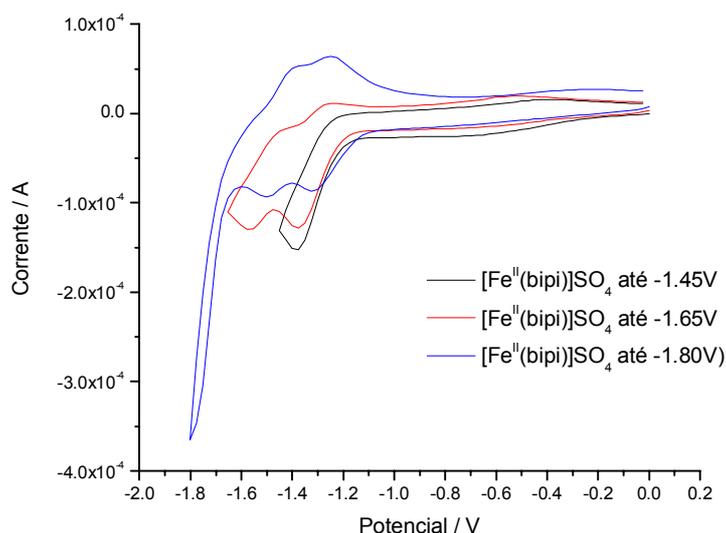


Figura 13. Caracterização do complexo de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$ por voltametria cíclica, $v=100\text{mVs}^{-1}$, eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de referência de Ag/AgCl.¹¹⁷

¹¹⁷ S. Zheng, L. Gao, J. k. Guo; *J. Inorg. Mater.*, **2000**, *15*, 1015.

3.3 – Condições Experimentais.

3.3.1 – Eletrólise.

As reações eletroquímicas indiretas podem ser realizadas de duas maneiras: “in cell” ou “out cell”.

Uma reação “out cell” é feita quando as condições do meio reacional para a obtenção do mediador, no estado de oxidação reativo, são agressivas ao substrato, portanto a reação deve ser feita em um compartimento diferente daquele em que o mediador é obtido.

Nas reações “in cell”, o mediador pode ser gerado no próprio compartimento em que a reação ocorre. Logo, o mesmo pode ser utilizado em quantidades catalíticas, incluindo, portanto uma grande variedade de metais, não metais e sistemas orgânicos redox.

Nos nossos experimentos utilizamos o procedimento “in cell”, visto que as condições eletroquímicas para estas reações são brandas.

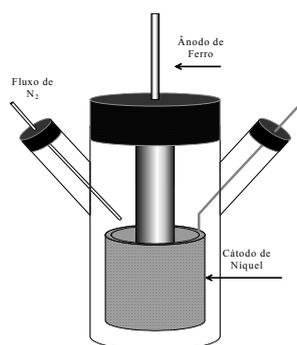
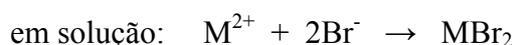


Figura 14. Célula eletrolítica contendo três entradas utilizadas para reações ‘in-cell’.

Foi utilizada uma cela eletroquímica de compartimento único com capacidade para 20 mL contendo três entradas (Figura 14): uma para o ânodo (contra-eletródo curto-circuitado com o eletródo de referência), outra para o cátodo (eletródo de trabalho) e a terceira entrada para o gás inerte, N_2 , necessário para expulsar o oxigênio presente no sistema, o qual poderia ser reduzido eletroquimicamente, interferindo no processo.

Foi utilizado como ânodo de sacrifício um bastão metálico (Zn, Fe ou Ni) de 0,8 cm de diâmetro, o qual foi limpo com uma lixa antes das eletrólises, para retirar as impurezas incrustadas na superfície; como cátodo (eletródo de trabalho) foi utilizada uma rede de níquel com dimensões de 10 cm x 4 cm. Ambos eletródos, após a eletrólise, foram lavados com solução de HCl 6 M, para serem reutilizados posteriormente.

O procedimento geral utilizado nas eletrólises foi precedido pela realização de uma pré-eletrólise que consistiu na adição de uma solução contendo 15 mL do solvente, eletrólito de suporte na concentração de 0,2 M em relação aos 20 mL de solvente, 4 gotas (aprox. 1,4 mmol) de 1,2-dibromoetano, cátodo de níquel, ânodo de sacrifício numa corrente constante negativa de 150 mA e um tempo de 1800 s, o sistema respondia com um potencial médio de -4,50 V. Com a realização da pré-eletrólise temos, no cátodo, a produção do íon brometo, e no ânodo a produção do íon metálico M^{2+} , gerando assim o sal MBr_2 :



Os íons metálicos formados durante a pré-eletrólise são necessários para auxiliar o controle do potencial de cela, pois em solução diminuem a resistência do meio, sendo constantemente produzidos durante o processo.^{3,10,11}

Ao término da pré-eletrólise foram adicionados mais 5 mL do solvente, 1,5 mmol do substrato e 0,2 equivalente do mediador, a uma corrente constante negativa de 100 mA, o potencial foi monitorado para não ultrapassar o valor máximo de -2,15 V – para escala de redução. Todo o processo foi realizado sob fluxo constante de N_2 e agitação magnética.

Após a eletrólise, o produto foi extraído com um dos três solventes orgânicos (acetato de etila, clorofórmio ou éter etílico), sendo realizadas 3 lavagens com água, seguindo os seguintes passos:

- Em um funil de separação adicionou-se a solução reacional, 105 μL de tolueno (1 mmol) como padrão interno e 20 mL de H_2O .
- A solução foi extraída com 3 x 10 mL do solvente de extração.
- Em seguida foi feita a lavagem dos 30 mL da fase orgânica com 3 x 10 mL de água destilada.
- Em alguns casos foram efetuadas extrações de alíquotas de 1,0 mL para observar o andamento da reação. Nestes casos foram adicionados 5 μL de tolueno, 2 mL de solvente para extração e, 2 mL de água destilada.

Foram efetuadas análises por cromatografia gasosa e os produtos determinados por comparação com amostra autêntica nos seguintes casos: cicloexeno, cicloexanol, cicloexanona, álcool benzílico, 1-fenil-etanol, etilbenzeno, geraniol, nerol. Os demais produtos de reação foram determinados por espectroscopia de massa acoplada a um

cromatógrafo gasoso - GC/MS. O rendimento dos produtos foi determinado utilizando-se a técnica de quantificação por padrão interno (tolueno).

Os sais utilizados nas eletrólises foram: ZnBr_2 , CuSO_4 , $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 e CoCl_2 anidro.

Todos os experimentos foram realizados sob acompanhamento da passagem de corrente elétrica, sendo retiradas e analisadas alíquotas de 1,0 mL a cada 300 Coulombs passados, pois utilizando a equação 4 (pág 12) seriam, teoricamente, necessários 289,46 C para reduzir totalmente uma insaturação do substrato na concentração utilizada.

Foram discutidos neste trabalho os melhores rendimentos apresentados e os resultados que apresentaram a melhor eficiência eletroquímica para cada experimento realizado. Os resultados foram representados em tabelas com os rendimentos obtidos para os produtos de redução.

3.3.2 – Voltametria Cíclica.

As soluções de trabalho ($\sim 10^{-2}$ M) foram preparadas em DMF-NaI (0,1 M), o NaI foi seco sob vácuo à uma temperatura de 100°C . A solução foi preparada imediatamente antes de ser utilizada, sendo previamente desaerada com N_2 . Foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl como referência, carbono vítreo (CV) como eletrodo de trabalho e eletrodo de platina como contra-eletrodo.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com velocidade de varredura (v) = $0,100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de N_2 .

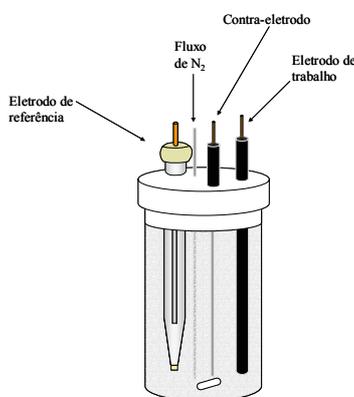


Figura 15. Célula utilizada para voltametria cíclica.

4.1.1 – Tipo de Ânodo de Sacrifício e Tipo de Mediador.

Foram testados alguns tipos de mediadores utilizando-se: ânodo de sacrifício de zinco, ânodo de sacrifício de ferro e ânodo de sacrifício de níquel.

Com o ânodo de zinco foram testados sete tipos de mediadores, cinco da família B do 4º período (*tabela 2*): Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Fe^{2+} e dois complexos de bipyridina: o $[Ni^{II}(bipi)]Br_2$ e o $[Fe^{II}(bipi)]SO_4$ (*tabela 3*).

Tabela 2. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de Zn, eletrólito de suporte NaI (0,2 M), corrente constante de 200 mA cm⁻² e mediadores metálicos.

exp	mediador	carga (C)	cicloexanona (%)	cicloexanol (%)	E. E. * (%)
01	Zn^{2+}	1200	-	-	-
02	Cu^{2+}	1500	11	-	2
		3300	36	-	3
03	Ni^{2+}	900	58	6	23
		2400	70	9	10
04	Co^{2+}	1500	77	5	17
05	Fe^{2+}	600	64	6	36
		1800	69	6	13

* eficiência eletroquímica

O zinco não apresentou reatividade frente à 2-cicloexen-1-ona (*exp 01*), por isso ele foi utilizado como ânodo de sacrifício, visto que não interage com o substrato orgânico, e portanto, não interfere no processo. Os outros quatro metais (Cu, Ni, Co e Fe) mostraram uma boa seletividade, reagindo preferencialmente com a ligação π olefínica. Contudo, podemos observar que o cobre apresentou uma baixa reatividade, com um rendimento de 11% para uma carga de 1500 C, apresentando uma eficiência eletroquímica muito baixa (2%). Entretanto os outros íons metálicos apresentaram uma maior reatividade. O níquel teve um rendimento próximo de 58%, com uma carga de 900 C. O aumento do número de Coulombs passados permitiu um acréscimo proporcional nos rendimentos dos produtos de redução, apresentando em 2400 C, o melhor resultado, 70% de cicloexanona e 9% de cicloexanol, porém a eficiência eletroquímica foi muito baixa, 10%. Utilizando o cobalto como mediador, foi obtido 77% de cicloexanona e 5% de cicloexanol, com eficiência eletroquímica de 17%. O ferro apesar de ter apresentado inicialmente um bom rendimento em relação aos outros mediadores, 64% de

cicloexanona, após a passagem de 600 C; com a passagem de uma carga maior, o processo de redução não prosseguiu com a mesma eficiência eletroquímica, produzindo 69% de cicloexanona e 6% de cicloexanol para uma carga de 1800 C.

Podemos observar pelos experimentos com o ânodo de sacrifício de zinco (*tabela 2*), que à medida que é efetuada a passagem de corrente elétrica, chega-se a um ponto em que a reação não prossegue com a mesma eficiência redutiva, isto pode ser atribuído ao possível depósito do mediador na superfície do eletrodo, fazendo com que a eficiência eletroquímica diminua.

Na tentativa de eliminar a perda do íon metálico, também foram testados os complexos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ e o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$, como mediadores (*tabela 3*). Foi observado que os dois complexos mostraram bons rendimentos, muito embora o complexo de níquel tenha apresentado uma eficiência eletroquímica maior, 19%. Ambos complexos mostraram redução seletiva da ligação π da olefina. O complexo de ferro produziu 86% de cicloexanona e 7% de cicloexanol para uma carga de 2100 C, contudo o complexo de níquel demonstrou uma melhor eficiência eletroquímica durante todo o experimento. Desta forma observamos que o $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ é um mediador mais eficiente para esta reação.

Tabela 3. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de Zn, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm^{-2} e complexos de Ni e Fe como mediadores.

exp	mediador	carga (C)	cicloexanona (%)	cicloexanol (%)	E. E. * (%)
01	$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$	1500	82	9	19
		2100	81	11	14
02	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$	2100	86	7	14
		2400	78	10	12

* eficiência eletroquímica

Para uma melhor caracterização do fato observado acima, realizamos experimentos com ânodo de sacrifício de níquel e de ferro (*tabela 4*). Desta forma observamos o comportamento do mediador frente à geração constante do íon metálico devido à oxidação do ânodo.

Tabela 4. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de Fe e Ni, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻² e complexos de Ni e Fe como mediadores.

exp	mediador	carga (C)	cicloexanona (%)	cicloexanol (%)	E. E. * (%)
01	Ni ²⁺ ^a	1500	98	-	19
02	Fe ²⁺ ^b	600	78	17	54
		1200	37	61	38
03	Ni ²⁺ ^b	1800	54	45	23
		2100	1	99	27
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	2400	87	7	12
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^b	1500	2	96	36
06	[Fe ^{II} (bipi)]SO ₄ ^b	900	85	13	36
07	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂ ^b	900	41	54	48
		2100	15	83	25

^a ânodo de sacrifício de Ni

^b ânodo de sacrifício de Fe

* eficiência eletroquímica

Foi observado aumento da reatividade na reação de redução com o mediador de Ni²⁺, passando de um rendimento de 70% de cicloexanona (ânodo de zinco, *tabela 2, exp 03*), para 98% (ânodo de sacrifício de níquel; *tabela 4 exp 01*), além disto o sistema apresentou uma excelente seletividade, produzindo somente cicloexanona. Para o mediador Fe²⁺ houve um grande aumento na reatividade, principalmente na produção do cicloexanol, 6% (ânodo de sacrifício de zinco; *tabela 2, exp 05*) para um rendimento de 61% (ânodo de sacrifício de ferro; *tabela 4 exp 02*), com apenas 600 C de carga passada obteve-se 78% de cicloexanona e 17% de cicloexanol, desta forma interagindo com ambas as ligações π (olefina e carbonila) e, conseqüentemente levando aos produtos reduzidos sem seletividade, demonstrando que o ferro é bastante reativo para este tipo de reação, além de apresentar a melhor eficiência eletroquímica de todos, 54%. O íon Ni²⁺, frente ao ânodo de sacrifício de ferro (*tabela 4, exp 03*), mostrou interessantes resultados. Com a passagem de 1800 C produziu 54% de cicloexanona e 45% de cicloexanol. O sistema formou os dois produtos de redução, devido à presença tanto dos íons Ni²⁺ como dos íons Fe²⁺, provenientes da oxidação do ânodo de sacrifício de ferro. Contudo ao passarmos mais 300 C de carga observamos que o meio tornou-se muito reativo, passando a reduzir a carbonila, produzindo 1% de cicloexanona e 99% de cicloexanol. Este comportamento provavelmente é devido à diminuição da

concentração de Ni^{2+} , devido à eletrodeposição durante o processo, em sincronia com o aumento da concentração de íons Fe^{2+} .

O $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ em ânodo de sacrifício de níquel (*tabela 4 exp 04*) produziu 87% de cicloexanona e 7% de cicloexanol, resultados semelhantes aos apresentados com ânodo de sacrifício de zinco (*tabela 3, exp 01*), contudo com ânodo de níquel obteve-se uma eficiência eletroquímica menor, 12%. Quando utilizamos o $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ com ânodo de sacrifício de ferro (*tabela 4, exp 05*) observamos que a reatividade do meio aumentou sensivelmente, tornando-o também menos seletivo, pois as duas insaturações (olefínica e carbonílica) do substrato foram atacadas da mesma forma, produzindo 96% do composto totalmente reduzido, cicloexanol, com uma eficiência eletroquímica de 36%. O $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$ em ânodo de ferro (*tabela 4, exp 06*) também aumentou a eficiência da reação, em relação ao ânodo de sacrifício de zinco (*tabela 3, exp 02*), tornando o sistema mais reativo, com isto tivemos um aumento da eficiência eletroquímica que aumentou de 14% para 36%, pois necessitou de uma carga menor para a obtenção de resultados semelhantes, 85% de cicloexanona e 13% de cicloexanol. Tanto o complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ em ânodo de sacrifício de níquel, como o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{SO}_4$ em ânodo de sacrifício de ferro, aumentaram a eficiência eletroquímica em relação à utilização destes complexos em ânodo de sacrifício de zinco, entretanto, os rendimentos dos produtos de redução permaneceram praticamente os mesmos.

Os resultados demonstraram que no caso do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ frente aos íons Fe^{2+} , produziu-se um meio altamente reativo para produção do cicloexanol a partir da redução da 2-cicloexen-1-ona. Após esta análise, testamos mais um complexo de Ni em ânodo de sacrifício de ferro, o $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ (*tabela 4, exp 07*), um grupo bastante volumoso, o qual também forneceu bons rendimentos. O complexo de fenantrolina demonstrou ser bastante reativo desde o início da reação, produzindo 41% de cicloexanona e 54% de cicloexanol com uma carga de 900 Coulombs passados, o que representa uma eficiência eletroquímica de 48%. Quando foi aumentado o número de Coulombs passados, 2100 C, estes rendimentos mudam para 15 e 83%, respectivamente, apresentando uma eficiência eletroquímica de 25%. Comparando os resultados obtidos nas reações de redução eletroquímica homogênea entre os complexos de Ni ($[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$) podemos observar que o aumento do volume do ligante não apresentou o efeito de seletividade desejado.

4.1.2 – Tipo de Solvente.

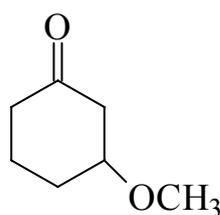
Tabela 5. Eletrólise da 2-cicloexen-1-ona em cátodo de Ni, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻² e [Ni^{II}(bipi)]Br₂ como mediador.

exp	solvente	carga (C)	cicloexanona (%)	cicloexanol (%)	E. E. * (%)
01	MeOH ^a	900	25	1	9
		1500	43	3	10
02	MeOH ^b	900	64	12	28
		1200	55	28	27
03	H ₂ O: MeOH ^a	2100	67	6	11
04	H ₂ O: MeOH ^b	900	75	-	24
05	CH ₃ CN ^a	1200	78	-	19
06	CH ₃ CN ^b	1200	-	-	-

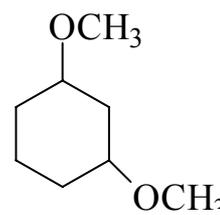
^a ânodo de sacrifício de Zn;^b ânodo de sacrifício de Fe;

* eficiência eletroquímica

Os experimentos realizados para determinação do melhor tipo de solvente, na redução eletroquímica da 2-cicloexen-1-ona, indicaram que o DMF apresentou melhor resultado, tanto para redução apenas da ligação π da olefina, produzindo cicloexanona (ânodo de sacrifício de zinco; *tabela 3, exp 01*) como para redução total do substrato, produzindo cicloexanol (ânodo de sacrifício de ferro; *tabela 4 exp 05*). Em metanol (MeOH) a redução da 2-cicloexen-1-ona produziu além da cicloexanona e do cicloexanol, outros produtos de redução; utilizando ânodo de sacrifício de zinco (*tabela 5, exp 01*) foi obtido o produto de adição 3-metoxicicloexanona, com rendimento de 25%; a cicloexanona e o cicloexanol tiveram baixos rendimentos, 43 e 3%, respectivamente. Utilizando ânodo de sacrifício de ferro (*tabela 5, exp 02*) além da cicloexanona, 55%, e do cicloexanol, 28%, foram produzidos a 3-metoxicicloexanona (13%) e o 1,3-dimetoxicicloexano com 6% de rendimento. A eficiência eletroquímica foi de 10 e 27%, respectivamente.



3-metoxicicloexanona

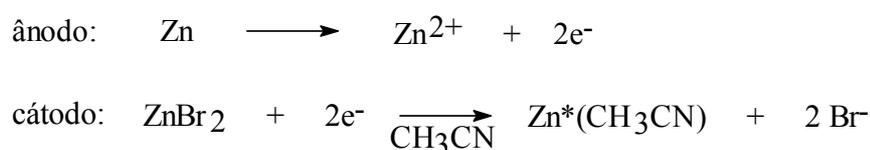


1,3-dimetoxicicloexano

Em água, foi utilizado o MeOH como co-solvente, para efetuar a dissolução das espécies orgânicas, na proporção de 4 partes de água para 1 parte de metanol. A agitação, como em todos os outros experimentos, foi essencial para que o meio se tornasse o mais homogêneo possível. Os resultados mostraram, para o ânodo de zinco (*tabela 5, exp 03*), que ocorreu a formação do mesmo produto de adição na reação que utilizava apenas o metanol como solvente, porém com um rendimento de 12%. Utilizando ânodo de sacrifício de ferro (*tabela 5, exp 04*) não foi observado nenhum produto de adição, produzindo 75% de cicloexanona, com uma eficiência eletroquímica de 24%.

Durante o processo eletroquímico foi observado o desprendimento de gás hidrogênio no cátodo, portanto, o processo de redução para obtenção da cicloexanona mais provavelmente foi devido à hidrogenação eletrocatalítica que ocorre na superfície do cátodo e não à redução eletroquímica mediada pelo complexo de Ni.⁷⁶

No caso da acetonitrila (CH₃CN) com o ânodo de sacrifício de zinco (*tabela 5, exp 05*) obtivemos um rendimento de 78% da cicloexanona. É provável que neste caso o íon zinco em solução seja ativado pela sua redução eletroquímica em acetonitrila, segundo o esquema abaixo:



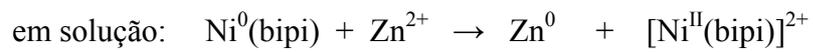
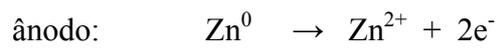
Esquema 6. Ativação do zinco em acetonitrila^{118,119}

Desta forma zinco ativado, Zn*(CH₃CN), seria suficientemente reativo para atacar a insaturação da ligação olefínica e carbonílica. Este complexo foi utilizado para formação de ligação C – C através da reação de α -bromoéster em acetonitrila, descrito por Périchon *et al.*^{118,119} No mesmo trabalho ele mostra que não é formado o complexo ativado com o zinco quando utilizamos o DMF como solvente, o que pode explicar, em parte, a não-reatividade dos substratos orgânicos neste solvente e na presença do íon Zn²⁺. Este experimento também foi realizado na ausência do complexo de [Ni^{II}(bipi)]Br₂, o qual não apresentou produto de redução. Recentemente Budnikova *et al.*¹²⁰ relataram que o complexo de [Ni^{II}(bipi)]Br₂ é capaz de reduzir Zn²⁺ em DMF:

¹¹⁸ Y. Rollin, C. Gebehenne, S. Derien, E. Dufiach, J. Perichon; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 461, 9.

¹¹⁹ Y. Rollin, S. Derien, E. Dunach, C. Gebehenne, J. Perichon, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 7723.

¹²⁰ Y. H. Budnikova, D. I. Tazeev, D. G. Yakhvarov; *Rus. Chem. Bullet.*, **2002**, 51, 269.



Portanto, a uma possível explicação para a redução em CH_3CN é a é a geração da espécie ativa de Zn em solução através da reação do Zn^{2+} com o complexo de $\text{Ni}^0(\text{bipi})$

No caso da CH_3CN com ânodo de sacrificio de ferro não foram observados produtos de redução (*tabela 5, exp 06*).

4.1.3 – Tipo de Eletrólito de Suporte.

Tabela 6. Eletrólise da 2-ciclohexen-1-ona em DMF, cátodo de Ni, corrente constante de 200mAcm⁻² e [Ni^{II}(bipi)]Br₂ como mediador.

exp	eletrólito de suporte (0,2M)	carga (C)	cicloexanona (%)	cicloexanol (%)	E. E. * (%)
01	TBABr ^a	1200	78	13	25
		2100	71	24	16
02	TBABr ^b	900	68	21	35
		2400	18	77	21
03	TBABF ₄ ^{b, c}	900	4	-	1

^a ânodo de sacrifício de Zn; ^b ânodo de sacrifício de Fe; ^c corrente constante de 80mAcm⁻².

* eficiência eletroquímica

Foram testados três tipos de eletrólito de suporte: o NaI, o TBABr e o TBABF₄ frente à reação de redução eletroquímica homogênea da 2-ciclohexen-1-ona, utilizando o complexo de [Ni^{II}(bipi)]Br₂ como mediador. Utilizando o ânodo de sacrifício de zinco tanto o NaI (*tabela 3, exp 01*) como o TBABr (*tabela 6, exp 01*), apresentaram relativamente a mesma seletividade, obtendo aproximadamente 80% da cicloexanona, com 1500 e 1200 Coulombs passados, respectivamente. O TBABr apresentou uma melhor eficiência eletroquímica, 25% contra 19% do NaI. Comparando os dois eletrólitos a 2100 C, o TBABr obteve um maior rendimento de cicloexanol, 24% e o NaI, 11%. Para o ânodo de sacrifício de ferro a reação na presença de NaI (*tabela 4 exp 05*) apresentou maior reatividade, sendo mais eficiente também do ponto de vista eletroquímico, obtendo uma redução total do substrato de 96%, com apenas 1500 C de carga, o que representa uma eficiência eletroquímica de 36%. Enquanto que na presença de TBABr (*tabela 6 exp 02*) a reação demonstrou ser seletiva até 900 C de carga, onde produziu 68% de cicloexanona, muito embora com 2400 C tenha reduzido a ligação π da carbonila, produzindo 77% de cicloexanol. O TBABF₄ (*exp 03*) demonstrou não ser um bom eletrólito de suporte para este tipo de reação, o que pode ser devido ao fato que a corrente elétrica foi estabilizada em 80mAcm⁻², pois caso contrário o potencial de celda passaria do máximo permitido (2,15 V), fazendo com que a reação não fosse eficiente.

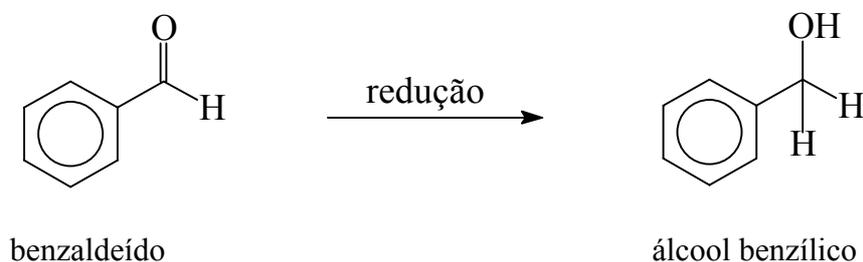
4.2 - REDUÇÃO ELETROQUÍMICA HOMOGÊNEA DE COMPOSTOS INSATURADOS NA PRESENÇA DE DIFERENTES MEDIADORES.

A partir dos resultados obtidos na 1^a etapa deste trabalho, onde obtivemos as condições experimentais ideais para redução da 2-cicloexen-1-ona tanto do ponto de vista de seletividade, como do ponto de vista de reatividade. Onde o meio mais seletivo para obtenção da cicloexanona, com rendimento de 82%, foi: DMF, NaI (0,2 M), 0,2 equivalentes de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$, ânodo de sacrifício de Zn, com uma eficiência eletroquímica de 19%; e o meio mais reativo permitiu a obtenção de cicloexanol com 96% de rendimento, simplesmente alterando o ânodo de sacrifício para Fe, com eficiência eletroquímica de 36%.

O método de redução eletroquímica indireta foi então aplicado na redução de alguns compostos orgânicos insaturados: benzaldeído, acetofenona, estireno, *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona, citral, 1,3-cicloexadieno, linalol, cicloexanona e cicloexeno. Foram testados os mediadores Fe^{2+} , Ni^{2+} e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ em ânodo de sacrifício de ferro; e o complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ foi testado em ânodo de sacrifício de ferro e em ânodo de sacrifício de zinco.

4.2.1 – Substratos Insaturados Aromáticos.

- Benzaldeído



Esquema 7. Redução eletroquímica homogênea do benzaldeído.

Tabela 7. Eletrólise do benzaldeído em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante.

exp	mediador	carga (C)	álcool benzílico (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺ ^a	2400	87	10
		2700	65	7
02	Ni ²⁺ ^b	2400	81	10
		3200	85	8
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂ ^c	1500	37	7
		2100	40	11
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^d	1800	73	12
		2100	57	8
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^{e,f}	2100	71	10

^a corrente constante de 130mAcm⁻²; ^b corrente constante de 100mAcm⁻²; ^c corrente constante de 120mAcm⁻²;^d corrente constante de 160mAcm⁻². ^e corrente de 200mAcm⁻² ^f ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

A redução frente aos íons metálicos Fe²⁺ (*exp 01*) e Ni²⁺ (*exp 02*) forneceu os melhores rendimentos para este tipo de composto, obtendo 87% e 85% de álcool benzílico, respectivamente. Porém, a eficiência eletroquímica em ambos os meios foi baixa, próxima dos 10%.

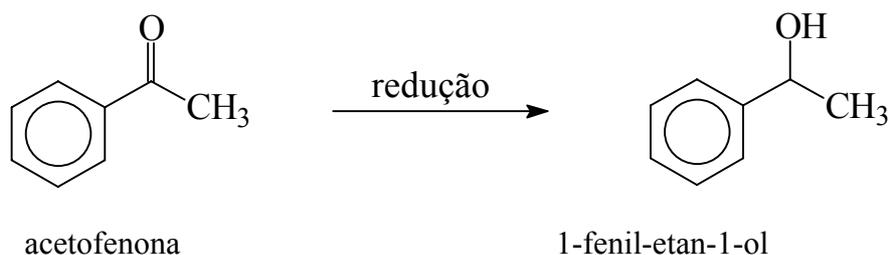
O complexo [Ni^{II}(fen)]Br₂ (*exp 03*) apresentou uma baixa reatividade frente ao benzaldeído, não proporcionando os mesmos rendimentos que os outros mediadores, pois produziu pouco mais que 35% de rendimento, com 1500 C de carga passada; o rendimento do produto reduzido pouco aumentou, mesmo após o acréscimo de mais 600 C ao sistema.

A redução proporcionada pelo complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ forneceu 73% de rendimento de álcool benzílico, com uma eficiência eletroquímica de 12%.

Com os mediadores Fe^{2+} e $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ ocorre um fato muito interessante quanto a redução do benzaldeído, em 2700 C para o íon metálico e 2100 C para o complexo, os rendimentos do produto de redução diminuem para 65 e 57%, respectivamente.

O complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ em ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) produziu 71% do álcool benzílico. Embora, também tenha apresentado uma eficiência eletroquímica abaixo dos 10%.

- Acetofenona



Esquema 8. Redução eletroquímica homogênea da acetofenona.

Tabela 8. Eletrólise da acetofenona em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	1-fenil-etan-1-ol (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺ ^a	2100	70	10
02	Ni ²⁺	2400	50	6
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	4600	42	3
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	2400	71	8
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^b	2400	10	1

^a corrente constante de 70 mA;

^b ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

A redução da acetofenona, assim como do benzaldeído, apresentou resultados bastante interessantes. Os melhores resultados para este composto foram obtidos na presença do íon Fe²⁺ e do complexo [Ni^{II}(bipi)]Br₂, os quais apresentaram atividades equivalentes (70 e 71%), entretanto, em termos de eficiência eletroquímica os resultados não foram muito satisfatórios, pois para todos os experimentos acima relacionados a eficiência eletroquímica ficou abaixo dos 10%. Em todos os casos foi necessária uma elevada quantidade de carga para poderem reagir. O íon Ni²⁺ produziu apenas 50% do produto reduzido, com uma eficiência eletroquímica muito baixa, 6%. Resultado bastante diferente do obtido com a redução do benzaldeído.

O complexo de níquel fenantrolina (*exp 03*) mostrou ser o mediador menos propício para este tipo de reação, gerando somente 42% do produto reduzido, mesmo após terem sido passados 4600 C, aproximadamente o dobro do número de Coulombs passados para os outros mediadores para produzir rendimentos melhores.

Utilizando ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) o sistema mostrou ser ineficiente para redução da acetofenona, apresentando um rendimento inferior a 10% do produto reduzido, mesmo após a passagem de 2400 Coulombs de carga.

- Estireno

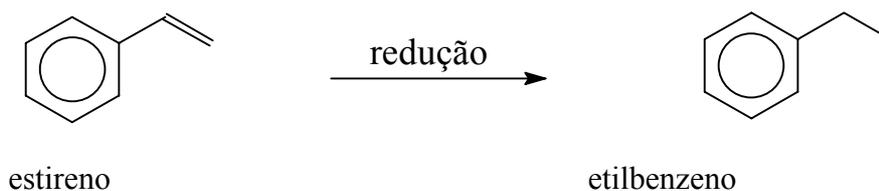
**Esquema 9.** Redução eletroquímica homogênea do estireno.

Tabela 9. Eletrólise do estireno em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	etilbenzeno (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺	1500	9	2
02	Ni ²⁺	3300	91	8
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	2400	84	10
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	2100	99	14
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	1500	41	8

^a ânodo de sacrifício de zinco

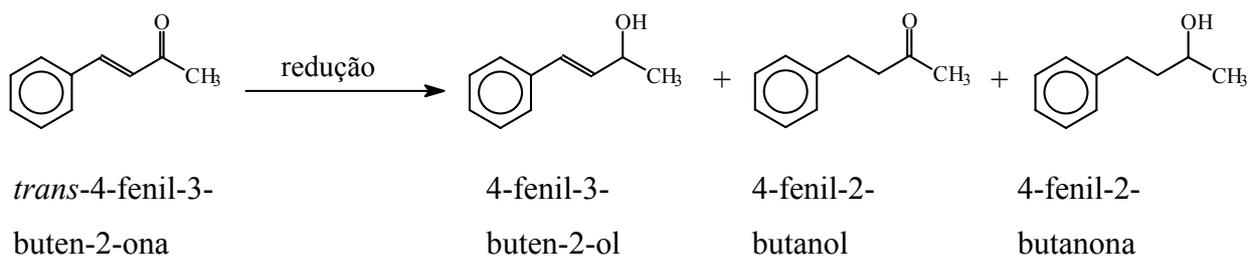
* eficiência eletroquímica

O íon Fe²⁺ apresentou uma baixa reatividade frente ao estireno, tendo um rendimento de etilbenzeno próximo de 10%. Mesmo aumentando o número de coulombs passados o rendimento continuou praticamente constante.

Os mediadores Ni²⁺, [Ni^{II}(fen)]Br₂ e [Ni^{II}(bipi)]Br₂ mostraram bons resultados para redução do estireno. Apesar de todos os mediadores fornecerem eficiência eletroquímica próxima dos 10%. O Ni²⁺ (*exp 02*) necessitou de 3300 C para a obtenção de 91% do produto reduzido; o [Ni^{II}(fen)]Br₂ necessitou de 2400 C para obter 84% do mesmo produto.

O [Ni^{II}(bipi)]Br₂ em ânodo de sacrifício de ferro (*exp 04*) foi o mediador que apresentou melhor resultado na obtenção do etilbenzeno, tendo sido obtido rendimento de 99%, com uma eficiência eletroquímica de 14%. O mesmo complexo em ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) produziu 41% do produto reduzido, com uma eficiência eletroquímica de 8%.

- *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona



Esquema 10. Redução eletroquímica homogênea da *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona.

Tabela 10. Eletrólise do *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	4-fenil-3- buten-2-ol (%)	4-fenil-2- butanona (%)	4-fenil-2- butanol (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺	600	13	71	9	49
02	Ni ²⁺	4000	6	43	10	5
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	3900	6	76	2	6
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	3000	18	58	4	8
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	1500	12	88	-	19

^a ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

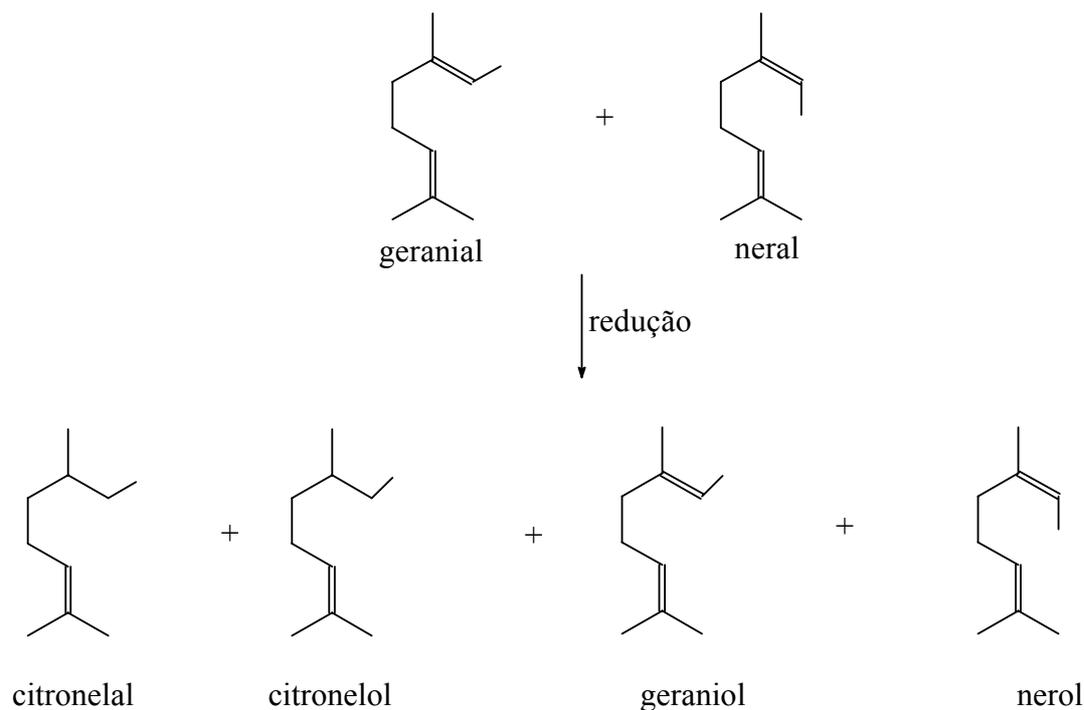
Para a *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona observamos que o mediador favorece a formação de produtos de redução específicos, sendo que o íon Fe²⁺ e o complexo [Ni^{II}(fen)]Br₂ forneceram os rendimentos com melhor seletividade utilizando ânodo de sacrifício de ferro (*exp 01-04*), reduzindo preferencialmente a ligação π da olefina, fornecendo 71 e 76% de 4-fenil-2-butanona, respectivamente. Entretanto, o complexo [Ni^{II}(fen)]Br₂ apresentou baixa eficiência eletroquímica, 6%. O íon Fe²⁺ apresentou a melhor eficiência eletroquímica, 49%; com uma passagem de 600 C de carga.

O íon Ni²⁺ apresentou além de uma baixa eficiência eletroquímica, 5%, os rendimentos menos seletivos em relação aos demais mediadores.

O complexo [Ni^{II}(bipi)]Br₂ em ânodo de sacrifício de Fe (*exp 04*) mostrou certa seletividade quanto à formação dos compostos, embora tenha obtido 8% de eficiência eletroquímica. O mesmo complexo em ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) apresentou os melhores rendimentos entre os sistemas analisados, fornecendo 88% do produto de redução da ligação π olefínica.

4.2.2 – Substratos Insaturados Alifáticos.

- Citral



Esquema 11. Redução eletroquímica homogênea do citral.

Tabela 11. Eletrólise do citral em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	citronelal (%)	citronelol (%)	nerol (%)	geraniol (%)	E.E. [*] (%)
01	Fe ²⁺	900	4	40	18	35	44
		1500	1	48	19	32	28
02	Ni ²⁺	2100	1	32	22	44	18
		3000	-	48	18	32	14
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	600	4	37	15	27	58
		2700	-	61	13	24	19
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	1500	7	16	23	44	20
		2400	1	24	25	50	15
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	900	28	6	14	30	21
		1200	7	51	12	20	34

^a ânodo de sacrifício de zinco^{*} eficiência eletroquímica

O citral é uma mistura composta por dois isômeros geométricos: o geranial e o neral na proporção de aproximadamente 2:1.

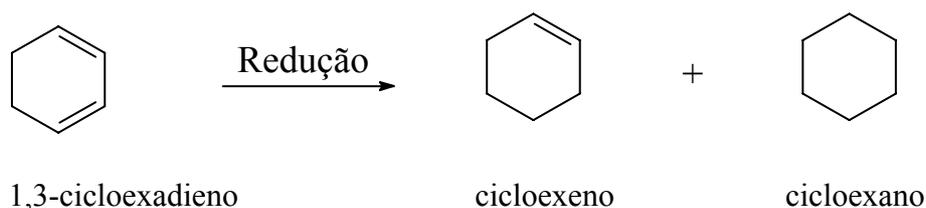
Para a redução do citral obtivemos resultados semelhantes para todos os experimentos, porém o complexo que apresentou maior seletividade foi o $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$, formando 50% do geraniol + 25% de nerol, citronelol (24%) e citronelal (1%). Ou seja, 75% do produto de redução da carbonila foi obtido seletivamente.

Em todos os experimentos a quantidade de nerol e geraniol formados foi bastante significativa. Sendo que o íon Ni^{2+} (*exp 02*) e o complexo com biperidina em ânodo de sacrifício de ferro (*exp 04*) forneceram os melhores resultados para estes produtos.

A reação para obtenção do citronelol, produto com redução da ligação π da olefina e carbonila do citral, foi bem sucedida com a utilização do íon Fe^{2+} (*exp 01*) dando 48% de rendimento; o íon Ni^{2+} (*exp 02*) com 48%; e o complexo de fenantrolina que mostrou excelente resultado para a produção do citronelol (61%). O $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ em ânodo de sacrifício de zinco (51%).

A produção do citronelal com ânodo de sacrifício de ferro (*exp 01-04*) foi muito pequena, visto que a carbonila do aldeído é mais reativa que a ligação π olefínica. A utilização do ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) forneceu uma boa quantidade de citronelal, 28%, até uma passagem de 900 C de carga.

- 1,3-Cicloexadieno

**Esquema 12.** Redução eletroquímica homogênea do 1,3-cicloexadieno.**Tabela 12.** Eletrólise do 1,3-cicloexadieno em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	cicloexeno (%)	cicloexano (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺	900	88	10	35
		2400	76	24	15
02	Ni ²⁺	1600	84	16	21
		2400	76	24	15
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	600	85	15	55
		2400	81	19	14
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	1500	87	13	21
		2400	66	34	17
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	1500	13	3	4

^a ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

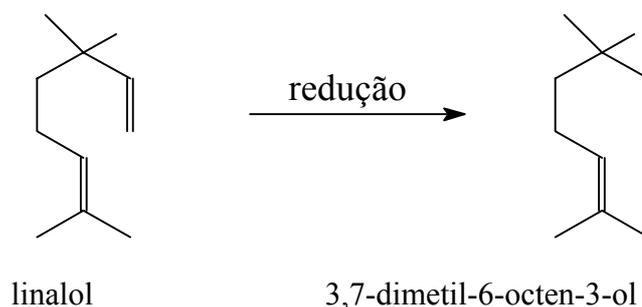
Nas reações de redução do 1,3-cicloexadieno foram obtidos resultados equivalentes para os diversos tipos de mediadores analisados. Muito embora as eficiências eletroquímicas dos sistemas mostrados sejam em alguns casos bastante distintas. Para obtenção do cicloexeno o íon Fe²⁺ mostrou ser o mais eficiente do ponto de vista químico (88% de rendimento), contudo do ponto de vista eletroquímico, o complexo de fenantrolina foi o que apresentou melhor eficiência eletroquímica (55%) enquanto o mediador metálico apresentou uma eficiência eletroquímica de 35%. O mediador do complexo de biperidina e o íon Ni²⁺ apresentaram eficiência eletroquímica próxima dos 20%. Sendo desta forma, necessários, aproximadamente, 3,5 vezes mais carga do que o valor passado com o complexo [Ni^{II}(fen)]Br₂ para obter praticamente o mesmo resultado.

Para a redução total do substrato, isto é, formação do cicloexano, o mediador [Ni^{II}(bipi)]Br₂ foi o que apresentou melhor rendimento após a passagem de 2400 C de carga

pelo sistema, fornecendo 34% do cicloexano, muito embora, este mediador não tenha sido um dos melhores para a produção do cicloexeno. O mediador Ni^{2+} também apresentou bons rendimentos.

O complexo de níquel bipyridina em ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) mostrou ser pouco efetivo para a redução do 1,3-cicloexadieno. Pois, produziu rendimentos muito baixos, 13 e 3% de cicloexeno e cicloexano, respectivamente mostrando que o íon Fe^{2+} tem um papel fundamental para obtenção de bons resultados.

- Linalol



Esquema 13. Redução eletroquímica do linalol.

Tabela 13. Eletrólise do linalol em cátodo de Ni, ânodo de sacrifício de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	3,7-dimetil-6-octen-3-ol (%)	E.E. * (%)
01	Fe ²⁺	3000	8	1
02	Ni ²⁺	3300	35	3
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	3600	77	6
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	1500	46	9
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	1800	3	1

^a ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

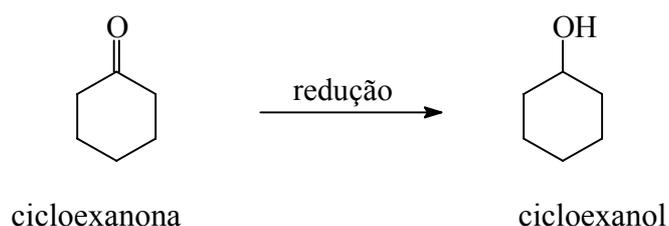
Para o linalol observamos que o mediador Fe²⁺ (*exp 01*) foi pouco reativo (a exemplo do estireno), pois mesmo com a passagem de 3000 C, obteve-se apenas 8% do produto reduzido, com isto a eficiência eletroquímica foi muito pequena. O íon Ni²⁺ (*exp 02*) também não apresentou bons resultados visto que mesmo com a passagem de 3300 C houve a formação de apenas 35% de produto, com eficiência eletroquímica de 3%.

O [Ni^{II}(fen)]Br₂ (*exp 03*) apresentou o melhor rendimento, 77%, entretanto foi necessário passar 3600 C para obter este resultado.

O [Ni^{II}(bipi)]Br₂ não apresentou bons rendimentos, tanto para o ânodo de sacrifício de ferro (*exp 04*), com apenas 46%; como para o ânodo de sacrifício de zinco (*exp 05*) onde obteve-se apenas 3% do produto reduzido.

Em todos os experimentos a eficiência eletroquímica foi muito baixa, estando abaixo de 10%.

- Cicloexanona



Esquema 14. Redução eletroquímica homogênea da cicloexanona.

Tabela 14. Eletrólise da cicloexanona em cátodo de Ni, ânodo de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	cicloexanol (%)	E.E. * (%)
01	Fe ²⁺	900	99	32
02	Ni ²⁺	2100	70	9
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	900	100	32
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	3000	95	9
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	1500	64	12

^a ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

Todos os mediadores utilizados para a redução da cicloexanona mostraram ótimos resultados, comprovando os resultados obtidos de redução da 2-cicloexen-1-ona. O mediador que forneceu o pior resultado foi o complexo [Ni^{II}(bipi)]Br₂ em ânodo de zinco (*exp 05*) que só conseguiu reduzir 64% do substrato, com uma eficiência eletroquímica, 12%. Resultado pouco satisfatório foi apresentado pelo íon Ni²⁺ (*exp 02*) forneceu 70% de rendimento, com uma eficiência eletroquímica muito baixa (9%). O complexo de bipyridina, [Ni^{II}(bipi)]Br₂, (*exp 04*) que mesmo conseguindo reduzir 95% do substrato precisou de uma grande quantidade de carga, 3000 C, para obter este resultado, como consequência a eficiência eletroquímica também foi muito baixa.

Podemos perceber pela tabela acima que tanto o íon Fe²⁺ como o [Ni^{II}(fen)]Br₂ reduziram totalmente a cicloexanona a cicloexanol, ambos com a mesma eficiência eletroquímica.

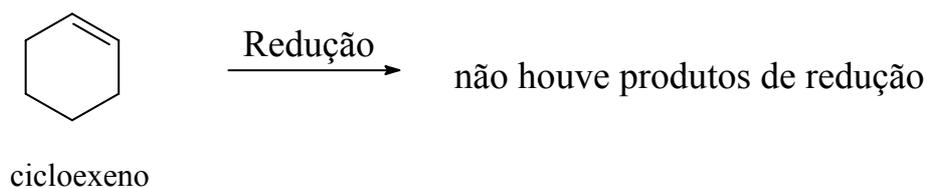
- *Cicloexeno***Esquema 14.** Redução eletroquímica homogênea do cicloexeno.

Tabela 15. Eletrólise do cicloexeno em cátodo de Ni, ânodo de ferro, eletrólito de suporte NaI (0,2M), corrente constante de 200mAcm⁻².

exp	mediador	carga (C)	cicloexeno (%)	E. E. * (%)
01	Fe ²⁺	900	0	-
02	Ni ²⁺	900	0	-
03	[Ni ^{II} (fen)]Br ₂	900	0	-
04	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂	900	0	-
05	[Ni ^{II} (bipi)]Br ₂ ^a	900	0	-

^a ânodo de sacrifício de zinco

* eficiência eletroquímica

Todos os mediadores analisados não conseguiram obter produtos de redução para o cicloexeno, isto se deve ao fato deste composto possuir apenas uma insaturação entre os átomos de carbono, não sendo desta forma reativa, ao contrário da ligação conjugada.

4.3 – ESTUDOS PRELIMINARES SOBRE A REDUÇÃO DA 2-CICLOEXEN-1-ONA FRENTE A ALGUNS COMPLEXOS DE Ni e Fe ATRAVÉS DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Este estudo tem como objetivo a aquisição de dados preliminares para a elucidação do mecanismo de redução da 2-cicloexen-1-ona frente aos diversos mediadores empregados. Para cada um dos mediadores utilizados foram feitos voltamogramas ciclos empregando a concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ M do mediador, seguido por adições de sucessivas de $0,5 \mu\text{L}$ do substrato orgânico ($2,5 \times 10^{-2}$ M).

A análise do voltamograma cíclico da 2-cicloexen-1-ona (*figura 16*) indicou que este substrato é reduzido em potenciais abaixo de $-1,60$ V/ (Ag/AgCl).

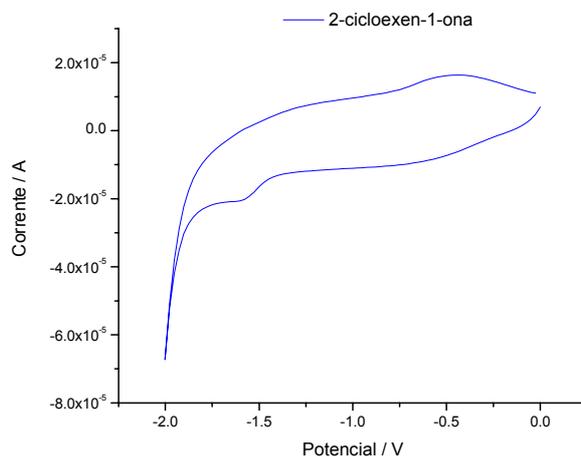


Figura 16. Voltamograma cíclico de uma solução $2,5 \times 10^{-3}$ M de 2-cicloexen-1-ona em DMF + 0,1 M NaI.

O complexo de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ apresenta um sistema reversível com $E_{1/2} = -1,05$ V/ (Ag/AgCl). A figura 17 mostra que a adição de 5 mmol de 2-cicloexen-1-ona indicou o aparecimento de um novo sistema redox reversível com $E_{1/2} = -1,50$ V/ (Ag/AgCl). Segundo estudos mecanísticos descritos por Amatore *et al.*^{32,33,34,77} a redução de haloaromáticos também gera um intermediário reativo, que pode ser identificado através do sistema reversível observado abaixo.

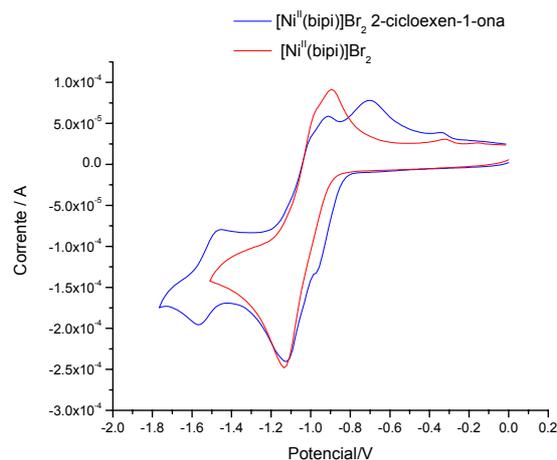


Figura 17. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona.

Quando realizamos sucessivas adições do substrato (*figura 18*), observa-se o aumento na intensidade do pico reversível em $-1,60 \text{ V/ (Ag/AgCl)}$, ao mesmo tempo que ocorre o desaparecimento do pico de oxidação do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$. Um novo pico de oxidação ocorre em aproximadamente $-0,70 \text{ V/ (Ag/AgCl)}$, que é devido à adsorção do $\text{Ni}^0(\text{bipi})$ na superfície do eletrodo, liberado após a oxidação do intermediário reativo.^{75,76}

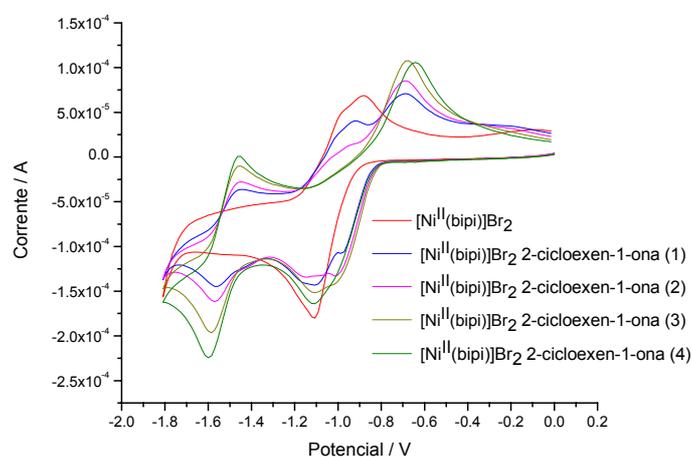


Figura 18. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona com sucessivas adições.

A figura 19 mostra a voltametria cíclica do íon Fe^{2+} em DMF, não foi observada atividade eletroquímica nestas condições experimentais, mesmo após a adições sucessivas de 2-cicloexen-1-ona .

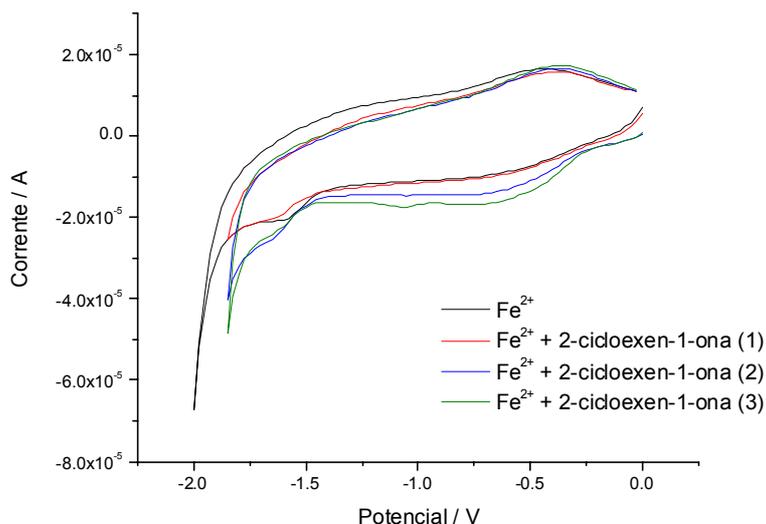


Figura 19. Voltamograma cíclico mostrando a influência do Fe^{2+} na redução da 2-cicloexen-1-ona com sucessivas adições.

No caso do complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ podemos observar dois sistemas reversíveis. O primeiro sistema de redox apresenta $E_{\text{pc}} = -1,05 \text{ V}$ (Ag/AgCl) e $E_{\text{pa}} = -0,80 \text{ V}$ (Ag/AgCl), cuja diferença de potencial catódico e anódico é devida à adsorção do complexo reduzido $\text{Ni}^0(\text{fen})$ na superfície do eletrodo de trabalho. O segundo sistema redox ($E_{1/2} = -1,20 \text{ V}$ (Ag/AgCl)) é devido à redução do ligante fenantrolina gerando o complexo $[\text{Ni}^0(\text{fen})]^-$. A primeira adição da 2-cicloexen-1-ona provocou um aumento da corrente de pico da segunda onda de redução do complexo. Adições sucessivas do substrato não mais ocasionaram mudanças no sistema.

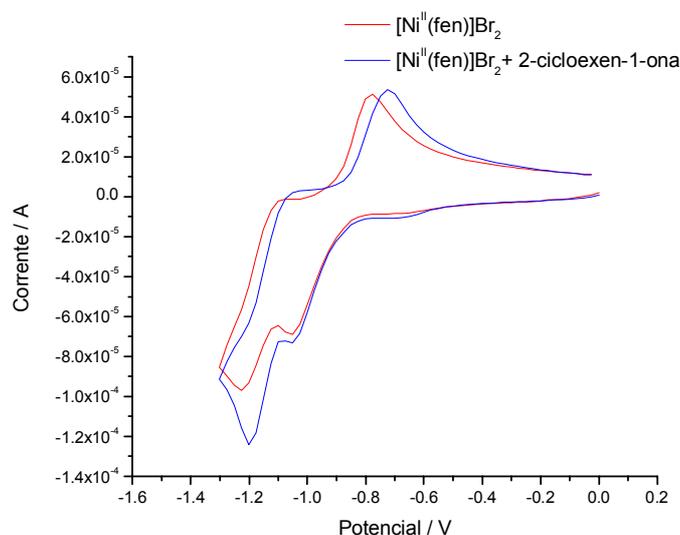


Figura 20. Voltamograma cíclico mostrando a influência do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{fen})]\text{Br}_2$ na redução da 2-cicloexen-1-ona.

5 – CONCLUSÃO.

A redução eletroquímica homogênea indireta da 2-cicloexen-1-ona apresentou bons resultados nos diversos experimentos realizados. Os diferentes sistemas analisados forneceram dados para a determinação das melhores condições para redução de substratos orgânicos, tanto em termos de seletividade, isto é, redução apenas da ligação π da olefina produzindo assim a cicloexanona; como em termos de redução completa (obtenção do cicloexanol).

DMF + NaI constituiu o melhor eletrólito de suporte para as reações eletroquímicas. Enquanto o complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ mostrou ser o melhor mediador de elétrons. Os íons metálicos apresentaram bons resultados, porém as reações não foram completas, provavelmente devido à deposição na superfície do cátodo. Os ânodos de sacrifício de Zn ou Fe podem regular a seletividade/reactividade do sistema uma vez que o íon zinco não apresentou atividade e o íon ferro, quando adicionado constantemente ao sistema através da oxidação do ânodo de sacrifício, proporcionou um sistema mais reativo.

Na segunda etapa do trabalho, observamos que o uso do íon Fe^{2+} para a redução de ligações π olefinicas não apresentou bons resultados, como observado para os substratos: estireno, 1,3-cicloexadieno, linalol e cicloexeno. Por outro lado, todos os substratos contendo o grupo carbonílico apresentaram bons resultados.

O complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$ foi o mediador que apresentou melhor efeito transportador de elétrons apresentando atividade para todos os substratos testados. Seu poder redutor pode ser aumentado na presença do íon Fe^{2+} , através do uso do ânodo de sacrifício de Fe.

Os sistemas insaturados não conjugados apresentaram nenhuma ou pouca atividade, o que mostra ser necessário algum tipo de conjugação para interação com o mediador, possibilitando assim a transferência de elétrons.

Os estudos preliminares de voltametria cíclica, com a 2-cicloexen-1-ona, estão de acordo com os resultados obtidos nas eletrólises, onde é clara a formação de um intermediário reativo nas reduções com o complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bipi})]\text{Br}_2$, o qual apresentou os melhores resultados.

6 - REFERÊNCIAS

1. R. C. Alkire; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 274.
2. H. Kolbe; *Ann. Chem. Pharm.*, **1849**, 69, 257.
3. H. Lund, M. M. Baizer, *Organic Electrochemistry. an introduction and a guide*, Marcel Dekker, Inc., 1991.
4. J. H. Wagenknecht; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 271.
5. D. Danly; *Hydrocarbon Processing*, **1981**, 161.
6. D. Danly; *Chemistry and Industry*, **1979**, 439.
7. W. E. Haupin; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 279.
8. R. M. C. Carrijo, J. R. Romero; *Quim. Nova*, **2000**, 23, 331.
9. D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 179, 263.
10. M. Navarro, D.M. A. F. Navarro, *Química Nova*, **2004**, 27, 301.
11. M. Navarro, D.M. A. F. Navarro, *J. Chem. Ed.*, **2004**, no prelo.
12. R. Carlier, K. Boujlel, J. Simonet; *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 221, 275.
13. D. E. Smith; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 299.
14. N. L. Weinberg; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 268.
15. J. F. Rusling, G. N. Kamau; *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 187, 355.
16. G. M. R. Van Druten, L. Aksu, V. Ponec; *Applied Catal.*, **1997**, 149, 181.
17. K. Jothimony, S. Vancheesan, J. C. Kuriacose; *J. Mol. Catal.*, **1985**, 32, 11.
18. K. Uneyama, N. Nisiyama, S. Toriri; *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 6017.
19. M. V. R. Reddy, J. P. Rearick, N. Hoch, P. V. Ramachandran; *Org. Lett.*, **2001**, 3, 19.
20. J. G. Handique, A. Purkayashtha, J. B. Baruah; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 620, 90.
21. E. Brillas, J. J. Ruiz; *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 215, 293.
22. A. Ito, M. Kishida, Y. Kurusu, Y. Masuyama; *J. Org. chem.*, **2000**, 65, 494.
23. M. Durandetti, C. Meignein, J. Périchon; *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 3121.

24. L. Ebersson; *Modern Synthesis Methods*, **1980**, John Wiley and Sons.
25. A. Fürstner, H. Brunner; *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 7009.
26. F. Lambert, B. Kirschleger, J. Villieras; *J. Org. Chem.*, **1991**, *405*, 273.
27. P. V. Ramachandran, M. V. R. Reddy, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 583.
28. Y. Yamamoto, N. Asao; *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2207.
29. K. Uneyama, N. Nisiyama, S. Toriri; *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 4137.
30. C. E. Dahm, D. G. Peters; *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *406*, 119.
31. S. Durandetti, S. Sibille, J. Périchon; *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 2198.
32. C. Amatore, A. Jutand; *Organomet.*, **1988**, *7*, 2203.
33. C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutandi; *J. Am. Soc.*, **1991**, *113*, 8375.
34. C. Amatore, A. Jutand, L. Mottier; *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, *306*, 125.
35. M. Durandetti, M. Devaud, J. Périchon; *J. New Chem.*, **1996**, *20*, 659.
36. G. Bermudez, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *231*, 173.
37. M. Durandetti, J.-Y. Nédélec, J. Périchon; *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 2073.
38. J. Y. Becker, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas; *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *117*, 87.
39. A. P. Esteves, A. M. Freitas, M. J. Medeiros, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *499*, 95.
40. C. Gosden, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *186*, 401.
41. J-Y. Nédélec, J. Périchon, M. Troupel; *Top. Curr. Chem.*, **1997**, *187*, 147.
42. C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas; *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *117*, 101.
43. K. P. Healy, D. Pletcher; *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *161*, 109.
44. T. M. Cassol, F. W. J. Demmitz, M. Navarro, E. A. Neves; *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 8203.
45. K. W. R. De França, M. Navarro, E. Leonel, M. Durandetti, J-Y. Nédélec; *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 1838.
46. V. F. Caetano, F. W. J. Demmitz, F. B. Diniz, R. M. Mariz Jr, M. Navarro; *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 8217.

47. B. C. Ranu, A. Majee, A. R. Das; *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 4885.
48. S. Araki, T. Kamei, T. Hirashita, H. Yamamura, M. Kawai; *Org. Lett.*, **2000**, 2, 847.
49. Y.-H. Lu, Y. O. Su; *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 446, 25.
50. C. J. Barnett, G. T. Burstein, A. R. J. Kucernak, K. R. Williams; *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 2381.
51. K. Winkler, T. Krogulec; *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 386, 127.
52. E. Kuzmann, M. L. Varsanyi, K. Nomura, Y. Ujihira, T. Masumoto, G. Principi, C. Tosello, K. Havancsak, A. Vértes; *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 130.
53. C. P. Andrieux, M. Grzeszczuk, J. M. Savéant; *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 318, 369.
54. M. Durandetti, C. Meignein, J. Périchon; *Org. Lett.*, **2003**, 5, 317.
55. Y. Masuyama, N. Kinugawa, Y. Kurusu, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3702.
56. Y. B. Vassiliev, V. S. Bagotzky, E. P. Kovsman, V. A. Grinberg, L. S. Kanevsky, V. R. Polishchuk; *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 919.
57. D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 502, 204.
58. J. S. Foord; *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 187, 203.
59. S.-M. Chen; *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 407, 123.
60. P. Putanov, G. Boskovic, G. Vlajnic, E. Kis; *J. Mol. Catal.*, **1992**, 72, 81.
61. P. Reyes, H. Rojas, J. L. G. Fierro; *J. Mol. Catal. A*, **2003**, 203, 203.
62. J. Delaunay, A. Lebouc, G. L. Guillanton, L. M. Gomes, J. Simonet; *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 287.
63. M. Lausarot, G. A. Vaglio, M. Valle; *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 275, 233.
64. X. Han, R. Zhou, G. Lai, B. Yue, X. Zheng; *J. Mol. Catal.*, **2004**, 209, 83.
65. M. R. Benites, F. R. Fronczek, A. W. Marevick; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 24.
66. T. D. Walter, S. M. Casey, M. T. Klein, H. C. Foley; *Catal. Today*, **1994**, 19, 367.
67. F. Zaera; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2651.
68. M. A. Esteruelas, A. Ore; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577.
69. T. Naota, H. Takaya, S. I. Murahashi; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.

70. G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051.
71. R. E. Harmon, S. K. Gupta, D.J. Brown; *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.
72. F. Haber; *Phisik. Chem.*, **1900**, 32, 193.
73. S. Z. Fokin; *Elektrochem.*, **1906**, 12, 749.
74. F. Haber; *Phisik. Chem.*, **1900**, 32, 193.
75. D. S. Santana, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. Navarro, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 4725.
76. D. S. Santana, M. V. F. Lima, J. R. R. Daniel, M. C. C. Areias, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 569, 71.
77. C. Amatore, J. M. Savéant; *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 107, 353.
78. S. Dong, M. Liu; *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 372, 95.
79. J. C. Moutet; *Org. Prep. Proced. Int.*, **2004**, 27, 301.
80. S. Balomenou, G. Pitselis, d. Polydoros, A. Giannikos, A. Vradis, A. Frenzel, C. Pilangos, H. Pütter, C. G. Vayenas; *Sol. Stat. Ion.*, **2000**, 136, 857.
81. J. A. Katzenellenbogen, R. S. Lenox; *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 326.
82. S. Trasatti; *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, H. Gerisher, C. W. Tobias, eds.; VCH: Weinheim, 1991, vol. 2.
83. M.P. Mcgrath, E. D. Sall, S. J. Tremont; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 381.
84. R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle; *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129.
85. H. E. Hoelscher, W. G. Poynter, E. Weger; *Chem. Rev.*, **1954**, 54, 575.
86. G. Brieger, T. J. Nestruck; *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 567.
87. H. O. House; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1972, cap. 1.
88. R. Parsons; *Trans Faraday Soc.*, **1958**, 54, 1053.
89. J. G. N. Thomas; *Trans Faraday Soc.*, **1961**, 57, 1603.
90. B. E. Conway, N. Salomon; *Electrochim. Acta*, **1964**, 19, 117.
91. A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Canada, 1980.

92. J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan; *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach*, New York and London.
93. J. H. Maar; *Fundamentos de eletroquímica*, **1974**, Ed. Edgard Blücher Ltda.
94. P. W. Atkins; *Atkins – Físico Química 6ª Edição Vol.3*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1999.
95. K. J. Laidler; *J. Chem. Ed.*, **1970**, 47, 600.
96. J. O'M. Bokris; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 265.
97. L. R. Faulkner; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 262.
98. P. Debye, E. Hückel; *Z. Physik.*, **1923**, 24, 305.
99. H. L. F. Von Helmholtz; *Abhandl. Physik-tech. Reichsansatalt 1*, **1879**, 925.
100. http://www.iqsc.usp.br/iqsc/ensino/posgraduacao/disc_online/ultra-mic-elet/aula8.pdf. acessada em maio de 2004.
101. G. Gouy; *J. Phys.*, **1910**, 9, 457.
102. D. L. Chapman; *Phil. Mag.*, **1913**, 25, 475.
103. O. Stern; *Z. Elektrochem.*, **1924**, 30, 508.
104. D. C. Grahame; *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 903.
105. D. C. Grahame; *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 343.
106. M. A. V. Devanathan, J. O'M. Bockris, K. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, **1963**, 274, 55.
107. G. A. Mabbott; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 697.
108. P. T. Kissinger, W. R. Heineman; *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 703.
109. J. M. Bobbitt, J. P. Wills; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 1978.
110. S. F. Nelsen, R. B. Carl, J. David, F. Weinhold; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2116.
111. M. J. Powers, T. J. Meyer; *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1289.
112. D. R. Helton, R. L. McCreery, J. S. Swenton; *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 369.
113. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D Pletcher, J. Robinson; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Ellis Horwood Limited; N. York, cap.1, **1985**.
114. D. Pletcher; *Industrial Electrochemistry*, Ed. Chapman and Hall Ltda. **1982**.

-
115. P. Knochel, P. Jones; *Organic Reagents – A Practical Approach*, **1999**, Oxford University Press Inc.
116. Y. H. Budnikova, J. Perichon, D. G. Yakhvarov, Y. M. Kargin, O. G. Sinyashin, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 630, 185.
117. S. Zheng, L. Gao, J. k. Guo; *J. Inorg. Mater.*, **2000**, 15, 1015.
118. Y. Rollin, C. Gebehenne, S. Derien, E. Dufiach, J. Perichon; *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 461, 9.
119. Y. Rollin, S. Derien, E. Dunach, C. Gebehenne, J. Perichon, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 7723.
120. Y. H. Budnikova, D. I. Tazeev, D. G. Yakhvarov ; *Rus. Chem. Bullet*, **2002**, 51, 269.