



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Márcio Vilar França Lima

Recife-PE Brasil

Junho/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudos na área de hidrogenação
eletrocatalítica e complexos de inclusão
com β -Ciclodextrina**

Márcio Vilar França Lima

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Navarro

Recife-PE Brasil

Junho/2011

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Lima, Márcio Vilar França.

Estudos na área de hidrogenação eletrocatalítica
e complexos de inclusão com β -ciclodextrina /
Márcio Vilar França Lima. - Recife: O Autor, 2011.
96 f.: fig. tab.

Orientador: Marcelo Navarro
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2011.

Inclui bibliografia.

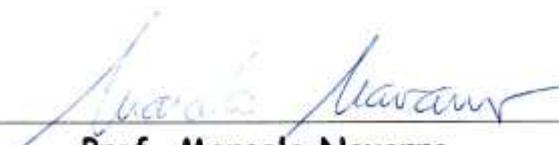
1.Eletroquímica orgânica. 2.Catalise.
3.Espectrofotometria. 4.Voltametria. I.Navarro, Marcelo
(orientador). II. Título.

541.37 (22.ed.)

FQ 2011-031

Tese 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 Doutor em Química.

Aprovada:

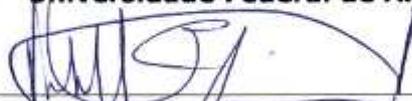


Prof. Marcelo Navarro
(Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



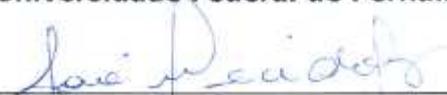
Profa. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas



Prof. Valberes Bernardo do Nascimento
Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco



Profa. Madalena Carneiro da Cunha Areias
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Janaína Versiani dos Anjos
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**"Estudos na Área de Eletrocatalise e Complexos de
Inclusão com β -ciclodextrina"**

por

Márcio Vilar França Lima

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
18 de janeiro de 2011

“Falar de mim é fácil, difícil é ser como eu”

*Á Giselle Martins Vilar pelo amor, carinho,
cumplicidade, renuncia e apoio irrestrito concedido
em todos os momentos da minha vida.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado ao longo destes anos de estudo e em todos os momentos da minha vida;

À minha filha Letícia, razão de todo o meu esforço e luz da minha vida.

Aos meus pais: Onildo Vilar França Lima (*In memoriam*) e Márcia Angêla F. Vilar Lima;

Ao amigo Frederico Duarte Menezes pelos excelentes momentos vividos dentro e fora do DQF, e às discussões científicas envolvendo ciclodextrinas;

Aos companheiros de laboratório: Jadson, Jéssica, Ronny e André pelo agradável ambiente de trabalho;

Aos professores do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial ao professor Marcelo Navarro, pelo aprendizado, incentivo, compreensão e confiança; pelas freqüentes discussões ao longo da pesquisa, pela orientação, paciência e apoio sempre prestado desde a época de Iniciação Científica;

A todos os mestres que tive durante a minha vida por terem ajudado a fomentar meus conhecimentos e minha personalidade.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

Índice de Figuras	1
Índice de Tabelas	2
Índice de Esquemas	3
Lista de Abreviaturas e Símbolos	4
Resumo	6
Abstract	7
1. Introdução	8
1.1. Reações de redução	8
1.2. Hidrogenação Catalítica	9
1.3. Reduções usando hidretos como nucleófilos	10
1.4. Hidrogenação eletrocatalítica	11
1.5. Influência dos catalisadores no processo de HEC de substratos orgânicos insaturados	13
1.6. Catálise de transferência de fase	18
1.7. Química Supramolecular	21
1.7.1. Ciclodextrinas e complexos de inclusão	22
2. Objetivos	28
3. Parte Experimental	29
3.1. Reagentes	28
3.2. Investigação da reatividade de hidrogenação de substratos orgânicos utilizando um método eletrocatalítico	29
3.2.1. Procedimentos	29
3.3. Determinação da constante de inclusão entre e compostos aromáticos carbonilados através de métodos espectrométrico e eletroquímico.	32
3.3.1. Procedimentos	32
3.3.1.1. Voltametria Cíclica	32
3.3.1.2. Análise Espectroscópica	34

3.3.1.3. Cálculos computacionais	34
3.4. β -CD como CTFI na HECAS de compostos orgânicos em água.	35
3.4.1. Procedimentos	35
4. Resultados e Discussão	38
4.1. Investigação da reatividade de hidrogenação de substratos orgânicos utilizando um método eletrocatalítico	38
4.1.1. HECAS de cetonas α,β -insaturadas	38
4.1.2. Matriz catódica e efeito do tamanho das partículas de níquel	41
4.1.3. HECAS de benzaldeídos e acetofenonas	45
4.2 Determinação da constante de inclusão entre CDs e compostos aromáticos carbonilados através de métodos espectrométrico e eletroquímico.	48
4.2.1. Comportamento espectrofotométrico de compostos aromáticos carbonilados na presença de β -CD.	48
4.2.2. Comportamento eletroquímico de compostos aromáticos carbonilados na presença de β -CD em água.	56
4.2.2.1. Influência do eletrólito de suporte no fenômeno de inclusão.	56
4.2.2.2. Determinação da K_i do benzaldeído, acetofenona e derivados.	58
4.3. Aplicação de β -CD como CTFI na HECAS de compostos orgânicos em água.	66
4.3.1. Otimização das condições reacionais.	66
4.3.1.1. Efeito das CDs na HECAS do benzaldeído.	66
4.3.1.2. Influência da densidade de corrente e do eletrólito de suporte.	69
4.3.1.3. Influência do ultrassom e da matriz catódica na morfologia dos depósitos de níquel	72
4.3.1.4. HECAS de compostos aromáticos carbonilados e olefinas na presença de β -CD	76

5. Conclusões	82
6. Referências	84

1. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de hidrogenação de substratos insaturados.....	12
Figura 2. Cella eletroquímica: 1) cátodo; 2) Anodo de Ni; 3) Saída de alíquotas.	29
Figura 3. Equipamentos usados na pré-eletrólise do processo de HECAS: A) banho de ultrassom; 2) cela eletroquímica e eletrodos de trabalho e sacrifício de níquel; 3) esquema usado na eletrólise.....	35
Figura 4. MEV das superfícies matrizes catódicas de Ni, Cu, Fe/Ni (64:36) e Fe (A), (C), (E) e (G); nanopartículas de Ni formadas sobre matriz de Ni após pré-eletrólises (B) e micropartículas de Ni formadas sobre matrizes de Cu (D), Fe/Ni (64:36) (F) e Fe (H) após pré-eletrólise.....	43
Figura 5. Gráfico estatístico de hidrogenação* para catalisador de Ni depositado sobre diferentes matrizes catódicas para cada classe de substrato estudado. * {[conversão média (%) + média da eficiência eletroquímica do substrato (%)]/ 2}.....	47
Figura 6. A 25 °C, decaimento da intensidade da absorbância de 40 μmol L ⁻¹ de benzaldeído em presença de β-CyD (1:1) em água, λ = 252 nm. Inset: Espectro de UV/vis do complexo benzaldeído/β-CyD.....	48
Figura 7. Espectro de absorção para 40 μmol L ⁻¹ de benzaldeído em diferentes concentrações de β-CyD em água; caminho óptico = 1 cm. [β-CyD] (μmol L ⁻¹): (1) 0,00; (2) 50; (3) 96; (4) 189; (5) 315; (6) 383; (7) 456; (8) 758 e (9) 1000.....	49
Figura 8. Determinação da constante de associação para o complexo benzaldeído/β-CyD de acordo com a equação de BH (λ = 252 nm), baseados nos dados da Fig.5.....	51
Figura 9. Decaimento da corrente catódica do benzaldeído (2,0 mmol L ⁻¹) na presença de diferentes eletrólitos de suporte (0.1 mol L ⁻¹), ν = 200mVs ⁻¹ , em eletrodo de carbono vítreo (3mm de diâmetro) e presença de β-CyD (2,0 mmolL ⁻¹ , T=25°C).....	56
Figura 10. (a) Voltamograma cíclico do benzaldeído (2 mmolL ⁻¹) em H ₂ O + Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) realizado em eletrodo de carbono vítreo (3mm de diâmetro) a 200mVs ⁻¹ na ausência e presença de β-CyD (1 equivalente molar). (b) O gráfico de I _{cp} vs. ν ^{1/2}	58
Figura 11. Determinação da K _i para o complexo benzaldeído/β-CD de	

acordo com o método da corrente eletroquímica (coeficiente de correlação de 0,9827)..... 59

Figura 12. Voltamograma cíclico da acetofenona (2 mmol L^{-1}) em $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1 mol L^{-1}) realizado em eletrodo de carbon vítreo (3mm de diâmetro) a 200 mVs^{-1} , na presença e ausência de 1 e 5 equivalentes de β -CyD..... 62

Figura 13. Correlação entre os métodos de Benesi–Hildebrand e de corrente eletroquímica baseados nos dados das tabelas 5 e 6. (a) benzaldeídos e derivados. (b) Acetofenona e derivados..... 64

Figura 14. Influência do pré-tratamento do catalisador sobre as matrizes catódicas. Condições de pré-eletrolise: 6,0 mL de água; $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl ; $j = 280 \text{ mA dm}^{-2}$; matrizes catódicas de Ni, Cu, Fe ou Fe/Ni (64:36); anôdo de sacrifício de Ni; irradiação de ultrassom ou condição silenciosa. Condições de eletrólise: adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de benzaldeído + 4,0 mL de β -CD [$(7,0 \text{ mmol L}^{-1})$ – concentração final de $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$]; $j = 330 \text{ mA dm}^{-2}$; catodos de Ni/Ni, Ni/Cu, Ni/Fe ou Ni/(Fe/Ni); anôdo de sacrifício de Ni; agitação..... 72

Figura 15. MEV dos depósitos de níquel após a pré-eletrólise em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl na ausência de ultrassom (condição solenciosa) para matrizes catódicas de Cu, Fe/Ni (64:36), Fe e Ni (A), (C), (E) e (G), respectivamente. MEV dos depósitos de níquel após a pré-eletrólise em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl sob ultrassom para matrizes catódicas de Cu, Fe/Ni (64:36), Fe e Ni (B), (D), (F) e (H), respectivamente..... 74

2. ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Rendimento dos produtos da HEC do citral em função da composição do solvente. $[\text{citral}] = 0,024 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Acido acético}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$ 16

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas das CDs..... 23

Tabela 3. Comparação entre processos de HEC descritos na literatura e o processo de HECAS descrito neste trabalho (10 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:1) como solvente, $0,2 \text{ mmol}$ NH_4Cl como eletrólito de suporte e gradiente de densidade de corrente [25], usando diferentes matrizes catódicas) para 40

algumas cetonas α , β -insaturadas.....

Tabela 4. HECAS de benzaldeídos e acetofenonas em 10 mL de H₂O/MeOH (1:1), 0,2 mmol NH₄Cl e gradiente de densidade de corrente [23-25], usando diferentes matrizes catódicas..... 45

Tabela 5. Valores de K_i para complexos de inclusão de β -CyD com alguns compostos aromáticos carbonilados medidos pelo método de BH..... 52

Tabela 6. Valores da K_i para complexos envolvendo a β -CyD e alguns compostos aromáticos carbonilados, medida através do método da corrente eletroquímica..... 60

Tabela 7. Efeito das CDs no processo de HECAS do benzaldeído..... 66

Tabela 8. Efeito da densidade de corrente no processo de HECAS do benzaldeído usando β -CD como CTFI..... 69

Tabela 9. Influência do eletrólito de suporte no processo de HECAS do benzaldeído usando β -CD como CTFI..... 70

Tabela 10. Comparação entre procedimentos de HEC descritos na literatura e o método de HECAS proposto neste trabalho..... 76

3. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Redução de substratos carbonilados mediante o uso de NaBH₄ como agente redutor [17]..... 10

Esquema 2. Hidrogenação eletrocatalítica da carvona; cada etapa consome dois prótons e dois elétrons..... 15

Esquema 3. Hidrogenação eletrocatalítica do citral..... 15

Esquema 4. Mecanismo de transferência de fase inversa..... 19

Esquema 5. (A) representação da ligação α -1,4 nas CyDs. (B) Estrutura geral da α -, β -, e γ -CyD (n = 6, 7 e 8, respectivamente)..... 22

Esquema 6. Hidrogenação eletrocatalítica da 2-ciclo-hexen-1-ona..... 38

Esquema 7. (A) Otimização da geometria do benzaldeído a nível DFT usando base de dados 6-311++g (d,p) e funcional híbrido B3LYP. Possíveis interações entre o benzaldeído e β -CyD (B) e α -CyD (C)..... 53

Esquema 8. Formação do produto de acoplamento HH de arilbenzaldeídos substituídos na posição *para*..... 61

Esquema 9. Mecanismo de formação dos produtos de acoplamento HH e HT, através da redução da acetofenona em água e e 2 mmol L⁻¹ ou 10 mmol L⁻¹ de β-CD..... 63

3. LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AS - Ânodo de sacrifício
BH – Benesi-Hildebrand
CH₃CN - Acetonitrila
Co-Ra – Cobalto de Raney
CTF – Catálise de transferência de fase
CTFI – Ctalizador de transferência de fase inversa
Cu-De – Cobre de Devarda
CD – Ciclodextrina
CDs – Ciclodextrinas
D – Coeficiente de difusão
DFT – Teoria do Funcional de densidade
DMF - Dimetilformamida
DMSO - dimetil sulfóxido
ECV – Eletrodo de carbono vítreo
E_{1/2} – Potencial de meia onda
E_p – Potencial de pico
EtOH – Etanol
GC – Cromatografia Gasosa
HC – Hidrogenação Catalítica
HEC – Hidrogenação eletrocatalítica
HECAS – Hidrogenação eletrocatalítica com ânodo de sacrifício
HH – Acoplamento cabeça-cabeça
HT – Acoplamento cabeça-calda
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
Iso-PrOH – Isopropil-etanol
K_i – Constante de inclusão
K_D – Constante de dissociação
MDMA - 3,4-metilenodioximetanfetamina
MeOH – Metanol
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MM – Massa molecular
Ni-Ra – Niquel de Raney
S - Substrato
S:CD – Complexo substrato:ciclodextrina
THF - Tetrahidrofurano

UV/vis – Ultravioleta visível

ϵ_{CD} - coeficientes de absorptividade molar da CD

ϵ_S - coeficientes de absorptividade molar do substrato

$\epsilon_{CD:S}$ - coeficientes de absorptividade molar do complexo entre ciclodextrina e substrato

$I_{cp,S}$ - corrente de limite difusional do substrato na ausência de β -CD

I_{cp} - corrente difusional do substrato detectada para diferentes concentrações de β -CD

$I_{cp, CD:S}$ - corrente de limite difusional do substrato incluso na β -CD

Resumo

A reação de hidrogenação de algumas classes de substratos orgânicos (cetonas α , β -insaturadas, benzaldeídos e acetofenonas) foi investigada através de um método eletrocatalítico (célula indivisível, ânodo sacrificial de níquel (AS) e um sistema de água/ metanol como solvente). O método foi avaliado através da eficiência eletroquímica do processo de hidrogenação [(carga teórica de hidrogenação/carga experimental) \times rendimento de hidrogenação]. Através da análise dos resultados de eficiência eletroquímica observou-se que a ordem de reatividade dos substratos (cetonas α , β -insaturadas > benzaldeídos > acetofenonas) é a mesma que a encontrada na literatura.

Constantes de inclusão (K_i) entre ciclodextrinas (CDs) e uma série de benzaldeídos e acetofenonas foram determinadas por meio de duas metodologias diferentes: método espectroscópico de UV/vis e o método da corrente eletroquímica, determinado por voltametria cíclica. Os valores referentes ao método de CE, determinados para os arilbenzaldeídos variaram de 322 ± 27 a $5.688 \pm 317 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, enquanto que para o método de UV/vis, os valores estavam compreendidos entre 342 ± 19 e $7.386 \pm 142 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$. Os valores calculados no grupo de acetofenonas variou de 2.201 ± 88 a $9.125 \pm 251 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$, para o método de espectrofotometria no UV/vis e de 1.473 ± 33 a $7.555 \pm 187 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ para o método da corrente eletroquímica.

As condições experimentais de hidrogenação eletrocatalítica (HEC) do benzaldeído em água, utilizando AS de níquel e β -ciclodextrina (β -CD) como catalisador de transferência de fase inversa foram determinadas. Quatro parâmetros foram investigados: (1) a morfologia do níquel eletrodepositado sobre a matriz catódica (Cu, Fe, Ni e Fe / Ni da liga (64:36)) durante a pré-eletrólise, (2) tipo de CD e sua concentração (3), a concentração de eletrólito suporte e (4) a densidade de corrente aplicada. Os resultados mostraram que as melhores condições de eletrólise foram de $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$ de β -CD, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl e uma densidade de corrente de 330 mA dm^{-2} .

Palavras chave: Eletroquímica, hidrogenação eletrocatalítica, ciclodextrina, catálise de transferência de fase, química supramolecular.

Abstract

The hydrogenation reactivity of some classes of organic substrates (α,β -unsaturated ketones, benzaldehydes and acetophenones) was investigated using an electrocatalytic method (undivided cell, nickel sacrificial anode (SA) and water/methanol solvent). The procedure was evaluated by electrochemical efficiency of the hydrogenation process [(hydrogenation theoretical charge/experimental charge) \times hydrogenation yield]. Analyzing the results of electrochemical efficiencies was observed that the reactivity order (α,β -unsaturated ketones > benzaldehydes > acetophenones) is the same as that found in the literature.

Inclusion constants (K_i) between cyclodextrins (CyDs) and a series of benzaldehydes and acetophenones were determined by using two different methodologies: UV/vis spectroscopic method and electrochemical current (EC) method, determined by cyclic voltammetry. The values determined in the group of benzaldehydes varied from 322 ± 27 to $5.688 \pm 317 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ for UV/vis method, and 342 ± 19 to $7.386 \pm 142 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ for EC method. The values determined in the group of acetophenones varied from 2.201 ± 88 to $9.125 \pm 251 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ for UV/vis method, and 1.473 ± 33 to $7.555 \pm 187 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ for EC method.

The experimental conditions of electrocatalytic hydrogenation (ECH) of the benzaldehyde in water, using a nickel SA and β -cyclodextrin (β -CyD) as inverse phase transfer catalyst were determined. Four parameters were investigated: (1) the morphology of the nickel deposited on the cathode matrix material (Cu, Fe, Ni or Fe/Ni alloy (64:36)) during pre-electrolysis, (2) the type of the CyD and its concentration, (3) the supporting electrolyte concentration and (4) the current density applied. The results showed that the best electrolysis conditions were 2.8 mmol L^{-1} of β -CyD, 1.0 mol L^{-1} of NH_4Cl and a current density of 330 mA dm^{-2} .

Keywords: Electrochemistry, electrocatalytic hydrogenation, cyclodextrin, inverse phase transfer catalyst, supramolecular.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Reações de redução

No conceito original, a reação de redução era simplesmente vista como uma reação com hidrogênio. Mais tarde desenvolveu-se um conceito mais geral de redução envolvendo o ganho de elétrons, ou mais especificamente, a diminuição do número de oxidação dos átomos envolvidos neste processo. Por isso, em química orgânica o termo “redução” é muito utilizado para reações em que átomos de hidrogênio são adicionados a um grupo insaturado como uma ligação C=C, -COOR, -CO-, -NO₂, etc. Os compostos orgânicos podem ser reduzidos pelo uso de reagentes químicos adequados. Os mais comuns agentes redutores são os hidretos metálicos e o hidrogênio. [1]

Reduções são reações que ocorrem essencialmente no cátodo. A redução de uma molécula orgânica pode ocorrer diretamente na superfície do eletrodo, após receber um ou dois elétrons. Normalmente são geradas espécies altamente reativas como radicais, ânions radicais e diânions, por isso na maioria dos casos se faz necessária a utilização de solventes e eletrólitos anidros. Outro inconveniente da redução direta de compostos orgânicos é o aparecimento de reações secundárias, principalmente a dimerização e decomposição.

Reações de redução onde H₂ é adicionado a duplas ou triplas ligações de substratos orgânicos como olefinas, aldeídos, cetonas, alcinos, compostos aromáticos carbonilados e insaturados e outras funções podem ser perfeitamente realizadas através de processos como hidrogenação catalítica (HC) homogênea ou heterogênea, redução eletroquímica e hidrogenação eletrocatalítica (HEC). Na redução de grupos funcionais específicos, todos os métodos descritos acima podem ser igualmente utilizados, levando à completa redução de um composto insaturado, porém, o maior objetivo destes processos sempre é a seletividade, ou seja, a redução específica de um determinado grupo em detrimento a outro. Todos os métodos descritos acima oferecem caminhos para este fim, porém o

critério que levará à escolha de um deles dependerá da especificidade requerida e da estequiometria do produto desejado [2].

1.2. Hidrogenação Catalítica

A HC apresenta-se como uma das mais versáteis ferramentas para a síntese de compostos orgânicos e oferece vantagens por ser de alta simplicidade experimental e facilmente adaptável ao trabalho em micro e larga escala e até mesmo em nível industrial. O uso da HC permite a redução de diversos grupos funcionais levando, freqüentemente, a reações com elevadas quimio-, régio- e estereosseletividade [3-5].

Do ponto de vista sintético, a HC é uma das mais importantes reações em química orgânica e tem sido exaustivamente estudada nas suas duas modalidades (homogênea e heterogênea) ambas no estado líquido ou gasoso [6,7]. A HC é também efetuada em escala laboratorial através da agitação da solução do composto a ser reduzido, com um catalisador heterogêneo e sob atmosfera de gás hidrogênio. Ao fim da reação o catalisador insolúvel é separado por filtração simples, a fim de deixar a solução livre de reagentes contaminantes, e o solvente é evaporado. O método é rápido, limpo e em muitos casos pode ser realizado sob condições brandas, ou seja, à temperatura e pressões ambientes. Em outros casos, o processo é realizado em elevadas temperaturas (100 - 400°C) e pressões (100 - 350 atm) sob uma elevada área superficial catalítica capaz de adsorver tanto o hidrogênio quanto o substrato orgânico. Na maioria dos casos, a fim de acelerar o processo, são utilizadas condições extremas de temperatura e pressão levando a produção de vários subprodutos, a reações secundárias como decomposição térmica, isomerização e polimerização gerando como consequência o aumento significativo dos custos operacionais [6-9].

Os catalisadores mais utilizados no processo de HC são: platina, paládio, ródio, rutênio, níquel e níquel de Raney (Ni-Ra). Todos os metais, sob a forma de sólidos finamente dispersos ou adsorvidos em suportes como carbono ou

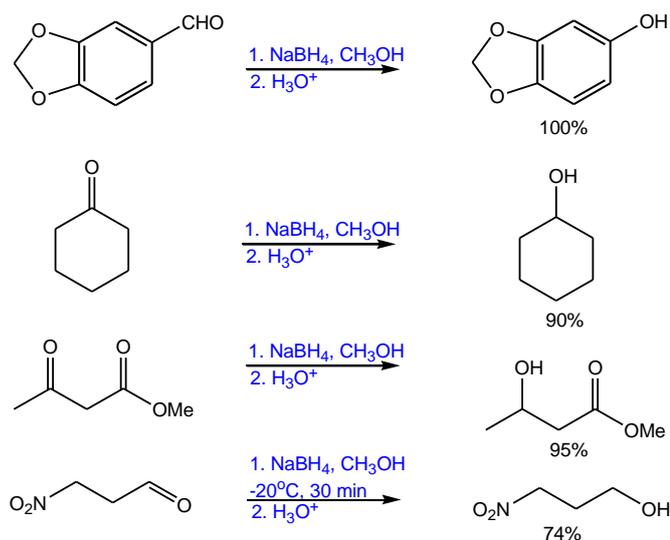
alumina, e também complexos solúveis destes metais exibem atividade catalítica [10]. O catalisador de Ni-Ra, uma forma ativada de níquel finamente dividido, é amplamente utilizado em indústrias no trabalho em médias e altas pressões [11]. O Ni-Ra é preparado por tratamento de uma liga de alumínio-níquel em solução aquosa de hidróxido de sódio. Após dissolução do alumínio, forma-se o níquel metálico que é capaz de absorver o hidrogênio gasoso liberado no processo de HC. Para algumas aplicações, pode-se utilizar Ni-Ra recentemente preparado, sem a necessidade de pressão adicional de hidrogênio gasoso [12,13]. Já os catalisadores de paládio e de ródio são geralmente depósitos do metal na superfície de suportes inertes, tais como alumina e sulfato de bário [11,14].

1.3. Reduções usando hidretos como nucleófilos

Em 1897, cinquenta anos após a introdução da HC como metodologia de síntese orgânica, outra descoberta, de comparável importância, foi publicada: a síntese [15] e aplicação [16] de hidretos de alumínio e lítio (LiAlH_4) e boridretos de lítio e sódio (LiBH_4 e NaBH_4) na redução de substratos orgânicos. O desenvolvimento desta técnica permitiu o aperfeiçoamento e elaboração de novas técnicas de redução que, outrora eram realizadas com agentes de redução como: zinco, ferro e sulfeto de hidrogênio [13]

Vários doadores de hidreto estão disponíveis comercialmente, destacando-se o NaBH_4 e o LiAlH_4 . A reatividade destes reagentes está relacionada com a diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o átomo central do ânion. O LiAlH_4 é um reagente doador de hidreto muito mais poderoso que o NaBH_4 , pois a diferença de eletronegatividade é maior para a ligação Al – H do que para a ligação B – H ($\Delta_{(\text{B} - \text{H})} = 0,1$ a $\Delta_{(\text{Al} - \text{H})} = 0,5$). Quanto maior for esta diferença, mais o hidreto ficará disponível para atuar como nucleófilo. Mas fatores como custo moderado, facilidade de manipulação e a quimiosseletividade fazem do NaBH_4 o reagente mais utilizado nas reduções de grupos carbonílicos (Esquema 1). Todavia, a utilização deste reagente em processos convencionais de redução faz surgir uma grande quantidade de resíduos tóxicos, algo que do ponto

de vista ambiental, torna-se inaceitável quando aplicado em escala industrial [14].



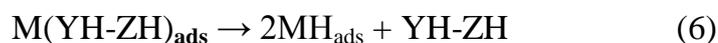
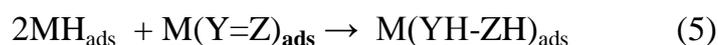
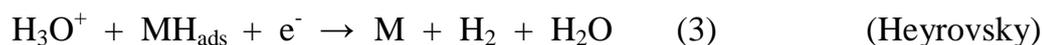
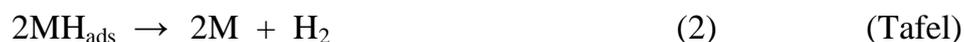
Esquema 1. Redução de substratos carbonilados mediante o uso de NaBH_4 como agente redutor [17].

1.4. Hidrogenação eletrocatalítica

A geração eletroquímica de hidrogênio “*in situ*” é um processo atraente na área de catálise, pois dispensa a necessidade de suprimento de gás hidrogênio, haja vista que o mesmo já é produzido sob forma ativa eliminando-se problemas de envenenamento do catalisador [18]. O método apresenta uma série de vantagens, tais como, (i) simplicidade experimental e condições mais brandas; (ii) eliminação de problemas relacionados à estocagem e transporte do hidrogênio, haja vista que o mesmo é gerado eletroquimicamente; e (iii) a produção do hidrogênio pode ser facilmente controlada através de ajustes da voltagem e densidade de corrente aplicadas [19,20]

A HEC é conhecida desde o início do século passado [21], quando foi sugerido que reduções eletroquímicas, realizadas em cátodos de metais de transição, deveriam envolver reações entre substratos insaturados e átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do eletrodo, após serem gerados pela descarga eletrônica de prótons.

A principal diferença entre os processos de HC e HEC diz respeito a geração de hidrogênio. No processo de HEC, a fonte de hidrogênio na superfície metálica (M) vem da redução do solvente ou do eletrólito de suporte [equação (1)]. A geração de hidrogênio é observada na superfície catódica sob forma de bolhas que podem ser geradas pela combinação de dois átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície metálica [equação (2)] antes de reagir com a molécula orgânica também adsorvida, ou através da associação de um próton e um átomo de H [equação (3)]. O hidrogênio quimissorvido (MH_{ads}) reage com moléculas orgânicas insaturadas ($Y=Z$) igualmente adsorvidas sobre a superfície do catalisador [equações (4) e (5)], seguido pela dessorção do produto de hidrogenação [equação (6)] e regeneração dos sítios de adsorção [19,22-24].



A competição entre o processo de hidrogenação [equação (6)] e a dessorção do hidrogênio molecular [equações (3) e (4)] pode ser controlada pelo ajuste da densidade de corrente, pelo tipo de material catódico (catalisador), co-solvente, eletrólito de suporte, pH, adição de gás inerte, temperatura, ou redução direta do substrato na superfície do catalisador [19,23-25]

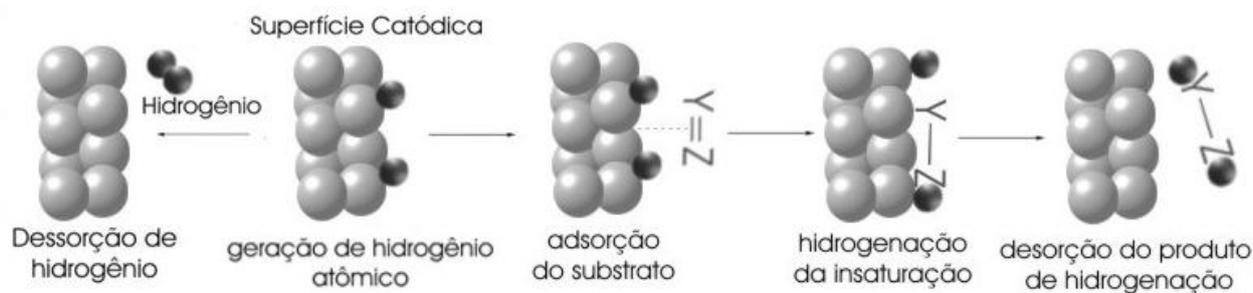


Figura 1. Mecanismo de hidrogenação de substratos insaturados.

1.5. Influência dos catalisadores no processo de HEC de substratos orgânicos insaturados

A escolha do material catódico ideal não é uma tarefa fácil e geralmente é governada por fatores econômicos. Sendo a HEC um fenômeno de superfície, a natureza intrínseca dos materiais (ou seja, tamanho de partícula, morfologia, números de sítios de adsorção, etc.) pode afetar a atividade e seletividade do material catódico. Porém, o mesmo somente encontrará aplicação se for física e quimicamente estável no meio reacional, possuir condutividade elétrica adequada e, principalmente, se for seletivo [26]. Portanto, torna-se evidente a importância do bom entendimento da estrutura do catalisador e do seu desempenho (ou seja, atividade e seletividade).

Um metal é considerado cataliticamente ativo para a hidrogenação se for hábil a adsorver tanto hidrogênio atômico como ligações insaturadas tais como $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, etc. A mais importante classe de metais dotados de atividade catalítica são aqueles do Grupo 8-11 da Tabela Periódica, isto é, os grupos do Fe, Co, Ni e Cu [27]. Os metais dos Grupos 8-10 pertencem à série de transição e se distinguem dos outros metais por terem um orbital $(n-1)d$ parcialmente ocupado. Os elétrons d desemparelhados nestes elementos são responsáveis pela atividade catalítica nas reações de hidrogenação. Metais como Ag e Au possuem orbitais d completamente preenchidos ($4d^{10}$ e $5d^{10}$, respectivamente), o que explica a baixa atividade catalítica [28]. Na família de Co ($[Ar] 3d^7 4s^2$) (... Rh e Ir), a diferença de energia entre os orbitais s e d dificulta a re-hibridização dos

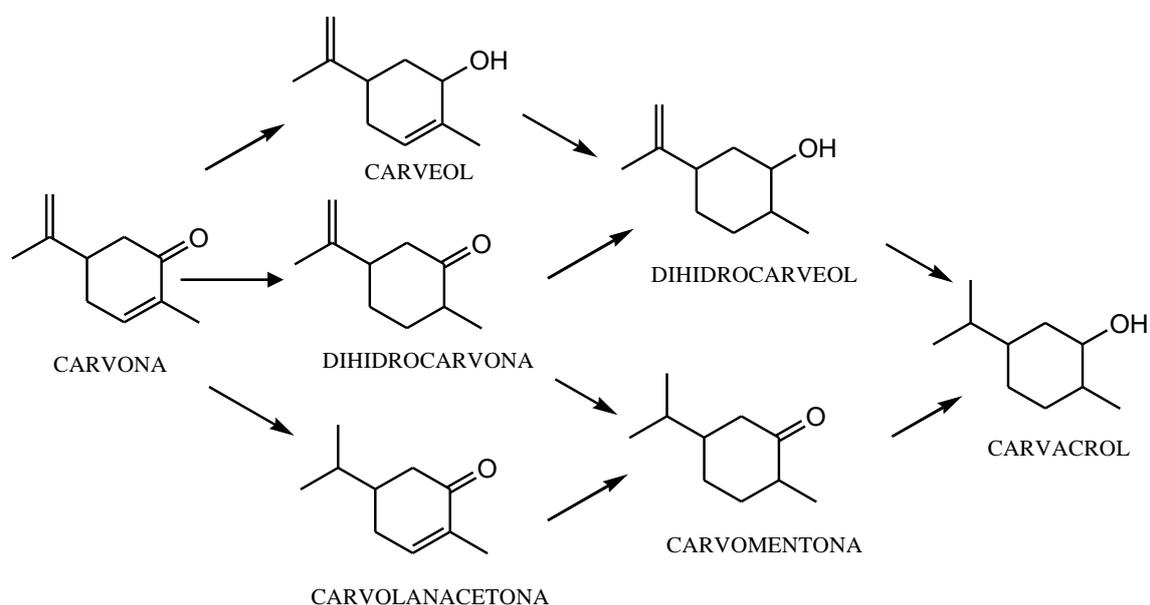
elétrons de valência s . Estes orbitais causam a chamada Repulsão de Pauli, isto é, uma repulsão entre os elétrons do orbital s do metal e o elétron do orbital s do hidrogênio ou com os elétrons da ligação π do substrato insaturado [20,28]. Porém, metais como Ni, Pt e Pd possuem orbitais d e s próximos, permitindo por conseguinte a re-hibridização dos elétrons s levando à quimissorção de ambos hidrogênio e molécula orgânica insaturada [27,29]

Diante do exposto, catalisadores como Ni, Pt, Pd e Rd podem ser utilizados na HEC de uma variedade de compostos orgânicos como: hidrocarbonetos aromáticos e insaturados [24,25,30,31], glucose [32], dinitrilas [33], dicetonas [34], nicotina [35], aldeídos, cetonas e ésteres α,β -insaturados etc. [22,25,30,36,37]. Entretanto, superfícies metálicas de níquel têm sido mais freqüentemente usadas como catalisadores devido ao seu baixo potencial de oxidação, custo e a possibilidade de preparo de altas áreas superficiais.

Menini *et al.* [38] verificaram que a HEC sob corrente controlada, pressão média (3-41 atm) de um gás inerte (N_2), temperaturas de 81 a 110°C e uso de Ni-Ra como cátodo, levam a rendimentos da ordem de 99% para a hidrogenação do fenantreno, gerando os dois octa-hidrofenantrenos (91%) e produtos di-(3%) e tetra-hidrogenados (5%), com uma eficiência eletroquímica de cerca de 94%. Raju *et al.* [39] realizaram estudos de HEC em ácidos α -aril acrílicos em superfícies de níquel com bons resultados (64-68%). Mahdavi e co-autores [40], usando eletrodos feitos com pó de níquel prensado, chamados de níquel fractal, realizaram um estudo da HEC com olefinas conjugadas (2-cicloexen-1-ona, acetilcicloexeno, 3-isopropilideno-6-metil-2-cicloexen-1-ona, etc.), que revelou a alta seletividade de hidrogenação (99%) com relação às duplas ligações conjugadas em α e β à carbonila, quando comparados aos dados obtidos com a utilização de eletrodos de boro-hidreto de níquel e Ni-Ra. No entanto, Dabo *et al.* [41] também realizaram um estudo de HEC com 2-ciclo-hexen-1-ona para obtenção da ciclo-hexanona e verificaram que ao utilizar eletrodos de Ni e Cu como catalisadores, a seletividade foi muito maior quando comparada ao uso do eletrodo de níquel fractal.

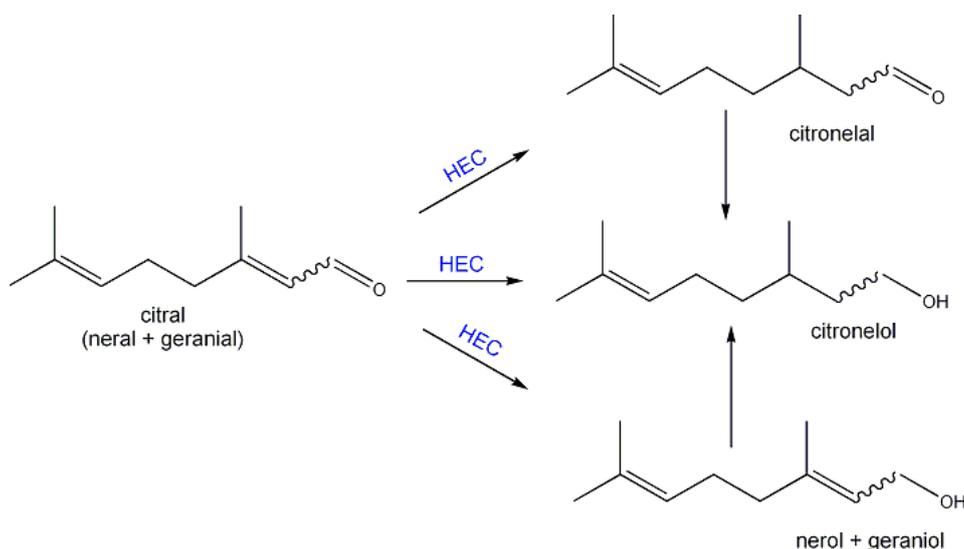
Em estudos recentes, nosso grupo de pesquisa investigou o desempenho de um sistema eletrocatalítico de hidrogenação utilizando uma célula de compartimento único e níquel como ânodo de sacrifício (HECAS) [23-25]. Neste sistema o níquel é oxidado e posteriormente reduzido na superfície do cátodo formando um fino depósito de Ni durante o processo de HEC. Em recente artigo [23], um planejamento factorial 2^4 foi usado para analisar o efeito dos seguintes parâmetros na HECAS da (+)-pulegona: co-solvente, temperatura, matriz catódica e eletrólito de suporte. Os resultados revelaram que os fatores mais significativos no processo foram co-solvente e eletrólito de suporte: a hidrogenação da (+)-pulegona produz melhores resultados na presença de metanol (MeOH) e NH_4Cl . O desempenho do processo de HECAS sobre o depósito de níquel nas superfícies catódicas de Cu e Fe/Ni (liga 64:36) foi similar. Entretanto, na presença de etilenoglicol como co-solvente, a troca da liga Fe/Ni por Cu produz um aumento nos rendimentos de hidrogenação, demonstrando a importância na escolha do co-solvente.

Zouaoui *et al.* [42] desenvolveram um novo material catódico para HEC de cetonas e enonas. Este material consta de micropartículas de níquel dispersas em um filme de poli(pirrol-alquilamônio). O uso de micropartículas depositadas na matriz polimérica aumenta a área específica do eletrodo levando a uma maior eficiência catalítica. Um dos substratos submetidos ao estudo foi a (*R*)-(-)-carvona, uma ciclo-hexenona conjugada contendo uma ligação C=C exocíclica. Resultados revelaram que após a passagem de 6 F mol^{-1} a carvona foi hidrogenada a di-hidrocarvona (32%), di-hidrocarveol (35%), carvacrol (17%) e carvomentona (61%) com boa eficiência eletroquímica (61%) (Esquema 2). Apesar da boa eficiência eletroquímica e das elevadas conversões obtidas, o processo mostrou baixa seletividade com relação à hidrogenação da ligação C=C conjugada à carbonila, além disso, o novo material catódico empregado tem baixa estabilidade necessitando de um depósito adicional de níquel a cada ciclo catalítico.



Esquema 2. Hidrogenação eletrocatalítica da carvona; cada etapa consome dois prótons e dois elétrons.

Rubinskaya *et al.* [43-47] estudaram a influência da composição do solvente, do pH no meio reacional e do tipo de eletrodo (Cu e Ni) para a HEC do citral e observaram que a natureza do solvente pode influenciar fortemente o rendimento dos produtos desta reação (Esquema 3 e Tabela 1). A proporção de dimetilformamida (DMF) adicionada, assim como a utilização de outros solventes, promove uma modificação na proporção dos vários produtos de hidrogenação, além de influenciar a atividade do catalisador, diminuindo a eficiência do mesmo. A adição de um ácido fraco ao sistema também pode ajudar na obtenção de melhores rendimentos dos produtos de hidrogenação: citronelol, geraniol e nerol [45].



Esquema 3. Hidrogenação eletrocatalítica do citral.

Outro parâmetro investigado neste trabalho foi a utilização de níquel como catalisador. Vários depósitos de níquel sobre matrizes catódicas de níquel foram testados e observou-se que os rendimentos da reação de HEC, os quais podem alcançar 95% do produto de hidrogenação (citronelol), variam bastante em função do método de deposição empregado [46].

Tabela 1. Rendimento dos produtos da HEC do citral em função da composição do solvente. [citral]=0,024 mol L⁻¹, [Acido acético]=0,25 mol L⁻¹.

H ₂ O:solvente (%)*	Reagente recuperado (%)	Produtos (%)		
		Citronelol	Nerol + geraniol	citronelal
DMF (40%)	-	74	16	-
DMF (40%):MeOH (5%)	-	35	23	10
DMF (40%):EtOH (10%)	-	38	19	-
DMF (75%)**	13	9	13	28
EtOH (40%)	15	6	39	14
Iso-PrOH (50%)**	23	-	15	2
EtOH (40%):DMF (10%)	33	-	28	14

*v/v. **Presença de [Acido acético]=0,5 mol L⁻¹

1.6. Catálise de Transferência de Fase

Catálise é uma área da química que tem sido fundamental para o desenvolvimento da indústria. Estima-se que mais de 80% dos produtos químicos fabricados são obtidos a partir de processos que exigem catalisadores em pelo menos uma de suas etapas. Na verdade, quase 80% das reações catalíticas industriais utilizam catalisadores heterogêneos em comparação com os 20% que usam catalisadores homogêneos [48].

Catalisadores heterogêneos são sólidos que formam uma fase distinta quando em meio gasoso ou líquido, enquanto que catalisadores homogêneos encontram-se dissolvidos no sistema formando apenas uma fase. No que diz respeito à catálise, a principal desvantagem existente entre suas duas modalidades, homogênea e heterogênea, é a dificuldade na separação e limpeza entre seus produtos e o catalisador metálico e sua recuperação sob forma ativa. Existem algumas abordagens descritas na literatura que podem ser utilizadas para contornar este problema. A primeira abordagem consiste em impregnar um suporte sólido poroso com uma solução orgânica ou aquosa que contém o catalisador homogêneo dissolvido [49]. A segunda consiste em ligar o catalisador organometálico a suportes inorgânicos ou poliméricos [50]. No entanto, a abordagem mais eficaz, segura e econômica é a catálise com complexos de metais de transição solúveis em água, comumente chamada de catálise de transferência de fase (CTF) [51-53].

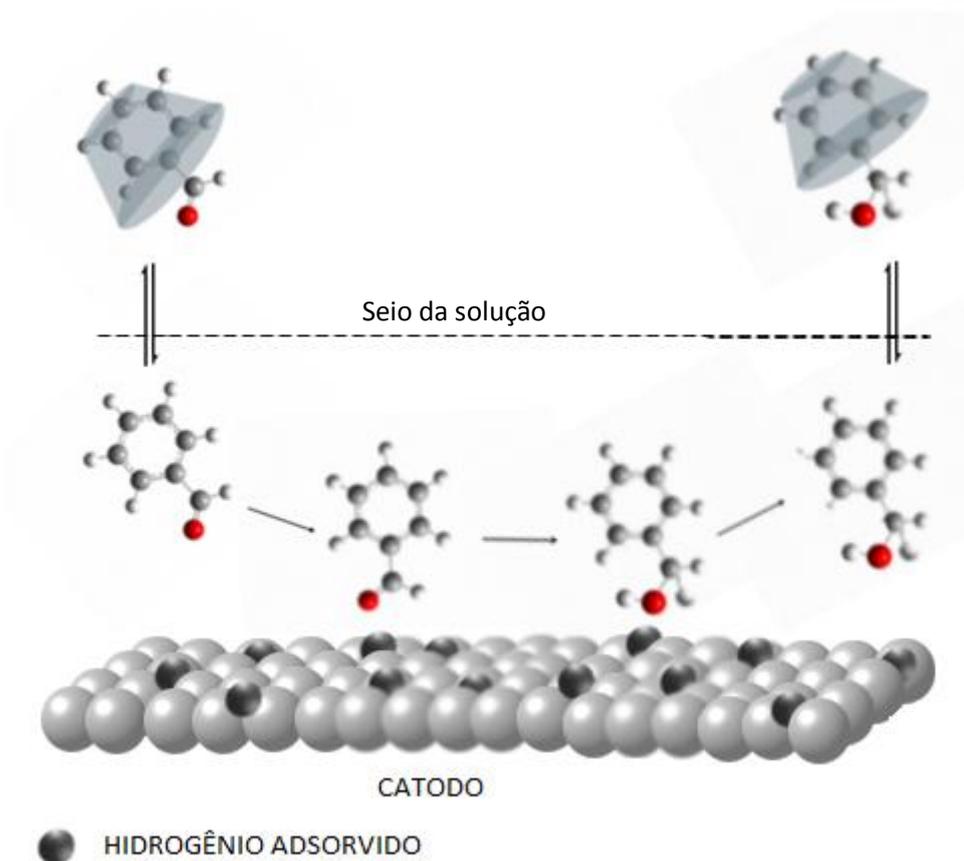
O princípio básico da CTF é que as reações são realizadas em sistemas bifásicos heterogêneos. Este método é usado para causar ou acelerar a reação entre as substâncias que estão dissolvidas em diferentes fases, pela ação de um agente de transferência (catalisador). Este agente forma um par iônico com a espécie química da fase aquosa ou sólida, que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato ali presente [53,54]. Um sistema bifásico na presença do CTF oferece inúmeras vantagens sobre as metodologias tradicionais, como por exemplo: (1) aceleram o processo em condições moderadas de reação, (2) utilizam solventes de baixo custo e atóxicos, (3) usam catalisadores

comercialmente disponíveis de baixo custo, (4) empregam bases inorgânicas de baixo custo para a geração de aniões, (5) melhoram a produtividade e enantiosseletividade dos produtos e (6) permitem a operação do sistema de forma contínua [53,54]. A CTF também encontra ampla aplicação em laboratórios de síntese orgânica [55-58] e processos industriais, por exemplo, nas indústrias farmacêuticas e agroquímicas, bem como na síntese de monômeros e modificação de polímeros [54,59].

Substratos como olefinas [60], arenos [61], nitrilas aromáticas e alifáticas [62], aldeídos saturados [63] e cetonas [64] têm sido hidrogenados sob tais condições. No entanto, com o aumento da hidrofobicidade dos substratos, os rendimentos destas reações diminuem, pois há uma limitação no transporte de massa entre as fases. Técnicas convencionais para contornar o problema de insolubilidade mútua se baseiam na aplicação de: (1) agitação rápida e vigorosa do sistema, (2) utilização de agentes ativos [65], (3) uso de complexos de coordenação solúveis em água, suportados em sílica ou esferas de vidro mesoporosas [66-68] e (4) emprego de co-solventes [69] que apresentam propriedades lipofílicas e hidrofílicas. A adição de co-solvente pode eliminar a separação das fases e proporcionar um estado de mistura homogênea para que a reação aconteça. Por conseguinte, a utilização de co-solvente é geralmente a única alternativa industrial para hidrogenar substratos altamente hidrofóbicos em água. No entanto, apesar do co-solvente aparentemente resolver o problema de insolubilidade mútua entre as fases, estes possuem certas desvantagens, como, por exemplo, a dificuldade de sua purificação e remoção [54].

Uma metodologia promissora para promover a HEC de substratos e catalisadores insolúveis em água em sistemas bifásicos é o uso de ciclodextrinas (CDs) como catalisadores de transferência de fase inversa (CTFI) [70]. O princípio da CTFI na presença de CDs relaciona-se com a ligação específica entre uma molécula que funciona como hospedeiro (ou “host”) e uma espécie química que se aloja em seu interior (“guest”) formando um complexo hóspede/hospedeiro (“host/guest”). Nesse mecanismo, a CD complexa-se com o substrato na interface líquido/líquido transferindo-o para a fase aquosa, onde a

reação com o catalisador efetivamente ocorre. Após a reação, o produto é deixado na fase orgânica e o ciclo de transferência prossegue (Esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo de transferência de fase inversa..

O primeiro uso de tal agente foi relatado por Zahalka *et al.* [71] e Harada *et al.* [72], que empregaram a CD na oxidação de alcenos terminais. Com relação à hidrogenação catalítica, Monflier *et al.* [73] relataram o uso de CDs na hidrogenação de aldeídos insolúveis em presença de tolueno como co-solvente. Os autores mostraram claramente que as CDs são mais eficientes (34-72% de conversão) que outros co-solventes comuns como metanol, tetra-hidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF) e acetonitrila para a realização da hidrogenação de aldeídos contendo um número maior de átomos de carbono. No campo da eletrocatalise o número de artigos relacionados com o uso de CDs é limitado. Como exemplo, Grinberg e colaboradores [74] utilizaram β -CD na hidrogenação

eletroquímica de acetofenona em água e em soluções de água-etanol atingindo 90% de conversão.

1.7. Química Supramolecular

As origens da química supramolecular datam do final do século XIX, quando se tornou evidente, para os bioquímicos, que enzimas formavam com seus substratos, complexos estabilizados por ligações não covalentes [75]. Entretanto, o reconhecimento da Química Supramolecular como uma área de pesquisa se deu após a conquista do Prêmio Nobel em química, em 1987, pelos pesquisadores J. M. Lehn, D. Cram e C. Pedersen que desenvolveram trabalhos pioneiros nessa área contribuindo significativamente para o aumento no número de publicações, patentes, livros e conferências relacionadas à temática, caracterizando assim o ingresso formal da área no cenário da química.

Dentro de um contexto mais amplo, a química supramolecular pode ser definida como sendo a química dos arranjos moleculares e das interações intermoleculares que visa à obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade [76-78]. De acordo com Lehn [79], a química supramolecular é a química das ligações intermoleculares que abrangem as estruturas e funções das entidades formadas pela associação de duas ou mais espécies químicas.

O termo “*associação molecular*” tem sido reconhecido e estudado por muitos anos, e está relacionado com a ligação específica entre uma molécula que funciona como hospedeiro (ou “host”) e uma espécie química que se aloja em seu interior (“guest”) formando um complexo hóspede/hospedeiro (“host/guest”). Muitas vezes, a definição de qual espécie é o “host” (receptor ou hospedeiro) e qual é o “guest” (substrato) é arbitrária. As moléculas são capazes de se identificar mutuamente usando as interações não covalentes. O ambiente molecular em torno de um sistema supramolecular é também de primordial importância para o seu funcionamento e estabilidade. Portanto, o reconhecimento supramolecular pode ocorrer de duas maneiras: (1) na presença de água,

endoreceptores ligam-se a substratos no interior de cavidades moleculares, enquanto que (2) em solventes orgânicos, exoreceptores dependem de interações entre a superfície do receptor e do substrato para que ocorra o reconhecimento [80,81]. Assim, segundo Cramer [82], se o hóspede está situado dentro da cavidade, os adutos são denominados *compostos de inclusão*. Por outro lado, se o hóspede se encontra fora da cavidade, os compostos são referidos como *compostos de associação*. Diante disso, as CDs ocupam um lugar importante quando o assunto é o fenômeno de inclusão.

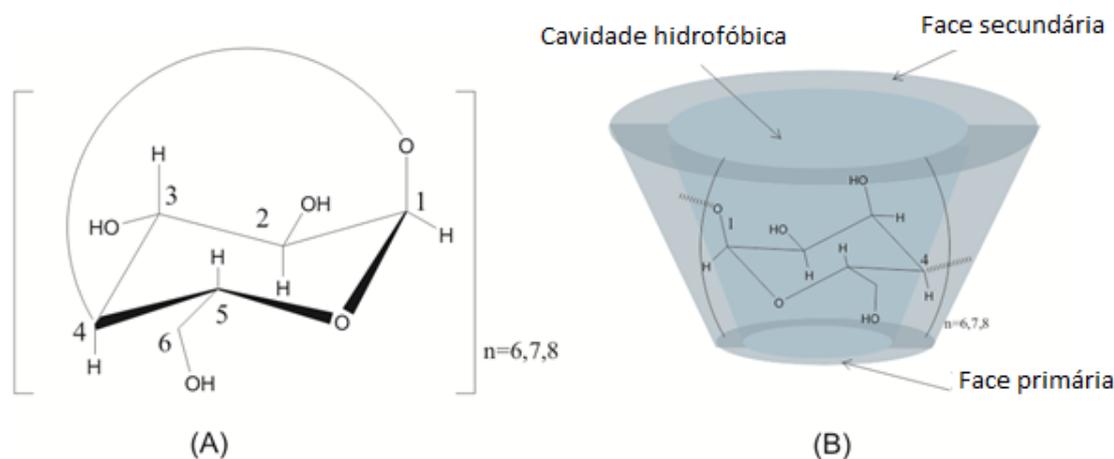
1.7.1. Ciclodextrinas e complexos de inclusão

As CDs foram isoladas pela primeira vez em 1891 por Villiers [83] como produtos da degradação do amido. Curiosamente, Villiers nomeou este produto de celulosina porque lembrava a celulose no que diz respeito à sua hidrólise ácida e não apresentava propriedades redutoras [84]. Porém, somente em 1904 elas foram caracterizadas como oligossacarídeos cíclicos por Schardinger [85], e por esta razão as CDs ou cicloamiloses são também conhecidas como “dextrinas de Schardinger” [86].

Na década de 40, Freudenberg *et al.* [87,88] estabeleceram de forma definitiva que tais oligossacarídeos cíclicos são formados por moléculas de (d)-glicose unidas através de ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ (esquema 5A), e então esses compostos passaram a ser chamados CDs. Nas décadas seguintes, Cramer e colaboradores estudaram sistematicamente a formação de complexos de inclusão e descobriram outras propriedades da ciclodextrina (CD), tais como, ação catalítica, capacidade de separar racematos e aplicabilidade na modelagem da ação enzimática [89-92].

A nomenclatura proposta pela IUPAC para as CDs normalmente não é usada devido à sua complexidade. Por exemplo, o nome oficial da β -CD é 5,10,15,20,25,30,35-heptakis(hidroximetil) 2,4,7,9,12,14,17,19,22,24,27,29,32,34-tetradecanooxaociclo[31,2.2.2^{3,6}.2^{8,11}.2^{13,16}.2^{18,21}.2^{23,26}.2^{28,31}]nonatetra-

contano-36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49-tetradecol. Basicamente, as CDs apresentam esse nome genérico por serem formadas por unidades de dextrose (antigo sinônimo de glicose), e o uso da letra grega é usado para diferenciação entre os membros de uma série homóloga.



Esquema 5. (A) representação da ligação α -1,4 nas CDs. (B) Estrutura geral da α -, β -, e γ -CD ($n = 6, 7$ e 8 , respectivamente).

Do ponto de vista estrutural, as CDs são freqüentemente descritas na forma de toróides, porém a sua topografia realisticamente mais correta é sob a forma de “cones truncados” apresentando simetria C_n [93]. Como resultado de sua forma estrutural, a CD exibe um lado mais largo formado por hidroxilas secundárias (esquema 5A - C2 e C3), responsáveis pela estabilidade do macrociclo, enquanto que a face mais estreita é constituída por hidroxilas primárias (esquema 5A - C6). Obviamente, a dimensão da cavidade é determinada pelo número de unidades de glicose constituintes da CD.

O arranjo estrutural das moléculas de glicose presentes nas CDs confere a estes compostos propriedades muito interessantes. Por exemplo, seu interior é alinhado com átomos de oxigênio envolvidos nas ligações glicosídicas (em C1 e C4) e os átomos de hidrogênio conectados em C3 e C5 conferindo a cavidade interna um caráter hidrofóbico. Por outro lado, a presença de hidroxilas livres na

parte externa das CDs confere a mesma um caráter hidrofílico, fazendo com que as mesmas sejam hidrossolúveis [84,94,95].

Há também CDs com 9 a 13 ou mais unidades de D-(+)-glicopirranose, que são macrociclos elípticos com estrutura cíclica distorcida. As características mais importantes das CDs com 6 a 8 unidades glicosídicas encontram-se resumidas na Tabela 2. [94].

Tabela 2. Propriedades físicas e químicas das CDs.

Propriedade	CD		
	α	β	γ
Unidades de glicose	6	7	8
MM (g mol^{-1})	972,85	1.134,99	1.297,15
Comprimento da cavidade menor, Å	8	8	8
Diâmetro da cavidade menor, Å	~5,2	~6,6	~8,4
Capacidade calorífica, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	1.153	1.342	1.568
Capacidade calorífica, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	1.431	1.783	2.070
pK_a (25°)	12,33	12,20	12,08
ΔH (ionização), K cal mol^{-1}	8,36	9,98	11,22
ΔS° (ionização), K cal mol^{-1}	-28,3	-22,4	-17,6
Solububilidade em água (25°), mol L^{-1}	0,1211	0,0163	0,168

Este caráter estrutural permite o uso desses compostos como hospedeiros na formação de complexos de inclusão. Sua capacidade de formar complexos supramoleculares com outras moléculas orgânicas está estreitamente relacionada ao tamanho de sua cavidade hidrofóbica. Sua propensão a auto-associação na forma de nanoestruturas organizadas é outra característica. Isto permitiu o uso de CDs a nível molecular em diferentes áreas da ciência e tecnologia. Na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, CDs têm sido usadas como agentes complexantes para aumentar a solubilidade de vários compostos, tais como medicamentos, vitaminas, corantes alimentares e outros [96-98]. Os possíveis fatores e forças moleculares que podem desempenhar um papel importante na complexação da CD têm sido amplamente investigados e discutidos. Várias hipóteses têm sido propostas para explicar a formação e estabilização de complexos de CD, como (1) a eliminação de moléculas de água, de elevada

entalpia, do interior da cavidade da CD, (2) a mudança conformacional da cavidade da CD, (3) as interações hidrofóbicas, (4) pontes de hidrogênio, (5) interações eletrostáticas (principalmente dipolo-dipolo), (6) as forças de indução (principalmente dipolo-dipolo induzido), (7) as forças de dispersão de London, (7) alterações na tensão superficial do solvente, bem como (8) os fatores estéricos e de polaridade [94,99].

É interessante citar que, de forma geral, nenhuma interação fraca individualmente é capaz de levar à interação específica de duas moléculas. Tal interação só pode ocorrer através da cooperação de diversas interações fracas simultâneas. Rekharsky e Inoue [100] afirmam que “*o fenômeno de reconhecimento molecular químico e biológico pode ser considerado como a química das interações fracas cooperativas*”. Desta forma, conforme a citação, as moléculas interagem umas com as outras à medida que são influenciadas por forças decorrentes das características próprias de cada substância. Ocorre então, um fenômeno complexo de interação molecular uma vez que cada interação corresponde a um conjunto de forças distintas.

A formação de complexos de inclusão pode alterar significativamente as características do substrato incluso, tais como solubilidade [101], reatividade química [102] e propriedades espectrais e eletroquímicas [103]. Métodos eletroquímicos representam ferramentas poderosas para a análise de constantes de associação e inclusão (K_i) de complexos envolvendo CDs. Dados experimentais obtidos a partir de voltametria cíclica e polarografia são geralmente analisados em termos de coeficientes de difusão (D), potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), corrente de pico (E_p), e outros parâmetros que também podem ser usados para extrair o valor da K_i de complexos com CD [103-105] em água [106,107] ou em ambiente misto [108]. A formação de complexos de inclusão pode resultar em mudanças drásticas nas propriedades eletroquímicas de moléculas hóspedes, tais como a variação na altura da corrente de pico e/ou deslocamento do seu potencial redox. Alguns autores têm se dedicado ao estudo do comportamento eletroquímico da CD e à utilização de métodos de voltametria

cíclica [103,109], polarografia [104,110], potenciometria, titulação calorimétrica isotérmica [111] e condutometria [112] para a medição da K_i .

No que diz respeito à análise espectroscópica de UV/vis, geralmente um deslocamento batocrômico e/ou uma mudança de absorbância (aumento ou diminuição da intensidade) pode ser observado na presença de CD [94]. Mudanças de absorbância após adição de CD têm sido usadas para calcular as constantes de inclusão/associação através da equação de Benesi-Hildebrand (BH) [113]. No entanto, a diferença entre os valores de K_i relatados na literatura, para um mesmo substrato e método, muitas vezes é significativa [114]. Sabe-se que a reprodução de valores de K_i é uma tarefa difícil caso o método de BH seja utilizado, principalmente se (i) a complexação é muito intensa (fraca ou forte), (ii) a variação da absorção é muito pequena ou (iii) se diferentes misturas aquosas com compostos orgânicos miscíveis em água são utilizadas [94,115,116].

Muitos solventes são capazes de formar ligações de hidrogênio fortes e possuem potencialidades eletrostáticas e de transferência de carga, e são, portanto, capazes de se envolver em um equilíbrio complexo com o sistema, tornando a escolha do solvente adequado uma etapa crítica na determinação da K_i . Vários relatos têm descrito o aumento na estabilidade do complexo de CD na presença de solventes mistos ou em solventes orgânicos puros, em relação ao sistema totalmente aquoso [117,118]. No entanto, o efeito mais comum relacionado ao solvente consiste numa diminuição da estabilidade do complexo em relação à água [102,116]. A maioria dos trabalhos descritos na literatura faz uso de misturas aquosas com solventes comuns miscíveis em água, como álcoois, dimetil sulfóxido (DMSO), DMF, dioxano e acetonitrila (CH_3CN), mas a utilização destes solventes na forma pura também é capaz de formar complexos com as CDs [116,119-121]. Alguns autores atribuem que a tensão superficial é um fator crítico na determinação da estabilidade dos complexos [122]. Sueishi *et al.* [116], confirmando a observação feita por Örstan e Ross [122], concluíram que a adição de solventes com tensão superficial (CH_3CN ou DMF, 28,7 e 35,2

mN/m, respectivamente) menor que a da água (72,0 mN/m), tornam o complexo de inclusão mais instável do que em misturas contendo uma concentração similar de co-solvente. Em outro trabalho, Abreu *et al.* [123] mostraram a influência da concentração de etanol sobre o fenômeno de inclusão da β -lapachona com a cavidade da β -CD, demonstrando que o aumento da quantidade de álcool leva a uma diminuição da estabilidade destes complexos. Chen *et al.* [103], utilizando técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, estabeleceram o valor da K_i do nitrobenzeno com a β -CD em solução 1:1 de MeOH:H₂O, encontrando um valor de 147 e 154 L mol⁻¹, respectivamente.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho foi dividido em três partes cujos objetivos são (1) a investigação da morfologia do depósito de níquel em diferentes matrizes catódicas [Fe, Ni, Cu e Fe/Ni (liga 64:36)], associadas ao processo de HECAS. Além disso, diferentes substratos orgânicos (cetonas α , β -insaturadas e aldeídos e cetonas aromáticas) foram avaliadas, levando em conta suas variações estruturais envolvendo efeitos estéricos e de conjugação; (2) a descrição detalhada das informações relativas à inclusão supramolecular entre β -CD e compostos orgânicos aromáticos carbonilados, diretamente relacionadas com a avaliação da K_i , determinação do tempo de encapsulamento, assim como a influência de grupos substituintes no processo de inclusão, através de técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia no UV/visível e (3) a otimização das condições reacionais do sistema de HECAS do benzaldeído, usando água como solvente e β -CD como CTFI, avaliando a influência de fatores como: (i) tipo e quantidade do CTFI, (ii) condições da pré-eletrólise, (iii) efeito da densidade de corrente, (iv) concentração do eletrólito de suporte e (v) variações estruturais de substratos orgânicos insolúveis tanto para o processo de encapsulamento quanto para as reações de hidrogenação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

2-ciclo-hexen-1-ona, 2-metil-2-ciclo-hexen-1-ona, isoforona, acetil-ciclo-hexeno, Benzaldeído, 2-metilbenzaldeído, 4-metilbenzaldeído, 4-etoxibenzaldeído, 2-fluorbenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, 2-clorobenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 2,3-dimetoxibenzaldeído, 3-hidróxi-4-metoxibenzaldeído, 4-fenilbenzaldeído, 2'-metilacetofenona, 4'-metilacetofenona, 4'-fluoracetofenona, 2',4'-dimetilacetofenona, 2-furfuraldeído, tiofeno-3-carbaldeído e safrol foram adquiridos da Aldrich. Acetofenona, estireno, 4-isopropilbenzaldeído e 4-N,N-dimetilaminobenzaldeído foram adquiridos da Merck. Todos os reagentes foram de pureza superior a 99% e utilizados como recebidos. Cloreto de amônio, acetato de amônio e éter etílico foram adquiridos da Vetec. Sulfato de sódio, cloreto de potássio e acetato de sódio foram adquiridos da Acros. A água foi de grau Milli-Q[®]. α - e β -CD (Aldrich) foram usadas como recebidas.

3.2. Investigação da reatividade de hidrogenação de substratos orgânicos utilizando um método eletrocatalítico

3.2.1. Procedimentos

Os procedimentos de HECAS foram realizados em um aparelho Autolab PGSTAT30 potenciostato/galvanostato, utilizando célula eletroquímica de compartimento único de 10 mL de capacidade contendo três entradas (Figura 2): uma para o ânodo de sacrifício de níquel (0,1 dm de diâmetro; 0,078 dm² área), outra para o eletrodo de trabalho [Fe/Ni (64:36), Cu, Fe e Ni (todos com 0,1 dm de diâmetro e 0,078 dm² de área)] e uma terceira para retirar alíquotas afim de acompanhar o andamento da reação.

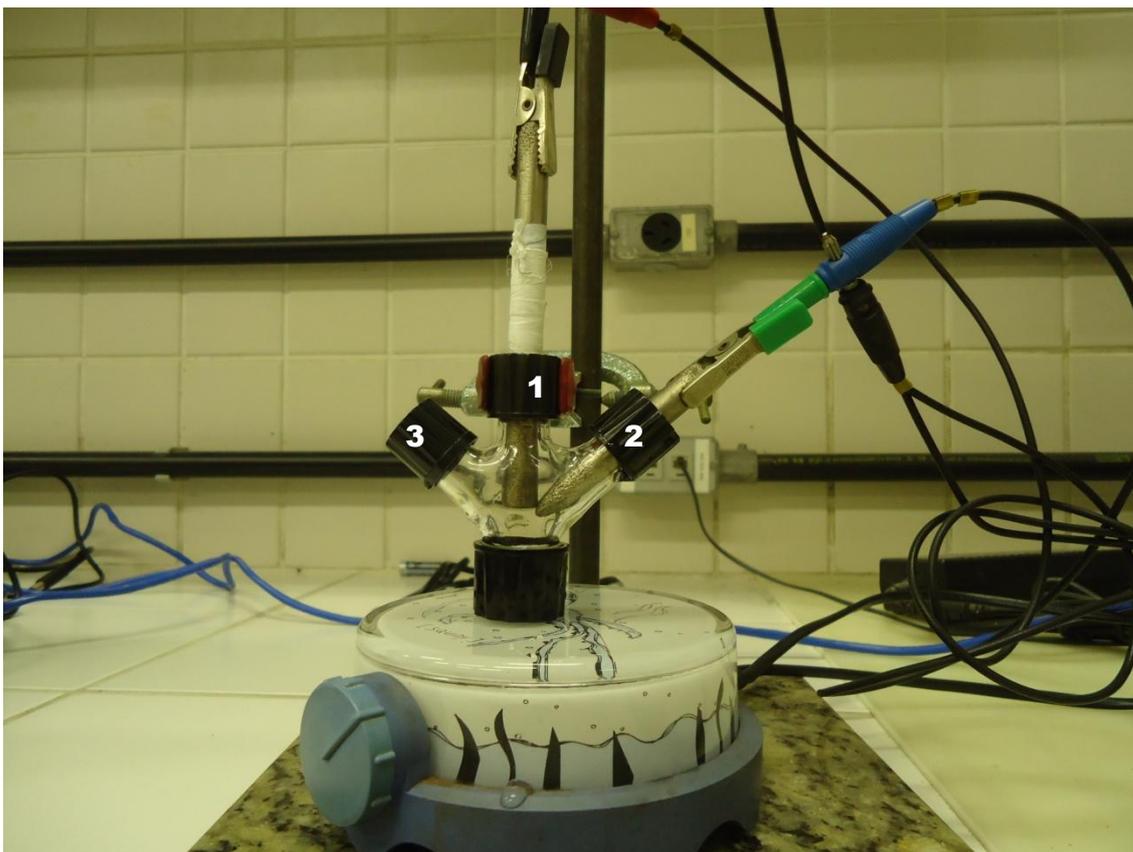


Figura 2. Cella eletroquímica: 1) cátodo; 2) Anodo de Ni; 3) Saída de alíquotas.

O procedimento geral utilizado nesta parte do trabalho foi precedido por uma pré-eletrólise na qual o solvente [10 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:1)], o eletrólito de suporte ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl) são vigorosamente agitados na cela eletroquímica na ausência do substrato. A pré-eletrólise tem como finalidade ativar o catalisador, eliminar períodos de indução e realizar a eletrodeposição de uma fina camada de níquel no eletrodo permitindo a constante renovação dos sítios de adsorção do catalisador bem como prevenindo seu envenenamento.

Antes da pré-eletrólise um pré-tratamento dos materiais catódicos foi essencial a fim de eliminar qualquer tipo de impureza incrustada na superfície do eletrodo, propiciando uma boa aderência do depósito de níquel. A preparação da superfície consistiu de duas etapas: (i) imersão do eletrodo em uma solução de ácido nítrico 1 mol L^{-1} a temperatura ambiente, durante 30s, e (ii) abrasão da superfície metálica com lixa L420.

A pré-eletrólise foi iniciada com a aplicação de uma densidade de corrente constante ($j = 350 \text{ mA dm}^{-2}$) foi aplicada durante 30 minutos (correspondente a passagem de 60 C). O tempo foi suficiente para promover um depósito de níquel uniforme e aderente na superfície catódica, apresentando dificuldade na sua remoção [23-25].

Após a adição do substrato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ao sistema, deu-se início ao processo de eletrólise. A eletrólise foi realizada com aplicação de densidades de corrente de 350, 300, 250, 200 e 175 mA dm^{-2} , correspondendo a 50, 25, 12,5, 6,25 e 6,25% da carga inicialmente necessária. A aplicação de densidades de corrente em torno de 175 mA dm^{-2} promove uma maior taxa de hidrogenação da ligação C=C em substratos olefínicos e carbonilados. De fato, no início da eletrólise tem-se elevada concentração de substrato, o que demanda uma quantidade elevada de corrente a fim de gerar elétrons suficientes para o depósito do níquel e formação de H_2 na superfície do eletrodo. À medida que o processo de redução avança, a quantidade de substrato disponível para hidrogenação diminui, passando a requerer menor quantidade de H_2 adsorvido. Somado a este fato existe o fato dos potenciais serem deslocados para valores mais negativos o que promove uma melhor evolução de hidrogênio, sendo, portanto, a aplicação do gradiente de densidade de corrente uma alternativa para controlar as etapas de Tafel e Heyrovsky.

Ao término da reação a solução aquosa foi extraída com éter dietílico ($3 \times 20 \text{ mL}$), e posteriormente, secados com MgSO_4 . Os rendimentos foram determinados através da análise por cromatografia gasosa (CG), utilizando um equipamento Thermo Focus Finnigan equipado com coluna de 30 m de 0,25 milímetros OV-5, usando uma escala de $60\text{-}200^\circ\text{C}$ de temperatura ($10^\circ\text{C min}^{-1}$). Comparações com amostras autênticas foram realizadas com o intuito de identificar os produtos de hidrogenação e os reagentes, os quais foram confirmados por espectrometria de massa. Tolueno ($0,067 \text{ mmol}$) foi utilizado como padrão interno para quantificação produtos e reagentes.

Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram utilizadas para análises morfológicas das partículas de níquel eletrodepositadas nos materiais

catódicas sendo realizadas em um instrumento JEOL JSM-5900 Noran no Laboratório de Microscopia do Departamento de Física (Universidade Federal de Pernambuco) e/ou com um instrumento Quanta 200 FEG no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste do Brasil.

3.3. Determinação da constante de inclusão entre CDs e compostos aromáticos carbonilados através de voltametria cíclica e espectrofotometria no UV/vis.

3.3.1. Procedimentos

3.3.1.1 Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados à temperatura ambiente sob atmosfera inerte de argônio em uma cela eletroquímica de 10 mL de capacidade volumétrica usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30. Carbono vítreo ($d=3\text{ mm}$) foi utilizado como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi Ag|AgCl, com solução saturada de KCl enquanto que o contra-eletrodo foi um fio de platina. O eletrodo de carbono vítreo (ECV) foi polido com pasta de diamante ($2\text{ }\mu\text{m}$) e lavado com água destilada antes de cada experimento. Os estudos eletroquímicos foram realizados em água, ou seja, não houve uso de co-solventes.

Uma etapa importante, que antecede as análises voltamétricas, é o pré-tratamento do ECV. Neste trabalho, o ECV passou por uma limpeza mecânica em suspensão de alumina ($0,3\text{ }\mu\text{m}$) sobre feltro disposto em placa de cerâmica e lavado abundantemente com água antes de ser polido com pasta de diamante ($0,2\text{ }\mu\text{m}$). O excesso de pasta residual no ECV foi removido com algodão embebido em acetona e posteriormente imerso em etanol e levado ao ultrassom por 1 minuto para remoção de partículas residuais. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água e submetido a um tratamento eletroquímico, onde a superfície do material

era ativada após a realização de dez varreduras cíclicas no próprio eletrólito de suporte (0,1 mol L⁻¹ de cloreto de amônio, acetato de amônio, sulfato de sódio, cloreto de potássio ou acetato de sódio,) numa janela de potencial de -0,5 a 1,8 V com velocidade de varredura correspondente a 200 mV s⁻¹. Logo após o tratamento eletroquímico, o ECV foi utilizado no estudo eletroquímico de diversas substâncias orgânicas, na presença e ausência de β-CD.

A fim de acompanhar o tempo de encapsulamento entre a β-CD e a substância eletroativa, e com o intuito de avaliar a influência dos eletrólitos suporte no processo de inclusão, 10 mL de uma solução aquosa de substrato padrão (benzaldeído ou acetofenona, 2 mmol L⁻¹) foi preparada. A solução resultante foi agitada por aproximadamente 30 h e adicionada ao sistema. Após o primeiro registro da corrente de pico catódica a β-CD foi adicionada em quantidade suficiente para formar um complexo 1:1 com o substrato padrão. O tempo de interação supramolecular foi determinado através do acompanhamento da diminuição da corrente de pico catódica em função do tempo.

Com o intuito de avaliar a influência do eletrólito de suporte na interação supramolecular, utilizaram-se os seguintes eletrólitos: cloreto de amônio, acetato de amônio, sulfato de sódio, cloreto de potássio e acetato de sódio, todos com concentração de 0,1 mol L⁻¹.

Após a estimativa do tempo de encapsulamento (180 e 210 minutos para o benzaldeído e acetofenona, respectivamente), diversas análises ciclo-voltamétricas, com dezenas de substratos orgânicos, foram realizadas com o objetivo de determinar o valor da K_i . Soluções estoque (2 mmol L⁻¹) das espécies eletroativas foram preparadas contendo 0,1 mol L⁻¹ do eletrólito de suporte e introduzidas em um banho de ultrassom Branson 1510 por 15 minutos, sendo posteriormente agitadas durante cerca de 30 h a fim de garantir a máxima solubilização das espécies no meio reacional. Alíquotas da solução estoque foram misturadas em quantidades apropriadas de β-CD para se obter concentrações de 5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ a 2,8 x 10⁻³ mol L⁻¹. O tempo de agitação da mistura foi

determinado pelo estudo cinético do tempo de encapsulamento. Somente após o final desta etapa as análises ciclovoltamétricas, necessárias para estimativa da K_i foram realizadas.

3.3.1.2. Análise espectroscópica

10 mL de solução aquosa $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do substrato padrão foi preparada com o objetivo de determinar o tempo de interação supramolecular. A solução resultante foi agitada por cerca de 30 h e, em seguida, adicionada a uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico e diluída a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, β -CD foi adicionada ao sistema para formar um complexo de inclusão 1:1. Os espectros de UV/vis foram realizados em um espectrofotômetro UV/vis Cary 50 com faixa de comprimento de onda 190-350 nm. O tempo de encapsulamento foi determinado através do monitoramento da diminuição da intensidade de absorvância com o tempo. Após a estimativa do tempo de equilíbrio (~ 240 e ~ 310 min para benzaldeído e acetofenona, respectivamente), as análises espectroscópicas com diferentes substratos foram realizadas com o objetivo de medir a K_i . Para tanto, β -CD foi paulatinamente adicionada ao sistema gerando soluções com concentrações de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Após cada adição, a solução resultante foi agitada durante cerca de 20 minutos e mantida em repouso durante o tempo de equilíbrio estimado e só então os espectros foram registrados.

3.3.1.3. Cálculos Computacionais

A fim de melhor compreender a interação entre o hóspede e hospedeiro, cálculos da otimização estrutural do benzaldeído, usando o GaussView 3.0 software em nível DFT aplicando um híbrido funcional B3LYP e uma base de dados 6-311++ g (d.p.) foram realizados. O software tem um pacote de estrutura eletrônica capaz de prever propriedades de átomos, moléculas e sistemas reativos

utilizando *ab initio*, a teoria do funcional da densidade, semi-empíricos, a mecânica molecular e métodos híbridos. Teoria do funcional de densidade (DFT) é uma teoria da mecânica quântica usada em física e química para investigar a estrutura eletrônica de vários sistemas, em particular os átomos, moléculas e as fases condensadas. Com esta teoria, as propriedades de um sistema com muitos elétrons podem ser determinadas usando funcionais, ou seja, funções de outra função, que neste caso é a densidade de elétrons espacialmente dependentes. DFT é um dos métodos mais populares e versáteis disponíveis na física de matéria condensada, física computacional e química computacional [124].

3.4. β -CD como CTFI na HECAS de compostos orgânicos em água.

3.4.1. Procedimentos

As descrições do equipamento e da cela eletroquímica utilizadas nos procedimentos de HECAS podem ser encontradas na seção 3.2.1. No que concerne aos eletrodos, foi utilizada uma barra cilíndrica de níquel como AS (0,1 dm de diâmetro; 0,078 dm² área) e hastes de Fe/Ni (64:36), Cu, Fe ou Ni (todos diâmetro 0,1dm; 0,094 dm² de área) como eletrodos de trabalho, as quais puderam ser reutilizadas várias vezes após a remoção do depósito de níquel através de processos de abrasão e de polimento, igualmente descritos na seção 3.2.1. Os estudos eletroquímicos foram realizados em água, ou seja, não foi utilizado nenhum tipo de co-solvente.

A fim de avaliar a influência da CD no sistema eletrocatalítico, soluções estoque de α -CD (7,0 mmol L⁻¹) e β -CD (3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mmol L⁻¹) foram preparadas. Uma alíquota de 4 mL de cada solução estoque foi misturada, separadamente, com uma quantidade apropriada de substrato padrão (benzaldeído 1,0 mmol) e agitadas por cerca de 30 h. Após este período, a célula eletrolítica contendo o eletrodo de trabalho (Fe/Ni (64:36), Cu, Fe ou Ni) e o AS de níquel foi preenchida com 6,0 mL de água e 0,33 mol L⁻¹ (2,0 mmol) de eletrólito de suporte (NH₄Cl). O pré-tratamento da superfície do catalisador, ou seja, o procedimento de pré-eletrólise (Figura 3A e 3B) foi realizado sob

ultrassom com aplicação de densidade de corrente constante ($j=280 \text{ mA dm}^{-2}$) durante 15 minutos (equivalente a passagem de 24 C).

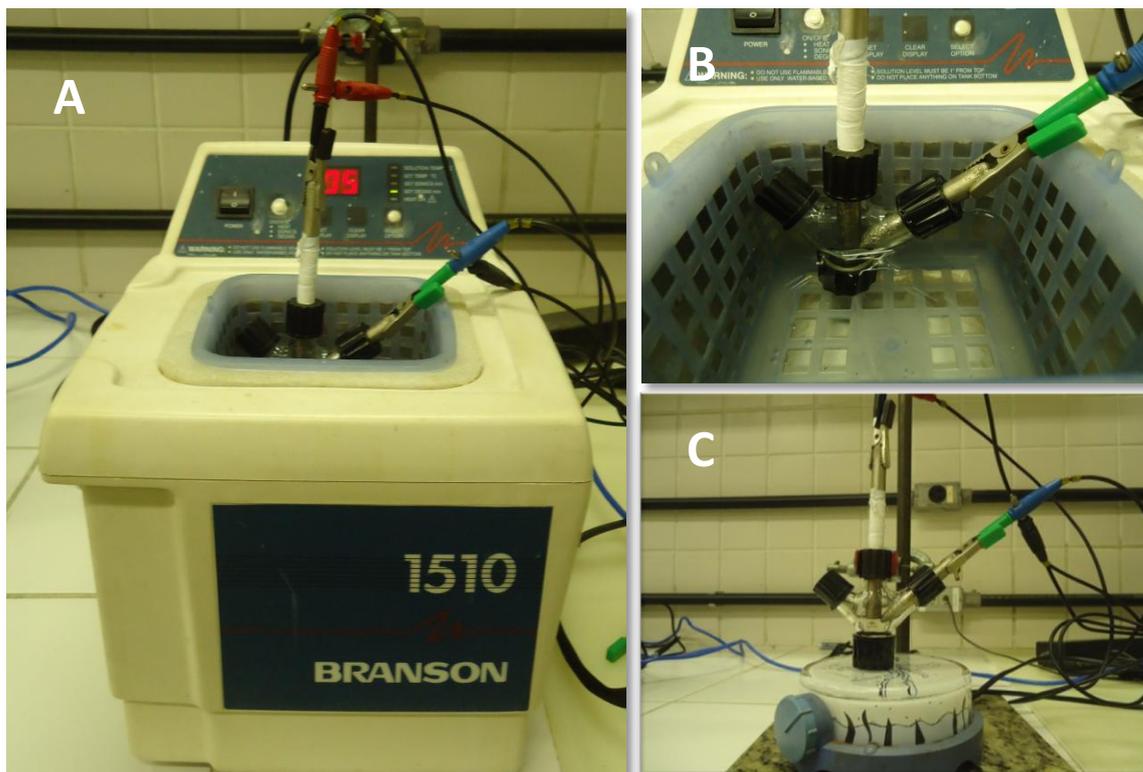


Figura 3. Equipamentos usados na pré-eletrólise do processo de HECAS: A) banho de ultrassom; 2) cela eletroquímica e eletrodos de trabalho e sacrifício de níquel; 3) esquema usado na eletrólise.

Após a pré-eletrólise, as soluções contendo α -CD ou β -CD e o substrato (1,0 mmol) foram adicionadas, separadamente, à célula eletroquímica. Neste ponto, a concentração final de α -CD, β -CD, eletrólito de suporte e substrato eram, respectivamente, $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$; 1,2, 2,0, 2,8 and $3,6 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A eletrólise foi realizada com aplicação de uma densidade de corrente constante de 330 mA dm^{-2} , sob agitação, até o consumo da carga total requerida para a hidrogenação da ligação C=O ou C=C (Figura 3C).

A influência da densidade de corrente nos processos de HECAS foi investigada aplicando, alternadamente, em cada ciclo recacional, densidades de corrente na faixa de 175 a 580 mA dm^{-2} sob às condições experimentais descritas

acima. O efeito da concentração de eletrólito de suporte (NH_4Cl) também foi investigado na faixa de concentração de 0,20; 0,50 e 1,0 mol L⁻¹.

Outro fator estudado foi a influência do ultrassom sobre a morfologia dos depósitos de níquel durante a etapa de pré-eletrólise. Nesta parte do trabalho, o procedimento de pré-eletrólise foi realizado de duas formas, na primeira o sistema submetido a ultrassom por 15 minutos pela aplicação de 280 mA dm⁻² e na segunda, o sistema foi agitado pelo mesmo período de tempo (condição silenciosa), sem a irradiação de ultrassom, sob a mesma densidade de corrente. Após avaliação das melhores condições de HECAS, diversas eletrólises, com diferentes substratos, foram realizadas com o objetivo de medir o grau de reprodutibilidade e confiança do método proposto.

Os espectros de CG e as análises de MEV foram realizados de acordo com procedimento descrito na seção 3.2.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

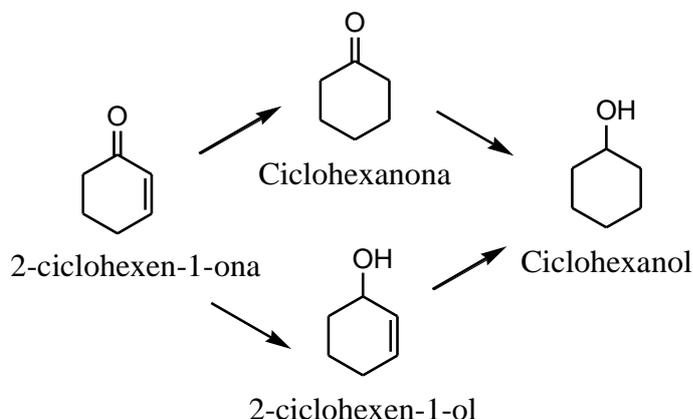
4.1 Investigação da reatividade de hidrogenação de substratos orgânicos utilizando um método eletrocatalítico

4.1.1. HECAS de cetonas α,β -insaturadas

O controle da seletividade na hidrogenação de moléculas contendo ligações C=C e C=O é um tópico amplamente estudado [19,23-25,125]. A hidrogenação da ligação C=C é termodinamicamente favorecida sobre a ligação C=O por, aproximadamente, 35 kJ mol⁻¹ [127] e esse comportamento está associado com a força da ligação π haja vista que a ligação π carbonílica é mais forte que a ligação π olefínica e, portanto, mais difícil de hidrogenar. A força dessa ligação também influencia a intensidade da adsorção do substrato na superfície do catalisador [128,129]. Seletividade é definida como a relação entre o rendimento observado do produto desejado e o rendimento total do processo. Alta seletividade para um produto específico (no nosso caso, um cetona saturada) em um nível elevado de conversão é uma estratégia muito importante do ponto de vista sintético.

A Tabela 3 apresenta os resultados de HECAS para diferentes enonas usando quatro tipos de eletrodos (preparados sob diferentes matrizes catódicas: Fe, liga Fe/Ni (64:36), Ni e Cu), onde se pode fazer uma comparação entre métodos eletroquímicos convencionais, como descrito a seguir. A HEC da 2-ciclo-hexen-1-ona a ciclo-hexanona (Esquema 6) tem sido amplamente estudada sob diferentes condições experimentais em vários materiais eletrodicos [20,23-25,41,42,130-132]. Dabo *et al.* [41] estudaram a HEC da 2-ciclo-hexen-1-ona com eletrodos de Ni, Cu e níquel fractal, atingindo o máximo de seletividade após 2 F mol⁻¹ (carga teoricamente necessária para hidrogenação da ligação C=C) e um rendimento de hidrogenação de 62-80 % (entradas 4, 9 e 10). Em outro estudo, Zouaoui *et al.* [42] descrevem a utilização de micropartículas de níquel dispersas em filmes de poli(pirrol-alquilamônio) também para a HEC da 2-ciclo-

hexen-1-ona, alcançando seletividade inferior (entrada 8) do que a obtida por Dabo *et al.*. Mahdavi *et al.* [40] verificaram que, para uma variedade de enonas (entradas 11, 22 e 27) a hidrogenação seletiva da ligação C=C pode ser elevada para 100 % usando um eletrodo de níquel fractal. Em todos esses processos, não foi detectada a presença de 2-ciclo-hexen-1-ol na mistura reacional, confirmando assim uma maior reatividade da ligação C=C sobre a ligação de C=O.



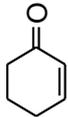
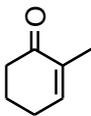
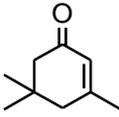
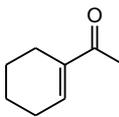
Esquema 6. Hidrogenação eletrocatalítica da 2-ciclo-hexen-1-ona.

No que diz respeito à eficiência eletroquímica observada nas entradas 1, 3, 5 e 6 (88,5-92%), entradas de 13-16 (70-87%), entradas de 17-20 (30-32%) e entradas de 23-26 (46-48%), observa-se que a facilidade de hidrogenação da ligação C=C diminui na seguinte ordem: 2-ciclo-hexen-1-ona > 2-metil-2-ciclo-hexen-1-ona > acetilciclo-hexeno > isoforona. Isto é essencialmente um efeito estérico que dificulta a quimiosorção do substrato na superfície do metal. Como resultado, a transferência do hidrogênio adsorvido para a ligação C=C é prejudicada; a evolução de hidrogênio molecular torna-se mais importante e a eficiência eletroquímica diminui. A eficiência eletroquímica diminui com inserção de grupos metila. No caso da isoforona, o impedimento estérico causado pelos grupos *gem*-dimetil e metil em C5 e C3, respectivamente, dificultam ainda mais a adsorção do substrato. No entanto, a proximidade entre o *gem*-dimetil e a carbonila aumenta a seletividade do processo de HECAS para 100% (exceto na entrada 21). O acetilciclo-hexeno, contendo uma carbonila exocíclica conjugada,

foi mais difícil de hidrogenar (46-48% de eficiência; entradas 23-26) que a 2-ciclo-hexen-1-ona (88,5-92% de eficiência eletroquímica; entradas 1, 3, 5 e 6). A possibilidade de rotação do grupo acetil causando um aumento do número de graus de liberdade da molécula, somado ao fato de que a ligação dupla ser trissubstituída, leva ao desfavorecimento da adsorção deste substrato sobre o catalisador.

Por conseguinte, comparando os resultados de HECAS aos obtidos por Mahdavi *et al.*[40] usando eletrodo de níquel fractal, em termos de rendimento de hidrogenação, seletividade e eficiência eletroquímica, observamos que a metodologia empregada neste trabalho gera resultados muito melhores do que aqueles observados na HEC sobre eletrodos de Ni reportados nas referências [41,42,132].

Tabela 3. Comparação entre processos de HEC descritos na literatura e o processo de HECAS descrito neste trabalho (10 mL de H₂O/MeOH (1:1) como solvente, 0,2 mol L⁻¹ NH₄Cl como eletrólito de suporte e gradiente de densidade de corrente [25], usando diferentes matrizes catódicas) para algumas cetonas α , β -insaturadas.

Entrada	Substrato (0,1 mol L ⁻¹)	Matriz catódica	Carga (F mol ⁻¹)	Dupla ligação hidrogenada (%)		Seletividade ^a (%)	eficiência eletroquímica ^b (%)	Referência
				C=C	C=O			
1		Fe	2,1	89	2	98	88,5	HECAS
2		Fe	4,2	94	3	97	48	[25]
3		Fe/Ni	2,1	87	5	95	92	HECAS
4		Cu	2,0	69	0	100	69	[41]
5		Cu	2,1	87	3	97	88,5	HECAS
6		Ni	2,1	94	0	100	89,5	HECAS
7		Ni	7,6	69	0	100	18	[132]
8		Ni ^c	2,0	42	17	71	76	[42]
9		Ni	2,0	74-80	0	100	74-80	[41]
10		Ni ^d	2,0	62	10	86	82	[41]
11		Ni ^d	2,0	93-95	-	>99	93-95	[40]
13		Fe	2,1	74	0	100	70	HECAS
14		Fe/Ni	2,1	88	1	99	86	HECAS
15		Ni	2,1	91	0	100	87	HECAS
16		Cu	2,1	83	2	98	83	HECAS
17		Fe	6,0	90	0	100	30	HECAS
18		Fe/Ni	6,0	97	0	100	32	HECAS
19		Ni	6,0	96	0	100	32	HECAS
20		Cu	6,0	97	0	100	32	HECAS
21		Ni ^c	4,0	52	34	60	60	[42]
22		Ni ^d	6,0	88-93	-	>99	29-31	[40]
3		Fe	4,2	92	3	97	47	HECAS
24		Fe/Ni	4,2	92	4	96	48	HECAS
25		Ni	4,2	91	3	97	46	HECAS
26		Cu	4,2	94	3	97	48	HECAS
27		Ni ^d	4,0	92	2	98	46	[40]

^aSeletividade = [(cetona %/(cetona + álcool %))x100]. ^bEficiência eletroquímica = [(Q_{teórica}/Q_{experimental}) x (cetona% + 2xalcool %)]. ^c micropartículas dispersas em filme de poli(pirrol-alquilamônio). ^d eletrodo de níquel fractal.

4.1.2. Matriz catódica e efeito do tamanho das partículas de níquel

As diferentes propriedades geométricas e eletrônicas dos metais podem afetar a atividade e seletividade de hidrogenação, influenciando a superfície reacional, bem como o modo de adsorção, pré-requisito fundamental para qualquer reação catalítica heterogênea. Metais de transição normalmente utilizados como catalisadores (por exemplo, Ni, Pd, Pt, Ru, Os, Ir, etc.) possuem um orbital *d* parcialmente preenchido. Quando o orbital *d* é preenchido, o metal é cataliticamente inativo, a densidade intersticial de elétron é baixa e os elétrons

não estão ávidos para formar ligações [28,133]. No entanto, a adição de um segundo metal formando ligas ou a modificação do tamanho de partículas metálicas, são fatores que podem provocar a alteração na estrutura eletrônica do material [134]. A formação de ligas é fortemente influenciada pelo suporte metálico, pelo método de pré-tratamento e preparação de catalisador. Existem alguns artigos que abordam os diferentes tipos de quimissorção de hidrogênio em diferentes metais [135-137].

Uma análise comparativa de alguns procedimentos HEC usando Ni como catalisador (Tabela 3) mostra que a utilização de AS de níquel, na hidrogenação de cetonas α,β -insaturadas, torna-se um processo muito atraente tendo em vista a seletividade e a eficiência eletroquímica alcançadas, na qual o bom desempenho é relacionado a constante deposição de uma fina camada de níquel durante a HEC.

No caso do processo de HECAS, corroborando os resultados descritos por Lima *et al.* [23], os valores concernentes a seletividade e a eficiência eletroquímica (Tabela 3) revelam que a matriz catódica praticamente não tem efeito estes parâmetros, estando seus resultados dentro do erro experimental, para três dos quatro substratos orgânicos (intervalo de percentagem sobre as quatro matrizes: ciclo-hexenona (eficiência eletroquímica = 88,5-92%, seletividade = 95-100%), isoforona (eficiência eletroquímica = 30-32 %, seletividade = 100 %), acetilciclo-hexeno (eficiência eletroquímica = 46-48 %, seletividade = 96-97 %). Devido a efeitos estéricos causados pelo grupo metil no C2, apenas a 2-metil-2-ciclohexen-1-ona apresentou alguma diferença de eficiência eletroquímica (a seletividade é praticamente a mesma: 98-100 %) na seguinte ordem decrescente: Ni/Ni (87%) \cong Ni/Fe-Ni (86 %) > Ni/Cu (83 %) > Ni/Fe (70 %).

A Figura 4 mostra a morfologia (tamanho, homogeneidade e forma) das partículas de níquel eletrodepositadas sob diferentes matrizes catódicas. A MEV dos eletrodos de níquel revelou depósitos de níquel irregulares de dimensões nanométricas (Fig. 4B), revelando que a estrutura de um cluster de níquel (Fig. 4A) difere de um cluster formado na liga Ni-Ni (Fig. 4B). Nesta liga, as

partículas são menores em tamanho ($67,26 \pm 2,35$ nm) quando comparadas àquelas formadas no eletrodo de cobre ($0,43 \pm 0,01$ μm) e no eletrodo de liga de Fe/Ni ($1,04 \pm 0,02$ μm) (Figs. 4D e 4F, respectivamente). Pequenas partículas de metais são mais deficientes de elétrons que as maiores [56]. Entre os eletrodos testados, a matriz catódica de ferro teve o pior desempenho e um pobre depósito de níquel (Fig. 4H), levando a uma diminuição do número de arestas, dobras e faces disponíveis para adsorção do substrato e a conseqüente perda de eficiência no processo de hidrogenação.

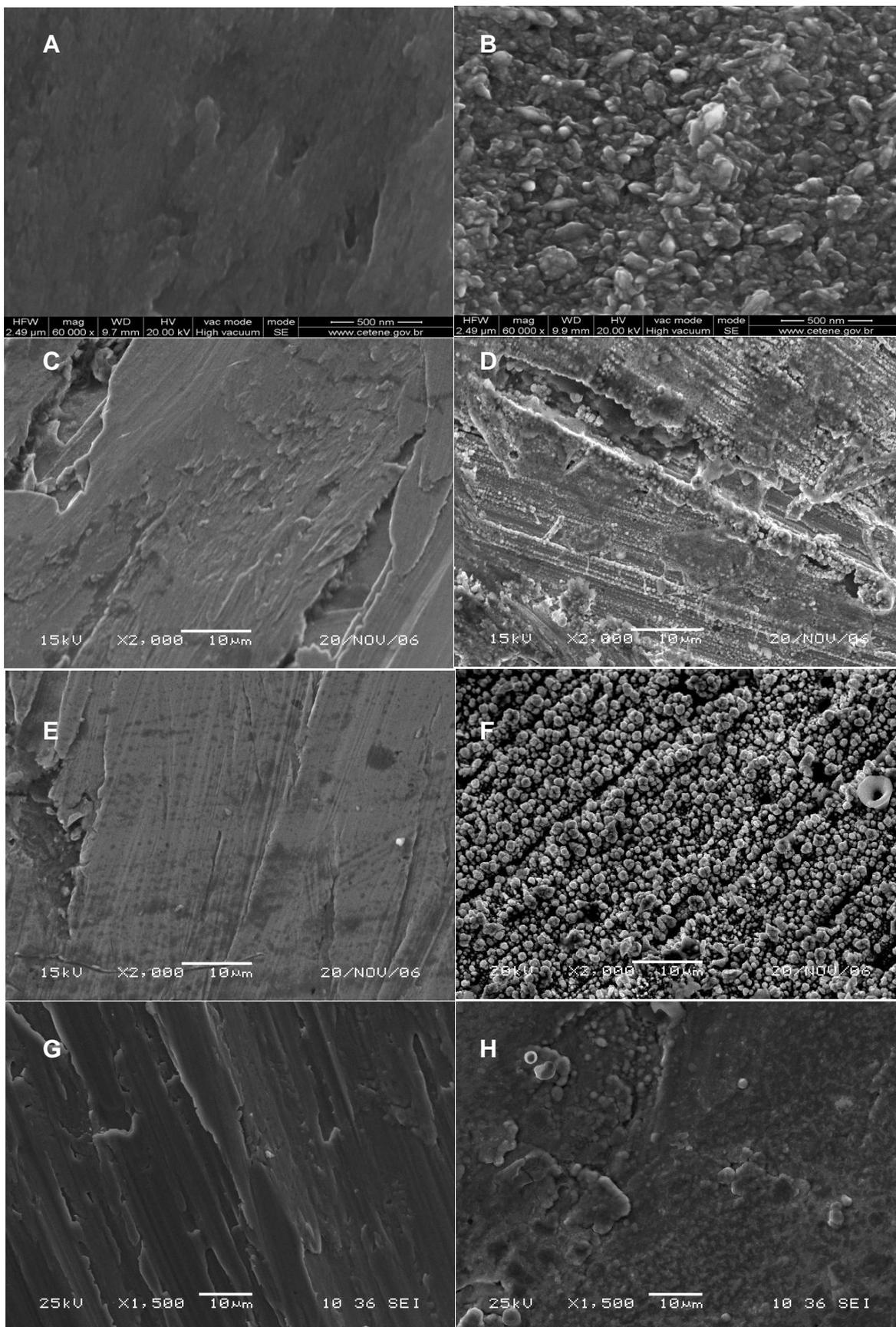


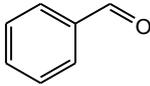
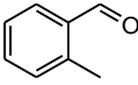
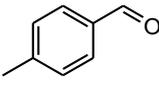
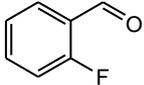
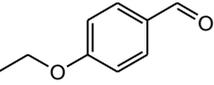
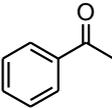
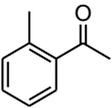
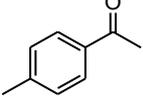
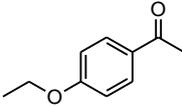
Figura 4. MEV das superfícies matrizes catódicas de Ni, Cu, Fe/Ni (64:36) e Fe (A), (C), (E) e (G), respectivamente; nanopartículas de Ni formadas sobre matriz de Ni após pré-eletrólises (B) e micropartículas de Ni formadas sobre matrizes de Cu (D), Fe/Ni (64:36) (F) e Fe (H) após pré-eletrólise.

4.1.3. HECAS de benzaldeídos e acetofenonas

Moléculas contendo um sistema conjugado, entre um grupo carbonila e o anel aromático, podem ser seletivamente hidrogenadas ao álcool aromático correspondente haja vista que o anel aromático requer muito mais energia para hidrogenação que a carbonila. A HC de acetofenonas, benzaldeídos e derivados é uma reação útil para obtenção dos alcoóis correspondentes. Por exemplo, a hidrogenação da *p*-isobutil-acetofenona conduz ao 1-(*p*-isobutilfenil)etanol em uma etapa fundamental na síntese do Ibuprofeno[®], uma droga anti-inflamatória não esteróidal [138]. A Tabela 4 apresenta os resultados relativos à eficiência eletroquímica e rendimentos do processo HECAS de benzaldeídos e acetofenonas.

Os rendimentos de hidrogenação e eficiências eletroquímicas do 2-metilbenzaldeído (entradas 5-8) são ligeiramente menores do que aqueles obtidos para a hidrogenação do benzaldeído (entradas 1-4). Assim, os efeitos estérico, indutivo e de hiper-conjugação do grupo metila na posição *orto* tem uma influência relativamente pequena, diminuindo a reatividade e a adsorção do grupo carbonila. O grupo metila na posição *para* não tem qualquer influência e os rendimentos de hidrogenação e eficiências eletroquímicas (entradas 9-12) são comparáveis aos obtidos para o benzaldeído. Isto já era previsto uma vez que o grupo de metila na posição *para* é um fraco doador de elétrons e não deve ter praticamente nenhum efeito estérico sobre a adsorção e reatividade. Da mesma forma, os rendimentos de hidrogenação e eficiência eletroquímica do 2-fluorbenzaldeído (entradas 13-16) são comparáveis aos obtidos para benzaldeído. Claramente, os efeitos estérico e indutivo do substituinte fluor não têm qualquer influência. Por outro lado, a presença de um substituinte doador de elétrons, como o grupo etoxi na posição *para* tem uma considerável influência como observado na baixa eficiência eletroquímica (32% nas entradas 17-20, em comparação com 43-48% nas entradas de 1-16). O aumento da densidade de elétrons do grupo carbonila provavelmente dificulta sua adsorção e, conseqüentemente, sua hidrogenação.

Tabela 4. HECAS de benzaldeídos e acetofenonas em 10 mL de H₂O/MeOH (1:1), 0,2 mol L⁻¹ NH₄Cl e gradiente de densidade de corrente [23-25], usando diferentes matrizes catódicas.

Entrada	Substrato (0,1 mol L ⁻¹)	Matriz catódica	Carga (F mol ⁻¹)	Rendimento de hidrogenação (%)	Eficiência eletroquímica (%)
1		Fe	4,0	95	47
2		Fe/Ni	4,0	96	48
3		Ni	4,0	90	45
4		Cu	4,0	96	48
5		Fe	4,0	88	44
6		Fe/Ni	4,0	92	46
7		Ni	4,0	86	43
8		Cu	4,0	95	47
9		Fe	4,0	91	45
10		Fe/Ni	4,0	90	45
11		Ni	4,0	94	47
12		Cu	4,0	95	47
13		Fe	4,0	97	48
14		Fe/Ni	4,0	96	48
15		Ni	4,0	95	47
16		Cu	4,0	96	48
17		Fe	6,0	96	32
18		Fe/Ni	6,0	96	32
19		Ni	6,0	98	32
20		Cu	6,0	97	32
21		Fe	6,0	90	30
22		Fe/Ni	6,0	89	30
23		Ni	6,0	93	31
24		Cu	6,0	91	30
25		Fe	14	56	8
26		Fe/Ni	14	64	9
27		Ni	14	76	11
28		Cu	14	57	8
29		Fe	14	73	10
30		Fe/Ni	14	80	11
31		Ni	14	91	13
32		Cu	14	63	9
33		Fe	14	70	10
34		Fe/Ni	14	70	10
35		Ni	14	71	10
36		Cu	14	67	9

A hidrogenação da acetofenona (entradas 21-24: eficiência eletroquímica de 30-31%) é mais difícil do que a do benzaldeído (entradas de 1-4: eficiência eletroquímica de 45-48%). Isto se deve principalmente ao efeito estérico causado pelo grupo metila anexado ao grupo carbonila, mas também ao seu efeito doador de elétrons. Considerando que a introdução de um grupo metila nas posições *orto* ou *para* do benzaldeído praticamente não tem efeitos, no caso de acetofenona, ele diminui a eficiência eletroquímica de 30-31% (entradas 21-24) para 8-11% para a 2-metilacetofenona (entradas 25-28) e 9-13% para o 4-metilacetofenona (entradas 29-32). O efeito sobre o rendimento de hidrogenação é um pouco maior para o grupo metila na posição *orto*: 56-57 % para 2-metilacetofenona comparado com 63-91% para o 4-metilacetofenona. Curiosamente, o grupo doador de elétrons etóxi na posição *para* (entradas 33-36) tem um efeito semelhante aos grupos metila (entradas 25-32) sobre o rendimento de hidrogenação e eficiência eletroquímica enquanto este possui um efeito perceptível no caso de benzaldeído.

A variação da morfologia do depósito de Ni obtido para cada matriz catódica estudada não é suficientemente pronunciada a ponto de aumentar os rendimentos de hidrogenação e eficiências eletroquímicas, como observado no gráfico estatístico de hidrogenação, Figura 5 (linhas horizontais). Isto pode ser atribuído ao contínuo e lento depósito de níquel durante o processo de HECAS (devido à geração de Ni^{2+}), tornando a morfologia do eletrodo semelhante após certo tempo de reação [23]. Conseqüentemente, o efeito da morfologia do eletrodo é mais bem observado para substratos mais reativos (curto tempo de reação), por exemplo, 2-metil-2-ciclo-hexen-1-ona (Tabela 3, entradas 13-16). Contrariamente, no caso de substratos menos reativos (longo tempo de reação), por exemplo, 4-etoxiacetofenona (Tabela 4, entradas 33-36) o efeito de morfologia do eletrodo desaparece e os rendimentos de hidrogenação tornam-se iguais.

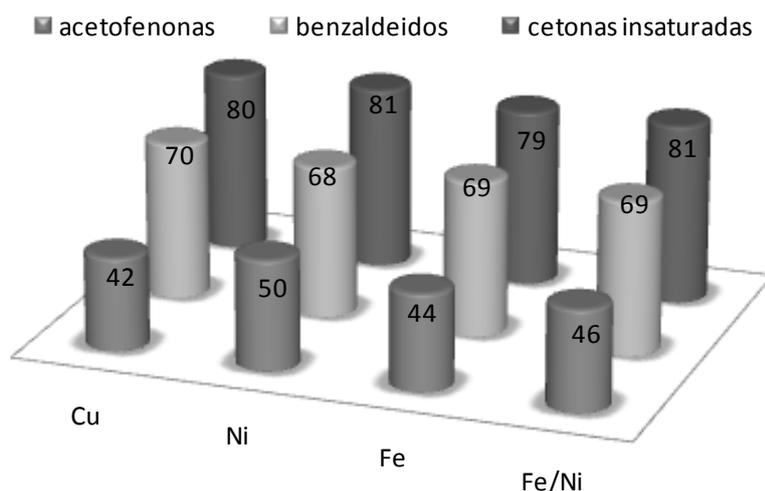


Figura 5. Gráfico estatístico de hidrogenação* para catalisador de Ni depositado sobre diferentes matrizes catódicas para cada classe de substrato estudado. *{[conversão média (%) + média da eficiência eletroquímica do substrato (%)]/ 2}.

As linhas diagonais da Figura 5 mostram, como qualquer outro método de hidrogenação eletrocatalítica [19], uma diferença de reatividade entre as classes de substratos estudados na ordem: cetonas α,β -insaturadas > benzaldeídos > acetofenonas. Portanto, o método de HECAS permite correlacionar a reatividade de hidrogenação do catalisador com o substrato (estrutura molecular e grupos funcionais) através da medida da eficiência eletroquímica.

4.2. Determinação da constante de inclusão entre CDs e compostos aromáticos carbonilados através de voltametria cíclica e espectrofotometria no UV/vis.

4.2.1. Comportamento espectrofotométrico de compostos aromáticos carbonilados na presença de β -CD.

O fenômeno de inclusão do benzaldeído ($40 \mu\text{mol L}^{-1}$) com a cavidade hidrofóbica da β -CD (1:1) foi investigado através da espectrofotometria no UV/Vis (Figura 6) através do monitoramento da variação da intensidade do pico de absorbância, em $\lambda = 252 \text{ nm}$, com o tempo. Neste comprimento de onda a absorbância decresce exponencialmente estabilizando após cerca de 4 horas (240 minutos), indicando que o sistema atingiu o equilíbrio.

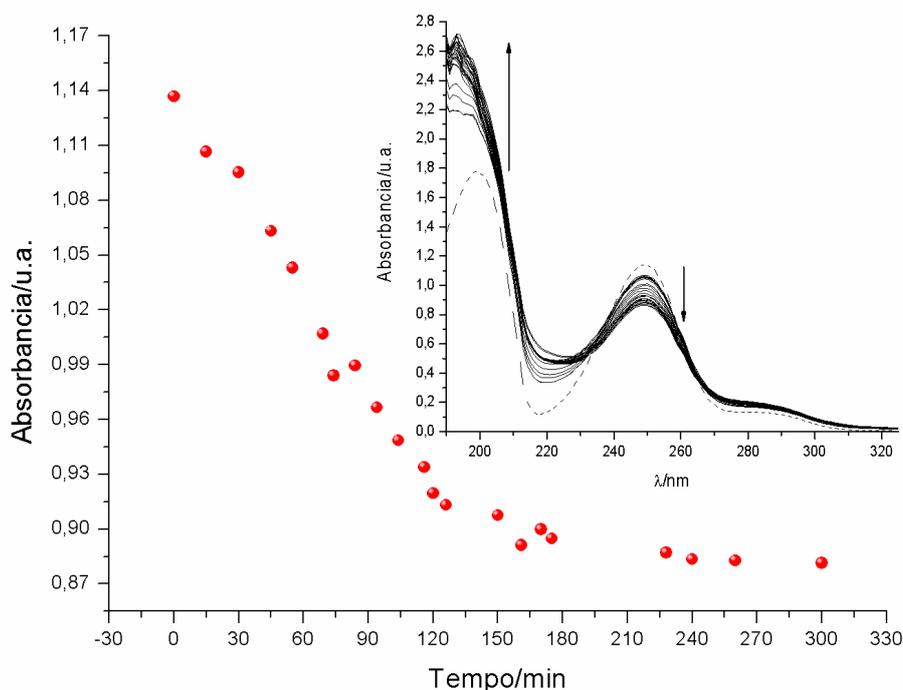


Figura 6. Decaimento da intensidade da absorbância de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzaldeído em presença de β -CD (1:1) em água, $\lambda = 252 \text{ nm}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.,. Quadro: Espectro de UV/vis do complexo benzaldeído/ β -CD.

Apesar do aumento da concentração de β -CD na solução de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzaldeído (Figura 7), não foi observado qualquer deslocamento do pico de absorção (deslocamento batocrômico ou hipsocrômico), sugerindo que a β -CD apenas desloca o equilíbrio da formação do complexo de inclusão. Esta observação é reforçada pelo aparecimento de um ponto isobéstico em 233 nm, sendo este um forte indicativo da formação do complexo 1:1 [142]. Novamente, em $\lambda = 252 \text{ nm}$ a absorbância diminui com a adição de β -CD. Esta banda de absorção corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos elétrons da porção aromática da molécula que, de acordo com a regra de perda de simetria, pode ser menos intensa no caso de ser incluída no interior da cavidade da β -CD do que exposta na solução aquosa. Os dados espectrais reforçam a efetiva formação do complexo de inclusão do benzaldeído (ou outro composto carbonilado aromático) na cavidade α -CD ou β -CD, bem como permite a determinação da K_f destes complexos pelo método de BH [113]

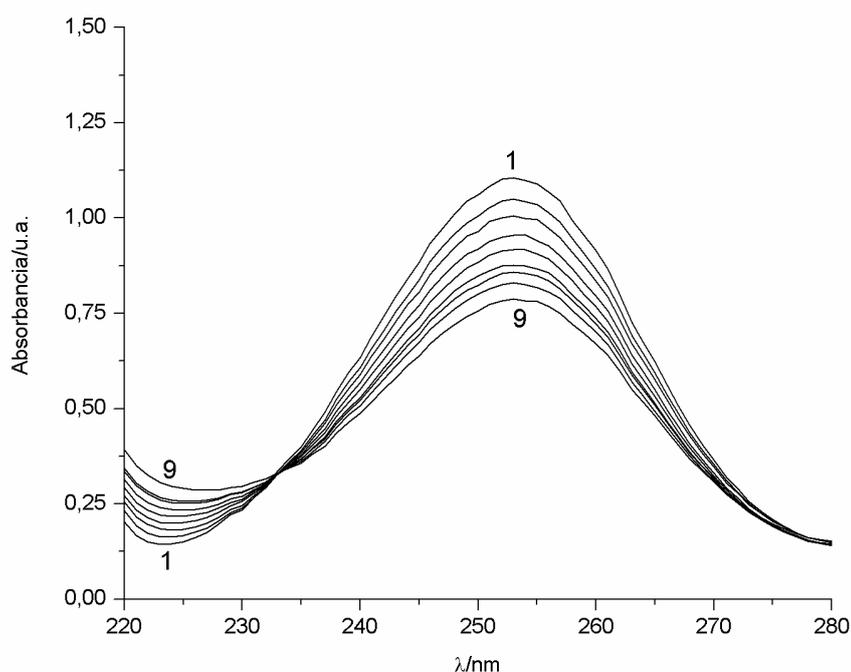


Figura 7. Espectro de absorção para $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de benzaldeído em diferentes concentrações de β -CD em água; caminho óptico = 1 cm. [β -CD] ($\mu\text{mol L}^{-1}$): (1) 0,00; (2) 50; (3) 96; (4) 189; (5) 315; (6) 383; (7) 456; (8) 758 e (9) 1.000.

Por questão de coerência, o seguinte simbolismo será usado: S representará o substrato, ou convidado; CD representa o ligante, ou hospedeiro. As razões estequiométricas serão assim indicadas S:CD, de modo que uma proporção de 1:2 significa o complexo S:CD₂, e assim por diante. A estequiometria mais comumente atribuída para complexos de CD é 1:1 [94,143,144] e essa afirmação é geralmente justificada. No entanto, outras estequiometrias são conhecidas, a mais comum é 1:2, porém 2:1 e 2:2 também têm sido relatadas [94,145]

Quando a formação do complexo em solução for acompanhada espectroscopicamente vamos assumir que a relação entre a CD e o substrato (S) no complexo de inclusão é de 1:1 e que a dissociação do complexo S:CD formado é regida por um equilíbrio termodinâmico [84,143,146], então a formação de complexos de inclusão pode ser descrita da seguinte forma:



Também considerando que: (1) as concentrações iniciais de CD e S são [CD]₀ e [S]₀, respectivamente; (2) [CD]₀ >> [S]₀, e (3) que a concentração de CD:S no equilíbrio é x, então:

$$K_D = \frac{([S]_0 - x)([CD]_0 - x)}{x} \quad (2)$$

Onde K_D (= 1/K_i) é a constante de dissociação do complexo de inclusão. Levando em conta o caminho ótico (1,0 cm), a absorvância a um determinado comprimento de onda pode ser assim descrita:

$$A = \varepsilon_{CD}([CD]_0 - x) + \varepsilon_S([S]_0 - x) + \varepsilon_{CD:S}x \quad (3)$$

onde, ε_{CD} , ε_S e $\varepsilon_{CD:S}$ são os coeficientes de absorvância molar da CD, S e CD:S, respectivamente. Não há absorção para a β -CD quando a faixa de comprimento de onda é de 220 a 350 nm, então ε_{CD} pode ser considerado desprezível quando comparado a ε_S e $\varepsilon_{CD:S}$. Levando em conta esta aproximação e fazendo $\Delta A = A - \varepsilon_S([S]_0)$, $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{CD:S} - \varepsilon_S$ e $[CD]_0 \gg [S]_0$, finalmente obtemos a equação de Benesi–Hildebrand [113]:

$$\frac{[CD]_o}{\Delta\varepsilon} + \frac{K_D}{\Delta\varepsilon} = \frac{[CD]_o[S]_o}{\Delta A} \quad (4)$$

Plotando $[CD]_o[S]_o/\Delta A$ vs. $[CD]_o$, uma linha reta pode ser obtida (Figura 8). A relação linear entre $[CD]_o[S]_o/\Delta A$ e $[CD]_o$, mostra que a suposição de estequiometria 1:1 estava correta. Caso contrário, o gráfico da estequiometria 1:2 mostraria um caráter não linear [143].

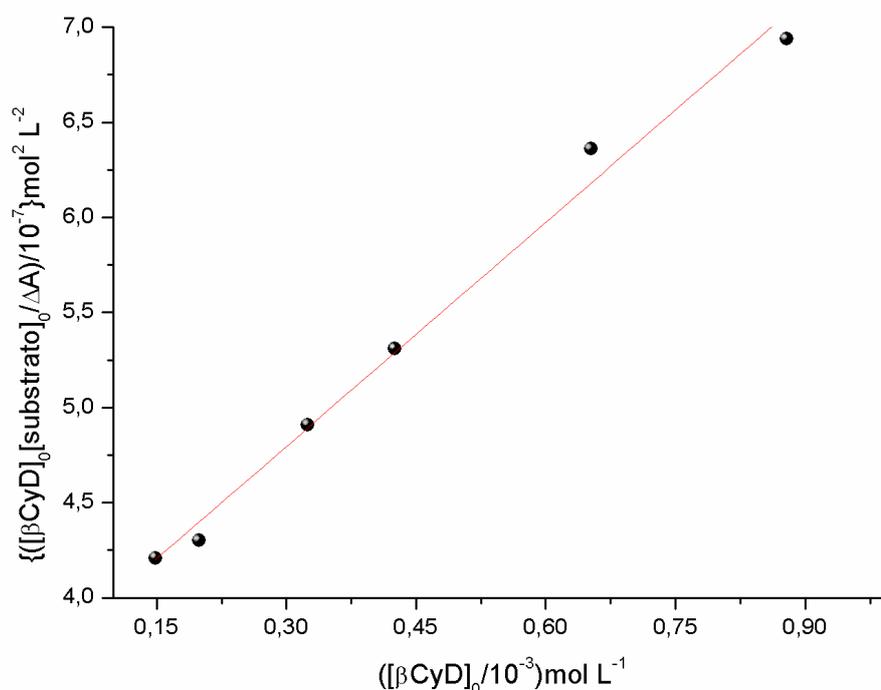


Figura 8. Determinação da constante de inclusão para o complexo benzaldeído/ β -CD de acordo com a equação de BH ($\lambda = 252 \text{ nm}$), baseados nos dados da Fig.5.

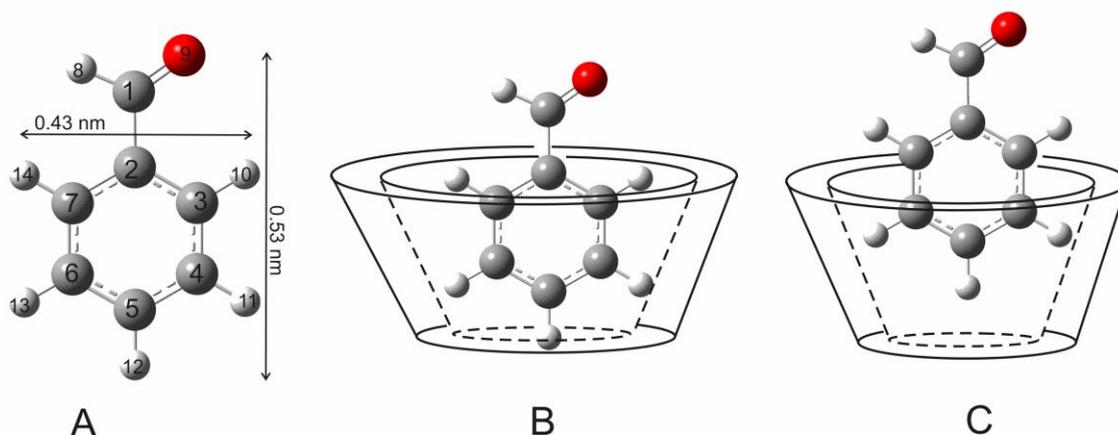
O quociente entre os valores da intersecção do eixo das ordenadas e do coeficiente angular é o valor de K_D ($9,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), ou seja, a K_i é $1,087 \text{ mol}^{-1}\text{L}$. Valores da K_i para complexos de inclusão entre benzaldeídos substituídos e β -CD foram determinados utilizando o mesmo método de análise espectroscópica e são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de K_i para complexos de inclusão de β -CD com alguns compostos aromáticos carbonilados medidos pelo método de BH.

Entrada	Substrato	λ/nm	$K_i/\text{mol}^{-1} \text{L}^{\text{a,b}}$	$\Delta G^0/\text{kJ mol}^{-1}$
1	PhCHO [†]	253	322 ± 27	-14,31
2	<i>o,m</i> -OCH ₃ -PhCHO	260	953 ± 72	-16,99
3	PhCHO	253	1.086 ± 84	-17,32
4	<i>m</i> -OH- <i>p</i> -OCH ₃ -PhCHO	277	1.525 ± 101	-18,16
5	<i>o</i> -F-PhCHO	246	2.650 ± 175	-19,53
6	<i>o</i> -CH ₃ -PhCHO	256	2.702 ± 174	-19,57
7	<i>p</i> -OC ₂ H ₅ -PhCHO	284	2.766 ± 264	-19,64
8	<i>p</i> -Ph-PhCHO	291	2.920 ± 209	-19,77
9	<i>p</i> -CH ₃ -PhCHO	260	4.003 ± 295	-20,55
10	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH-PhCHO	261	5.688 ± 317	-21,42
11	<i>o</i> -F-PhCOCH ₃	240	2.201 ± 88	-19,07
12	<i>m-p</i> -(CH ₃) ₂ -PhCOCH ₃	260	3.025 ± 225	-19,86
13	<i>o</i> -CH ₃ -PhCOCH ₃	245	5.684 ± 295	-21,42
14	PhCOCH ₃	245	8.085 ± 248	-22,29
15	<i>p</i> -CH ₃ -PhCOCH ₃	256	9.125 ± 251	-22,59

[†] K_i determinado para α -CD. ^a coeficientes de correlação na faixa de 0,982 a 0,991. ^b K_i calculados com quarto grau de liberdade.

A Tabela 5 mostra que o valor de K_i calculado para o complexo benzaldeído/ β -CD (entrada 3) é o triplo daquele observado para o complexo benzaldeído/ α -CD (entrada 1). A distinção entre estes resultados emerge das dificuldades que o substrato em potencial apresenta para se adaptar à cavidade da CD. A inclusão preferencial entre benzaldeído e β -CD pode ser confirmada através da otimização da geometria do benzaldeído em nível DFT usando um funcional híbrido B3LYP 6-311++g (d,p) (Esquema 7)



Esquema 7. (A) Otimização da geometria do benzaldeído a nível DFT usando base de dados 6-311++g (d,p) e funcional híbrido B3LYP. Possíveis interações entre o benzaldeído e β -CD (B) e α -CD (C).

Observa-se que a distância horizontal entre os átomos H10/14 e H11/13 é 0,43 nm e a distância entre H12 e o átomo O9 é 0,53 nm. CDs são moléculas em formato de cones truncados com 0,78 nm de altura [144, 147]. O diâmetro dos lados estreito e largo da cavidade da α -CD são 0,53 e 0,47 nm, respectivamente, e para β -CD 0,65 e 0,60 nm, respectivamente [148]. Como a distância horizontal entre os átomos de hidrogênio é 0,43 nm, a porção aromática do benzaldeído pode penetrar mais profundamente na cavidade da β -CD, ou seja, o benzaldeído alcança uma área de contato máxima com a superfície interna da β -CD, e conseqüentemente, sua K_i é maior do que a observada para α -CD. Portanto, a interação do anel aromático com a cavidade da CD pode desempenhar um papel importante na determinação da K_i .

Esta análise pode ser corroborada através do cálculo da variação da energia livre para a formação do complexo de inclusão com a CD podendo ser expressa por $\Delta G^o = -RT \ln(K_i)$. Os valores de ΔG^o , listados na Tabela 5, expressam a estabilidade do complexo de inclusão, isto é, a interação hidrofóbica entre a parede interna da β -CD e o substrato é um fator importante para a estabilidade do complexo de inclusão. Portanto, a β -CD ($-17,32 \text{ KJ mol}^{-1}$) forma um complexo de inclusão mais estável que a α -CD ($-14,31 \text{ KJ mol}^{-1}$), sendo esta diferença de magnitude na interação hidrofóbica atribuída a área de contato entre a molécula hóspede e a parede interna da CD. Para interpretações mais precisas

seria necessária a realização de cálculos estruturais, em nível DFT, do complexo de inclusão entre benzaldeído e β -CD. Cálculos computacionais teóricos do sistema global podem fornecer informações acerca de parâmetros termodinâmicos do sistema, polaridade ou pH do meio. Porém isto requer trabalhos teóricos complexos, portanto, sua realização foge ao escopo deste trabalho.

Para os benzaldeídos substituídos, o valor da K_i aumenta quando comparado com o benzaldeído, exceto para o 2,3-dimetoxibenzaldeído (entrada 2), cuja fraca inclusão do fragmento aromático dentro da cavidade hidrofóbica da β -CD é atribuída ao impedimento estérico dos grupos metóxi na posição *orto* e *para*. O valor da K_i observada para o 4-metóxi-3-hidroxibenzaldeído (entrada 4) indica o reduzido efeito estérico imposto pelo deslocamento do grupo metóxi para a posição *para* e o do grupo hidroxila para a posição *meta*, o qual previne a profunda inclusão do substrato dentro da cavidade da β -CD. O valor da K_i observada para os benzaldeídos substituídos nas posições *meta* ou *orto* é inesperadamente alto (entradas 4-6). Pode-se observar que uma simples interação dos substituintes *meta* e/ou *orto* com grupos da borda ou de dentro da CD pode fortemente explicar o decréscimo nos valores da K_i . Conseqüentemente, uma explicação plausível para este resultado contrastante pode estar relacionado à formação de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio dos grupos hidroxila da face primária da CD e o grupo flúor (entrada 5) ou hidroxila (entrada 4) do substrato levando ao aumento dos valores da K_i [81,144]. Segundo Cramer *et al.* [81], o mecanismo de inclusão pode ser dividido nas seguintes etapas: (1) aproximação entre o hóspede e o hospedeiro, (2) a eliminação de moléculas de água tanto do interior da cavidade da CD quanto da vizinhança do substrato, (3) a interação entre os substituintes do hóspede e a borda da CD, (4) a formação de ligações de hidrogênio entre o hóspede e hospedeiro e (5) a reconstrução da estrutura da água em torno das partes expostas do substrato após o processo. De modo interessante, o grupo metil na posição *orto* do substrato (entrada 6) também leva à um aumento dos valores da K_i . Este comportamento deve ser associado à amplificação do caráter hidrofóbico da molécula (relacionado ao

solvente) e ao baixo impedimento estérico (relacionado à cavidade da CD), favorecendo a formação do complexo de inclusão sendo as etapas 2, 3 e 5 do mecanismo determinantes no processo de inclusão. O mesmo comportamento foi observado para os derivados na posição *para*, no qual o 3-isopropilbenzaldeído (entrada 10) apresentou o maior valor da K_i .

Com relação aos derivados da acetofenona, o tempo estimado para o equilíbrio do sistema foi cerca de 310 minutos. O valor da K_i para a acetofenona (entrada 14) é oito vezes maior que o valor observado para o benzaldeído (entrada 3), provavelmente devido à diferenças na solubilidade em água (caráter hidrofóbico). Além disso, o efeito imposto pela presença de grupos substituintes na acetofenona é diferente daqueles observados para os benzaldeídos substituídos, ou seja, foi observado uma diminuição dos valores da K_i (entradas 11-13) quando comparados com a acetofenona (entrada 14). Provavelmente, os substituintes em *orto* e *meta* bloqueiam o grupo aceto, diminuindo o número de graus de liberdade da molécula, dificultando assim a melhor acomodação molecular dentro da cavidade da β -CD. Por outro lado, o grupo metil em *para* não apresenta efeito estérico no fenômeno de inclusão levando ao maior valor da K_i (entrada 15) para a série de acetofenonas substituídas.

4.2.2. Comportamento eletroquímico de compostos aromáticos carbonilados na presença de β -CD em água.

4.2.2.1. Influência do eletrólito de suporte no fenômeno de inclusão.

A natureza e a força motriz na complexação da CD em solventes orgânicos puros podem diferir significativamente daquelas em água [94]. Obviamente, a afinidade entre compostos neutros e a cavidade da CD é maior que aquela entre a cavidade da CD e espécies carregadas. Similarmente, a afinidade entre o substrato e a cavidade da CD aumenta proporcionalmente com o aumento da força iônica ou com a concentração do sal na solução aquosa [148].

O fenômeno de inclusão do benzaldeído com a cavidade hidrofóbica da β -CD foi investigado pela técnica de voltametria cíclica através do monitoramento da corrente de pico catódica em função do tempo, assim como a influência do eletrólito de suporte na redução do benzaldeído (Figura 9). O tempo estimado para o equilíbrio do sistema foi aproximadamente 180 minutos, porém, para efeito de comparação das duas técnicas empregadas, o tempo de equilíbrio usado nas análises voltamétricas será o mesmo tempo estimado pelo método de espectrofotometria no UV/vis, ou seja, 240 minutos. O mesmo procedimento foi aplicado para acetofenona e os resultados revelaram que o tempo de equilíbrio foi de 210 minutos, no entanto, devido às razões descritas acima usaremos o tempo de 310 minutos nos cálculos da K_i .

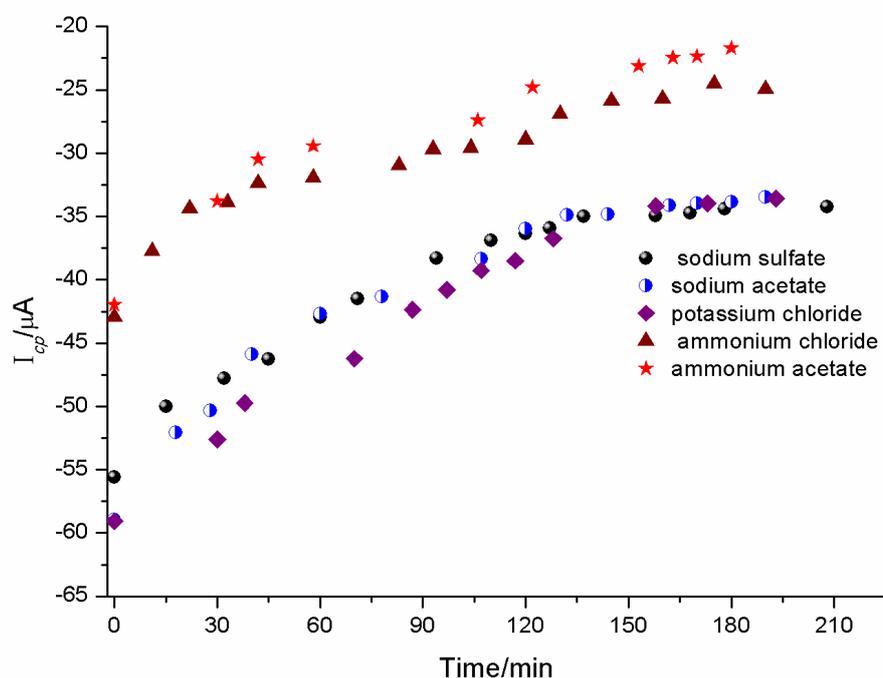


Figura 9. Decaimento da corrente catódica do benzaldeído ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$) na presença de diferentes eletrólitos de suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$, em eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) e presença de β -CD ($2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$).

A figura 9 mostra que eletrólitos de suporte compostos por cátions alcalinos praticamente não influenciam a magnitude da corrente de pico catódica. Entretanto, íons amônio tendem a adsorver na superfície do eletrodo de carbono

vítreo inibindo/bloqueando a adsorção de espécies eletroativas diminuindo assim o valor da corrente catódica [149-151]. Além disso, sabe-se que um eletrólito suporte, em princípio, deve possuir alta solubilidade e grau de ionização, ser química e eletroquimicamente estável no solvente, não apresentar hidrólise significativa, não formar complexos de inclusão com íons metálicos e não formar complexos de inclusão com a β -CD. Conseqüentemente, percloratos, nitratos e sulfatos de sódio e potássio se adéquam bem a essas características [152]. Conseqüentemente, o sulfato de sódio foi escolhido como eletrólito de suporte para as análises ciclovoltagemétricas descritas a seguir

4.2.2.2. Determinação da K_i do benzaldeído, acetofenona e derivados

A Figura 10a exibe o voltamograma cíclico do benzaldeído realizado em eletrodo de carbono vítreo sob velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} , em água contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito de suporte. Sob estas condições, o benzaldeído foi reduzido de acordo com uma onda monoeletrônica irreversível em $-1,45 \text{ V}$ vs $\text{Ag|AgCl (KCl sat.)}$, apresentando também uma pequena onda de oxidação em $-0,29 \text{ V}$.

Como esperado, comportamentos ciclovoltagemétricos típicos atribuídos à presença de β -CD puderam ser observados: (1) o potencial de redução foi independente da adição da β -CD indicando que o centro redox da carbonila está localizado fora da cavidade [106], ou seja, a β -CD meramente oferece sua cavidade como um restrito e hidrofóbico sítio de reação no qual a dissociação do complexo não se faz presente [153], (2) há uma diminuição da intensidade da corrente de pico catódica e (3) houve o deslocamento da onda de oxidação ($-0,29 \text{ V}$) para potenciais mais positivos. Estes dois últimos efeitos podem ser relacionados principalmente com o aumento da viscosidade da solução e com a diminuição do coeficiente de difusão [154], também para o caso (3) o processo de inclusão entre a cavidade da β -CD e o substrato prejudica a adsorção na

superfície do eletrodo, causando o deslocamento no potencial de oxidação para valores mais anódicos.

Corroborando a discussão acima, como mostrado na Fig. 10b, o coeficiente angular do gráfico de i_{cp} versus $v^{1/2}$ na ausência da β -CD ($103,03 \pm 5,61 \text{ mA mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$) foi maior que aquele observado na presença de β -CD ($96,83 \pm 1,21 \text{ mA mV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$), sugerindo, portanto, que o coeficiente de difusão do benzaldeído em solução é maior que aquele observado quando da formação do complexo de inclusão com a β -CD. Além disso, observa-se que a corrente de pico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_{pc} \sim v^{1/2}$) indicando um processo controlado por difusão.

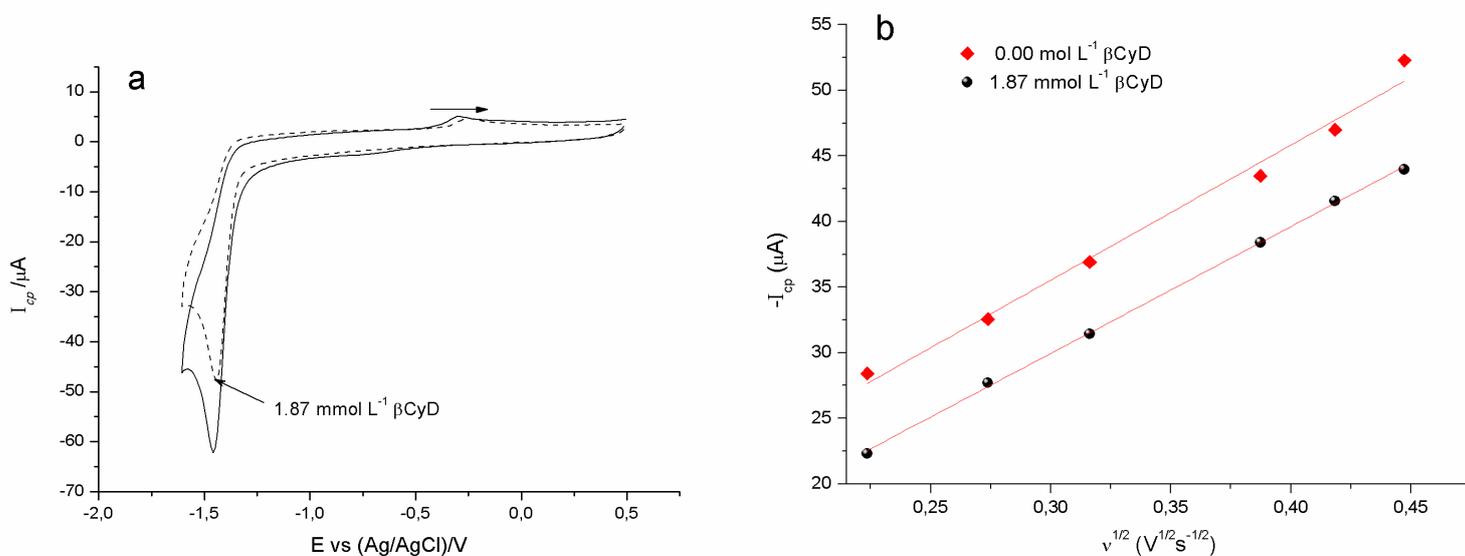


Figura 10. (a) Voltamograma cíclico do benzaldeído (2 mmolL^{-1}) em $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) realizado em eletrodo de carbono vítreo (3mm de diâmetro) a 200mVs^{-1} na ausência e presença de β -CD (1 equivalente molar). (b) O gráfico de I_{cp} vs. $v^{1/2}$ (

Consequentemente, pôde-se calcular a K_i para complexos formados por diferentes compostos aromáticos carbonilados e a β -CD através do “método da corrente eletroquímica” [104, 155], cuja equação é:

$$I_{cp}^2 = \frac{K_D}{[CD]_0} (I_{cp,S}^2 - I_{cp}^2) + I_{cp,CD:S}^2$$

onde, $I_{cp,S}$ é a corrente de limite difusional do substrato na ausência de β -CD; I_{cp} é a corrente difusional do substrato detectada para diferentes concentrações de β -CD e $I_{cp,CD:S}$ é a corrente de limite difusional do substrato incluso na β -CD.

O gráfico da I_{cp}^2 vs. $(I_{cp,S}^2 - I_{cp}^2)/[CyD]_0$ deve-se apresentar sob forma linear com o coeficiente angular correspondendo a constante de dissociação do complexo. A Figura 11 mostra o resultado experimental acerca do sistema benzaldeído/ β -CD. O inverso do coeficiente angular nos fornece facilmente o valor da K_i e estes resultados são listados na Tabela 6.

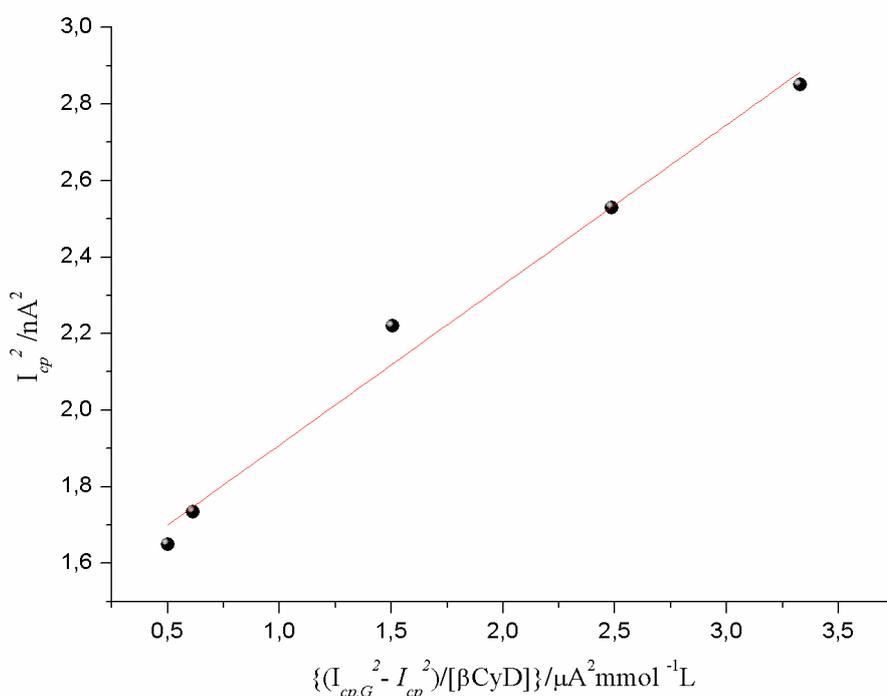


Figura 11. Determinação da K_i para o complexo benzaldeído/ β -CD de acordo com o método da corrente eletroquímica (coeficiente de correlação de 0,9827).

De modo semelhante ao método espectroscópico, a Tabela 6 mostra que os valores da K_i mudam de acordo com a natureza e a posição do substituinte ligado ao anel aromático do benzaldeído e da acetofenona. Como discutido anteriormente, a β -CD permite uma melhor adaptação do substrato na sua cavidade quando comparada a α -CD (entradas 1 e 3), e a K_i para os complexos

envolvendo benzaldeídos substituídos e a β -CD segue o mesmo comportamento observado para o método de BH (entradas 2-10).

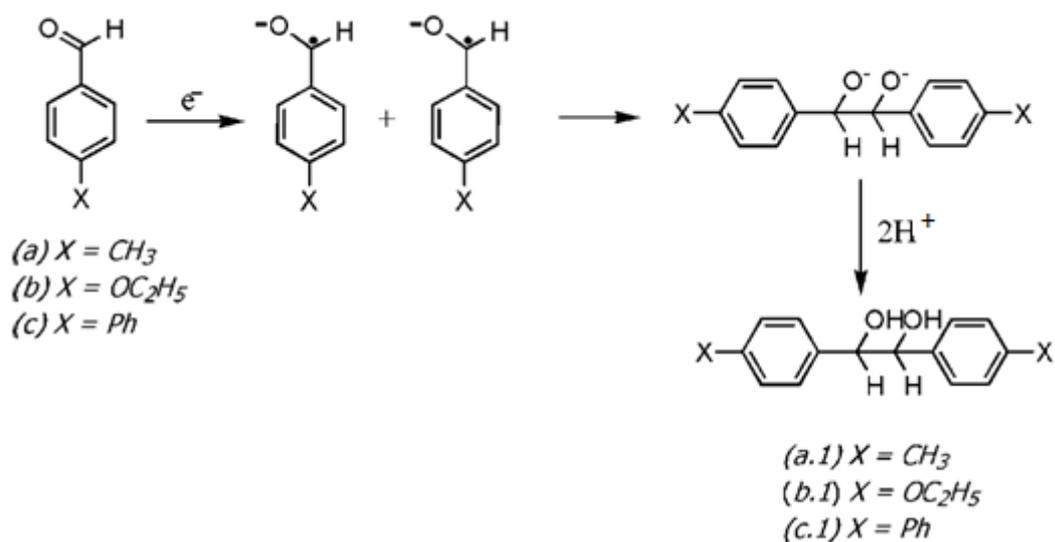
Tabela 6. Valores da K_i para complexos envolvendo a β -CD e alguns compostos aromáticos carbonilados, medida através do método da corrente eletroquímica.

Entrada	Substrato	$K_i/\text{mol}^{-1} \text{ L}^{a,b}$	$\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	E_{cp} vs (Ag AgCl)/V
1	PhCHO [†]	342 ± 19	-14,45	-1,45
2	<i>o,m</i> -OCH ₃ -PhCHO	1.257 ± 53	-17,68	-1,65
3	PhCHO	1.514 ± 74	-18,14	-1,45
4	<i>m</i> -OH- <i>p</i> -OCH ₃ -PhCHO	2.973 ± 152	-19,81	-1,47
5	<i>o</i> -F-PhCHO	3.515 ± 193	-20,23	-1,70
6	<i>o</i> -CH ₃ -PhCHO	2.633 ± 76	-19,51	-1,36
7	<i>p</i> -OC ₂ H ₅ -PhCHO	4.194 ± 118	-20,66	-1,40
8	<i>p</i> -Ph-PhCHO	3.779 ± 189	-20,41	-1,59
9	<i>p</i> -CH ₃ -PhCHO	6.050 ± 167	-21,57	-1,51
10	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH-PhCHO	7.386 ± 142	-22,07	-1,57
11	<i>o</i> -F-PhCOCH ₃	1.473 ± 33	-18,07	-1,66
12	<i>m-p</i> -CH ₃ -PhCOCH ₃	1.683 ± 32	-18,40	-1,68
13	<i>o</i> -CH ₃ -PhCOCH ₃	3.830 ± 74	-20,44	-1,66
14	PhCOCH ₃	5.360 ± 100	-21,27	-1,60
15	<i>p</i> -CH ₃ -PhCOCH ₃	7.555 ± 187	-22,12	-1,65

[†] K_i determinado para α -CD. ^a coeficientes de correlação na faixa de 0,930-0,997. ^b K_i calculado com três graus de liberdade.

A redução de alguns benzaldeídos substituídos na posição *para* (entradas 7-10) revela a ausência da pequena onda de oxidação previamente descrita no caso do benzaldeído (-0,29 V). Farnia *et al.* [154] mostraram que a eletrólise da 4-metoxiacetofenona em água leva à formação dos produtos de acoplamento “cabeça-cabeça” (head-to-head (HH)) e “cabeça-calda” (head-to-tail (HT)) (73% e 27% de rendimento), respectivamente. Uma vez que o produto HT é oxidado na mesma região de potencial do benzaldeído, é razoável assumir que,

diferentemente da acetofenona, a formação do produto de acoplamento HT deve ser suprimida quando da existência de substituintes na posição *para* (esquema 8).



Esquema 8. Formação do produto de acoplamento HH de arilbenzaldeídos substituídos na posição *para*.

Amatore *et. al.* [107] descreveram o comportamento do complexo de inclusão entre acetofenona/ β -CD em DMF/ Na_2SO_4 . De maneira similiar, eles também observaram uma pequena onda de oxidação em torno de -0,5 V, correspondendo à oxidação do produto de acoplamento HT, cuja I_{cp} diminuiu de intensidade concomitantemente a adição de β -CD. O mesmo comportamento foi observado em água, no qual a adição de 2 mmol L^{-1} de β -CD à solução contendo acetofenona, promove a formação do complexo 1:1, ocorrendo o deslocamento da onda de oxidação para potenciais mais positivos e a diminuição da I_{cp} . Uma adição subsequente de mais 10 mmol L^{-1} de β -CD promove o desaparecimento deste pico (Figura 12).

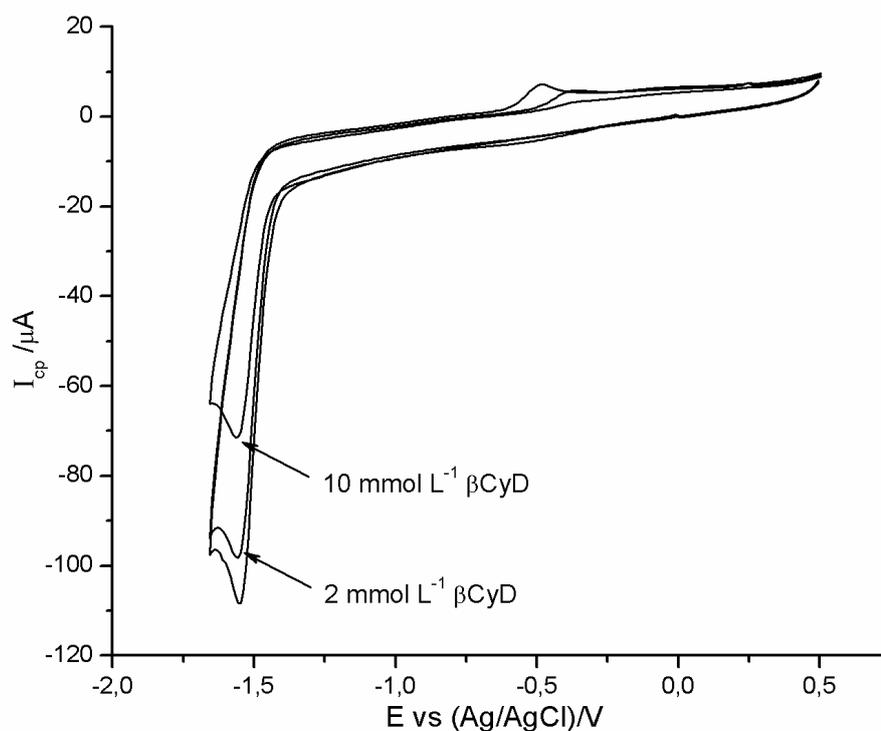
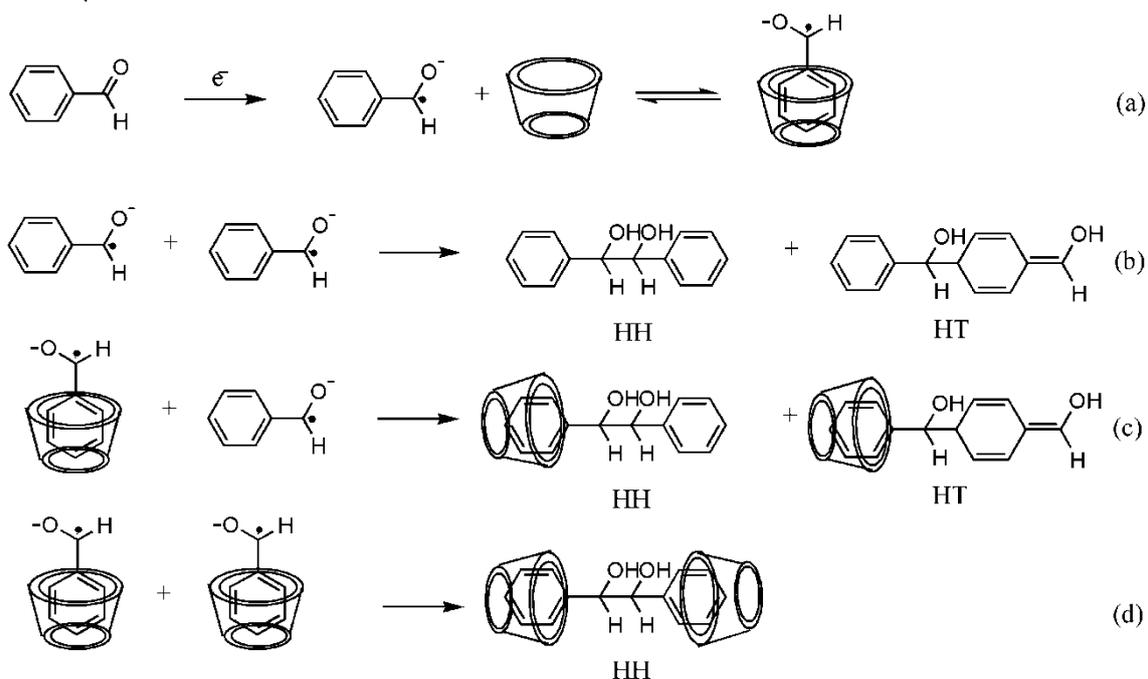


Figura 12. Voltamograma cíclico da acetofenona (2 mmol L^{-1}) em $\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) realizado em eletrodo de carbon vítreo (3mm de diâmetro) a 200mVs^{-1} , na presença e ausência de 2 mmol L^{-1} e 10 mmol L^{-1} de $\beta\text{-CD}$.

De fato, o uso de 2 mmol L^{-1} de $\beta\text{-CD}$ faz com que ocorra um equilíbrio entre a quantidade livre de substrato e de $\beta\text{-CD}$ bem como a de complexo de inclusão (esquema 9a). Logo, as duas faces da espécie eletroativa estão disponíveis para acoplamento (esquema 9b e 9c) tornando possível a formação dos produtos HH e HT. No entanto, quando a $[\beta\text{-CD}] \gg 2 \text{ mmol L}^{-1}$, o equilíbrio é deslocado no sentido de favorecer o encapsulamento das espécies. Por conseqüência não existe substrato livre em solução para que haja o ataque do tipo HT, portanto a única possibilidade de acoplamento é o ataque HH (esquema 9d). Deste modo, a existência da pequena onda de oxidação está claramente associada com a formação do dímero HT, fato este que corrobora os resultados anteriormente expostos neste trabalho, bem como os de outros trabalhos da literatura [107, 110, 154].



Esquema 9. Mecanismo de formação dos produtos de acoplamento HH e HT, através da redução da acetofenona em água e 2 mmol L^{-1} ou 10 mmol L^{-1} de β -CD.

Finalmente, avaliando-se a eficiência dos métodos na determinação da K_i , os dados das Tabelas 5 e 6, relacionados à diferentes classes de substratos (benzaldeídos e acetofenonas) foram correlacionados na Figura 13. Como pode ser observado, os valores da K_i para os benzaldeídos e acetofenonas (Fig 13a e 13b, respectivamente) são fortemente correlacionados ($r = 0,9309$ e $0,9463$, respectivamente), e seguem a mesma tendência. Portanto, corroborando as discussões anteriores, o uso de Na_2SO_4 não influencia significativamente a formação do complexo de inclusão como relatada por Yi *et al.* [140].

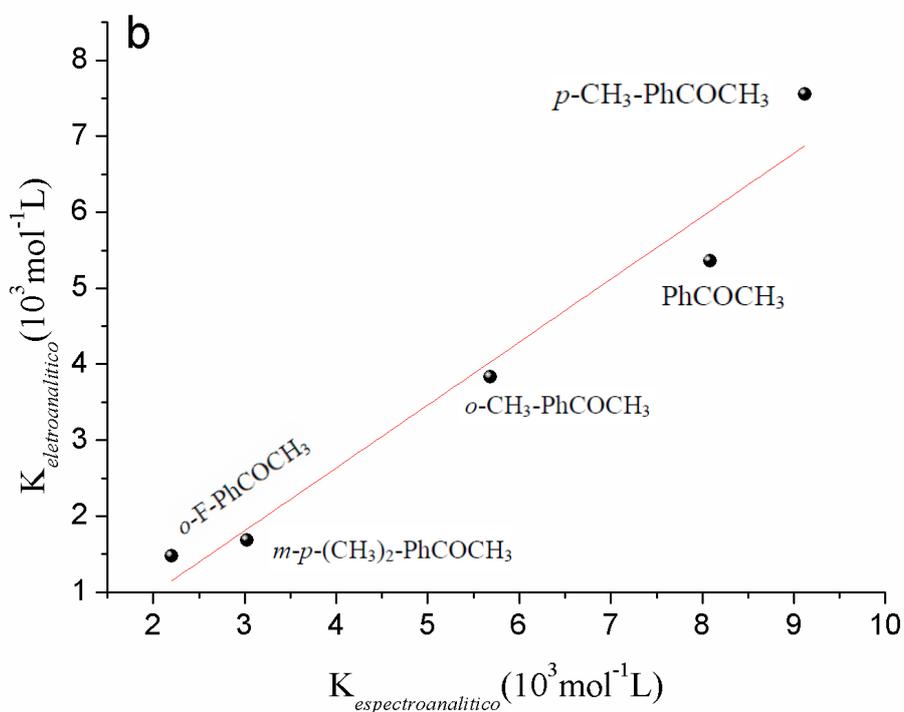
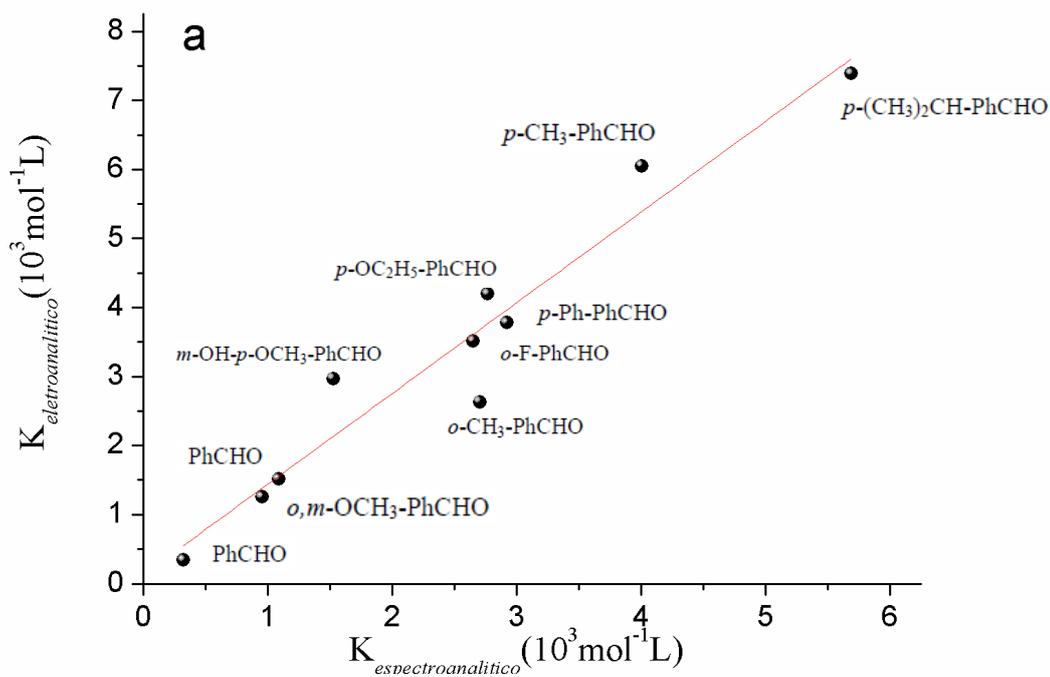


Figura 13. Correlação entre os métodos de Benesi–Hildebrand e de corrente eletroquímica baseados nos dados das tabelas 5 e 6. (a) benzaldeídos e derivados. (b) Acetofenona e derivados.

Conseqüentemente, é razoável afirmar que fatores como o tamanho da cavidade da CD, tipo de solvente, volume e efeitos eletrônicos do substituinte, concentração relativa entre host/guest, e o tempo de equilíbrio do sistema possuem um papel importante na determinação da K_i .

4.3 Aplicação de β -CD como CTFI na HECAS de compostos orgânicos em água.

4.3.1. Otimização das condições reacionais.

4.3.1.1. Efeito das CDs na HECAS do benzaldeído.

Moléculas contendo um grupo carbonila conjugado a um anel aromático podem ser seletivamente hidrogenadas a álcool. Portanto, este tipo de produto pode ser facilmente obtido a partir da HC e HEC de cetonas, aldeídos e seus derivados aromáticos. Por exemplo, a hidrogenação da *p*-isobutilacetofenona leva à produção de 1-(*p*-isobutilfenil)etanol em uma etapa essencial para a síntese de Ibuprofeno® [138]. Do mesmo modo, a hidrogenação do benzaldeído é de importância industrial, pois seu produto, álcool benzílico, é utilizado como intermediário na síntese de produtos farmacêuticos, aromatizantes, intermediários químicos e produtos químicos para fotografia [125]. Os resultados referentes ao processo de HECAS do benzaldeído na presença de diferentes concentrações de β -CD estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7. Efeito das CDs no processo de HECAS do benzaldeído ^{a,b}.

Entrada	Tipo de CD	[CD] _{final} (mmol L ⁻¹)	Rendimento de hidrogenação (%)		
			2,0 Fmol ⁻¹	2,5 Fmol ⁻¹	3,0 Fmol ⁻¹
1	β	0,0	72	82,5	91
2	β	1,2	82	91,5	97,5
3	β	2,0	87	92	97,5
4	β	2,8	90	97,5	99,5
5	β	3,6	80	91,5	98
6	α ^c	2,8	82	90	96

^a condições de pré-eletrolise: 6,0 mL de água; 0,2 mol L⁻¹ NH₄Cl; $j = 280 \text{ mA dm}^{-2}$; cátodo de cobre; ânodo de níquel, ultrassom. ^b condições da eletrólise: 0,1 mol L⁻¹ de benzaldeído; $j = 330 \text{ mA dm}^{-2}$ [densidade de corrente (j) foi determinada pela área superficial catódica (0,094 dm²)]; 4,0 mL β-CD [0,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mmol L⁻¹]; cátodo de cobre; ânodo de níquel, agitação. ^c As condições de eletrólise e pré-eletrolise foram as mesmas aplicadas na presença de β-CD.

A Tabela 7 que o uso de 2,8 mmol L⁻¹ de β-CD (entrada 4) aumenta os rendimentos de hidrogenação em 20% quando comparado com os resultados na ausência do agente transferidos de fase (entrada 1). Os rendimentos de hidrogenação aumentam concomitantemente à adição de β-CD, estando este fato relacionado com o aumento da solubilidade do benzaldeído na solução. Na verdade, a eficiência eletroquímica da HEC é diretamente proporcional à razão entre a taxa de hidrogenação [equações (4) a (6)] e à taxa de formação de hidrogênio [equação (3)], como foi demonstrado no trabalho de Mahdavi *et al.* [40]. A taxa de hidrogenação máxima (máxima eficiência eletroquímica), em determinadas condições, deve corresponder a uma saturação completa dos sítios de adsorção de substrato orgânico e dos sítios de H_{ads}, portanto há uma probabilidade máxima de agrupamento e/ou de colisão entre Y=Z_{ads} e o H_{ads} na superfície do catalisador. Parte do efeito da β-CD é solubilizar o substrato orgânico, que não é solúvel em água. Como a concentração de β-CD é aumentada (Tabela 7, entradas 1-4), mais Y=Z_{ads} seria solubilizado, sendo esta a razão para o aumento do rendimento de hidrogenação. Outro efeito estaria

relacionado com a formação de uma camada de β -CD fracamente adsorvida sobre a superfície do catalisador (cátodo), que garantiria uma alta concentração de Y=Z perto da superfície do catalisador. Com o aumento da concentração de β -CD, maior seria a quantidade de Y=Z entregue à superfície (aumento do rendimento de hidrogenação e da eficiência eletroquímica). Quando a concentração de CD é muito alta, a camada de β -CD na superfície se torna mais espessa e começa a inibir a adsorção e a entrega de Y=Z (diminuição dos produtos de hidrogenação) à superfície do catalisador [84]. Quando a concentração de β -CD se torna demasiada elevada (Tabela 7, entrada 5), o equilíbrio de complexação (β -CD/benzaldeído) é deslocado no sentido de favorecimento do processo de encapsulamento da espécie na solução, portanto, mais Y=Z permaneceria incluso na cavidade da β -CD e a concentração efetiva de Y=Z diminuiria, levando como consequência a uma diminuição do rendimento de hidrogenação.

Durante a formação do complexo CD/guest, a discriminação estereosseletiva advém das diferenças estruturais do substrato estando, portanto, relacionada com sua capacidade de adaptação na cavidade da CD [156,157]. Em outras palavras, o tamanho da cavidade constitui o fator determinante através do quais as CDs são utilizadas para complexar outras moléculas. Se a espécie a ser investigada tiver dimensões maiores que as da cavidade, ela não consegue entrar completamente na mesma e, se tiver dimensão muito pequena, ela acaba por passar pela cavidade sem ser complexada. Consequentemente, moléculas pequenas formam complexos mais facilmente com a α - e β -CD, devido a compatibilidade entre seu volume e a cavidade destas CDs. No caso da γ -CD, se o substrato é muito pequeno o encaixe torna-se desfavorável devido ao grande tamanho da cavidade em comparação ao volume do substrato. De fato, o uso de α -CD no processo de HECAS leva à produção de 82% de álcool benzílico (Tabela 7, entrada 6), representando um aumento de 14% no rendimento de hidrogenação comparado àquele na ausência do CTFI (Tabela 7, entrada 1), porém 9% menor que o rendimento de hidrogenação observado na presença de β -

CD (Tabela 7, entrada 4). Conseqüentemente, a pequena cavidade da α -CD (0,53 e 0,47 nm) não favorece o equilíbrio de complexação (CD/benzaldeído), sendo, portanto, mais beneficiado pela larga cavidade da β -CD (0.65 e 0.60 nm).

4.3.1.2. Influência da densidade de corrente e do eletrólito de suporte.

O efeito da densidade de corrente no rendimento de hidrogenação e na eficiência eletroquímica do processo de HECAS do benzaldeído é mostrado na Tabela 8. Como se pode notar, estes parâmetros aumentam concomitantemente ao aumento da densidade de corrente de 81% para 90% (Tabela 8, entradas 1-3) mostrando que o processo de hidrogenação [equação (4)-(6)] é favorecido em detrimento à reação de evolução de hidrogênio [equação (2) e (3)]. De modo oposto, altos valores de densidade de corrente (Tabela 8, entradas 4-7) diminuem o desempenho do processo. Na verdade, para que o sistema tenha a garantia de que a densidade de corrente aplicada permaneça constante, há um deslocamento dos potenciais para valores mais anódicos, conseqüentemente, gera-se um desequilíbrio entre a reação de redução de H^+ , evolução de hidrogênio e o processo de hidrogenação [equações (1)-(6)], ou seja, a elevação da densidade de corrente favorece a geração de hidrogênio refletindo em baixos rendimentos de hidrogenação e eficiências eletroquímicas, corroborando assim alguns trabalhos descritos na literatura [25,40,159].

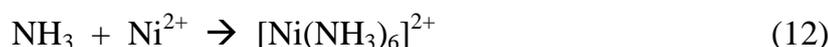
Tabela 8. Efeito da densidade de corrente no processo de HECAS do benzaldeído usando β -CD como CTFI^{a,b}

Entrada	j^c (mA dm ⁻²)	Rendimento de hidrogenação/eficiência eletroquímica ^d (%)		
		2,0 F mol ⁻¹	2,5 F mol ⁻¹	3,0 F mol ⁻¹
1	175	81/81	89/71	95/63,5
2	250	85,5/85,5	96/77	98/65,5
3	330	90/90	97,5/78	99,5/66,5
4	400	87/87	95/76	97/64,5
5	450	75,5/75,5	91,5/73	96,5/64,5
6	515	71/71	87,5/70	95/63,5
7	580	67,5/67,5	84/67	93,5/62,5

^a condições de pré-eletrolise: 6,0 mL de água; 0,2 mol L⁻¹ NH₄Cl; $j = 280$ mA dm⁻²; cátodo de cobre; ânodo de níquel; ultrassom. ^b condições da eletrolise: 0,1 mol L⁻¹ de benzaldeído; $j = 175$ -580 mA dm⁻²; 4,0 mL de solução de β -CD [(7,0 mmol L⁻¹) – concentração final de 2,8 mmol L⁻¹]; cátodo de cobre; ânodo de níquel; agitação. ^c O valor da densidade de corrente foi determinado a partir da área do eletrodo (0,094 dm²). ^d eficiência eletroquímica = (Q_{teórica}/Q_{experimental}) x rendimento

Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido estudos na área de HECAS investigando a influência de alguns fatores, tais como: gás inerte, eletrólito de suporte, co-solvente, temperatura, matriz catódica, etc [23,24,160]. Nossos dados mostram que o melhor desempenho do processo de HECAS é alcançado quando se utiliza NH₄Cl como eletrólito de suporte.

Devido ao seu efeito tamponante, o NH₄Cl, desempenha um papel importante no processo de HECAS no que concerne ao controle da produção de hidróxido de níquel II. Na verdade, o Ni²⁺ oriundo do ânodo de sacrifício (equação 7) pode seguir dois caminhos reacionais: (i) ser reduzido na superfície do cátodo (equação 8) ou (ii) reagir com os íons hidroxila do solvente, levando à produção de Ni(OH)₂ (equação 11). No entanto, há uma competição entre as equações 10 e 11. Neste caso, o íon NH₄⁺, oriundo do eletrólito de suporte, compete com o Ni²⁺ e reage com os íons hidroxila gerando amônia (equação 10). Esta, por sua vez interage com o Ni²⁺ e produz o complexo hexaminoníquel, redutível na superfície do eletrodo, evitando a formação do precipitado (equação 12) [23-25]. Conseqüentemente, decidimos realizar as reações de hidrogenação com o uso de NH₄Cl.



A Tabela 9 mostra que o aumento da concentração de eletrólito de suporte (Tabela 9, entradas 1-3) eleva os rendimentos de hidrogenação (37% em comparação à reação sem o uso do CTFI, Tabela 9, entrada 1). Este resultado encontra-se em concordância com as múltiplas funções do eletrólito de suporte, ou seja, somado-se ao efeito tamponante do NH_4Cl , seu uso, em elevadas concentrações, mantém a viscosidade da solução constante durante grande parte do processo na vizinhança do eletrodo, influenciando ativamente a formação da dupla camada elétrica, e diminui a resistência da solução.

Tabela 9. Influência do eletrólito de suporte no processo de HECAS do benzaldeído usando β -CD como CTFI ^{a,b}.

Entrada	NH_4Cl (mol L ⁻¹)	Rendimento de hidrogenação (%)		
		2,0 Fmol ⁻¹	2,5 Fmol ⁻¹	3,0 Fmol ⁻¹
1	0,2	90	97,5	99,5
2	0,5	91	98	-
3	1,0	98,5	-	-

^a condições de pré-eletrolise: 6,0 mL de água; 0,2; 0,5 e 1,0 mol L⁻¹ de NH_4Cl ; $j = 280$ mA dm⁻²; cátodo de cobre; ânodo de níquel; ultrasom. ^b condições da eletrólise: 0,1 mol L⁻¹ de benzaldeído; $j = 330$ mA dm⁻²; 4,0 mL de β -CD [(7,0 mmol L⁻¹) – concentração final de 2,8 mmol L⁻¹]; ânodo de níquel; cátodo de cobre; agitação.

4.3.1.3. Influência do ultrassom e da matriz catódica na morfologia dos depósitos de níquel

A aplicação de irradiação por ultrassom é uma das mais promissoras ferramentas na área de catálise heterogênea. O método tem sido aplicado com eficiência em processos de polimerização [161], sonoeletrossíntese [162], hidrogenação sonoquímica [163-165], etc. A irradiação acústica durante o pré-tratamento de catalisadores tem se mostrado eficaz no que diz respeito ao aumento da atividade catalítica, durabilidade e (enantio)seletividade dos catalisadores [165,166]. A pré-sonicação de eletrodos de níquel modificados com ácido tartárico foi utilizada objetivando o aumento da taxa de reação e da enantioseletividade de reações de hidrogenação assimétrica de β -cetoesteres e α - β -dicetonas [167]. O aumento da velocidade reacional tem sido freqüentemente associado a efeitos de cavitação próximos à superfície do catalisador. A cavitação de bolhas próximas à superfície do catalisador é um processo assimétrico e produz um jato de alta pressão causando danos à sua superfície levando a um aumento do número de arestas, fendas e defeitos expondo pontos altamente ativos da superfície que outrora eram indisponíveis [168,169]. Além destes efeitos o tratamento por ultrassom é capaz de alterar a morfologia do catalisador, o tamanho de suas partículas [164,170] e melhorar a transferência de massa das espécies eletroativas em processos eletroquímicos [171,172].

Figura 14 mostra o efeito do uso de ultrassom durante o processo de pré-eletrólise sobre o tamanho das partículas de níquel eletrodepositadas na superfície de diferentes matrizes catódicas. Independentemente do procedimento de pré-tratamento, os rendimentos reacionais para as matrizes catódicas de Fe, Fe/Ni e Cu não foram afetados, ficando dentro do erro experimental: Fe (88-88,5%), Fe/Ni (88,5-89%) e Cu (90-91%). Dentre os eletrodos testados, a matriz catódica de níquel apresentou o melhor desempenho, levando a um aumento de 6% nos rendimentos de hidrogenação (87,5 a 93%).

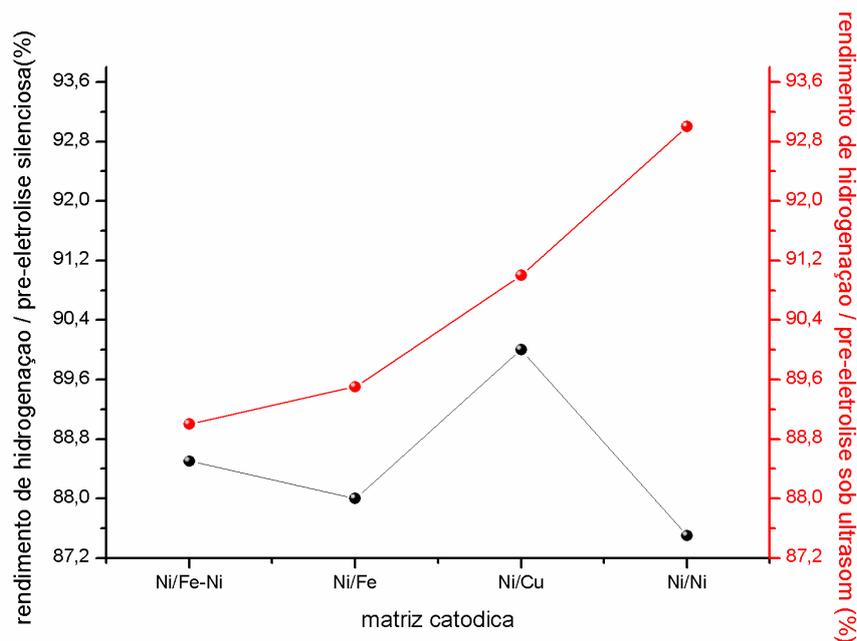


Figura 14. Influência do pré-tratamento do catalisador sobre as matrizes catódicas. Condições de pré-eletrolise: 6,0 mL de água; 0,2 mol L⁻¹ de NH₄Cl; $j = 280 \text{ mA dm}^{-2}$; matrizes catódicas de Ni, Cu, Fe ou Fe/Ni (64:36); anôdo de sacrifício de Ni; irradiação de ultrassom ou condição silenciosa. Condições de eletrólise: adição de 0,1 mol L⁻¹ de benzaldeído + 4,0 mL de β -CD [(7,0 mmol L⁻¹) – concentração final de 2,8 mmol L⁻¹]; $j = 330 \text{ mA dm}^{-2}$; catodos de Ni/Ni, Ni/Cu, Ni/Fe ou Ni/(Fe/Ni); anôdo de sacrifício de Ni; agitação.

Esse comportamento pode ser mais bem entendido a partir do estudo da morfologia do depósito de níquel no que diz respeito à sua forma, espaçamento, homogeneidade e tamanho de partículas. Portanto, as análises de MEV dos eletrodos foram realizadas na etapa de pré-eletrólise do processo de HECAS com a finalidade de avaliar o efeito da morfologia dos depósitos de níquel ao longo da hidrogenação eletrocatalítica do benzaldeído.

A MEV da matriz catódica de Cu revelou que a irradiação acústica durante a pré-eletrólise parece suavizar a morfologia das partículas de níquel eletrodepositadas (Figuras 15A e 15B). No entanto, a suavização por sonicação não é suficientemente ativa para promover variações nos rendimentos de hidrogenação. No caso da matriz catódica de Fe/Ni, observou-se um depósito de Ni em formato de cluster tanto para tratamento silencioso (Fig. 15C) quanto para o de ultrassom (Fig. 15D). No entanto, os clusters de níquel eletrodepositados são

um pouco menores na matriz tratada por ultrassom, de forma semelhante aos resultados publicados na literatura [163,165]. O mesmo comportamento foi observado para a matriz catódica de Fe (Figuras 15E e 15F). De modo análogo aos resultados de Navarro *et al.* [23], o surgimento de partículas de óxido de ferro podem ser observadas para esta matriz catódica. As MEVs dos depósitos de Ni sobre a matriz catódica de níquel, tratada em ambas as condições (com e sem ultrassom), revelou aglomerados de níquel mais regulares e de dimensões nanométricas (Fig. 15G e 15H, respectivamente). Na verdade, as partículas menores são mais ativas cataliticamente o que potencializa a reatividade da superfície. Segundo Ponec e Bond [27] este é o efeito mais importante que acompanha a redução do tamanho das partículas de um metal.

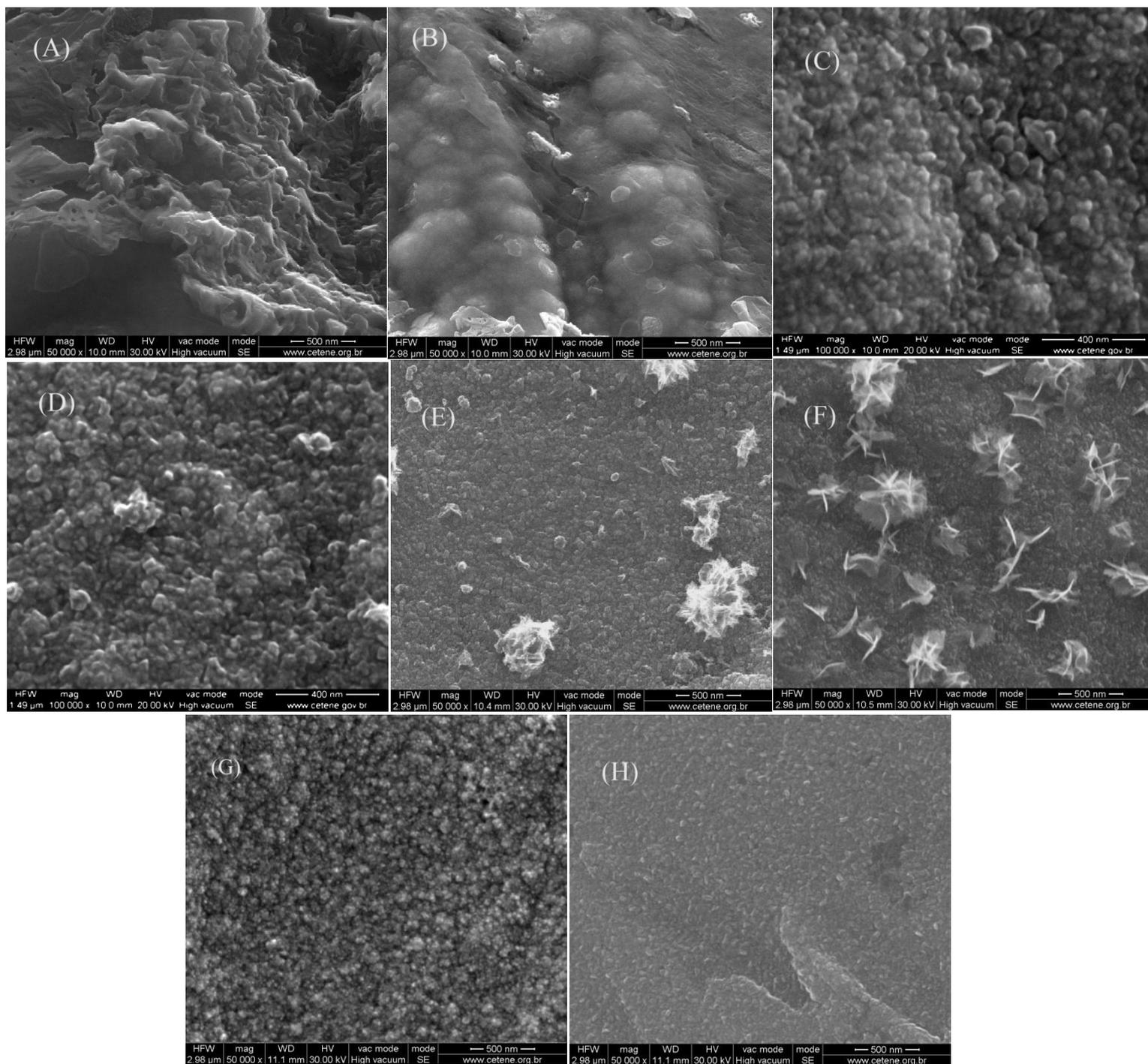


Figura 15. MEV dos depósitos de níquel após a pré-eletrólise em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl na ausência de ultrasom (condição solenciosa) para matrizes catódicas de Cu, Fe/Ni (64:36), Fe e Ni (A), (C), (E) e (G), respectivamente. MEV dos depósitos de níquel após a pré-eletrólise em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl sob ultrasom para matrizes catódicas de Cu, Fe/Ni (64:36), Fe e Ni (B), (D), (F) e (H), respectivamente.

Diante do exposto concluímos que as melhores condições reacionais para a HECAS do benzaldeído ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em água são: (i) matriz catódica de níquel, (ii) pré-eletrólise sob ultrassom, (iii) $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$ β -CD e (iv) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl .

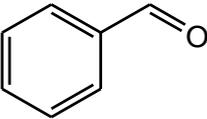
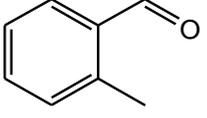
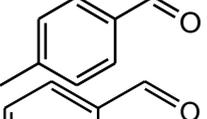
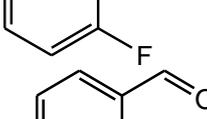
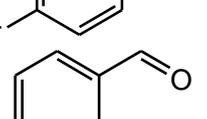
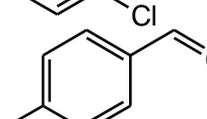
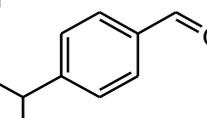
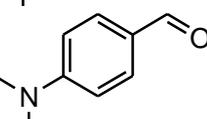
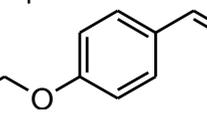
4.3.1.4. HECAS de compostos aromáticos carbonilados e olefinas na presença de β -CD

A Tabela 10 mostra a comparação entre os procedimentos de HEC descritos na literatura e o processo de HECAS desenvolvido neste trabalho para alguns compostos aromáticos olefínicos e carbonilados. Os rendimentos de hidrogenação do processo de HECAS do benzaldeído usando β -CD como CTFI (Tabela 10, entrada 1) são comparáveis àqueles obtidos para o catalisador de platina platinizada (Tabela 10, entrada 4). De modo interessante, excetuando-se os resultados referentes ao catalisador de platina platinizada, a carga necessária para a HEC da dupla ligação C-O foi reduzida em 50% para o processo de HECAS em sistema de água/metanol (1:1) (Tabela 10, entradas 2 e 5) e em 28% para a mesma reação em sistema de água/metanol (4:1) (Tabela 10, entrada 3).

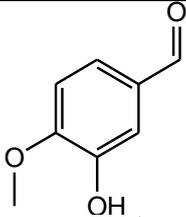
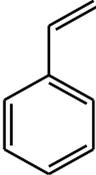
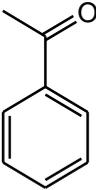
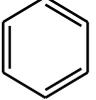
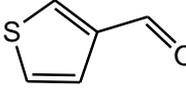
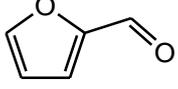
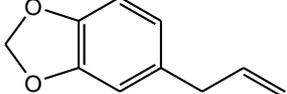
A HECAS do 2-metilbenzaldeído (Tabela 10, entrada 6) foi menos eficiente que a do benzaldeído (Tabela 10, entrada 1). Neste caso, os efeitos estérico e indutivo/hiperconjugativo do grupo metila na posição *orto* apresentam pouca influência na reatividade ou no processo de adsorção do grupo carbonila na superfície do eletrodo. Além disso, a β -CD eleva o rendimento de hidrogenação e eficiência eletroquímica, 98,5 e 65,5%, respectivamente (Tabela 10, entrada 6), quando comparado com àqueles obtidos por outros métodos de HEC, 86 e 43%, respectivamente (Tabela 10, entrada 7). Este comportamento está associado ao aumento da concentração do substrato no meio reacional decorrente da formação do complexo de inclusão com a cavidade da β -CD. A presença do grupo metila na posição *para* não influencia a adsorção e a

reatividade do substrato, sendo o rendimento de hidrogenação e eficiência eletroquímica (Tabela 10, entrada 8) comparáveis àqueles obtidos para o benzaldeído (Tabela 10, entrada 1). Por outro lado, o uso de β -CD reduz em 50% a carga utilizada para a hidrogenação do substrato quando comparado àquela aplicada na ausência do agente transferidor (Tabela 4, entrada 9).

Tabela 10. Comparação entre procedimentos de HEC descritos na literatura e o método de HECAS proposto neste trabalho^a.

Entrada	Substrato (1.0 mmol)	Catodo	Carga (Fmol ⁻¹)	Rendimentos (%)	Eficiência eletroquímica ^b (%)	Ref.
1		Ni	2,0	98,5	98,5	este trabalho
2		Ni	4,0	99	50	[24]
3		Ni	2,8	89	32	[25]
4		Pt	2,0	96	75	[4]
5		Ni	4,0	90	45	[160]
6		Ni	3,0	98,5	65,5	este trabalho
7		Ni	4,0	86	43	[160]
8		Ni	2,0	95	95	este trabalho
9		Ni	4,0	94	47	[160]
10		Ni	4,0	91,5	46	este trabalho
11		Ni	4,0	95	47	[160]
12		Ni	3,0	98	65	este trabalho
13		Ni	6,0	91	30,5	este trabalho
14		Ni	4,0	97	48,5	este trabalho
15		Ni	6,0	95	32	este trabalho
16		Ni	8,0	94	22	este trabalho
17		Ni	5,0	98	39	este trabalho
18		Ni	6,0	98	32	[160]

Continuação da Tabela 10. Comparação entre procedimentos de HEC descritos na literatura e o método de HECAS proposto neste trabalho^a.

Entrada	Substrato (1.0 mmol)	Cátodo	Carga (Fmol ⁻¹)	Rendimentos (%)	Eficiência eletroquímica ^b (%)	Ref.
19		Ni	5.0	98	39	este trabalho
20		Ni	6,0	62	21	este trabalho
21		Pt	-	-	-	[4]
22		Ni	2,5	59	23	[25]
23		Ni	3,0	97	65	[24]
24		Ni	3,0	95	63	este trabalho
25		Pt	2,0	99	85	[4]
26		Ni	6.0	93	31	[24]
27		Ni	5,2	85	33	[160]
28		Ni	7.0	90	25	[25]
29		Pb	2,0	90	Não disponível	[31]
30		Raney Ni	2,0	100	100	[173]
31		Raney Co	2,0	33	32	[173]
32		Devarda Cu	2,0	55	59	[173]
33		Ni ^c	4.0	92	46	[42]
34		Ni	7.0	98	28	este trabalho
35		Ni	3.0	96.5	63,5	este trabalho
36		Ni	14.0	30	4	este trabalho

^aCondições de pré-eletrólise: 6,0 mL de água; 10,0 mmol de NH₄Cl; $j = 280 \text{ mA dm}^{-2}$; cátodo de Ni; ultrassom, AS de Ni. ^bCondições de eletrólise: benzaldeído (1,0 mmol) + 4,0 mL de solução de β -CD (7,0 mmol L⁻¹); $j = 330 \text{ mA dm}^{-2}$; cátodo de Ni/Ni; AS de Ni; agitação. eficiência eletroquímica = $(Q_{\text{teórica}}/Q_{\text{experimental}}) \times \text{rendimento}$. ^cMicropartículas dispersas em filmes de poli(pirrol-alkilamônio)

É interessante notar que a β -CD não apresenta um efeito pronunciado sobre o método HECAS da 2-fluorbenzaldeído, (Tabela 4, entradas 10 e 11). Por outro lado, a HECAS do 4-fluorbenzaldeído gerou um elevado rendimento de hidrogenação (98%) e uma eficiência eletroquímica média (65%) (Tabela 4,

entrada 12). Comparando-se os rendimentos de hidrogenação obtidos para o benzaldeído e os derivados fluorados (Tabela 4, entradas 1, 10 e 12) nota-se que o impedimento estérico causado pelo substituinte flúor possui um efeito pronunciado no processo de HECAS, tornando, por consequência mais difícil a adsorção de moléculas na superfície do catalisador. A hidrogenação do 2-clorobenzaldeído e 4-clorobenzaldeído (Tabela 4, as entradas de 13 e 14) foi ainda mais difícil do que os fluorbenzaldeídos (Tabela 4, as entradas de 10 e 12), confirmando as evidências concernentes ao efeito estérico imposto pelo grupo flúor discutidas neste parágrafo.

A reatividade dos benzaldeídos substituídos na posição *para* ($-\text{CH}_3-\text{F}-\text{Cl}-\text{OEt}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (Tabela 4, entradas 8, 12, 14-16, respectivamente) é essencialmente explicada pelo efeito estérico do substituinte, em que a etapa de adsorção (equação 4) pode também ser considerada uma etapa lenta do processo de HECAS, uma vez que o efeito imposto pela CD no que concerne ao aumento da solubilidade não é suficientemente pronunciado do ponto de vista de elevação/mudança na reatividade dos substratos.

É interessante notar que o rendimento de hidrogenação e eficiência eletroquímica obtidas para o 4-metóxi-3-hidroxibenzaldeído (Tabela 10, entrada 19) são exatamente iguais àqueles observados para o 4-etoxibenzaldeído (Tabela 10, entrada 17), mostrando que o grupo hidroxila na posição *meta* não afeta a reatividade do grupo carbonila.

A HEC do estireno tem sido extensivamente estudada sob diferentes condições experimentais e materiais eletródicos [4,24,25]. O estireno pode ser hidrogenado a etilbenzeno, etilciclo-hexano e também pode polimerizar na superfície do eletrodo desativando os sítios de adsorção do catalisador ocasionando a perda de seletividade do mesmo. Em trabalho anterior [25], nosso grupo de pesquisa testou a HECAS do estireno usando uma matriz catódica de Fe com níquel eletrodepositado em sua superfície, alcançando 59% de rendimento de hidrogenação à $2,5 \text{ F mol}^{-1}$ e uma eficiência eletroquímica de 23% (Tabela 10, entrada 22). Por outro lado, a utilização de NH_4Cl como eletrólito de suporte e solução de água/metanol (1:1) [24], levou à um aumento no rendimento de

hidrogenação (97%) e na eficiência eletroquímica (65%) (Tabela 10, entrada 23). Casadei e Pletcher [4] usando um eletrodo de platina platinizada e solução de metanol observaram a inatividade do sistema frente ao estireno (Tabela 10, entrada 21). O uso de β -CD promove a HECAS do estireno em água gerando 62% de etilbenzeno com uma eficiência eletroquímica de 23% (Tabela 10, entrada 20).

A HEC da acetofenona a 1-feniletanol tem sido exaustivamente estudada sob diferentes condições experimentais e materiais catódicos [4,24,25,42,74,160,173]. Casadei e Pletcher [4] testaram a HEC da acetofenona alcançando rendimento máximo a 2 F mol^{-1} (carga teórica requerida para hidrogenação de uma dupla ligação) e eficiência eletroquímica de 85% (Tabela 10, entrada 25). Lessard *et al.* [173] observaram que, para uma variedade de eletrodos tipo Raney em sistema de água/metanol (7:93) (Tabela 10, entradas 30-32), o rendimento de hidrogenação e a eficiência eletroquímica com eletrodo de Ni-Ra são maiores do que àquelas obtidas com eletrodos de cobalto de Raney e cobre de Devarda (Tabela 10, entradas 31 e 32, respectivamente). Zouaoui *et al.* [42] descreveram o uso de micropartículas de níquel dispersas em filmes de poli(pirrol-alquilamônio), também para a HEC da acetofenona, alcançando baixa eficiência eletroquímica (Tabela 10, entrada 33). Nosso grupo de pesquisa testou a HECAS da acetofenona sob diferentes condições experimentais e matrizes catódicas [24,25,160], obtendo melhores resultados a $6,0 \text{ F mol}^{-1}$ (Tabela 10, entradas 26-28) com 90% de rendimento de hidrogenação. Com relação à utilização de β -CD no processo de HECAS, a hidrogenação da acetofenona (Tabela 10, entrada 24) foi mais difícil que a do benzaldeído (Tabela 10, entrada 1), porém, a presença de β -CD no sistema reacional (Tabela 10, entrada 24) aumenta a eficiência eletroquímica do processo (63%) quando comparado com àquela observada para a HECAS na ausência de β -CD (31%) (Tabela 10, entrada 26).

A HECAS de compostos heterocíclicos carbonilados de cinco membros, tais como 2-furfural e 3-tiofeno-carbaldeído nunca foi descrita utilizando β -CD

como CTFI. No que concerne às eficiências de corrente e rendimentos de reação, a hidrogenação do 2-furfural (Tabela 10, entrada 35) foi mais eficiente que a do 3-tiofeno-carbaldeído (Tabela 10, entrada 34), a qual pode ser resumida como um simples efeito de deslocalização dos elétrons π da carbonila e de sua respectiva ativação, que no caso do 2-furfural é mais intensa e favorece a sua hidrogenação.

Sabe-se que a hidrogenação de uma dupla ligação isolada é uma tarefa difícil e geralmente dependente do grau de substituição do carbono da dupla ligação [174]. Neste contexto destaca-se o safrol, um alquil benzeno natural usado como produto de partida para a síntese do alucinógeno 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA), comumente conhecido como Ecstasy [175]. A presença de β -CD aumenta a solubilidade do safrol em água devido à formação do complexo de inclusão permitindo a produção de di-hidrosafrol com bons rendimentos (Tabela 10, entrada 36) levando-se em conta sua baixa solubilidade em água.

5. Conclusões

No presente trabalho avaliou-se, inicialmente, a reatividade de hidrogenação de alguns substratos orgânicos usando um método eletrocatalítico. Diante dos resultados descritos neste trabalho a HECAS mostrou-se um método útil para hidrogenação de cetonas insaturadas, benzaldeídos e acetofenonas, quando comparado com alguns outros procedimentos descritos na literatura. A utilização de uma célula de compartimento único permite um novo campo de aplicação do método em reações de síntese orgânica. Além disso, o ânodo de sacrifício de níquel permite a estimativa direta dos efeitos das matrizes catódicas sobre o depósito de níquel. A reatividade das diferentes classes de substratos pode ser analisada e decidida pela simples medição da eficiência eletroquímica, bem como o efeito causado pela introdução de diferentes substituintes na estrutura molecular. O material da matriz catódica influencia a morfologia do depósito de níquel no início do processo eletroquímico, como observado para classe de substratos mais reativa (cetonas insaturadas), cujo efeito é imperceptível em reações mais lentas devido à deposição de níquel na superfície do cátodo, paralelamente ao processo de HEC. A seqüência de reatividade determinada (cetonas insaturadas > benzaldeídos aromáticos > acetofenonas) está de acordo com a literatura.

As constantes de inclusão, K_i , para compostos aromáticos carbonilados dentro da cavidade de CDs foram determinadas em água através dos métodos de voltametria cíclica e espectroscopia de UV/vis, mostrando a mesma tendência nos seus resultados. A otimização de geometria do benzaldeído foi determinada e corrobora os valores de K_i observados para α -CD and β -CD. Foi demonstrado que, apesar de suas limitações, ambos os métodos são confiáveis e convenientes na determinação de K_i , desde que o tempo de equilíbrio do sistema seja bem estabelecido.

O uso da β -CD como CTFI para HECAS de alguns aldeídos aromáticos, cetonas e olefinas foi realizado visando à otimização das condições reacionais de

hidrogenação. Os resultados mostraram que Ni depositado sobre matriz catódica de Ni sob o tratamento de ultra-som durante a pré-eletrólise e o uso de 2,8 mmol dm⁻³ de β-CD, 1,0 mol dm⁻³ de NH₄Cl e uma $j = 330 \text{ mA dm}^{-2}$ durante a eletrólise, melhoraram o rendimento de hidrogenação do benzaldeído em 37%, quando comparado ao observado na ausência de β-CD. Esse resultado está associado (1) ao tamanho do depósito de níquel sobre a superfície do cátodo, (2) ao aumento da solubilidade do substrato no “seio” da solução decorrente do processo de encapsulamento e (3) ao ajuste de alguns parâmetros eletroquímicos como, concentração do eletrólito de suporte e a densidade de corrente, buscando controlar as etapas de Volmer, Tafel e Heyrovský, evitando assim a evolução de gás H₂. Apesar a lipofilicidade acentuada de alguns compostos como estireno, safrol e alguns arylbenzaldeídos, o uso de β-CyD no processo ECH-SA em água mostrou ser uma metodologia adequada e factível levando a bons rendimentos de hidrogenação. Finalmente, por se tratar de uma substância biodegradável, solúvel em água, não tóxica e mais barata do que outros CTFIs descritos na literatura, a β-CD deve ser considerada como uma aplicação interessante para resolver problemas relacionados a limitação de transporte de massa na catálise bifásica.

6. REFERÊNCIAS

- [1] M.B. Smith. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 2001, cap. 19.
- [2] W. Carruthers. *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3th ed. Cambridge University Press, 1986, cap. 7.
- [3] M.P. Mcgrath, E.D. Sall, S.J. Tremont. *Chem. Rev.* 95 (1995) 381-398.
- [4] M.A. Casadei, D. Pletcher. *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 117-120.
- [5] H.O. House. *Modern Synthetic Reactions*, 2^{ht} ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1972, cap. 1.
- [6] L.R. Augustin. *Catalytic Hydrogenation: Techniques and Applications in Organic Synthesis*, Dekker, New York, 1965, pp. 11–15.
- [7] P.N. Rylander. *Hydrogenation Methods*, Academic Press Inc., London, 1985, pp. 1–3
- [8] N. Lavaud, P. Magnoux, F. Alvarez, L. Melo, G. Giannetto, M. Guisnet. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 142 (1999) 223–236.
- [9] P.N. Pintauro, J.R. Bontha. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 799–804.
- [10] L. Mercadante, G. Neri, A. Donato, S. Galvano. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 105 (1996) 93-101.
- [11] N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. de Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens. *Química Orgânica*, 2^a edição. Editora Guanabara Dois S. A. 1978, cap. 14.

- [12] P. Costa, R. Pilli, S. Pinheiro, M. Vasconcellos. *Substâncias carboniladas e derivados*. Porto Alegre, Bookman, 2003, cap. 1.
- [13] H. Milos. *Reduction in organic chemistry* – (Ellis Horwood series in chemical science), 1984.
- [14] G.F. Santori, A.G. Moglioni, V. Vetere, G.Y.M. Iglesias, M.L. Casella, O.A. Ferretti. *Appl. Catal. A: Gen.* 269 (2004) 215-223.
- [15] A.E. Finholt, A.C. Bond, H.I.J. Schlesinger. *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1199-1203.
- [16] R.F. Nystrom, W.G. Brown. *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1197-1199.
- [17] P. Costa, R. Pilli, S. Pinheiro, M. Vasconcellos, *Substâncias carboniladas e derivados*. Porto Alegre, Bookman, 2003, cap. 1.
- [18] L. Coche, J.C. Moutet. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6887-6889.
- [19] J.M. Chapuzet, A. Lasia, J. Lessard, in: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 155–159.
- [20] J.O.S. Pontólio, F.L.S. Purgato, J.R. Romero, *Quim. Nova* 27 (2004) 550–554.
- [21] J.C. Moutet. *Org. Prep. Proced. Int.* 24 (1992) 309.
- [22] G. Horányi, K. Torkos, *J. Electroanal. Chem.* 136 (1982) 301–309.
- [23] M.V.F. Lima, F.D. Menezes, B.B. Neto, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.* 613 (2008) 58–66.
- [24] D.S. Santana, M.V.F. Lima, J.R.R. Daniel, M. Navarro, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4725–4727.

- [25] D.S. Santana, G.O. Melo, M.V.F. Lima, J.R.R. Daniel, M.C.C. Areias, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 71–78.
- [26] A.M. Couper, D. Pletcher, F.C. Walsh, *Chem. Rev.* 90 (1990) 837–865.
- [27] V. Poncic and G.C. Bond, in: **Catalysis by Metal and Alloys**, Series Surf. Sci. and Catal., vol. 96, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 35-48.
- [28] [P. Maki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu Murzin, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 1–49
- [29] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley, New York, 1996, pp. 193–197
- [30] L. Christensen, L.L. Miller. *Org. Chem.* 43, 1978, 2059.
- [31] G.M.R. van Druten, E. Labbé, V. Paul-Boncour, J. Périchon, A.J. Percheron-Guégan. *J. Electroanal. Chem.* 487 (2000) 31-36.
- [32] K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 941-946.
- [33] Y. Song, P.N. Pintauro, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 21-27
- [34] R.A. Cornier, M.D. McCauley. *Synth. Commun.* 18 (1988) 675-678
- [35] Z.M. Astaf'eva, P.B. Sidoikin, L.A. Krichevskii, A.D. Kagarlitskii. *Russian J. Appl. Chem.* 48 (2005) 584.
- [36] J. Wisniak, M. Hershkowitz, S. Stein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 13 (1974) 232.
- [37] Júnior, J. G. S.; Goulart, M. O. A.; Navarro, M., *Tetrahedron.* 55 (1999) 7405-4710.

- [38] R. Menini, A. Martel, H. Ménard, J. Lessard, O. Vittori. *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1697-1703.
- [39] R.R. Raju, J. Damodar, S.J. Reddy. *Electrochem. Comm.* 4 (2004) 115-120.
- [40] B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel, J. Lessard. *Can. J. Chem.*, 73 (1995) 846-852
- [41] P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard, J. Lessard. *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1457-1459.
- [42] A. Zouaoui, O. Stéphan, A. Ourari, J.C. Moutet, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 49-58.
- [43] T.Y. Rubinskaya, L.M. Korotayeva, V.P. Gulyai. *Russ. Chem. Bull.* 42, 1993, 1830-1834.
- [44] L.M. Korotayeva, T.Y. Rubinskaya, V.P. Gulyai. *Russ. Chem. Bull.* 42, 1993, 1835-1838.
- [45] T.Y. Rubinskaya, L.M. Korotayeva, V.P. Gulyai. *Russ. Chem. Bull.* 45, 1996, 74-78.
- [46] L.M. Korotayeva, T.Y. Rubinskaya, V.P. Gulyai. *Russ. Chem. Bull.* 46, 1997, 459-462.
- [47] L.M. Korotayeva, T.Y. Rubinskaya, V.P. Gulyai. *Russ. Chem. Bull.* 47, 1998, 1487-1490.
- [48] J.A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R.A. van Saten, *Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp 200-201.
- [49] I.T. Horváth, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 43-48.

- [50] F.R. Hartely, *Supported Metal Complexes*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985, pp 11-14.
- [51] B. Cornils, W.A. Herrmann, R.W. Eckl; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 116 (1997) 27-33.
- [52] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.*, 502 (1995) 177-186.
- [53] A.M. Lucchese, L. Marzorati, *Quim. Nova*, 23 (2000) 641-652.
- [54] A.G. Volkov, *Interfacial Catalysis*, Marcel Derek, Inc., New York, 2003.
- [55] G. Bram, J. Sansoulet, H. Galons, Y. Bensaid, C. Combet-Farnoux, M. Miocque, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4601-4602.
- [56] Y. Kimura, P. Kirszensztejn, S.L. Regen, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 385-386.
- [57] H.D. Durst, *Tetrahedron Lett.* 15 (1974) 2421-2426.
- [58] J. Huang, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.* 414 (1991) 49-53.
- [59] H.H. Freedman, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 857-868.
- [60] C. Larpent, R. Dabard and H. Patin, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 2507-2510.
- [61] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.*, 6 (1999) 535-536.
- [62] P. Xie, J. Men, Y.Z. Li, H. Chen, P.M. Cheng, X.J. Li, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 237-238.
- [63] E. Fache, C. Santini, F. Senocq, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, 72 (1992) 337-350.
- [64] K. Jothimony, S. Vancheesan, J.C. Kuriacose, *J. Mol. Catal.*, 32 (1985) 11-16.

- [65] F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou, *J. Mol. Catal.*, 156 (2000) 127-132.
- [66] J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, *Nature*, 339 (1989) 454-455.
- [67] J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, *J. Catal.*, 121 (1990) 327-339.
- [68] M.E. Davis. In: B. Cornils, W.A. Herrmann, eds. *Aqueous Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications*. New York: Wiley-VCH, 1998, pp 241-251.
- [69] Y. Dror, J. Manassen, *J. Mol. Catal.*, 2 (1977) 219-222.
- [70] A. Harada, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* 48 (1990) 517-521.
- [71] H.A. Zahalka, K. Januskiewicz, H. Alper. *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 249-253.
- [72] A. Harada, Y. Hu, S. Takahashi. *Chem. Lett.* 15 (1986) 2083-2084.
- [73] S. Tilloy, H. Bricout, E. Monflier, *Green Chemistry*, 4 (2002) 188-193.
- [74] N.A. Maiorova, A.A. Stepanov, M.K. Grachev, G.I. Kurochkina, V.A. Grinberg, Russ. *J. Electrochem.* 40 (2004) 1248-1253.
- [75] N. Hall, *Neoquímica. A Química Moderna e Suas Aplicações*. BOOKMAN: Porto Alegre, 2004; Vol. 1.
- [76] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [77] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vogtle, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1996.
- [78] K. Araki; H.E. Toma, *Quím. Nova*, 25 (2002) 962-975.

- [79] J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89-112.
- [80] J. Hernandez-Benito, S. Gonzalez-Mancebo, E. Calle, M. P. Garcia-Santos, J. Casado, *J. Chem. Educ.* 76 (1999) 419-421.
- [81] F. Cramer, W. Saenger, H.-Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 14-20.
- [82] F. Cramer, *Chem. Ber.* 84 (1951) 851-854.
- [83] A. Villers, *Acad. Sci. Paris.*, 112 (1891) 536.
- [84] J. Szejtli, *Chem. Rev.* 1998, 98, 1743-1753
- [85] F. Schardinger, *Wien Klin. Wochenschr.*, 17 (1904) 207.
- [86] S. Li, W.C. Purdy. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1457.
- [87] K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald, K. Soff. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1936, 69, 1258.
- [88] K. Freudenberg, E. Plankenhorn, H. Knauber, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1 (1947) 558.
- [89] F. Cramer, F.M. Henglein, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2561.
- [90] F. Cramer, *Chem. Ber.*, 86 (1953) 1575.
- [91] F. Cramer, W. Dietsche, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 378.
- [92] F. Cramer, W. Kampe, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1115.
- [93] J. Hernandez-Benito, S. Gonzalez-Mancebo, E. Calle, M. P. Garcia-Santos, J. Casado, *J. Chem. Educ.* 76 (1999) 419-421.
- [94] K.A. Connors, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1325-1357..
- [95] W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, T. Takaha, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1787
- [96] T. Loftsson, M.E. Brewster, *J. Pharm. Sci.* 85 (1996) 1017-1025.

- [97] H.-J. Buschmann, E. Schollmayer, *J. Cosmet. Sci.* 53 (2002) 185-191.
- [98] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- [99] T. Loftsson, D. Duchêne, *Int. J. Pharm.* 329 (2007) 1-11.
- [100] M.V. Rekharsky, Y.J. Inoue. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 98, 1875-1917.
- [101] J.L. Lach, T.-F. Chin, *J. Pharm. Sci.* 53 (1964) 924-927.
- [102] R.L. Van Etten, J.F. Sebastian, G.A. Clowes, M.L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3242-3253.
- [103] M. Chen, G. Diao, E. Zhang, *Chemosphere* 63 (2006) 522-529.
- [104] J. Taraszewska, A.K. Piasecki, *J. Electroanal. Chem.* 226 (1987) 137-146.
- [105] C.M. Cardona, S. Mendoza, A.E. Kaifer, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 37-42.
- [106] T. Matsue, D.H. Evans, T. Osa, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3411- 3417.
- [107] C. Amatore, O. Buriez, E. Labbé, J.-N. Verpeaux, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 134-145.
- [108] T. Matsue, U. Akiba, K. Suzufri, T. Osa, *Denki Kagaku.* 53 (1985) 508-509.
- [109] S. Mendoza, E. Castaño, Y. Meas, L.A. Godnez, A.E. Kaifer, *Electroanalysis* 16 (2004) 1469-1477.
- [110] A.M. Martre, G. Mousset, P. Pouillen, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 1465-1473.

- [111] W.S. Jeon, K. Moon, S.H. Park, H. Chun, Y.H. Ko, J.Y. Lee, E.S. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, M.V. Rekharsky, V. Sindelar, D. Sobransingh, Y. Inoue, A.E. Kaifer, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12984-12989.
- [112] E. Junquera, E. Aicart, *Inter. J. Pharm.* 176 (1999) 169-178.
- [113] H.A., Benesi, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703-2707.
- [114] Q.-X. Guo, S.-H. Luo, Y.-C. Liu, *J. Incl. Phenom.* 30 (1998) 173-182.
- [115] C. Yang, L. Liu, T.-W. Um, Q.-X. Guo, *Anal. Sciences* 16 (2000) 537-539
- [116] Y. Sueishi, M. Kasahara, M. Inoue, K. Matsueda, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 46 (2003) 71-75.
- [117] A. Ueno, T. Osa, *J. Inclusion Phenom.* 1984, 2, 555-563.
- [118] Y. Liao and C. Bohne, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 734-743.
- [119] B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 6869-6870.
- [120] A. Harada, S. J. Takahashi, *Inclusion Phenom.* 1984, 2, 791-798.
- [121] A. Harada, S. Takahashi, *Chem. Lett.* 1984, 2089-2090.
- [122] A. Örstan and J.B.A. Ross, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2739-2745.
- [123] F.C. de Abreu, D.C.M. Ferreira, M.O.F. Goulart, O. Buriez, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.* 608 (2007) 125-132.
- [124] D. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, 2009.
- [125] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Ver. Sci. Eng.* 40 (1998) 81-126
- [127] C. Mohr, P. Claus, *Sci. Progress* 84 (2001) 311-334
- [128] P. Sautet, J.F. Paul, *Catal. Lett.* 9 (1991) 245-260.
- [129] F. Delbecq, P. Sautet, *Catal. Lett.* 28 (1994) 89-98

- [130] T. Osa, T. Matsue, A. Yokozawa, T. Yamada, *Denki Kagaku* 54 (1986) 484–489.
- [131] L. Coche, B. Ehui, D. Limosin, J.C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905–5910
- [132] A.P. Silva, A.C.S. Maia, M. Navarro, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 3233–3235
- [133] V. Ponec, *Appl. Catal. A: Gen.* 149 (1997) 27–48.
- [134] M. Consonni, D. Jokic, D.Yu. Murzin, R. Touroude, *J. Catal.* 188 (1999) 165–175.
- [135] A. Kaldor, G.M. Cox, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 79–88.
- [136] M.E. Geusic, M.D. Morse, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 590–591.
- [137] S.C. Richtsmeier, E.K. Parks, K. Liu, L.G. Pobo, S.J. Riley. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3659–3665.
- [138] V. Elango, M.A. Murphy, B.L. Smith, K.G. Devenport, G.N. Mott, G.L. Moss, US Patent 4, 981–995 (1991), to Hoechst Celanese Corp.
- [139] Q.-X. Guo, L. Liu. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 42 (2002) 1-14.
- [140] Z. Yi, C. Zhao, Z. Huang, H. Chen, J. Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 441-444.
- [141] H.J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6442-6448
- [142] K.A. Connors. *Binding Constants: The measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 143-168.

- [143] R. Wang, Z. Yu. *Acta Phys. –Chim. Sin.* 23, (2007) 1352-1359.
- [144] K. Hirose. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 39 (2001) 193-209.
- [145] F.B. de Sousa, M.F. Oliveira, I.S. Lula, M.T.C. Sansiviero, M.E. Cortés, R.D. Sinisterra. *Vibrational Spectroscopy* 46 (2008) 57-62.
- [146] O. Exner. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 39 (1997) 85-93.
- [147] S. Li, W.C. Purdy. *Chem. Rev.* 92 (1992) 1457-1469.
- [148] M.V. Rekharsky, M.P. Mathew, R.N. Goldberg, P.D. Ross, Y. Yamashoji, Y. Inoue. *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 87-100.
- [149] F. Kusu, K. Yuasa, K. Takamura. *Anal. Science* 9 (1993) 583-587.
- [150] Z.L. Bao, K.L. Kavanaugh. *J. Cryst. Growth* 287 (2006) 514-517.
- [151] D. Grujicic, B. Pesic. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4719-4732.
- [152] S.M.L. Agostinho, R.F.V. Villamil, A.A. Neto, H. Aranha. *Quim. Nova* 27 (2004) 813-817.
- [153] H. Dodziuk. *Cyclodextrins and their complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p. 96.
- [154] G. Farnia, G. Sardoná, R. Fornasier, F. Marcuzzi. *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1149-1155.
- [155] Y.-Q. Li, Y.-J. Guo, J.-H. Pan. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 56 (2006) 237-241.
- [156] M. Komiyama, E. Monflier, in: *Cyclodextrin and Their Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, pp 93-105.
- [157] K. Harata. *Chem. Rev.*, 1998, 98, 1803-1827.
- [158] M. Vilar, M. Navarro. *Electrochim. Acta*, 2010, 56, 305-313.

- [159] D. Robin, M. Comtois, A. Martel, R. Lemieux, A.K. Cheong, G. Belot, J. Lessard. *Can. J. Chem.*, 1990, 68, 1218-1227
- [160] M. Vilar, J.L. Oliveira, M. Navarro. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 372, 1-7.
- [161] D.J. Donaldson, M.D. Farrington, P. Kruus. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 3130-3135.
- [162] M. Atobe, T. Tono, T. Nonaka. *Electrochem. Commun.*, 1999, 1, 593-596.
- [163] G. Szöllösi, I. Kun, B. Török, M. Bartók. *Ultrason. Sonochem.*, 2000, 7, 173-176.
- [164] W. Huang, H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang, S. Zhang. *Ultrason. Sonochem.*, 2007, 14, 67-74.
- [165] B. Toukoniitty, E. Toukoniitty, P. Mäki-Arvel, J.-P. Mikkola, T. Salmi, D. Yu. Murzin, P.J. Kooyman. *Ultrason. Sonochem.*, 2006, 13, 68-75.
- [166] I. Kun, B. Török, K. Felföldi and M. Bartók. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, 203, 71-79;
- [167] A. Tai, T. Kikukawa, T. sigimura, Y. Inoue, T. Osawa, S. Fujii. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 795-796.
- [168] T.J. Mason, J.P. Lorimer. in: *Applied Sonochemistry – The uses of power ultrasound in Chemistry and processing*, Wiley-VHC, Weinheim, 2002, pp 7-8.
- [169] K. Suslick. *Science*, 1990, 247, 1439-1445.
- [170] K.S. Suslick, D.J. Casadone, M.L.H. Green, M.E. Thompson, *Ultrasonics*, 1987, 25, 56-59.
- [171] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken. *Electroanalysis*, 1997, 9, 509-522.

- [172] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.J. Mason and D.J. Walton. **J. Appl. Electrochem.**, 1996, 26, 775-784.
- [173] A.K. Cheong and Y. Bolduc, J. Lessard. **Can. J. Chem.**, 1993, **71**, 1850-1856.
- [174] S. Nishimura, in: **Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis**, John Wiley & Sons, INC., 2001, pp 65-68.
- [175] H. Li, S. Zhang and H. Luo. **Mat. Lett.** 2004, 58, 2741-2746.