

OXIDAÇÕES ELETROCATALÍTICAS DE ÁLCOOIS E DIÓIS EM MEIO BIFÁSICO UTILIZANDO METANOSSULFONATO DE Ce^{IV} COMO MEDIADOR**L. V. Lavagnoli e J. M. Madurro***

Departamento de Química - Universidade Federal de Uberlândia - CP 593 - 38400-902 - Uberlândia - MG

J. R. Romero*

Departamento de Química - FFCL - RP - USP - Av. Bandeirantes, 3900 - Campus da USP - 14049-901 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 15/9/97; aceito em 13/4/98

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ALCOHOLS AND DIOLS IN A BIPHASIC MEDIUM USING Ce^{IV} METHANESULFONATE AS MEDIATOR. Some alcohols and diols were oxidized electrocatalytically in a biphasic system using cerium^{IV} methanesulphonate as mediator. A mixture of methanesulphonic acid solution and benzene was used and aldehydes, ketones and diacids were some of the principal products obtained with yield varying from 27 to 98%. In several cases selectivity was obtained.

Keywords: ceric methanesulphonate; mediator; electrocatalytic oxidation.

INTRODUÇÃO

Os compostos de cério são largamente utilizados como oxidantes de substratos orgânicos, efetuando transformações de utilidade sintética. Vários artigos de revisão¹⁻³ e livros^{4,5} já foram publicados, discutindo-se a sua aplicabilidade nas oxidações de grupos funcionais orgânicos.

Métodos utilizando complexos de cério como catalisadores foram desenvolvidos e estão descritos na literatura. Estes métodos consistem em utilizar os complexos de cério em quantidades catalíticas que são reoxidados por um agente co-oxidante presente na mistura⁶, ou eletroquimicamente através da aplicação de um potencial adequado⁷⁻¹¹.

Estudos de oxidações de arenos e quinonas realizados por Kreh e colaboradores¹¹⁻¹³ demonstraram que sais de cério (metanossulfonato e trifluorometanossulfonato) possuem boa solubilidade e estabilidade, reagindo com alta seletividade com uma ampla classe de substratos e que são facilmente recicláveis pela oxidação eletroquímica com alta eficiência e alta densidade de corrente. As oxidações orgânicas são rápidas sob condições onde os sais de cério são solúveis e os produtos orgânicos imiscíveis em soluções aquosas, facilitando a extração dos produtos.

Em nossos laboratórios foram estudadas oxidações eletrocatalíticas de várias classes de substratos orgânicos com sais de cério como o nitrato ceroso, Ce(NO₃)₃.6H₂O¹⁴ e o metanossulfonato ceroso, Ce(CH₃SO₃)₃.2H₂O^{15,16}, que na cela eletrolítica são oxidados a Ce^{IV} e atuam como mediadores. Estes oxidantes envolvem em seu mecanismo a abstração de um elétron formando um cátion radical (após o que forma-se um radical pela saída de H⁺) e, com o envolvimento de mais um equivalente químico do sal de cério, ocorre a abstração de mais um elétron dando origem a um íon carbênio. Quando a reação for radicalar, os produtos obtidos formam dímeros. Neste caso, os substratos são compostos carbonílicos que não estabilizam íons carbênio nas vizinhanças da carbonila, mas que estabilizam radicais. Derivados β-dicarbonílicos e β-cianocarbonílicos foram submetidos a oxidação com Ce(NO₃)₃.6H₂O em solução de HNO₃ e produziram dímeros¹⁴. Os mesmos substratos foram submetidos a oxidação com Ce(CH₃SO₃)₃.2H₂O em solução do ácido metanossulfônico e deram origem a produtos de fragmentação^{16b}.

Anteriormente aos sais de cério, foram estudadas, em nossos laboratórios, oxidações eletrocatalíticas de substratos orgânicos utilizando vários complexos polipiridínicos de rutênio, especialmente o perclorato de bipyridinatripiridil-oxo-rutênio^{1V},

[Ru(IV)O(bpy)(trpy)](ClO₄)₂¹⁷. Este último foi também estudado em um sistema bifásico composto por água/diclorometano com o objetivo de se obter maior seletividade no grau de oxidação de substratos orgânicos, devido à diferença de distribuição nas duas fases do substrato e do produto. Esses estudos demonstraram ser, de fato, o meio bifásico adequado para a obtenção de seletividade nas oxidações de álcoois^{17g,h}.

Portanto, com o intuito de dar continuidade aos estudos em meio bifásico, foram submetidos à eletrooxidação álcoois e dióis utilizando como oxidante o metanossulfonato cerico em meio de ácido metanossulfônico e benzeno como fase orgânica. Este sal (metanossulfonato ceroso, Ce(CH₃SO₃)₃.2H₂O) foi primeiramente sintetizado por Zinner¹⁸ e estudado em nossos laboratórios através de técnicas eletroquímicas que demonstraram ser um bom mediador, realizando oxidações seletivas de vários substratos orgânicos por eletrossíntese indireta.

MATERIAL

As eletrólises foram efetuadas em um Potenciostato/Galvanostato FAC 200A ou Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273A, conectados a um Registrador Intralab modelo 2030, utilizando um multímetro Engro MD 820 para medidas externas de corrente e potencial.

As oxidações eletrocatalíticas foram realizadas em uma cela de forma cilíndrica com capacidade de 50 mL contendo eletrodo de trabalho (rede de platina de 164cm² de área aparente, diâmetro do fio: 0,16mm) que atuou como ânodo, eletrodo auxiliar (placa de platina de 1cm² de área dentro de um tubo de vidro sinterizado), que atuou como cátodo e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), ligados a um galvanostato para a aplicação de uma corrente escolhida, que foi controlada de acordo com a reação desejada, para que o potencial se mantivesse numa faixa específica (no caso +1,6 a +1,7V).

Os espectros de ressonância magnética protônica (RMN-¹H) foram obtidos em um aparelho "Bruker" AC-80 utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Os espectros de absorção no Infravermelho (I.V.) foram registrados em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1430 ou 1600 séries FTIR.

Para realizar as análises de cromatografia gás-líquido (c.g.l.) foi utilizado um cromatógrafo Intralab modelo 3000 com colunas OV-17 ou Carbowax, registrador Intralab e detector de ionização de chama.

Foram utilizados solventes comerciais, purificados quando necessário. A maioria dos substratos utilizados são grau PA, sendo que o álcool ftálico foi sintetizado¹⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

Método Geral da Oxidação Eletrocatalítica

O meio reacional da oxidação eletrocatalítica dos substratos é constituído por 30mL de uma solução 0,4mol/L de ácido metanossulfônico e 0,05mol/L de metanossulfonato de cério(III). Aplica-se um potencial de +1,6V vs. ECS, observando-se no início uma corrente de cerca de 150 mA, que diminui até 10 mA após aproximadamente 40 minutos, quando a cor da solução passa de incolor para amarela (Ce^{III} originando Ce^{IV}).

O substrato (1,0g), dissolvido em 5mL de benzeno é colocado no meio reacional (cela eletrolítica), utilizando-se acetonitrila como co-solvente para dissolver o material na fase orgânica quando necessário, e aplica-se, para a maioria dos substratos, uma corrente controlada de 50 mA para que ocorra sua oxidação, sendo fixado o limite máximo para o potencial anódico de +1,7V. Para que este valor não seja ultrapassado (pois pode ocorrer oxidação da água em grande quantidade), valores sucessivamente menores de corrente são aplicados toda vez que o potencial atinge aquele limite.

Depois da carga necessária para a transformação do substrato o processo eletrocatalítico é interrompido.

A extração do produto é feita com 4 porções de 30mL de éter etílico ou diclorometano. Quando necessário, a fase aquosa é saturada com cloreto de sódio para depois ser extraído o produto nela contido. A fase orgânica é separada e secada com sulfato de sódio anidro. O solvente é evaporado, os produtos obtidos são isolados e purificados, analisados através de comparação com padrão em cromatografia gás-líquido (c.g.l.), e o seu rendimento calculado. As análises destes são feitas também através de RMN ¹H, I.V. e ponto de fusão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O metanossulfonato cérico gerado eletroquimicamente é um oxidante suficientemente forte para oxidar um substrato orgânico até altos estados de oxidação como, por exemplo, um álcool 1^{ário}, a um ácido carboxílico. Com o intuito de se obter seletividade nas oxidações dos substratos orgânicos (como, por exemplo, oxidações seletivas de álcoois a aldeídos), foi aplicada uma tecnologia desenvolvida em nossos laboratórios^{17g,h}, na qual utilizou-se um sistema bifásico composto por solução aquosa de ácido metanossulfônico e benzeno.

O mediador oxidante é insolúvel na fase orgânica mas solúvel na solução aquosa. Espera-se que as hidroxilas dos álcoois e dióis, sendo grupos hidrofílicos, fiquem em contato com a solução aquosa na qual está dissolvido o oxidante Ce^{IV}, enquanto que o restante da molécula, hidrofóbica, estaria solvatado na porção orgânica (benzeno e, algumas vezes, benzeno/acetonitrila). A oxidação da hidroxila a aldeído, ou a outra função, no caso de reações que levam a fragmentação da estrutura, conduz a grupos funcionais hidrofóbicos e estes produtos ficariam protegidos de posteriores oxidações na fase orgânica. Quando o produto é um ácido, cuja função é hidrofílica, posteriores oxidações não ocorrem por já estar o ácido num estado de oxidação superior. O processo seria, assim, seletivo, na medida em que a oxidação não seria levada aos estados de oxidação superiores.

Foi observado que a agitação forte do meio reacional na cela emulsiona eficientemente as duas fases, fazendo com que haja um aumento muito grande da superfície de contato entre elas, o que leva a um aumento da eficiência de reação de oxidação.

Os substratos e os resultados obtidos estão mostrados na tabela 1.

A reatividade do álcool n-pentílico frente a este sistema, passando-se 2, 4 ou 6 elétrons/molécula, se mostrou baixa, pois parte do material de partida foi recuperado junto com vários subprodutos não identificados. A reação de oxidação também não se mostrou seletiva, sendo ácido pentanóico o único produto identificado com rendimentos de 2, 4 e 37%, respectivamente.

Na oxidação do pentanal observou-se transformação quase total em ácido pentanóico, demonstrando boa reatividade com 85% de rendimento. Esta reatividade, diferente dos demais aldeídos formados neste estudo, se deve, provavelmente, a uma maior solubilidade do pentanal no meio reacional aquoso. portanto, se ocorre a formação de pentanal na oxidação do álcool n-pentílico, o aldeído deve transformar-se completamente no ácido. O baixo rendimento de ácido pentanóico na oxidação do pentanol é explicado pela baixa reatividade deste substrato e o gasto de corrente em reações paralelas. Assim, o grande consumo de carga exigida para esta transformação não foi suficiente para oxidar o aldeído a ácido com bons rendimentos.

O álcool cicloexílico foi oxidado passando-se um número de Faradays suficiente para transferência de 2 e 8 elétrons/molécula, obtendo-se rendimentos de 20,5 e 34% para cicloexanona e 8 e 50% para o ácido adípico, respectivamente.

A oxidação da cicloexanona com 6 elétrons/molécula originou como único produto o ácido adípico, com 65% de rendimento. Esta oxidação foi realizada para demonstrar que o caminho reacional de formação do diácido a partir do álcool passa pelo intermediário cetona.

O álcool ciclopentílico, passando-se número de Faradays correspondente a 2 elétrons/molécula, foi oxidado a ciclopentanona com rendimento de 73%. Passando-se número de Faradays correspondente a 8 elétrons/molécula, obteve-se 13% de ciclopentanona e 27% de ácido glutárico, mais uma mistura complexa de produtos não identificados. Observando-se os rendimentos obtidos nota-se que a oxidação do álcool ciclopentílico foi mais seletiva que a do cicloexanol.

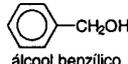
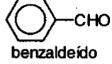
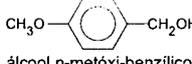
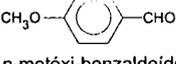
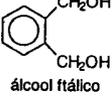
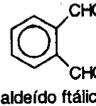
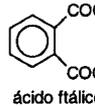
Na oxidação do álcool alílico houve uma queda rápida da corrente, indicando possivelmente passivação do eletrodo de trabalho por adsorção de materiais orgânicos. Neste caso foi feita a eletrólise a potencial constante (+1,6V vs. ECS) sendo necessário usar uma técnica diferente da usada nas outras oxidações. Quando a corrente diminuiu para valores residuais, aplicou-se um potencial igual a -0,2V por alguns segundos para promover a desorção do material orgânico. Em seguida, reaplicou-se o potencial de +1,6V, conseguindo-se assim uma corrente maior. Este procedimento foi repetido sucessivamente. Como a massa extraída foi muito pequena (139mg) correspondendo a uma mistura complexa de produtos não identificados, supõe-se que houve fragmentação da molécula do álcool durante a reação, formando produtos voláteis que não puderam ser isolados e identificados.

O álcool benzílico foi oxidado a benzaldeído passando-se 2 e 4 elétrons/molécula, com rendimentos de 81 e 85%, respectivamente. Este resultado mostra a grande seletividade deste meio reacional em relação a este substrato, pois o benzaldeído não foi oxidado a ácido benzóico nem mesmo passando-se excesso de elétrons por molécula.

O álcool *p*-metóxi-benzílico sofre oxidação direta no eletrodo de platina na faixa de potencial utilizado nestas oxidações. Mesmo assim foi feita a oxidação do álcool *p*-metóxi-benzílico com e sem oxidante para detectar se o produto seria o mesmo. Observou-se então que, com o cério, o único produto obtido foi o *p*-metóxi-benzaldeído com 98% de rendimento e que sem o cério os produtos foram *p*-metóxi-benzaldeído e ácido *p*-metóxi-benzóico com rendimentos de 95 e 3%, respectivamente. Apesar da diferença ser pequena, pode-se dizer que a seletividade na oxidação com o mediador cério^{IV} é maior do que sem ele.

As oxidações realizadas do 1,4-butanodiol tiveram um comportamento esperado do ponto de vista eletroquímico, com altas correntes devido à presença de duas hidroxilas oxidáveis na mesma molécula. Foi, aqui, possível aplicar corrente na

Tabela 1. Oxidações dos substratos estudados com metanossulfonato cérico em sistema bifásico.

SUBSTRATO	CARGA	TEMPO F/mol	PRODUTOS (h)	REND. (%)
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH álcool n-pentílico	2,20 4,68 7,08	5 11,5 28	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH ácido pentanóico	2 4 37
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO pentanal	2,05	31	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH ácido pentanóico	85
 álcool cicloexílico	2,20 9,02	7 23	 (a)  (b)	20,5(a);8(b) 34(a);50(b)
 cicloexanona	6,61	48	 ácido adípico	65
 álcool ciclopentílico	2,20 9,68	8 35,5	 (c)  (d)	73(c) 13(c);27(d)
CH ₂ =CHCH ₂ OH álcool alílico	1,18	8	mistura complexa de produtos não identificados	-
 álcool benzílico	2,18 4,54	5,3 20	 benzaldeído	81 85
 álcool p-metóxi-benzílico	1,88 2,43	7 24	 p-metóxi-benzaldeído	98 98
HO-(CH ₂) ₄ -OH 1,4-butanodiol	2,20 4,40	3,7 8,8	mistura complexa de produtos não identificados	-
 álcool ftálico	3,87	42	 (e)  (f)  (g)	60(e) 28(f) 9(g)

faixa de 200-100 mA e demonstrar que o material de partida consumiu todo o Ce^{IV} gerado. Isto foi confirmado pela ausência do substrato após a reação. No entanto, esta alta reatividade conduziu a uma ausência de seletividade, obtendo-se uma mistura complexa de produtos que impossibilitou sua separação e identificação.

O álcool ftálico foi oxidado a ftalida, aldeído ftálico e ácido ftálico com rendimentos de 60, 28 e 9%, respectivamente, sem a formação da 4-hidróxi-ftalida. Pode-se notar que este meio é mais adequado para a formação preferencial da ftalida do que aquele por nós descrito anteriormente^{7c,e}.

O mecanismo proposto para estas oxidações²⁰ nas quais um mol de elétrons é transferido ao substrato por um mol do mediador, é aquele mostrado esquematicamente na figura 1, onde ocorre primeiro formação de cátion radical no oxigênio seguido de perdas sucessivas de mais um elétron e dois H⁺ com formação da carbonila (-2e⁻ e -2H⁺). No caso de um álcool primário, o aldeído formado sofre nova oxidação obtendo-se ácido carboxílico e um álcool secundário é oxidado diretamente à cetona.

A figura 1 propõe também a abertura do anel na oxidação de cetonas cíclicas, (-8e⁻, -8H⁺ e +3H₂O). Como ficou demonstrado

para a oxidação da cicloexanona, onde obtém-se produtos de cadeia aberta, ácidos dicarboxílicos, supõe-se que também a oxidação do ciclopentanol passe pela formação intermediária da cetona correspondente.

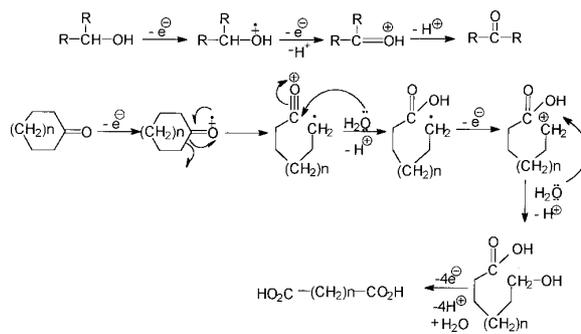


Figura 1. Mecanismo da oxidação de álcoois e cetonas cíclicas pelo metanossulfonato cérico.

A ftalida é um produto gerado pela oxidação de apenas uma das hidroxilas do álcool ftálico a aldeído, que forma um hemiacetal com a hidroxila vizinha. A 4-hidroxiftalida se oxida, subsequentemente, à ftalida. A não ocorrência da 4-hidroxiftalida como produto e a maior proporção da ftalida obtida na mistura de outros dois produtos em quantidades inferiores, indica fortemente a existência das condições de seletividade devido ao uso do sistema bifásico nesta oxidação.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o método é eficiente para as oxidações de álcoois e dióis e que em alguns casos, como nas oxidações dos álcoois ciclopentílico, benzílico, *p*-metóxi-benzílico e ftálico, houve seletividade reacional. Esta se deve ao fato de que os álcoois e dióis são substâncias hidrofílicas e são oxidadas pelo Ce^{IV} contido na fase aquosa. As cetonas, aldeídos e lactonas utilizadas são substâncias hidrofóbicas que, uma vez produzidas, ficam dissolvidas na fase orgânica não entrando em contato com o oxidante na fase aquosa. No caso do pentanal, uma pequena solubilidade em água conduz à sua transformação em ácido pentanóico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES e CNPq os auxílios à pesquisa e as bolsas recebidas.

REFERÊNCIAS

1. Ho, T. L.; *Synthesis* **1973**, 347.
2. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; *Tetrahedron* **1986**, 42, 6573.
3. Molander, G. A.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29.
4. Ho, T. L., *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*; Mijs, W. J. e de Jonge, C. R. H. I.; Eds.; Plenum Press, New York 1986, 569.
5. Baciocchi, E.; Ruzziconi, R.; *Free Radicals in Synthesis and Biology*; F. Minisci, Ed.; Kluwer Academic Publisher, Series C: Mathematical and Physical Sciences 1989, 260, 155.
6. a- Ho, T. L.; *Synthesis*, **1978**, 936. b-Ho, T.L.; *Synth. Commun.* **1979**, 9, 237. c- Tomioka, H.; Oshima, K.; Nozaki, H.; *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5, 539. d- Kanemoto, S.; Tomioka, K.; Oshima, K.; Nozaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 105. e- Kajigaeshi, S.; Nakagawa, T.; Nagasaki, N.; Yamasaki, H.; Fujisaki, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 747.
7. Torii, S.; Tanaka, H.; Inokuchi, T.; Nakane, S.; Akada, M.; Saito, N.; Sirakawa, T.; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1647.
8. Palombari, R.; Rol, C.; Sebastiani, G.V.; *Gazz. Chem. Ital.* **1986**, 116.
9. Pinson, J.; Saveant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1506.
10. Tzedakis, T.; Savall, A. J.; *Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 589.
11. Spotnitz, R. M.; Kreh, R. P.; Lundquist, J. T.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 209.
12. Kreh, R. P.; Spotnitz, R. M.; Lundquist, J. T.; *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1067.
13. Kreh, R. P.; Spotnitz, R. M.; Lundquist, J. T.; *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1526.
14. Cho, L. Y.; Romero, J. R.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 8757.
15. Cho, L. Y.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **1998**, 21, 144.
16. a- Lavagnoli, L. V.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *Resumos da 18ª Reunião Anual da SBQ* **1995**, QO-84. b- Cho, L. Y.; Romero, J. R.; *Resumos da 18ª Reunião Anual da SBQ* **1995**, QO-152. c- Lavagnoli, L. V.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *Resumos da 19ª Reunião Anual da SBQ* **1996**, QO-046. d- Lavagnoli, L. V.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *Anais do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica* **1996**, 120.
17. a- Madurro, J. M.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; *Tetrahedron Lett.* **1988**, 765. b- De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; Madurro, J. M.; *Quím. Nova* **1988**, 11, 367. c- Campos, J. L.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; *Synthesis* **1990**, 7, 597. d- Navarro, M.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 399. e- Navarro, M.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R., *Tetrahedron* **1991**, 47, 851-857. f- Oliveira, S. M.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; Miller, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 70. g- Carrijo, R. M. C.; Romero, J. R.; *Synth. Commun.* **1994**, 433. h- Lavagnoli, L. V.; Navarro, M.; De Giovanni, W. F.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **1995**, 18, 157. i- Navarro, M.; Galembeck, S. E.; Romero, J. R.; De Giovanni, W. F.; *Polyhedron* **1996**, 15, 1531. j) Lima, E. C.; Romero, J. R.; De Giovanni, W. F.; *Polyhedron* **1998**, 17, 313.
18. Zinner, L. B.; *Anais da Associação Brasileira de Química* **1979**, 30, 27.
19. Fieser, L. F.; Fieser, M.; *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York 1967, 883.
20. Lavagnoli, L. V.; *Dissertação de Mestrado*, FFCL-USP, Ribeirão Preto, 1996.