

Hidrodimerização catódica de olefinas em catodo de pó de grafita

*Ronny F. M. de Souza¹ (PG), Wellington B. Gonçalves¹ (IC), Madalena C. C. Areias¹ (PQ), Lothar W. Bieber¹ (PQ) e Marcelo Navarro¹ (PQ)

¹ Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, av. Prof. Luis Freire S/N, 50740-901 Recife, Brasil. Fax: +55 81 2126 8442.; Tel: +55 81 2126 7447; E-mail:ronnyfms@hotmail.com

Palavras Chave: eletrossíntese orgânica, hidrodimerização catódica, hidrogenação, célula de cavidade, olefinas, eletrólito aquoso.

Introdução

Um dos maiores desafios em química orgânica é a formação de novas ligações carbono-carbono num arranjo definido. No entanto, os procedimentos sintéticos convencionais são caracterizados pela baixa eficiência atômica e larga geração de resíduos tóxicos e/ou inflamáveis. Pressões econômicas e ambientais têm forçado os químicos a desenvolverem novas metodologias sintéticas. Neste contexto, a eletrossíntese orgânica tem se consolidado e sido uma alternativa a muitos procedimentos sintéticos convencionais [1].

Vale destacar os avanços obtidos na reação de hidrodimerização catódica e sua utilidade para indústria química na produção da adiponitrila [2]. Porém, a hidrodimerização de olefinas diativadas ainda necessita de solventes anidros para suprimir a o processo de hidrogenação competitivo [3]. Aqui mostramos uma metodologia eletrossintética [4-5] seletiva, limpa e eficiente na obtenção de adutos de hidrodimerização do maleato de metila **1a** e fumarato de etila **1b** usando cátodo de pó de grafita livre de solventes orgânicos em célula de cavidade (Figura 1).

Resultados e Discussão

No Figura 1 observamos que a redução eletroquímica das olefinas **1a** e **1b** leva a produtos de hidrogenação **2a** e **2b** e hidrodimerização catódica **3a** e **3b**. Frequentemente a seletividade desta reação é feita pelo rigoroso controle de água no meio reacional. Recentemente a hidrogenação eletroquímica de **1b** foi bem descrita em meio aquoso [6].

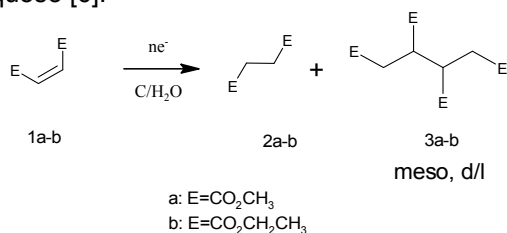


Figura 1. Reação de hidrodimerização catódica.

Analisando a tabela 1, pode-se observar que o hidrodímero **3a** é favorecido em potenciais mais negativos (entradas 1-3) com o método A. Utilizando 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

o método B observa-se que a prata melhora os rendimentos de **3a** (entradas 4-6). O mesmo estudo quando aplicado em **1b** mostra um comportamento semelhante, porém com menores rendimentos do hidrodímero **3b** (entradas 7-12).

Tabela 1. Resultados da reação de hidrodimerização catódica

Entrada	Método	Olefina	E / V	Rend. (%)	
				2	3
1	A	1a	-1.0	16	10
2	A	1a	-1.2	11	54
3	A	1a	-1.4	31	54
4	B	1a	-1.0	28	44
5	B	1a	-1.2	1	76
6	B	1a	-1.4	2	77
7	A	1b	-1.0	n.d.	2
8	A	1b	-1.2	14	44
9	A	1b	-1.4	19	29
10	B	1b	-1.0	9	25
11	B	1b	-1.2	20	66
12	B	1b	-1.4	20	54

^a O procedimento experimental é descrito na referencia 4. ^b (vs. Ag/AgCl, KCl sat.). ^c Rendimentos determinados por GC. Método A (150 mg de grafita), método B (150 mg de grafita misturado com 2% de Ag), ambos usando solução KBr 0,1 M como eletrólito de suporte.

Conclusões

A hidrodimerização de olefinas diativadas em célula de cavidade mostrou ser simples, ambientalmente viável e apresentou bons rendimentos de **3a** e **3b**. Parâmetros como potencial e material catódico influenciam nos rendimentos.

Agradecimentos

Capes, CNPq, FACEPE e UFPE.

¹ Lund, H.; Baizer, M. M. *Organic Electrochemistry an Introduction and a Guide*; 4th Ed. New York, 2001.

² Guedes, C. D.; Silva, B. M. *Quim. Nova*, 1993, 16, 5.

³ Doherty, A. P.; Scott, K. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 442, 35.

⁴ Areias, M. C. C.; Navarro, M.; Bieber, L. W.; Diniz, F. B.; Leonel, E.; Cachet-Vivier, C.; Nedelec, J. Y. *Electrochim. Acta.* 2008, 53, 6477.

⁵ Souza, R. F. M.; Souza, C. A.; Areias, M. C. C.; Cachet-Vivier, C.; Laurent, M.; Barhdadi, R.; Leonel, E.; Navarro, M.; Bieber, L. W. *Electrochim. Acta.* 2010, 56, 575.

⁶ Junior, J. G. S.; Goulart, M. O.F.; Navarro, M. *Tetrahedron*, 1999, 55, 7405.