

Rosa Maria C. Carrijo

Dep. Química - UFU - Av. João Naves de Ávila, 2160 - Campus Sta. Mônica - 38400-902 - Uberlândia - MG

José Ricardo Romero

Dep. Química - FFCL - Rib. Preto - USP - Av. Bandeirantes, 3900 - 14040-910 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 15/9/98; aceito em 17/11/99

CATALYTIC AND ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC SUBSTRATES. CERIUM AS OXIDANT. This paper reviews the catalytic and electrocatalytic oxidation of organic compounds using cerium (IV) salts. Direct and indirect methods and those using modified electrodes are described.

Keywords: catalytic oxidation; electrocatalytic oxidation; cerium salts.

INTRODUÇÃO

A síntese eletroquímica de compostos orgânicos tem sido assunto de investigações laboratoriais desde meados do século XIX. Nos últimos anos, devido principalmente à viabilidade econômica, um grande número de reagentes usados em química sintética são preparados por métodos eletroquímicos¹. Estes incluem cloro, soda cáustica, sódio, magnésio e periodatos².

A oxidação e a redução eletroquímica em síntese orgânica oferecem outras vantagens importantes sobre os métodos convencionais: condições suaves de reação, as quais freqüentemente garantem uma alta seletividade; utilização do elétron como reagente redox, que conduz a drástica redução dos problemas ambientais; maior eficiência no processo de transformação de matéria-prima; facilidade no processo de separação e isolamento dos produtos.

Um dos principais objetivos dos eletroquímicos orgânicos é o de realizar eletrossínteses eficientes, com alto rendimento em produtos e eficiência de corrente, em processos reconhecidamente menos poluentes, mais rápidos, suaves e mais baratos. Muitos processos com estas características são conhecidos com aplicação industrial³.

Em termos de química sintética, poucas áreas tem presenciado um crescimento tão grande quanto o obtido através da aplicação de reagentes lantanídeos na síntese orgânica. Como testemunho, têm surgido excelentes revisões⁴⁻¹⁰ que revelam o interesse na área.

Boas revisões sobre cério em síntese orgânica podem ser encontradas, mas a maior parte trata do uso do cério em quantidades estequiométricas para a transformação de substratos orgânicos^{11,12,13}.

O objetivo deste artigo, longe de esgotar o assunto, é o de levar ao conhecimento do pesquisador com interesse na área de catálise e eletrocatalise orgânica ou áreas afins, informações importantes a respeito do reagente oxidante de cério e sua aplicação em transformações de substratos orgânicos.

FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE O SISTEMA E O REAGENTE REDOX

Princípio da Eletrossíntese Indireta

Na reação eletroquímica, a capacidade de reduzir ou oxidar uma determinada espécie eletroativa, através de transferência de elétron, confere uma notável característica para a eletrossíntese

orgânica, pois não utiliza reagentes químicos. Nas reações orgânicas convencionais, a reação geralmente ocorre entre reagentes nucleofílicos (N^-) e eletrofílicos (E^+). Para que ocorra reação entre reagentes de mesma polaridade seria necessário efetuar a inversão de polaridade do reagente, chamada de *Umpolung*¹⁴, de difícil execução em reações orgânicas convencionais. Entretanto na eletroquímica orgânica, a própria transferência de elétrons é responsável pela inversão de polaridade. Com isto, torna-se possível uma variedade maior de processos.

As reações eletroquímicas envolvendo substratos orgânicos podem ser classificadas em diretas e indiretas^{15,16}, dependendo da maneira como a transferência eletrônica ocorre em relação ao substrato.

Reações diretas são aquelas onde a transferência de elétrons ocorre entre o substrato e o eletrodo de trabalho.

Reações indiretas são aquelas onde a troca de elétrons se dá entre o substrato e o mediador e deste com o eletrodo. Como o agente redox (mediador) é continuamente regenerado no eletrodo e usado na reação química com o substrato, o processo se torna cíclico e mais conhecido como *eletrocatalise*.

Embora de um crescimento mais recente, este método tem uma longa tradição¹⁷ e em alguns casos encontra aplicações industriais^{18,19}.

Como demonstrado na Figura 1, a eletrólise indireta combina uma etapa heterogênea, que é a formação e regeneração do catalisador redox na sua forma ativa na superfície do eletrodo, com uma reação redox homogênea do substrato com o mediador ativo.

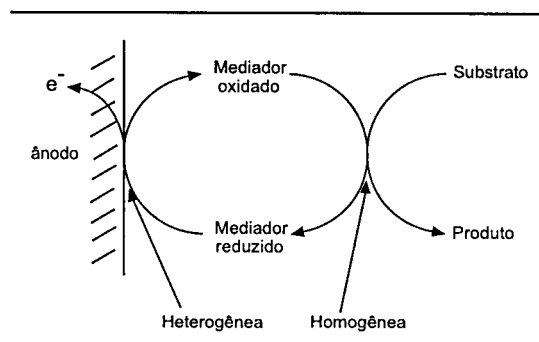


Figura 1. Princípio da eletrólise indireta exemplificada pela oxidação.

Este método eletroquímico tem sido largamente aceito e tem se desenvolvido bastante nos últimos 30 anos^{20,21}.

A regeneração eletroquímica do mediador pode ser feita

e-mail: carrijo@ufu.br

e-mail: jrromero@usp.br

através de três caminhos diferentes: *out cell*^{17,19}, *in cell*^{19,22} e utilizando-se eletrodo modificado²³, onde os dois primeiros se referem a processos homogêneos, pois a troca de elétrons entre o mediador e o substrato se dá em solução. Já o terceiro caminho se refere a um processo heterogêneo, pois o mediador se encontra fixado na superfície sólida do eletrodo, enquanto o substrato se encontra na solução.

O método *out cell* é o mais antigo¹⁷. Consiste em duas etapas, sendo que na primeira delas, o agente redox reage com o substrato no reator e é subsequentemente separado dos produtos. Na segunda etapa, este é regenerado externamente na célula eletrolítica^{17,19,22}. (Fig. 2)

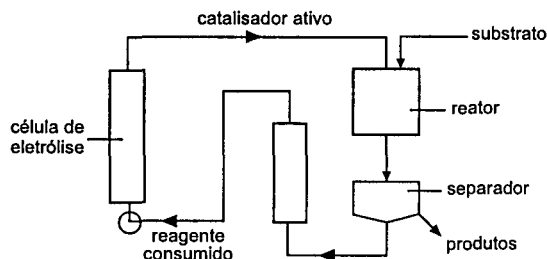


Figura 2. Diagrama de operação de um processo eletroquímico com regeneração externa do catalisador redox (*out cell*).

Este método possui as seguintes vantagens: etapas químicas e eletroquímicas podem ser otimizadas independentemente uma da outra; reações paralelas do substrato e produtos não podem afetar desfavoravelmente a reação desejada no eletrodo e tampouco o potencial aplicado no eletrodo pode interferir com a reação homogênea.

No método *in cell*^{15,19,22}, a regeneração eletroquímica do catalisador redox consiste na transformação contínua para sua forma ativa, em um único recipiente, sem necessidade de isolamento (Fig. 3). O catalisador redox é regenerado no próprio compartimento em que ocorre a oxidação do substrato. Esses agentes transferidores de elétrons, muitas vezes chamados de mediadores, servem como catalisadores para a transferência de elétrons entre o eletrodo e o substrato, podendo assim, serem utilizados em quantidades catalíticas.

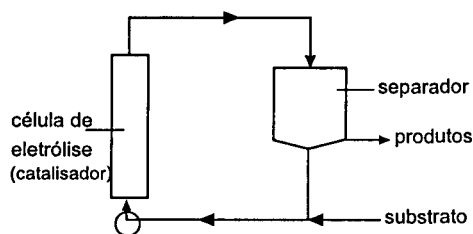


Figura 3. Diagrama de operação de um processo eletroquímico com regeneração interna do catalisador redox (*in cell*).

Devido às reações químicas e eletroquímicas ocorrerem no mesmo compartimento, o processo *in cell* não pode ser realizado tão facilmente como o *out cell*. A razão está na necessidade de se encontrar condições nas quais o substrato orgânico, intermediários reativos e produtos não interfiram na regeneração eletroquímica do mediador e também não sofram reação no eletrodo. Esta é a principal razão pela qual só recentemente este método tem sido aplicado mais freqüentemente. Ao lado da vantagem de menor investimento, está a maior facilidade de separação dos produtos a partir de quantidades catalíticas do agente redox, em comparação com o método *out cell* em que quantidades, no mínimo equivalentes de reagentes, têm que ser utilizadas.

O método utilizando eletrodos modificados²³ consiste em fixar o agente redox, ativado eletroquimicamente, na superfície do eletrodo e este é regenerado continuamente após a reação com o substrato (Fig. 4). Neste caso a etapa de separação do agente redox é desnecessária.

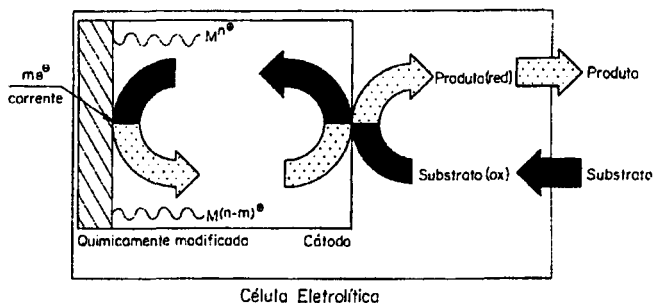


Figura 4. Eletrodos modificados em eletroquímica indireta.

Lantanídeos: características e aplicações em síntese orgânica

Como já foi mencionado na introdução, evidencia-se um grande crescimento da aplicação de reagentes lantanídeos em síntese orgânica. Isto se deve, principalmente, às características bastante peculiares destes reagentes.

Apesar de vários minerais contendo lantanídeos serem conhecidos, depósitos destes minerais raramente são encontrados na natureza. A principal fonte mineral para lantanídeos mais leves é a monazita, que contém misturas de lantanídeos e tório (Ln,ThPO_4 , uma espécie de mineral fosfato, de coloração amarelo escuro e que possui radioatividade. Outro mineral fosfato mineral, xenotime, é a principal fonte de lantanídeos mais pesados²⁴.

Os lantanídeos, localizados no sexto período da tabela periódica, fazem parte de uma família de metais que apresentam valores de energia de ionização baixos, tendendo assim a formar íons positivos. Estes são, algumas vezes, referidos como terras raras, um nome um tanto impróprio por eles não serem particularmente raros. Um exemplo é o cério, que é tão abundante na natureza quanto o cobre.

A produção destes metais em larga escala começou em 1895. Em período anterior ao século XIX o Brasil foi o maior produtor mundial de metais terras raras, possuindo abundantes depósitos na região do estado do Espírito Santo. Desde os anos 80 a China se tornou o maior produtor do mundo²⁴.

Estes metais apresentam aplicações metalúrgicas na produção de ligas, na redução de catalisadores para controle de poluição e em processos de "cracking", oxidações e síntese, além de várias outras aplicações²⁴.

No caso dos lantanídeos, a correlação entre o estado de oxidação e a configuração eletrônica é uma exceção. Como a configuração $6s^2$ é em geral a mais característica para os lantanídeos, um estado uniforme dispositivo deveria ser esperado; no entanto, os elementos desde Lantânio até Itérbio favorecem o estado tripositivo com uma uniformidade que não tem precedentes na tabela periódica²⁵.

Contrário a essa uniformidade existem alguns estados de oxidação atípicos que são predominantes quando o íon pode atingir a configuração vazia (f^0), semi-preenchida (f^7), ou totalmente preenchida (f^{14}). Assim, Ce^{3+} , que é um íon f^1 , pode ser oxidado para Ce^{4+} (f^0), um forte e útil agente oxidante. O outro estado de oxidação atípico mais comum é o Eu^{2+} , que é um íon f^7 , sendo este bom agente redutor.

O tamanho dos átomos e íons é determinado pela carga nuclear e pelo grau de ocupação da configuração eletrônica. No período, há uma contração grande e regular no tamanho do átomo com o aumento no número atômico, pois a adição de

elétrons ocorre na mesma camada de valência ocasionando assim um aumento da carga nuclear efetiva, visto que o efeito de blindagem será o mesmo para os elementos.

No caso da série dos lantanídeos, o raio dos íons M^{3+} contrai de 1,16Å para o La^{3+} a 0,98Å para o Lu^{3+} . Esse decréscimo de 28% no raio leva a um importante aumento na entalpia de hidratação através da série. Este fenômeno é conhecido como *Contração Lantanídea* e é, em parte, atribuído à adição dos elétrons se dar na subcamada $(n-2)f$ protegida. Assim, o aumento do efeito blindagem dos elétrons da sub-camada f compensa quase completamente o aumento da carga nuclear, resultando apenas numa pequena contração através da série.

Esta pequena variação no tamanho observado é responsável por pequenas variações nas propriedades que permitem, por exemplo, a separação dos lantanídeos por métodos de fracionamento habituais.

Raios atômico e iônico afetam as propriedades dos metais e seus cátions, que refletem atração ou repulsão dos elétrons e ânions como, por exemplo, a sua basicidade. Em geral, basicidade é uma medida da facilidade com que espécies perdem elétrons. No caso dos lantanídeos, o caráter básico deve decrescer do lantânio para o lutécio, enquanto o raio também decresce nesta mesma ordem.

Os elétrons de valência dos elementos lantanídeos estão nos orbitais $4f$. Os orbitais $4f$ não têm extensão radial significativa além dos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ preenchidos do gás inerte xenônio. A falta de uma superposição extensiva dos orbitais metal-ligante nos complexos organometálicos indica que algumas interações covalentes valiosas, tais como a retro doação- π , não devem ser possíveis, o que faz com que os lantanídeos não se coordenem facilmente com olefinas, CO e fosfinas. Por outro lado, seus íons são grandes e podem acomodar altos números de coordenação, de 4 até 12, sendo o rearranjo de ligantes e modificações reversíveis da geometria de coordenação relativamente fáceis na ausência de fatores orbitais, quando demanda eletrostática é encontrada. Tal comportamento é essencial na catálise homogênea, pois a troca de ligantes levaria a mudanças nos potenciais de oxidação.

Outro aspecto importante dos lantanídeos é a baixa toxicidade, sendo este um importante pré-requisito para sua aplicação em larga escala²⁴.

Espécies tetravalentes da série dos lantanídeos, tais como, Ce, Pr, Nd, Tb e Dy foram preparadas, mas somente as de cério são facilmente acessíveis⁶. Em relação ao cério, a utilidade sintética do seu forte poder oxidante, para a química orgânica, começou a ser explorada a partir da metade do século XIX e pode ser encontrada em alguns livros^{24,26,27,28} e revisões^{11,12,13}.

Os compostos de cério

Entre os complexos de lantanídeos, somente o cério tem um estado de oxidação tetrapositivo suficientemente estável para coexistir com ligantes orgânicos e sua natureza oxidante é grande a ponto de limitar seus complexos para aqueles com ligantes que não são facilmente oxidáveis.

Os compostos de cério (IV) representam os mais notáveis oxidantes dos reagentes lantanídeos, sendo o hexanitratocerato (IV) de amônio $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ²⁹ (abreviado como CAN, *cerium ammonium nitrate*), o mais conhecido deles.

O CAN é composto de cátions amônio e ânions hexanitratocerato (IV) com um número de coordenação 12 para cério. O ânion divalente hexanitratocerato (IV) resulta da coordenação bidentada de seis grupos nitrato no cério, com estereoquímica distorcida de icosaedro³⁰, como mostrado na Figura 5. Quando $Ce(IV)$ do CAN é reduzido a $Ce(III)$, o ânion pentanitratocerato (III) com um número de coordenação 10 é produzido. Claramente, um entendimento exato do mecanismo das oxidações do CAN requer conhecimento da estrutura da espécie reagente.

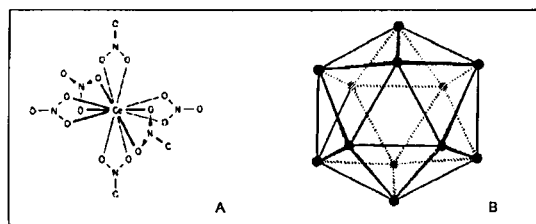


Figura 5. Representação esquemática do CAN: (A)- estrutural; (B)- geométrica³¹.

Como pode ser esperado para oxidantes fortes que recebem um elétron, a química do CAN, como se observa nos demais derivados de $Ce(IV)$, nas oxidações de espécies orgânicas aniônicas ou neutras, envolve sempre a formação de radical e^- ou cátion radical^{27,28}. Normalmente esses intermediários sofrem rápida oxidação para fornecer produtos neutros pela transferência de elétrons (reação de esfera externa, *outer sphere*) ou pela transferência de elétrons através das ligações dos ligantes (reação de esfera interna *inner sphere*).

Devido às oxidações com $Ce(IV)$ se darem frequentemente com compostos orgânicos neutros, os intermediários cátions-radicalares são mais encontrados. O destino destes intermediários depende de suas estruturas, podendo sofrer fragmentação, rearranjo, clivagem da ligação C-H, transferência de hidrogênio ou clivagem da ligação C-C, dependendo da estrutura do material de partida.

TRANSFORMAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS

Reações de Oxidação

Embora oxidações de compostos orgânicos com íon cério tenham sido largamente estudadas³²⁻⁴², sua utilização em síntese fica limitada pela necessidade de grandes quantidades do reagente oxidante e uma variabilidade maior dos produtos obtidos. Isto se deve ao fato dos compostos de cério (IV) possuírem uma massa molecular relativamente alta ($MM_{CAN} = 548g/mol$) e serem transferidores de somente um elétron. Por isso, métodos utilizando complexos ou sais de cério como catalisadores têm importância fundamental e vem sendo largamente empregados.

Estes métodos consistem em utilizar os complexos ou sais de cério em quantidades catalíticas, onde eles podem ser reoxidados por um agente co-oxidante presente, ou eletroquimicamente através da aplicação de um potencial adequado.

Uma completa descrição da química de vários oxidantes de cério está muito além desta revisão; no entanto, algumas utilizações importantes de cério como mediador em transformações de substratos orgânicos são mostradas a seguir.

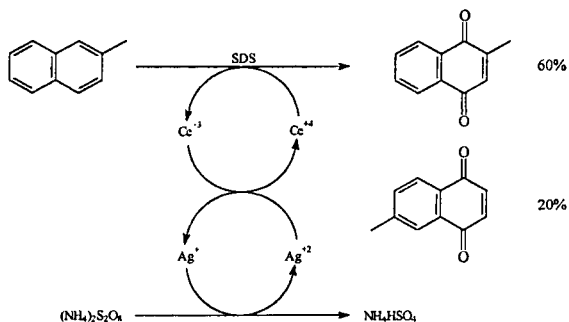
ARENOS E SISTEMAS AROMÁTICOS

Aldeídos aromáticos, cetonas e quinonas são importantes reagentes químicos obtidos de oxidações e com aplicações tais como intermediários químicos, farmacêuticos, química agrícola, química de papel e polpa, tintas, e química de fragrância e aromatizante.

Catálise Química

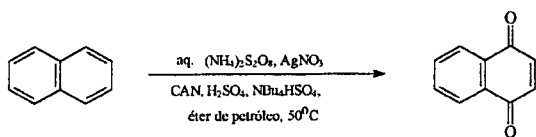
Oxidação de sistemas aromáticos polinucleares para quinonas utilizando oxidantes de cério (IV) se processa com bons rendimentos, mas se limita a moléculas simples e simétricas^{43,44}.

Sistemas catalíticos usando sulfato de cério (IV) amoniacal (CAS) são usados na oxidação de hidrocarbonetos policíclicos para quinonas. A reação, feita sob condições bifásicas, tem o reagente oxidante $Ce(IV)$ rapidamente regenerado na solução pelo persulfato com íons Ag^+ (Esquema 1)⁴⁵, através de uma sequência reacional sincronizada.



Esquema 1. Oxidação do 2-metil-naftaleno em meio bifásico utilizando o cério(IV).

A utilidade dos oxidantes de cério fica restrita algumas vezes, devido à sua baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos. Como pode ser visto, a metodologia utilizando o sistema bifásico resolve este problema, como a usada na oxidação de naftaleno sob condições semelhantes (Esquema 2)⁴⁶. A catálise de transferência de fase utiliza o bissulfato de tetrabutilamônio como transferidor de íon cérico para a fase orgânica, onde se processa a oxidação do substrato orgânico. Tal como mostrado no Esquema 1, o $Ce(III)$ é reoxidado na fase aquosa pelo íon Ag^+ e este, por sua vez, é reoxidado pelo íon persulfato.



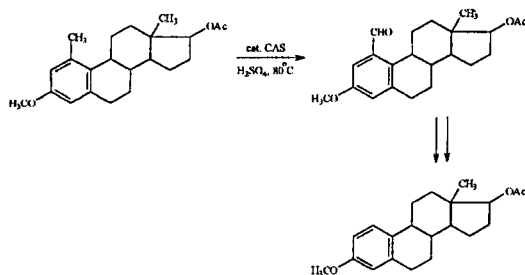
Esquema 2. Oxidação do naftaleno utilizando catalisador de transferência de fase

Catálise eletroquímica

Sendo a eletrocatalise *in cell*, um processo que envolve a geração eletroquímica do agente redox e uso deste agente para efetuar uma reação química, torna-se necessário encontrar condições sobre as quais os substratos orgânicos, intermediários reativos e produtos não retardam a regeneração eletroquímica do reagente redox. Esta é a razão principal porque este método somente tem sido aplicado mais recentemente.

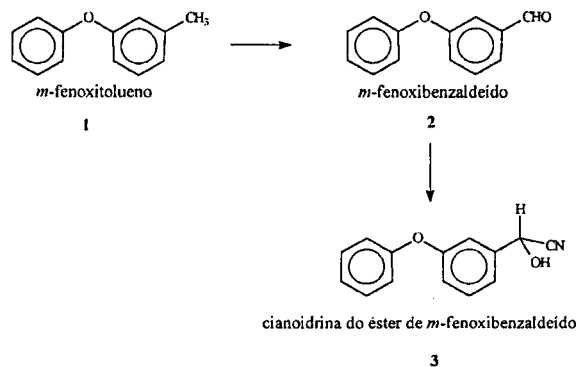
A síntese de aldeídos aromáticos, cetonas e quinonas através da oxidação de alquilbenzenos e hidrocarbonetos polinucleares utilizando $Ce(IV)$ como agente oxidante vem sendo investigada com regeneração *ex cell* do mediador⁴⁷⁻⁵⁴.

Grupos metil benzílicos podem ser convertidos a funções carbonílicas com seletividade. Por exemplo, *p*-xileno foi oxidado para 4-metilbenzaldeído pelo sulfato cérico em ácido sulfúrico a $80^\circ C$, sendo o oxidante continuamente regenerado no ânodo de PbO_2 ⁴⁷. Este método, de grande importância, foi utilizado como uma etapa chave na síntese de 19-noresteróides (Esquema 3)⁵⁵.



Esquema 3. Oxidação do *p*-xileno com regeneração eletroquímica do cério.

Os mais potentes inseticidas piretróides são ésteres de *m*-fenoxibenzaldeído cianoidrina (3). A maior parte das sínteses relatadas depende da oxidação parcial de *m*-fenoxitolueno (1) para *m*-fenoxibenzaldeído (2) (Esquema 4)⁵⁶.



Esquema 4. Rota alternativa para a síntese da cianoidrina 3.

Muitas rotas investigadas envolvem bromação do grupo metil seguido pela hidrólise. A oxidação em uma única etapa, neste caso, seria de grande interesse como uma das etapas na síntese de inseticidas.

Com base nos bons rendimentos obtidos na oxidação do tolueno para benzaldeído utilizando compostos de cério^{47,55,57}, Marroco e col.⁴⁹ investigaram o comportamento eletroquímico do íon cérico na presença de vários ácidos e a subsequente aplicação na síntese eletroquímica indireta do *m*-fenoxibenzaldeído a partir do *m*-fenoxitolueno. Neste estudo, o melhor resultado foi obtido na presença de ácido trifluoroacético⁴⁹.

A utilidade de cério (IV), particularmente em oxidações eletroquímicas indiretas, é limitada pelos contra-íons devido à instabilidade em relação à oxidação, reatividade indesejada em relação aos substratos orgânicos e baixa solubilidade. Kresh e col. encontraram que sais de metanossulfonato e trifluorometanossulfonato de cério, em meio aquoso de ácido metanossulfônico, são bons oxidantes para compostos alquil aromáticos e aromáticos policíclicos com alta seletividade e facilmente reciclados pela oxidação eletroquímica^{50,51,52}.

O ácido metanossulfônico proporcionou um meio ideal nas oxidações, devido aos benefícios tais como: baixo custo, segurança, baixa nucleofilia, estabilidade anódica e na oxidação do $Ce(IV)$ e alta solubilidade dos compostos de $Ce(III)$ e $Ce(IV)$.

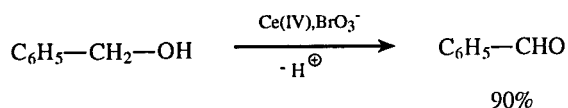
ÁLCOOIS

Catálise Química

Oxidação de álcoois para compostos carbonílicos catalisada por metal de transição foi largamente estudada⁵⁸. Uma variedade de co-oxidantes orgânicos foram empregados com alguns metais de transição, tais como o cério, mas poucos métodos usam co-oxidantes inorgânicos devido a sua insolubilidade em solventes orgânicos.

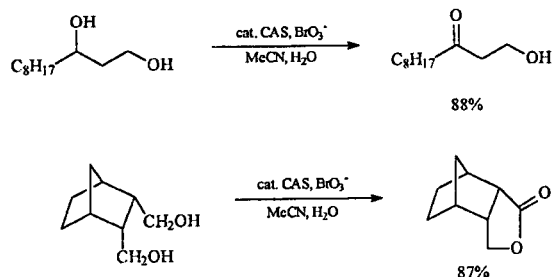
Em particular, sal de cério (IV) mostrou ser um oxidante efetivo na oxidação de arilmetanóis para os correspondentes produtos carbonílicos⁵⁹ na presença de bromato de sódio como co-oxidante, com excelentes rendimentos (Esquema 5). A reatividade desta classe de substâncias se deve ao fato do intermediário cátion-radical ser estabilizado por ressonância no anel aromático.

Álcoois primários alifáticos não são reativos na presença de oxidantes de cério. Assim reagentes de cério exibem boa seletividade na oxidação de álcoois secundários na presença de primários alifáticos. O emprego das duplas $CAN-NaBrO_3$ e $CAS-NaBrO_3$ (*Cerium Ammonium Sulphate*=CAS) oxida álcoois secundários a cetonas e certos dióis a ceto-álcoois com alta



Esquema 5. Oxidação do álcool benzílico utilizando bromato como co-oxidante.

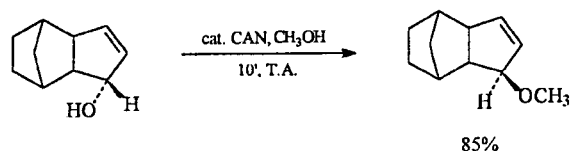
seletividade para a hidroxila secundária^{60,61}. 1,4-dióis primários dão δ -lactonas (Esquema 6).



Esquema 6. Oxidação seletiva de dióis na presença de Ce(IV) utilizando bromato como co-oxidante.

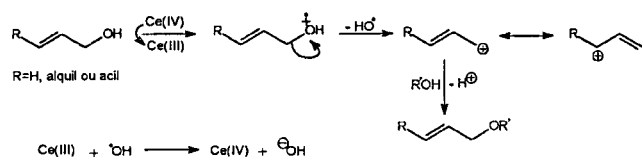
Os métodos comuns para conversão de álcoois em éteres são úteis, porém, na maior parte dos casos, estas metodologias são descritas somente para reações com substratos primários ou sob condições fortemente básicas ou ácidas.

Iranpoor e Mothaghineghad relatam o uso de Ce(IV) como um eficiente catalisador para a quebra da ligação C-O em álcoois benzílicos terciários e alílicos sob condições solvolíticas e não solvolíticas^{62,63}. Alcoólise seletiva destes álcoois é alcançada na presença de álcoois 1^{ários}, 2^{ários} e 3^{ários} e alguns outros compostos hidroxil em altos rendimentos usando Ce(IV) como o CAN (Esquema 7).



Esquema 7. Conversão catalítica de álcool alílico no correspondente éter na presença de Ce(IV).

O mecanismo proposto para a reação indica que sua natureza catalítica poderia ser devida à regeneração do Ce(IV) pelos radicais OH e OR formados, através da retirada de um elétron de Ce(III) pelo radical presente no meio reacional. Assim, o CAN atua como auto-catalisador e a reação continua com a adição de grupamentos ROH presentes na solução (Esquema 8).



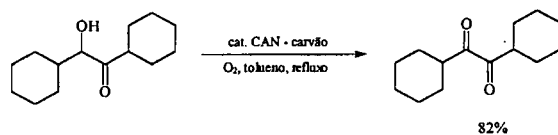
Esquema 8. Mecanismo da oxidação de álcool alílico com CAN atuando como co-catalisador.

É importante notar que a força motriz deste processo é a formação de um intermediário estável cátion alílico ou benzílico.

CAN adsorvido em carvão ativado na presença de O₂ do ar é

um eficiente catalisador para oxidação de álcoois benzílicos e outros para os correspondentes compostos carbonílicos, com bons rendimentos⁶⁴. Posteriormente, Beletskaya e col.⁶⁵ mostraram que o álcool benzílico podia ser quantitativamente convertido a benzaldeído, PhCHO, sob condições aeróbicas em ácido trifluoroacético na presença de quantidades catalíticas de CAN.

Reagentes oxidantes de cério (IV) são extremamente eficientes para a quebra oxidativa de dióis vicinais¹⁸. Muitos reagentes do tipo α -hidróxi-cetonas foram oxidados para produtos dicarbonílicos sem quebra, utilizando Ce(IV) adsorvido em carvão, sendo este um caminho para síntese de compostos biacetilas^{65,66} (Esquema 9).



Esquema 9. Oxidação de α -hidróxi-cetona na presença de Ce(IV) adsorvido em carvão ativado.

Catálise Eletroquímica

Oxidação eletroquímica dos álcoois envolvendo compostos de cério tem sido explorada só recentemente^{67,68,69,70}. Não têm havido estudo sistemático para esta classe de substratos, pois transformação química de álcoois através de oxidação utilizando compostos de Ce(IV) mostrou ser muito dependente da estrutura. Esta característica dos álcoois possibilita uma rica investigação, principalmente quanto à parte mecanística das reações.

Além de recentes, as investigações nas oxidações dos álcoois utilizando eletrocatalise, têm mostrado interesse para as metodologias nas quais a regeneração do mediador e a reação química se dá no mesmo compartimento eletrolítico^{67,68,69,70}. Por exemplo, Lavagnoli e col.⁶⁷ registraram a oxidação de alguns álcoois e dióis em meio bifásico utilizando metanossulfonato de cério (IV) como mediador (Figura 6).

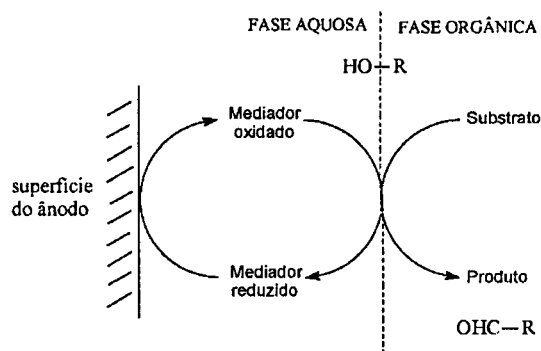


Figura 6. Representação do sistema de eletrossíntese indireta em meio bifásico.

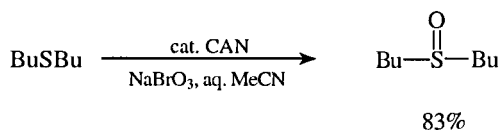
Durante muito tempo houve interesse na preparação de eletrodos modificados. Eletrodos quimicamente modificados com filmes de polímeros redox ativos têm sido largamente usados a partir de funcionalização de materiais eletroativos⁷¹. Embora, a aplicação destes eletrodos para o campo da eletrossíntese orgânica estar defasada, muitos resultados com sucesso tem sido relatados em reações de compostos orgânicos usando eletrodos cobertos com polímeros com espécies redox ativas.

Alguns íons metálicos agem como mediadores redox para oxidação anódica de compostos orgânicos. Em especial, o par

Morita e col. investigaram em alguns de seus trabalhos a atividade eletrocatalítica de eletrodo modificado de Ce(III) para a oxidação anódica de álcoois benzílicos substituídos^{69,70}. Espécies Ce(III) foram imobilizadas em um filme Nafion envolvendo eletrodo de carbono vítreo, a partir de soluções aquosas contendo sais simples de Ce(III), a partir de troca iônica. Estas espécies mostraram atividade para oxidação eletroquímica de álcoois benzílicos substituídos para correspondentes benzaldeídos, sendo a atividade bastante dependente da reatividade do substrato. Macro-eletrólise de álcool *p*-nitrobenzílico usando cério imobilizado no eletrodo forneceu *p*-nitro-benzaldeído com alto rendimento e seletividade.

OUTROS SUBSTRATOS

Reagentes de cério (IV) são também adequados para a oxidação quimiosseletiva de sulfetos a sulfóxidos. Sulfonas não foram encontradas como produtos nestas reações, quando excesso de oxidante é usado. Apesar de pouco aplicados, procedimentos catalíticos com CAN são conhecidos, utilizando como co-catalisador NaBrO_3 ou O_2 ^{68,69} (Esquema 10).

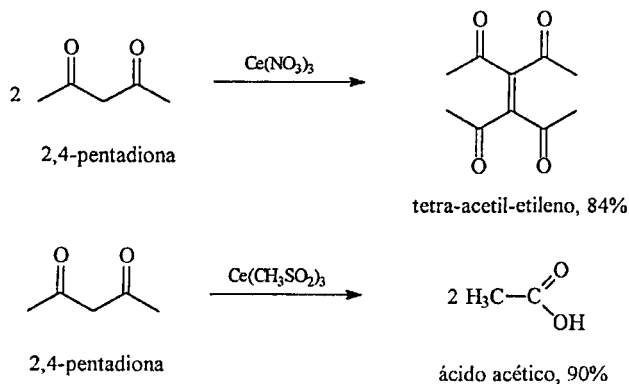


Esquema 10. Oxidação de sulfeto a sulfóxido utilizando Ce(IV).

Compostos carbonilados, tais como cetonas, são bastante interessantes, mas sua oxidação foi pouco explorada com compostos de cério.

Recentemente, Liu e col.^{74,75,76} investigaram o comportamento de alguns compostos β -dicarbonílicos e β -cianocarbonílicos em oxidações eletrocatalíticas utilizando reagentes de cério em meio ácido. Resultados interessantes foram obtidos quando comparados os produtos originados da oxidação com nitrato ceroso, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (anodicamente oxidado a Ce^{IV}) e aqueles originados da oxidação com metanossulfonato ceroso, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3$ (também anodicamente oxidado a Ce^{IV}).⁷⁶

No primeiro, somente dímeros insaturados foram obtidos e no segundo produtos de fragmentação. Exemplos destas oxidações são mostrados no Esquema 11 para o substrato 2,4-pentadiona.



Esquema 11. Oxidação de substratos β -dicarbonílicos utilizando compostos de Ce(IV).

OUTRAS APLICAÇÕES

Nos últimos anos a preocupação com considerações ambientais tem sido relevante no que diz respeito a dejetos químicos das indústrias, daí o grande interesse em metodologias nas quais se tem pouca perda para o meio ambiente. A síntese eletrocatalítica vem sendo uma alternativa na área de síntese muito explorada, por atender estes requisitos ambientais. Em particular, o par redox Ce(III)/Ce(IV) tem sido bastante explorado como mediador em eletrooxidação indireta devido à excelente seletividade para a oxidação parcial de compostos orgânicos. Por causa de suas propriedades oxidantes, Ce(IV) tem sido usado em tratamento de resíduo de material biológico⁷⁷, bem como em processo para remoção de SO₂ e NO_x de resíduos gasosos, com patentes sobre o método⁷⁸.

Recentemente Hoffmann e col.⁷⁹ apresentaram um processo para o tratamento de resíduos gasosos contendo SO₂ e NO_x envolvendo a oxidação de poluentes com cério em meio ácido, sendo este processo usado como planta piloto.

CONCLUSÕES

O campo da química das terras raras esteve estagnado por muitos anos até o ponto em que a química orgânica foi envolvida. O uso de oxidantes de cério em transformação de compostos orgânicos foi bastante explorado, apesar de ainda não estar esgotado. Contudo, os problemas ambientais causados pelos dejetos da indústria que utiliza os métodos de síntese orgânica convencionais, têm preocupado e despertado o interesse dos pesquisadores e da comunidade para o desenvolvimento de novas metodologias que possam reduzir ou eliminar tais problemas.

Este fato traz como consequência o grande e recente desenvolvimento de métodos catalíticos entre eles a eletrocatalise, como método alternativo, para emprego em síntese orgânica que utiliza compostos de cério como mediador, devido às suas vantagens em relação ao método convencional.

O uso crescente de processos eletroquímicos na eletrocatalise orgânica torna o processo mais complexo e abrangente para os químicos orgânicos, uma das razões pela qual esta metodologia somente tem sido alvo de estudo como alternativa nas rotas em síntese recentemente, pois exige a integração de várias áreas da química para que o processo como um todo seja utilizado.

Estes compostos de cério estão sendo usados para transformações de moléculas bastante complexas dentro da química farmacêutica e agroquímica, bem como recentemente como tratamento de resíduos industriais, o que nos leva a concluir que num futuro próximo teremos novos desenvolvimentos nesta área.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa e suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

1. Gibbons, D. W; G. Pillay; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3596.
2. Fauvarque, J. F.; *International Chemical Engineering* **1994**, 50.
3. Natale, N. R.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1983**, *15*, 387.
4. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; "In Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths", K. A. Gschneidner, L. Eyring, Eds.; Elsevier: Amsterdam 1984, p.525.
5. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573.
6. Kagan, H. B.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 3.
7. Kagan, H. B.; Sasaki, M.; Collin, J.; *J. Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1725.

8. Molander, G. A.; "In The Chemistry of the Metal-Carbon Bond"; F. R. Hartley, Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1989, 5, Cap. 8.
9. a) Kagan, H. B.; *New J. Chem.* **1990**, 14, 453. b) Solderquist, J. A.; *Aldrichim. Acta* **1991**, 24, 15.
10. Degner, D.; "Organic Electrochemistry in Industry". In Steckhan, E., Ed.; Topics in Current Chemistry, vol. 148, 1, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
11. Ho, T. L.; *Synthesis* **1973**, 347.
12. Kagan, H. B.; Namy, J. L.; *Tetrahedron* **1986**, 42, 6600.
13. Molander, G. A.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29.
14. Schmittle, M.; *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 183.
15. Torii, S.; "Electroorganic Synthesis Methods and Application"; Part I: Oxidations, Kodansha Ltd.; Tokio, 1985.
16. Ebersson, L.; "Modern Synthetic Methods", John Wiley & Sons, Chichester 1980, 2, p. 23.
17. Ficher, F.; *Organische Elektrochemie*, Dresden, Verlag von Th. Steinkopf 1942, pp. 13ff., 75ff.
18. Jackson, C.; Kuhn, A. T.; *Industrial Electrochemical Processes*, Ed. A. T. Kuhn, Elsevier publ. Co., Amsterdam, 1971, pp. 513.
19. Clarke, R.; Kuhn, A. T.; Okoh, E.; *Chem. Brit.* **1975**, 11, 59.
20. Bockris, J. O' M.; Minevski, Z. S.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1471.
21. Wendt, H.; *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1513.
22. Birkett, M. D.; Clarke, R. L.; Kuhn, A. T.; *Chem. Werkblad* **1977**, 533.
23. Dalrymple, I. M.; Jones, A. R.; Millington, J. P.; 149th Meet. Electrochem. Soc., Abstr. n° 275 Washington 1976.
24. Zongsen, Y.; Minbo, C.; *Rare Earth Elements and Their Applications*; Metallurgical Industry Press, Pequim 1995.
25. Moeller, T.; "The Chemistry of Lanthanides", Reinhold Publ., New York, 1963, p. 12-61.
26. Solderquist, J. A.; *Aldrichim. Acta* **1991**, 24, 15.
27. Ho, T. L.; "Organic Synthesis by Oxidation With Metal Compounds", W. J. Mijs & C. R. H. I. de Jonge, Eds.; Plenum Press, New York, 1986, p. 569.
28. Baciocchi, E.; Ruzziconi, R.; "Free Radicals in Synthesis and Biology"; Minisci, F., Ed.; Kluwer Academic Publisher, Series C; Mathematical and Physical Sciences 1989, 260, p.155.
29. Wetzil, K.; "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry"; G. Brauer, Ed.; Academic Press Inc., second edition, New York 1965, 2, p. 1133.
30. Beineke, T. A.; Delgaudio, J.; *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 715.
31. Shiver, D. S.; Atkins, T. W.; Langfort, C. H., *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Oxford, 1994, p. 236.
32. Baciocchi, E.; Dalla Cort, A.; Ebersson, L.; Mandolini, L.; Rol, C.; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4544.
33. Baciocchi, E.; Rol, C.; Mandolini, L.; *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3343.
34. Baciocchi, E.; Ebersson, L.; Rol, C.; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5106.
35. Baciocchi, E.; Mandolini, L.; Rol, C.; *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3682.
36. Trahanovsky, W. S.; Young, L. B.; *J. Org. Chem.* **1965**, 31, 2033.
37. Syper, L.; *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4493.
38. Trahanovsky, W. S.; Young, L. B.; Brwon, G. L.; *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3865.
39. Young, L. B.; Trahanovsky, W. S.; *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2349.
40. Trahanovsky, W. S.; Young, L. H.; Bierman, M. H.; *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 869.
41. Hatanaka, Y.; Imamoto, T.; Yokoyama, M.; *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 2399.
42. Soucy, P.; Ho, T. L.; Deslongchamps, P.; *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2047.
43. Ho, T. L.; Hall, T. W.; Wong, C. M.; *Synthesis* **1973**, 206.
44. Periasamy, M.; Bhatt, M. V.; *Synthesis* **1977**, 330.
45. Skarzewski, J.; *Tetrahedron* **1984**, 40, 4997.
46. Dehmlow, E. V.; Makrandi, J. K.; *J. Chem. Research (S)* **1986**, 36.
47. Ramaswamy, R.; Venkatachalapathy, M. S.; Udupa, H. V. K.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, 35, 1751.
48. Torii, S.; Tanaka, H.; Inokuchi, T.; Nakane, S.; Akada, M.; Saito, N.; Sirakawa, T.; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1647.
49. Marroco, M.; Brilmyer, G.; *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1487.
50. Kreh, R. P.; Spotnitz, R. M.; J. T. Lundquist, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1067.
51. Kreh, R. P.; Spotnitz, R. M.; Lundquist, J. T.; *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1526.
52. Spotnitz, R. M.; Kreh, R. P.; Lundquist, J. T.; Press, P. J.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 209.
53. Morita, M.; Masatani, T.; Matsuda, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 2747.
54. Bouchard, P.; Velin, A.; *Proceedings of the Second International Symposium on Electroorganic Synthesis, Kurashiki and pre-Symposium on novel Aspects of Electrogenated Active Species, Okayama*, 1994, 271.
55. Trahanovsky, W. S.; Young, L. H.; *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2033.
56. a) Iamamura, J.; *Yuki Gusei Kagaku Kyokaishi* **1979**, 37, 667. b) Iamamura, H.; Onisawa, K.; Yoshimoto, T.; Japanese Patent 7882734. c) Matsuda, T.; Shirafuji, T.; Murata, Y.; Japanese Patent 7959242.
57. Kramer, K.; Robertson, P. M.; Ibl, N.; *J. Appl. Electrochem.* **1980**, 10, 29.
58. Shendon, R. A.; Kochi, J. K.; "Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981.
59. Ho, T. L.; *Synthesis* **1978**, 936.
60. Tomioka, H.; Oshima, K.; Nozaki, H.; *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5, 539.
61. Kanemoto, S.; Tomioka, H.; Oshima, K.; Nozaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 105.
62. Iranpoor, N.; Mothaghineghad, E.; *Tetrahedron* **1994**, 50, 6, 1859.
63. Iranpoor, N.; Kreh, R. P.; Mothaghineghad, E.; *Tetrahedron* **1994**, 50, 7299.
64. Hatanaka, Y.; Imamoto, T.; Yokoyama, M.; *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 23, 2399.
65. Rodin, M. A.; Belestskaya, I. P.; Makhon'kov, D. T.; *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1984**, 218.
66. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; *Synth. Comm.* **1984**, 14, 875.
67. Lavagnoli, L. V.; Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **1995**, 18, 157.
68. Lavagnoli, L. V.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **1998**, 21, 731.
69. Morita, M.; Kitamura, S.; Ishikawa, M.; Matsuda, Y.; *Electroanalysis* **1996**, 8, 626.
70. Morita, M.; Kitamura, S.; Ishikawa, M.; Matsuda, Y.; *Denki Kagaku* **1997**, 65, 490.
71. Murray, R. W.; *Electroanalytical Chemistry* (Ed. A. J. Bard), vol. 13, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 191.
72. Ho, T. L.; *Synth. Commun.* **1979**, 9, 237.
73. Riley, D. P.; Smith, M. R.; Correa, P. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 177.
74. Cho, L. Y.; Romero, J. R.; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8757.
75. Cho, L. Y.; Romero, J. R.; *Quím. Nova* **1998**, 21, 2, 144.
76. Cho, L. Y.; Madurro, J. M.; Romero, J. R.; *J. Catal.* **1999**, 186, 31.
77. Kaba, L.; Hitchens, G. D.; Bockris, J. O' M.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 1341.
78. Nzikou, J. M.; Auroousseau, M.; Lapique, F.; *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 967.
79. Hoffmann, P.; Roizard, C.; Lapique, F.; Venot, S.; Maire, A.; *Process Safety and Environmental Protection* **1997**, 75, 43.