

HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS UTILIZANDO ELETRODOS MODIFICADOS POLIMÉRICOS CONTENDO PARTÍCULAS DE Ni/Pd E Ni/Pt

Fabiana L. S. Purgato e José R. Romero*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3400, 14040-910 Ribeirão Preto - SP, Brasil

Luisa M. Abrantes

Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1294 Lisboa Codex, Portugal

Recebido em 25/8/08; aceito em 2/12/08; publicação na web em 11/5/09

ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF ORGANIC SUBSTRATES ON POLYMER MODIFIED ELECTRODES EMBEDDING Ni/Pd AND Ni/Pt PARTICLES. Novel modified electrodes bearing dispersed Pd and Pt particles have been prepared from poly (allyl ether of the *p*-benzenesulfonic acid) films with incorporated nickel particles making use of galvanic displacement reactions. The SEM analysis of the new modified electrodes revealed efficient deposition of Pd but weak up-take of Pt. Electrocatalytic hydrogenation of several classes of organic substrates were carried out using the MEs Ni, Ni/Pd and Ni/Pt. The Ni/Pd ME showed to be the best of them for the hydrogenation of double, triple and carbonyl bonds. The complete hydrogenation of the aromatic rings for the well-adsorbed substrates acetophenone and benzophenone is noteworthy.

Keywords: modified electrode; palladium and platinum particles; complete aromatic hydrogenation.

INTRODUÇÃO

A hidrogenação eletrocatalítica (HEC)¹ e a catalítica²⁻⁶ envolvem a transferência de hidrogênio para moléculas orgânicas insaturadas quando ambas as espécies são adsorvidas na superfície de metais de transição, como níquel, paládio ou platina. Na hidrogenação catalítica clássica, o substrato e o hidrogênio usualmente requerem altas pressões e temperatura⁷ para serem adsorvidos e reagirem, enquanto que a eletrocatalítica requer temperatura ambiente e pressão atmosférica, já que os átomos de hidrogênio são gerados a baixos potenciais aplicados ao eletrodo a partir de prótons presentes na solução ácida.

É conhecido que a eficiência da HEC⁸⁻¹¹ é determinada pela relativa habilidade dos substratos orgânicos adsorverem na superfície do eletrodo metálico, habilidade esta que depende de vários fatores como natureza do metal, potencial aplicado, pH e natureza do solvente.

Durante a última década ocorreu um grande desenvolvimento dos eletrodos modificados (EMs) que provêm sistemas com propriedades particulares no que concerne à reatividade e seletividade, com grande aplicação na catálise inorgânica¹² e orgânica, como a hidrogenação de diferentes classes de substratos orgânicos.¹³⁻¹⁶

Filmes poliméricos têm sido usados largamente na preparação dos EMs. EM química e fisicamente estável pode ser preparado com o filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico).¹⁷⁻²³ A formação do filme polimérico resulta da eletrooxidação do ácido éter alilbenzeno *p*-sulfônico, através da formação de um cátion radical estabilizado pelo anel aromático que inicia uma reação em cadeia, originando o polímero.²⁴ As possibilidades de funcionalização do anel aromático na posição *para* são muito grandes, o que permite construir vários tipos de EMs.¹⁸⁻²³ O grupo aniônico sulfonato pode ser usado para a incorporação de íons metálicos (como NiSO₄, PtCl₄ ou PdCl₄) por troca iônica e a subsequente eletrorredução do íon produz micro/nano partículas dispersas no filme. Assim, estudaram-se as HEC em vários materiais eletródicos e observou-se um bom comportamento químico dado pelos metais incorporados.¹⁸⁻²³

No presente trabalho, as propriedades do poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico) foram exploradas para incorporar níquel, que

foi usado para promover reações de deslocamento galvânico^{25,26} a fim de se obter dispersões de paládio ou platina no filme polimérico. Estes novos EMs foram caracterizados e usados na HEC de diferentes classes de substratos orgânicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e equipamentos

Os reagentes comerciais foram purificados quando necessário. As soluções foram preparadas com água deionizada.

A preparação do éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico está descrita na literatura,¹⁷ bem como sua polimerização para produzir filmes que revestiram eletrodos de bastão de grafite.²⁷

Os experimentos em voltametria cíclica foram realizados numa cela cilíndrica convencional de um compartimento (80 mL) usando 4 bastões de grafite (0,7 x 4,5 cm cada)²⁷ presos num suporte de aço como um eletrodo de trabalho (40 cm² de superfície recoberta com o filme), eletrodo de Ag/AgCl como referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. Foi empregado um potenciostato/galvanostato da PAR modelo 273A conectado a um programa Electrochemical Analysis Model 270.

Os bastões de grafite recobertos pelo filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico) foram inicialmente mergulhados em uma solução de NiSO₄ 0,5 mol L⁻¹ durante 2 h para a troca do H⁺ pelo Ni²⁺. Estes eletrodos foram lavados com água e transferidos para uma cela eletrolítica convencional contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ para a redução eletroquímica do Ni²⁺ a Ni, através de seis varreduras no intervalo de 0,0 a -1,0 V *versus* Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Estes bastões de grafite assim preparados foram mergulhados por 5 h numa solução de 0,1 g de PdCl₄ em HCl conc. sob vigorosa agitação. O mesmo procedimento foi utilizado para promover a troca Ni/Pt utilizando-se uma solução de PtCl₄. Assim foram preparados os EM's de Ni/Pd e Ni/Pt.

Os bastões de grafite podem ser recuperados para uso posterior removendo-se o filme e os metais incorporados polindo-os com o abrasivo PK-4 da Bioanalytical System Inc. (BAS).

*e-mail: jrromero@ffclrp.usp.br

A morfologia da superfície, a microestrutura e composição elementar dos filmes depositados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)²⁸ e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) num Leica-Zeiss LEO 440 modelo SEM acoplado a um analisador Oxford modelo 7060, utilizando uma pastilha de grafite com 3 x 6,38 mm.

Os espectros de ressonância nuclear magnética protônica (¹H RMN) foram obtidos num espectrofotômetro Bruker AC-400 (400 MHz). O espectro de absorção no infravermelho foi obtido num espectrofotômetro Perkin-Elmer 1600 series FTIR usando KBr. Cromatografias gás-líquido (c.g.l.) foram realizadas num cromatógrafo a gás Intralab 4290 contendo uma coluna OV 17. Um detector de chama foi utilizado.

Caracterização dos eletrodos modificados

As análises de superfície foram feitas em pastilhas cilíndricas de grafite com 3 x 6,38 mm.

O microscópio foi acoplado a um detector EDX modelo 7060 (resolução 133 eV). A análise foi feita com um feixe de elétrons de 20,00 KV de potência, uma distância de trabalho (WD) de 25 mm; um detector SE1 (detector de elétrons secundários) permitiu um aumento de 3.000 e/ou 7.000 vezes para caracterizar a morfologia das amostras.

A geração de hidrogênio de uma solução de H₂SO₄ também foi usada para caracterizar o filme poli (ácido éter alílico *p*-benzenossulfônico) contendo partículas metálicas dispersas. Para este propósito, os EMs foram conectados a uma cela eletrolítica convencional contendo 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e varreduras de potencial foram feitas entre 0 a -1,0 V *versus* Ag/AgCl a 10 mV s⁻¹. Vários experimentos foram realizados com o propósito de estudar a estabilidade destes eletrodos.

Hidrogenação eletrocatalítica dos substratos orgânicos usando SEM

1,6 moles (0,02 mol L⁻¹) de benzaldeído, *n*-valeraldeído, eugenol, isoeugenol, fenilacetileno, 3-butin-1-ol, 2-ciclo-hexanona, isoforona, acetofenona e benzofenona como substratos foram adicionados a 80 mL de uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ numa cela eletrolítica convencional. Para os substratos imiscíveis, *tert*-butanol foi utilizado como co-solvente na proporção de 3:7 para a solução ácida. Os EMs foram polarizados a um potencial constante de -0,7 V *versus* Ag/AgCl sob forte agitação magnética durante 24 h. Desprendimento de hidrogênio no eletrodo de trabalho pôde ser observado. Os produtos foram extraídos com CH₂Cl₂, a solução foi seca e evaporada. O resíduo foi analisado por métodos convencionais como c.g.l., FTIR e ¹H RMN e os produtos identificados por comparação com amostras originais.

Caracterização por ¹H RMN e FTIR dos produtos da hidrogenação exaustiva da acetofenona e da benzofenona com EM Ni/Pd

Ciclo-hexil-metil-carbinol: ¹H RMN δ(ppm): 1,1 (m 10H CH₂ ciclo-hexano alifático), 1,8 (m, CH anel), 3,4 (dd, 3H, *J*=14,1 Hz and *J*=7,0 Hz, CH₃), 3,9 (m, CH-OH) e 4,7

(-OH largo). FTIR (KBr): ν (cm⁻¹) 3365 (OH) e 2974 (CH alifático saturado).

Diciclo-hexil-carbinol: ¹H RMN δ (ppm): 1,1-1,4 (m, 20H ciclo-hexano alifático), 1,7 e 1,8 (m, 2x CH de anel) e 4,1 (q, *J*=7,1 Hz, HC-OH). FTIR (KBr): ν (cm⁻¹): 3373 (OH) e 2933 (CH alifático saturado).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preparação dos EMs por recobrimento de bastões de grafite com o poli (ác. éter alílico *p*-benzenossulfônico) já está descrita na literatura.¹⁸⁻²⁴ Resulta da eletrooxidação do monômero e produz um filme estável química e fisicamente que pode ser reutilizado nas experiências de hidrogenação eletrocatalítica. O polímero pode também ser removido do eletrodo por polimento e o bastão de grafite pode ser usado repetidamente.

A caracterização do filme polimérico por microscopia eletrônica de varredura (MEV)²⁸ (Figura 1) mostrou que é composto por oxigênio (12,96%), carbono (86,6%) e enxofre (0,44%), proporções estas que correspondem à composição do monômero. As correspondentes micrografias mostram um revestimento homogêneo.

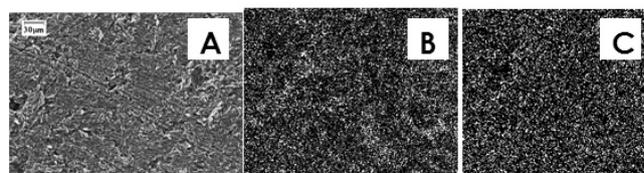


Figura 1. (A) Micrografia de superfície, (B) mapeamento para o oxigênio e (C) mapeamento para o enxofre presentes no filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico)

O eletrodo revestido foi imerso por 2 h numa solução de íons de níquel para ocorrer a troca iônica dos prótons do filme com os íons metálicos da solução. A subsequente eletrorredução foi feita por varreduras catódicas repetidas, até não ser mais observada corrente. A incorporação de partículas de níquel incorporadas na matriz polimérica foi confirmada por MEV mostrando 8,29% de partículas dispersas de forma irregular (Figura 2).

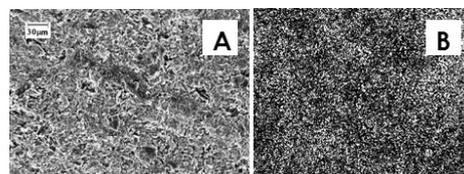


Figura 2. (A) Micrografia de superfície e composição elemental do níquel e (B) no filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico)

Como foi previamente descrito,¹⁸⁻²⁴ o agora chamado EM/Ni apresenta melhor atividade eletrocatalítica para a evolução de hidrogênio que o filme sem as partículas de níquel. Por outro lado, níquel é apropriado para a ocorrência de uma reação de deslocamento^{18,20,25,26} quando mergulhado numa solução de um sal de metal mais nobre, como PdCl₄ e PtCl₄ em meio ácido. Assim, o EM/Ni foi mergulhado por 5 h nas respectivas soluções de íons paládio e platina para produzir os respectivos EM/Pd e EM/Pt.

A caracterização por MEV destes novos EMs (Figura 3) revelou uma deposição heterogênea de paládio, muito parecida com *clusters* (2,59% Pd e 0,17% Ni). A incorporação de platina mostrou-se menos efetiva, dificilmente distinguível por análise de MEV, mostrada na Figura 4, contendo 1,23% Ni e 0,40% Pt. Não obstante, a pequena quantidade de platina incorporada responde por um aumento na atividade eletrocatalítica do eletrodo frente à redução de prótons e desprendimento de hidrogênio quando comparado com o EM Ni (Figura 5), o que confirma um comportamento interessante deste eletrodo. Os testes de desprendimento de hidrogênio feitos com o mesmo eletrodo por diversas vezes mostraram que os mesmos são estáveis.



Figura 3. Micrografia de superfície do EM Ni/Pd (A) e composição elementar do níquel (B) e paládio (C) no EM Ni/Pd

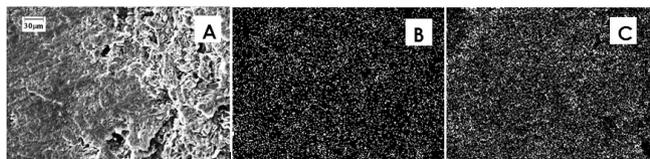


Figura 4. Micrografia de superfície EM Ni/Pt (A) e composição elementar do níquel (B) e platina (C)

Os EMs foram testados quanto à sua eficiência na hidrogenação de substratos orgânicos selecionados, que apresentam diversos tipos de insaturações e funções, tais como aldeídos e cetonas alifáticas (saturadas e insaturadas), aromáticos, olefinas, acetilenos saturados e insaturados, e moléculas polifuncionais apresentando um alto grau de substituição com restrições estéricas, fator de obstrução importante para reações que ocorrem em duas fases. A Tabela 1 sumariza os resultados obtidos. Em todos os experimentos foi aplicado um potencial de $-0,7\text{ V}$ versus Ag/AgCl para reduzir prótons da solução ácida a hidrogênio radicalar, que adsorve na superfície metálica das partículas no filme. Parte dos prótons transforma-se em hidrogênio molecular¹⁷ e parte reage com as moléculas orgânicas igualmente adsorvidas pelas suas insaturações, hidrogenando-as. A análise qualitativa e quantitativa dos produtos foi executada por cromatografia a gás, comparando com amostras puras e/ou analisados por métodos convencionais como ¹H RMN ou FTIR.

De acordo com os dados apresentados na Figura 5 (maior corrente de geração de hidrogênio), os melhores resultados foram obtidos com o EM Ni/Pd, que se revelou ativo para a maior parte dos substratos orgânicos, produzindo rendimentos de razoável a bom. Há de notar

Tabela 1. Hidrogenação eletrocatalítica dos substratos utilizando os EMs a $-0,7\text{ V}$ vs. AgCl por 24 h em solução de H_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e terc-butanol (3:7 V/V)

Substrato	Produto	EM Ni	EM Ni/Pd	EM Ni/Pt
Benzaldeído	Álcool benzílico	93,1%	96,0%	90,6%
<i>n</i> -valeraldeído	-	Não reativo	Não reativo	Não reativo
Eugenol	2-metoxi-4- <i>n</i> -propil-fenol	- ¹	50,0%	Não reativo
Isoeugenol	2-metoxi-4- <i>n</i> -propil-fenol	- ¹	33,0%	Não reativo
Fenilacetileno	Etil benzeno	75,5%	7,6%	- ¹
3-butin-1-ol	<i>n</i> -butanol	Não reativo	68,1%	30,1%
2-ciclo-hexen-1-ona	Ciclo-hexanona	49,6%	48,0%	58,7%
	Ciclo-hexanol		40,0%	15,6%
Ciclo-hexanona	Ciclo-hexanol	22,7%	71,5%	47,0%
Isoforona	-	Não reativo	Não reativo	Não reativo
Acetofenona	Ciclo-hexil-metil-carbinol	- ¹		- ¹
	Metilfenilcarbinol	80,2%	65,2%	- ¹
Benzofenona	Diciclo-hexil-carbinol	- ¹	53,4%	- ¹

¹ Este substrato não foi submetido à hidrogenação eletrocatalítica com este eletrodo.

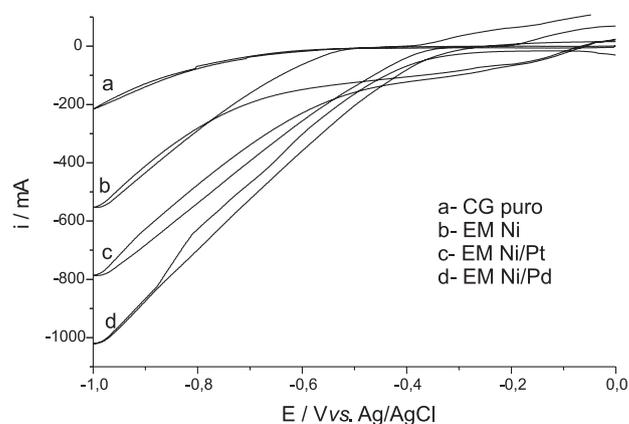


Figura 5. Geração de hidrogênio nos EMs em solução de H_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura 10 mVs^{-1}

que os EMs não foram capazes de hidrogenar substratos orgânicos muito volumosos, como o *n*-valeraldeído, devido à sua cadeia molecular hidrofóbica que adquire uma forma esférica no meio aquoso, e isoforona que possui três grupos metilas ligados ao anel onde estão as insaturações. A importância do paládio em promover adsorções eficientes de substratos orgânicos é evidenciada pelos resultados obtidos para os substratos polifuncionais eugenol e isoeugenol, moléculas volumosas com extensas insaturações conjugadas envolvendo a dupla ligação ou o par de elétrons com o anel aromático. Foi verificada a hidrogenação seletiva da dupla ligação.

Fenilacetileno e 3-butin-1-ol tiveram as suas triplas ligações hidrogenadas e benzaldeído e ciclo-hexanona deram álcool benzílico e ciclo-hexanol, respectivamente.

2-ciclo-hexen-1-ona deu dois possíveis produtos: a hidrogenação da dupla, obtendo-se ciclo-hexanona com os três EMs e, a hidrogenação total, dando ciclo-hexanol com os EMs Ni/Pd e Ni/Pt. Assim, é de se notar a seletividade obtida usando o EM/Ni que hidrogenou apenas a dupla ligação.

Particularmente interessantes foram os resultados obtidos com as cetonas aromáticas: acetofenona e benzofenona foram totalmente hidrogenadas dando ciclo-hexil-metil-carbinol e diciclo-hexil-

carbinol quando se usou EM Ni/Pd, enquanto que o EM Ni revelou atividade somente para a hidrogenação da carbonila na acetofenona. Esta seletividade alcançada com diferentes EMs é muito importante para a hidrogenação de compostos aromáticos e nunca foi antes reportada na literatura para hidrogenações electrocatalíticas. No caso do benzaldeído e do fenilacetileno, substratos igualmente aromáticos, os anéis benzênicos não foram hidrogenados devido a grupos funcionais (aldeído e acetileno) muito reativos que se hidrogenam muito facilmente e se desorvem rapidamente, após a redução da carbonila ou da tripla ligação, respectivamente. As cetonas aromáticas são menos reativas e toda a extensão molecular conjugada fica fortemente adsorvida no eletrodo contendo paládio, o que permite a hidrogenação do anel. O papel chave do paládio na etapa da adsorção se evidencia quando se comparam os EM Ni e EM Ni/Pd, quando este último promove a hidrogenação da carbonila e da tripla ligação na acetofenona e no 3-butil-1-ol, respectivamente, para dar o álcool secundário e o radical etila.

CONCLUSÃO

Novos eletrodos modificados contendo partículas de paládio e platina dispersas no filme poli (éter alílico do ác. *p*-benzenossulfônico) foram preparados a partir da incorporação de partículas de níquel por troca iônica e da subsequente troca e deposição dos metais nobres por reações de deslocamento galvânico. As análises por MEV destes novos eletrodos modificados (EMs) revelaram uma deposição eficiente de paládio, mas pouca deposição de platina. O comportamento destes EMs quanto à redução de prótons de uma solução ácida apontou para a potencialidade de seu uso nas hidrogenações electrocatalíticas de substratos orgânicos.

Eletrólise a potencial constante favorável para a formação de hidrogênio atômico, mas distante da região onde se observa desprendimento de hidrogênio molecular, permitiu a estes eletrodos (Ni, Ni/Pt e Ni/Pd) hidrogenar um grande número de substratos orgânicos estrategicamente escolhidos de acordo com suas peculiaridades estruturais. Uma comparação da reatividade entre os vários metais foi possível. Para a grande maioria deles, o EM Ni/Pd mostrou ser o mais eficiente. Substratos volumosos e com altos graus de insaturações só puderam ser hidrogenados com o EM Ni/Pd. Os dados da hidrogenação permitiram correlacionar a extensão da conjugação com a eficiência da adsorção da molécula na superfície do eletrodo. Cetonas aromáticas foram totalmente hidrogenadas a alcoóis alifáticos insaturados, o que é um resultado relevante, pois a hidrogenação convencional de anéis benzênicos com gás hidrogênio e um catalisador requer condições muito mais drásticas com altas temperaturas e pressão.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da CAPES e ao Convênio CAPES/GRICES 067/01.

REFERÊNCIAS

1. Fokin, S.; *Z. Elektrochem.* **1960**, *12*, 749.
2. Mcgrath, M. P.; Sall, E. D.; Tremont, S. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 381.
3. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D.; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
4. Hoelscher, H. E.; Poynter, W. G.; Weger, E.; *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 575.
5. Brieger, G.; Nestruck, T. J.; *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567.
6. House, H. O.; *Modern Synthetic Reactions*, 2nd ed., W. A. Benjamin: Menlo Park, 1979, 1.
7. Ruest, L.; Ménard, R.; Moreau, V.; Laplante, F.; *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1662.
8. Bockris, J. O'M. Em *Comprehensive treatise of electrochemistry*; Bockris, J. O'M.E.; Yeager, R. E., eds.; Plenum Press, New York 1981, vol. 3, chap. 1.
9. Lasia, A. Em *Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and applications*; Vielstich, W.; Lamm, A.; H.A. Gasteiger, H. A., eds.; John Wiley and Sons Ltd.: New York, 2003, vol. 2, p. 416.
10. Chagnes, A.; Laplante, F.; Kerdouss, F.; Proulx, P.; Ménard, H.; *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 641.
11. Haber, F.; *Physik. Chem.* **1900**, *32*, 193.
12. Pereira, A. C.; Santos, A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1012.
13. Moutet, J.-C.; *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *24*, 309; Moutet, J.-C.; *Actual. Chimique* **1998**, 63.
14. Coche, L.; Moutet, J. -C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6887.
15. Ono, S.; Hayashi, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1953**, *26*, 11.
16. Junghans, K.; *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3191.
17. Lofrano, R. C. Z.; Queiroz, J. V.; Romero, J. R.; *J. Mol. Catal. A* **2001**, *174*, 231.
18. Pontólio, J. O. S.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 550.
19. Lofrano, R. C. Z.; Madurro, J. M.; Abrantes, L. M.; Romero, J. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *218*, 73.
20. Fundo, A. M.; Costa, M. I. C. F.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; *Ciência e Tecnologia dos Materiais* **2005**, *17*, 12.
21. Costa, M. I. C. F.; Fundo, A. M.; Abrantes, L. M.; Romero, J. R.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 43.
22. Steter, J. R.; Pontólio, J. O.; Campos, M. L. A. M.; Romero, J. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 660.
23. Fundo, A. M.; Purgato, F. L. S.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 861.
24. Tenreiro, A. M.; Nabais, C.; Correia, J. P.; Fernandes, F. M. S. S.; Romero, J. R.; Abrantes, L. M.; *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 1059.
25. Kokkidinis, G.; Papoutsis, A.; Stoychev, D.; Milchev, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *48*, 486.
26. Liu, S.; Li, J.-R.; Jiang, L.; *Colloids Surf., A* **2005**, *57*, 257.
27. Alfa graphite sticks 6.15 x 51 mm. pure 99.9995 %.
28. Kestenbach, H.-J.; Filho, W. J. B.; *Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura*, ABM: São Paulo, 1994.