

OXIDAÇÕES CATALÍTICAS DE ÁLCOOIS UTILIZANDO COMPLEXO DE RUTÊNIO (II)

Hulemar Andrade Vasconcelos* (IC)¹, Renan Lira de Farias (IC)¹, Eliana Midori Sussuchi (PQ)¹, Wagner F. De Giovanni (PQ)²

¹Núcleo de Química, Universidade Federal de Sergipe -UFS /Campus Prof. Alberto Carvalho, Av. Vereador Olimpio, s/n Centro, CEP: 49500-000, Itabaiana-SE; Fax: (79) 3431-2410. *hulemar@hotmail.com

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP-Fax: (16) 3633-8151

Palavras Chave: complexo de rutênio, oxidação seletiva, catálise.

Introdução

O comportamento eletroquímico dos complexos de rutênio(II)-polipiridina tem sido intensamente investigado [1-2]. As reatividades desses complexos têm se tornado notável em função da acessibilidade dos estados excitados de longa vida e da variação dos estados de oxidação de Ru(II) a Ru(VI) [1-3]. Este trabalho descreve a síntese e caracterizações de um diaquacomplexo de rutênio (II); e seu uso como catalisadores com ênfase em oxidações de poli-álcoois visando à obtenção de produtos de maior valor agregado.

Resultados e Discussão

O aquacomplexo foi obtido através de quatro etapas, sendo a primeira etapa a reação do ligante trifenilfosfina com cloreto de rutênio(III), a segunda etapa uma reação de substituição, com a entrada do ligante bipyridina substituída (4'-4'-dimetoxi-2'-2'-bipyridina-1'-1'-dióxido), a terceira, a reação de substituição com a entrada do ligante fosfínico (*cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno) e a quarta etapa, a obtenção do diaquacomplexo, utilizando-se o íon prata, para remoção do ligante cloreto e a entrada do ligante água. O aquacomplexo de rutênio apresentou uma banda na região do visível em torno de 355 nm (Fig.1), referente à banda de absorção de transferência de carga metal-ligante (TCML).

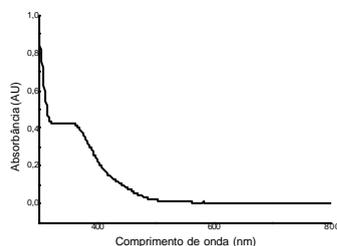


Figura 1. Espectro do u.v-visível do complexo $[Ru(cis-L)(Meo-bipy)(H_2O)_2](PF_6)_2$ ($0,10 \text{ mmol.L}^{-1}$) em diclorometano.

Para estudar a reversibilidade do processo redox $Ru^{III/II}$, foram realizados voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos precursores do diaquacomplexo, os quais possuem comportamentos similares (Fig. 2). Existe um deslocamento do pico anódico diretamente

proporcional à redução do pico catódico. A técnica de voltametria de pulso diferencial e uma técnica mais sensível, e obtivemos melhor nitidez nos picos catódicos e anódicos nos voltamogramas obtidos do diaquacomplexo.

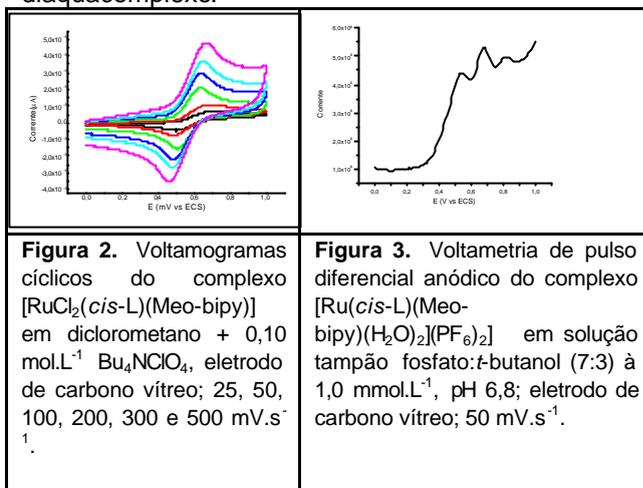


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do complexo $[RuCl_2(cis-L)(Meo-bipy)]$ em diclorometano + $0,10 \text{ mol.L}^{-1} Bu_4NClO_4$, eletrodo de carbono vítreo; 25, 50, 100, 200, 300 e 500 mV.s^{-1} .

Figura 3. Voltametria de pulso diferencial anódico do complexo $[Ru(cis-L)(Meo-bipy)(H_2O)_2](PF_6)_2$ em solução tampão fosfato:t-butanol (7:3) à $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, pH 6,8; eletrodo de carbono vítreo; 50 mV.s^{-1} .

A atividade catalítica do complexo, com o rutênio no estado de oxidação +6, $[Ru^{VI}(cis-L)(Meo-bipy)O_2]^{2+}$, foi estudada por voltametria cíclica, na presença de excesso de substrato. Os voltamogramas cíclicos do diaquacomplexo mostram um aumento da corrente do pico anódico (I_{pa}) e um decréscimo ou não variação do pico de redução em varredura reversas, indicativos de atividade catalítica.

Conclusões

Os altos estados de oxidação do rutênio são alcançados em potenciais relativamente baixos, possibilitando seu uso como catalisador em oxidações seletivas de substratos orgânicos.

Agradecimentos

CNPq/PIBIC

¹ Meyer, T. J. e Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8140.

² E. M. Sussuchi, A. A. Lima, W. F. De Giovanni, *Polyhedron* **2006**, 25, 1457.

³ E. M. Sussuchi, A. A. Lima, W. F. De Giovanni, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. **2006**, 259, 30

2308 E (mV vs ECS)

