

## Eletro-oxidações de álcoois usando eletrodos modificados com filme dimérico bipiridínico de rutênio

Claudemir Batalini\* <sup>1</sup> (PQ), Wagner F. De Giovani <sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup> UFMT- Campus Universitário do Araguaia - NIQEFARMA; pirapotimao@msn.com

<sup>2</sup> USP - Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Palavras Chave: Eletrodos modificados, complexos de rutênio, eletro-oxidações.

### Introdução

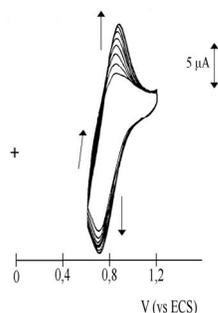
Processos eletroquímicos de catálise em síntese orgânica constituem atualmente uma importante alternativa por conta da simplicidade, economia e limpeza que são conduzidas, evitando problemas de poluição do ar ou da água, tão comuns a processos onde se utilizam oxidantes ou redutores químicos clássicos. Existe na literatura um grande número de trabalhos sobre a eletropolimerização de unidades monoméricas de pirrol N-substituídos com piridina, 2,2'-bipiridina e 2,2':6',2''-tripiridina acoplados a um centro metálico. Destes estudos, verificou-se que o grupo pirrol, ligado a vários tipos de sistemas redox, permite uma deposição em um grande número de superfícies: metálicas, óxidos ou carbono, resultando em filmes com muita eficiência eletrocatalítica, além de seletivos e estáveis<sup>1</sup>. Visando combinar as propriedades oxidantes de sistemas aqua/oxocomplexos de rutênio com as vantagens oferecidas pelos eletrodos modificados, foram preparados filmes diméricos  $poli-[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$  ( $L=4\text{-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina}$ ), em eletrodos de feltro de carbono, e estes eletrodos foram testados como eletrocatalisadores em reações de oxidação de álcoois.

O dímero  $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$  foi sintetizado a partir de  $cis-[Ru(L)_2(OH_2)_2](PF_6)_2$  seguindo-se procedimento da literatura<sup>2</sup>. Os eletrodos de feltro de carbono (1,00 cm<sup>2</sup>, espessura 0,60 cm) foram modificados por eletropolimerização anódica direta do dímero, ciclando entre +0,60 e +1,20V, em diclorometano, sob atmosfera de nitrogênio. Empregou-se uma cela eletroquímica de dois compartimentos, contendo eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e placa de platina (1,0 cm<sup>2</sup>) como eletrodo auxiliar, em um potenciostato/galvanostato PAR 273-A. O mesmo tipo de cela eletroquímica foi usada para as eletro-oxidações dos álcoois, com o eletrodo de feltro de carbono modificado como eletrocatalisador do processo, a potencial constante de +1,15 V (vs ECS). Após extração com éter dietílico, os rendimentos dos produtos das reações foram analisados por cromatografia gasosa.

### Resultados e Discussão

O rendimento da síntese foi de 24%, relativamente baixo devido a polimerização parcial do complexo. O

dímero foi caracterizado por voltametria cíclica em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $E_{1/2} = +0,86V$ , referente ao sistema Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup>) e por UV-VIS ( $\lambda_{m\acute{a}x.} = 658\text{ nm}$ ;  $\epsilon = 11000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Observou-se excelente eficiência no processo de eletropolimerização do filme de feltro de carbono em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, com crescimento contínuo e regular do sistema redox Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup> (fig. 1). Logo após, suas propriedades reversíveis foram observadas em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $E_{1/2} = +0,85\text{ V}$ ) e em meio aquoso ácido ( $E_{1/2} = +0,68\text{ V}$ ), ambos referentes ao sistema Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup>.



**Figura 1.** Eletropolimerização de  $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$ , em eletrodo de feltro de carbono (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Nas eletro-oxidações em solução aquosa 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, os álcoois testados, os produtos e os rendimentos foram, respectivamente: álcool benzílico (benzaldeído, 48%), cicloexanol (cicloexanona, 50%), 1-feniletanol (acetofenona, 71%) e p-metoxibenzílico (p-metoxibenzaldeído, 100%).

### Conclusões

Os eletrodos de feltro de carbono modificados obtidos revelaram-se bastante estáveis e eficientes eletrocatalisadores nas oxidações dos diferentes álcoois testados. As reações apresentaram seletividade na geração dos produtos, com bons rendimentos.

### Agradecimentos

Capex e Fapesp.

<sup>1</sup> Deronzier, A. e Moutet, J. -C. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *147*, 339.

<sup>2</sup> Dunand-Sauthier, M. N. C.; Deronzier, A. e Navarro, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, *18*, 2165.