

# Síntese de complexos difosfínicos e diarsínicos de rutênio e aplicação como eletrocatalisadores em oxidações orgânicas

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

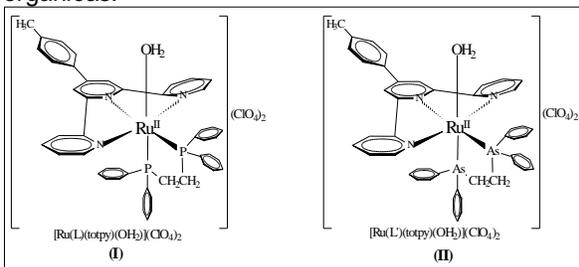
<sup>1</sup> UFMT- Campus Universitário do Araguaia - NIQEFARMA; pirapotimao@msn.com

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

Palavras Chave: Complexos de rutênio, eletrocatalisadores, eletro-oxidações.

## Introdução

A aplicação de complexos metálicos em reações catalíticas aumentou significativamente nos últimos anos devido uma melhor compreensão do processo que ocorre entre o substrato e o complexo metálico. Entre os complexos metálicos utilizados em eletro-oxidações indiretas de compostos orgânicos, ressaltam-se os sistemas aqua/oxocomplexos polipiridínicos de rutênio com alto estado de oxidação.<sup>1,2</sup> Embora a utilização de ligantes bidentados do tipo difosfinas e diarsinas na preparação de complexos de rutênio seja conhecida há cinco décadas, pouco se têm estudado com relação a complexos polipiridínicos de rutênio mistos com esses ligantes.<sup>3</sup> Nesse contexto, foram sintetizados dois novos aquacomplexos tripiridínicos de rutênio, via três etapas, diferenciando-se apenas em relação ao ligante bidentado; o primeiro contendo uma difosfina e o segundo uma diarsina: **[Ru(L)(totpy)(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (totpy = 4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina), (L=Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) **(I)** e **[Ru(L')(totpy)(OH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** (totpy = 4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina), (L'=Ph<sub>2</sub>AsCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AsPh<sub>2</sub>) **(II)** e suas habilidades como eletrocatalisadores foram testadas em oxidações de diferentes funções orgânicas.



## Resultados e Discussão

Apesar de envolverem três etapas, os rendimentos das sínteses de (I) e (II) podem ser considerados bons: 44 e 60%, respectivamente. Os complexos foram caracterizados por técnicas voltamétricas, espectroscópicas e microanálise. Suas habilidades como catalisadores foram testadas em eletro-oxidações de substâncias orgânicas de diferentes funções, sob potencial constante de +1,00 V (vs ECS), em solução 7:3 tampão fosfato:t-butanol, pH 8,1, mostrando reações seletivas e com bons rendimentos para os produtos, conforme é apresentado na tabela 1:

33<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Resultados das eletro-oxidações orgânicas empregando os complexos (I) e (II).

Substrato	Complexo	Produto(s)	Rend. (%)
acetofenona	(I)	ácido benzóico	26
	(II)	ácido benzóico	10
álcool benzílico	(I)	benzaldeído	43
	(II)	benzaldeído	90
benzaldeído	(I)	ácido benzóico	51
	(II)	ácido benzóico	46
éter benzil-butílico	(I)	benzaldeído	10
		ácido benzóico	18
	(II)	benzaldeído	18
		ácido benzóico	20
1-fenil-etanol	(I)	acetofenona	86
	(II)	acetofenona	83

## Conclusões

Rendimentos elevados foram obtidos nas sínteses dos complexos diarsínicos e difosfínicos de rutênio estudados, apesar de envolverem três etapas. Alguns estudos eletrocatalíticos sistemáticos realizados em nosso grupo de pesquisa, frente à substratos orgânicos, têm mostrado que sistemas aqua/oxocomplexos polipiridínicos de rutênio mistos com fosfinas ou arsinas, foram mais seletivos do que aqueles contendo apenas polipiridinas como ligantes. As eletro-oxidações das diferentes funções orgânicas catalisadas por estes complexos geraram seletividade e em geral, bons rendimentos para os produtos.

## Agradecimentos

Capes e Fapesp.

<sup>1</sup> Oliveira, S. M.; De Giovani, W. F.; Miller, J. e Romero, J. R. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1992**, 3, 70.

<sup>2</sup> Carrijo, R. M. e Romero, J. R. *Synth. Commun.* **1994**, 24, 433.

<sup>3</sup> Dovletoglou, A.; Adeyemi, S. A e Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4120.