

Eletrocatalise de substratos orgânicos utilizando-se dois diferentes eletrodos modificados por filmes poliméricos do tipo azo fenólico

Juliana R. Steter (PQ)*, José R. Romero (PQ)¹isteter@usp.br

¹Universidade de São Paulo, FFCLRP, Departamento de Química. Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

Palavras Chave: eletrocatalise, eletrodos modificados, filme polimérico.

Introdução

Complexos de rutênio polipiridínicos constituem uma classe de compostos que são importantes, não somente, em processos de oxidação eletrocatalítica, mas também na construção de diversos eletrodos modificados (EMs) muito utilizados em sistemas heterogêneos redox¹.

Uma das principais características destes compostos consiste em sua capacidade de oxidar um aqua ligante em seu correspondente oxo ligante ($Ru^{IV}=O$). Tal grupo atua como um aceptor de prótons, durante o processo de oxidação de uma série de substratos, incluindo: álcoois, cetonas e compostos insaturados; exibindo resultados cinéticos e catalíticos interessantes².

Este trabalho descreve a construção de EMs, preparados em superfícies de feltro de carbono (EFCs) e bastões de grafite (EBGs), utilizando composto fenólico, funcionalizado com um grupamento do tipo azo³, que atua como estrutura-chave para ancorar um complexo de rutênio (II), a fim de gerar um mediador catalítico. A atividade catalítica destes novos EMs foi testada na eletrooxidação de uma ampla classe de substratos orgânicos.

Resultados e Discussão

O monômero (BAP-Ru)³ foi eletropolimerizado em duas superfícies distintas, EFCs e EBGs, utilizando-se 0,269 g ($2,66 \cdot 10^{-4}$ mol) do complexo dissolvido em 50 mL de uma solução de TBAP/ CH_2Cl_2 0,1 mol L⁻¹ ($5,33$ mmol L⁻¹). O intervalo de potencial usado foi de +0,5 a +0,75 V a 25 mVs⁻¹.

As eletrooxidações catalíticas foram realizadas em potencial controlado de +1,8 V, logo acima do potencial de oxidação Ru^{III}/Ru^{IV} em células contendo os diferentes EMs como eletrodos de trabalho.

Os compostos testados foram: fenil etil álcool, álcool benzílico, ciclo-hexanol, tolueno, etil benzeno, safrol e isosafrol, que foram dissolvidos em tampão $NaH_2PO_4/NaHPO_4$ (0,05 mol L⁻¹) em pH 7. Os experimentos foram acompanhados por absorção no UV-Vis, nos respectivos λ (nm) de cada substrato.

Os resultados foram convertidos em concentração e gráficos com estes valores foram construídos vs. o tempo; considerando-se os coeficientes de extinção ξ para os substratos e seus valores de λ_{max} . Assim, as constantes de velocidade aparente (k) puderam ser calculadas (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros cinéticos e catalíticos para eletrooxidações em EBGs e EFC.

Substratos	K (min ⁻¹)10 ⁻²	Rendimento (%)	Produtos
fenil etil álcool	3,6 ^a / 0,61 ^b	67,8 ^a / 53 ^b	acetofenona
álcool benzílico	1,29 ^a / 0,25 ^b	79,9 ^a / 61 ^b	benzaldeído
ciclo-hexenol	5,9 ^a / 1,8 ^b	90,0 ^a / 74 ^b	ciclo-hexen-2-ona
tolueno	3,5 ^a / 0,98 ^b	52,5 ^a / 49 ^b	ác.benzóico ^a e benzaldeído ^b
etilbenzeno	3,02 ^a / 0,95 ^b	41,7 ^a / 20,7 ^b	acetofenona
isosafrol	2,55 ^a / 1,07 ^b	85,7 ^a / 79,1 ^b	3-benzo [1,3]dioxol-5-yl-propenal
safrol	1,09 ^a / 1,05 ^b	69,3 ^a / 68,6 ^b	piperonal

* a e b resultados obtidos para eletrólises, respectivamente realizadas utilizando-se EBGs e EFCs.

Conclusão

Os resultados apresentados mostram que os novos EMs, contendo complexo de rutênio ligado ao filme polifenólico estável, atuam como excelentes catalisadores quando aplicados na conversão dos substratos orgânicos estudados; gerando produtos de oxidação com bons rendimentos. Uma das vantagens do uso destes EMs é que estes podem ser facilmente removidos do meio reacional, podendo ser novamente utilizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro e acadêmico.

¹ Lima E. C., Fenga P. G., Romero J. R., De Giovani W. F. *Polyhedron* **1998**, 17, 313.

² Steter J. R., Pontólio J. O. S., Costa M. I. C. F., Romero J. R. *Polyhedron* **2007**, 26, 996.

³ Steter J. R., Pontólio J.O.S., Campos M. L. A. M., Romero, J. R. J. *Braz. Chem. Soc* **2008**, 19, 660.