

## MÉTODO DE OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE ALGUMAS OLEFINAS E CETONAS UTILIZANDO O ION $\text{RuO}(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}$

Wagner F. de Giovani, José Ricardo Romero  
e João Marcos Madurro

*Departamento de Química, FFCL – Rib. Preto – USP  
Av. Bandeirantes 3900; 14.049 – Ribeirão Preto (SP).  
Dep. Química da U.F. de Uberlândia; Uberlândia (MG).*

Recebido em 09/03/88

### ABSTRACT

An electrocatalytic technique is described for the oxidation of cyclohexene, safrole, isosafrole, acetophenone, deoxybenzoin and isophorone using as catalyst the system  $\text{RuOH}_2(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}/\text{RuO}(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}$ . The organic compounds and the ruthenium complex were dissolved in an aqueous buffer solution using tert-butanol as co-solvent and the oxidations were carried out using conventional three electrode electrolysis cells at 0.8 V vs. SCE which is sufficient to oxidize Ru (II) to Ru (IV).

Cyclohexene was oxidized to cyclohexenone, safrole to vinyl-(3,4-methylenedioxy)-phenylketone, isosafrole to piperonal, acetophenone and deoxybenzoin to benzoic acid and isophorone was oxidized to 4-oxo-isophorone and to others unidentified products.

A very important feature was the fact that cyclohexenone could be obtained as the sole product of the oxidation of cyclohexene. This shows that one can carry out selective oxidations on the basis of differences in oxidative rate constants for different functional groups.

### I – INTRODUÇÃO

O íon bipyridinatripiridinaoxorutênio (IV),  $\text{RuO}(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}$  I, oxida ligações C–H vizinhas a sistemas insaturados originando álcool, cetona ou ácido quando o carbono oxidado é respectivamente metino, metileno ou metil<sup>1</sup>.

No processo de oxidação, Ru (IV) é reduzido a Ru (II) formando o íon aquabipyridinatripiridinarutênio (II),  $\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}$  II. Numa cela eletrolítica, aplicando-se um potencial superior a 0,62 V vs. ECS, II é reoxidado a I que volta a oxidar mais substrato. I pode assim ser utilizado como mediador num processo indireto de eletrooxidação, em quantidades catalíticas, podendo ser recuperado como II ao final do processo e reutilizado.

Este trabalho descreve a oxidação das olefinas cicloexeno, safrol, isosafrol e das cetonas isoforona, acetofenona e desoxibenzoina<sup>1c, 1d</sup>

### II – MATERIAL E MÉTODO

As eletrólises foram efetuadas com um Potenciostato/Galvanostato FAC 200-A conectado a um registrador Varian-Linear. Foi utilizada uma cela eletroquímica de dois compartimentos com 50 ml de capacidade, contendo um eletrodo de trabalho (rede de platina de 162 cm<sup>2</sup>, diâmetro do fio 0,16 mm), um eletrodo auxiliar (placa de platina de 1 cm<sup>2</sup> de área, dentro de um tubo com fundo de vidro sinterizado), um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e uma barra magnética para agitação. As eletrólises foram feitas à temperatura ambiente, em pH 6,8, utilizando tampão fosfato 0,25 M e álcool t-butílico como co-solvente. O potencial aplicado foi de 0,8 V vs. ECS, que é suficiente para gerar o oxidante I a partir do aquacomplexo II. A variação da corrente em função do tempo foi registrada, o que permitiu a verificação do término das reações ou seus progressos a qualquer momento<sup>1c</sup>.

Para a identificação dos produtos das reações, os espectros de absorção no infra-vermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 257; as medidas de ressonância magnética protônica foram feitas utilizando-se um espectrômetro Varian EM 360, com TMS como padrão interno; os espectros de massa foram obtidos com um espectrômetro Hewlett-Packard modelo 5995; as cromatografias gás-líquido foram efetuadas em um cromatógrafo Varian modelo 2440, conectado a um integrador-processador CG-200, utilizando coluna O.V. 17 e detector de ionização de chama.

Os produtos comerciais safrol, isosafrol, acetofenona e isoforona foram purificados por destilação fracionada e os outros materiais utilizados foram de grau analítico e usados sem purificação. A água utilizada foi bi-destilada de uma solução alcalina de permanganato de potássio. Cicloexeno<sup>2</sup>, desoxibenzoina<sup>3</sup> e o sal  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{bpy})(\text{trpy})](\text{ClO}_4)_2$  foram preparados por métodos descritos na literatura.

Um método geral para as reações de oxidação dos substratos pode ser descrito como segue: uma solução tampão (23-29 ml) contendo o complexo de Ru II dissolvido foi colocada na cela eletrolítica e aplicado o potencial de +0,8 V vs. ECS. Ru (II) foi rapidamente oxidado a Ru (IV)

com a coloração da solução mudando de vermelha escura para amarela; a corrente inicial de cerca de 100 mA caiu para um valor residual inferior a 1 mA. Adicionou-se o co-solvente (6-11 ml) e esperou-se a corrente estabilizar em torno de 2 a 3 mA. Adicionou-se o substrato puro ou dissolvido em alguns mililitros de co-solvente ([substrato] / [complexo] = 15). A coloração da solução voltou a ser vermelha escura e a corrente atingiu valores de 3,5 a 45 mA, dependendo da reatividade do substrato. Notou-se evolução de H<sub>2</sub> no eletrodo auxiliar.

Através da curva da variação da corrente em função do tempo, calculou-se o número de Coulombs que passou pela solução, o que deu uma indicação do término da reação. Ao final da reação, extraiu-se o produto com éter etílico / diclorometano 4:1 (que não extrai o complexo de rutênio), evaporou-se o solvente e purificou-se o produto por cromatografia em coluna ou camada delgada preparativa de sílica-gel ou alumina. Os produtos foram identificados e analisados pelos métodos convencionais relacionados acima. Para a isoforona, após a extração, a mistura foi analisada por c.g.l. que mostrou vários produtos, sendo o principal a 4-oxo-isoforona X, a qual foi identificada por comparação de seu tempo de retenção com amostra original sintetizada em nossos laboratórios<sup>5</sup>.

### III – PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

**Oxidação do cicloexeno III:** 124,9 mg (1,52 mmoles); tampão fosfato (23 ml) / co-solvente (11 ml); 70,9 mg (0,10 mmoles) de II. Corrente inicial 29 mA, final 10,2 mA, 12 horas. Nº total de Coulombs 696. Obtidos 69,6 mg da 2-cicloexen-1-ona IV (47,6%).

**Oxidação do safrol V:** 247,0 mg (1,52 mmoles); tampão fosfato (23 ml) / co-solvente (11 ml); 71,2 mg (0,10 mmoles) de II. Corrente inicial 30 mA, final 8,5 mA, 16 horas. Nº total de Coulombs 966. Obtidos 174,2 mg de vinil-(3,4-metilenodioxo)-fenil-cetona VI (65,1%). R.m.p. (CCl<sub>4</sub>) 7,40 (d,8Hz,1H), 7,07 (d,8Hz,1H), 7,01-6,90 (m,1H), 6,88 (s,1H), 6,80-6,48 (dd,2H), 6,02 (s,2H); i.v. (filme líquido em KBr) cm<sup>-1</sup>: 3090 (P), 1670 (G), 1620 (M), 1605 (G), 1255 (G), 1115 (M), 1100 (M) e 1035 (M).

**Oxidação do isosafrol VII:** 246,0 mg (1,52 mmoles); tampão fosfato (23 ml) / co-solvente (11 ml); 70,9 mg (0,10 mmoles) de II. Corrente inicial 30 mA, corrente final 6 mA, 19 horas. Nº total de Coulombs 817. Obtidos 111,5 mg (48,9%) de piperonal VIII.

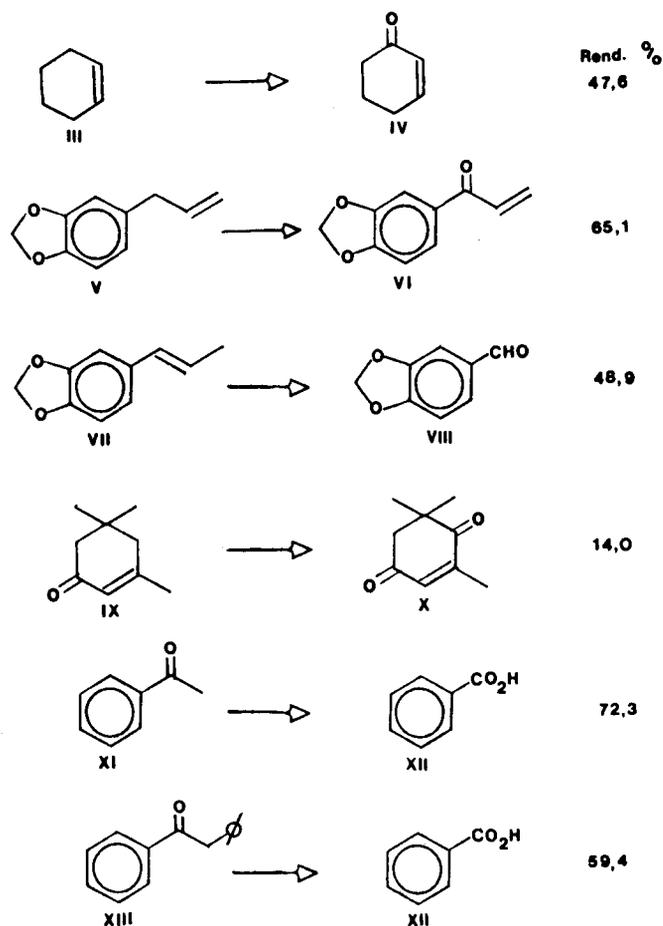
**Oxidação da isoforona IX:** 208,0 mg (1,49 mmoles), 28 ml de tampão fosfato, 6 ml de co-solvente, 70,5 mg (0,10 mmoles) de II. Corrente inicial 42 mA, corrente final 6,0 mA. Nº total de Coulombs foi 856. Obtidos 31,8 mg (14%) da 4-oxo-isoforona X.

**Oxidação da acetofenona XI:** 180,0 mg (1,50 mmoles), 29 ml de tampão, 5 ml de co-solvente e 69,8 mg (0,1 mmoles) de II. Corrente inicial 3,5 mA, final 2,9 mA; 67 horas. Nº total de Coulombs 920. Após a extração, a solução etérea foi lavada com solução de NaOH 15%, a fase aquosa foi acidificada com HCl concentrado até pH 2 e o produto extraído com CHCl<sub>3</sub>. O solvente foi evaporado e foram

obtidos 132,3 mg (72,3% de rendimento) de ác. benzóico XII, p.f. 122°C.

**Oxidação da desoxibenzoína XIII:** 175,8 mg (0,90 mmoles), 21 ml de tampão, 9 ml de co-solvente e 42,9 mg (0,06 mmoles) de II. Corrente inicial 7 mA, final 1,5 mA; 41 horas. Nº total de Coulombs 309. A extração, purificação e caracterização do produto foi semelhante à da acetofenona e foram obtidos 77,9 mg de ácido benzóico XII (59,4% de rendimento).

A figura 1 mostra todos os substratos estudados e os seus produtos das reações com os respectivos rendimentos.



### IV – CONCLUSÃO

O método mostrou a possibilidade de realizar-se oxidações seletivas, considerando-se as diferentes velocidades de oxidação para diferentes grupos funcionais, como pode ser verificado na oxidação do cicloexeno, onde o único produto obtido foi a 2-cicloexen-1-ona. Anteriormente foi relatado que a exaustiva oxidação do cicloexeno produz a p-benzoquinona<sup>1a</sup>. Foi possível aqui interromper o processo eletrolítico quando o número de Coulombs correspondia à passagem de 4 elétrons equivalentes necessários para a produção da cetona, graças ao controle direto que o método permite.

As oxidações do safrol e do isosafrol, produtos naturais e comerciais de baixo custo, produziram vinil-(3,4-metilenodioxo)-fenil-cetona e piperonal, respectivamente, com bons rendimentos. Já na oxidação da isoforona, o importante produto esperado, a 4-oxo-isoforona ("synthon" utilizado na síntese de vários sesquiterpenos), não foi obtido com bom rendimento apesar da simplicidade do método que requer condições brandas e uma única etapa de síntese, enquanto que no método descrito na literatura, quatro etapas são necessárias<sup>5</sup>. A acetofenona e a desoxibenzoina deram como produto ácido benzóico, um produto sem muito interesse levando-se em conta o método empregado, mas de interesse analítico, uma vez que ocorre degradação da cadeia junto à função carbonila.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelos auxílios recebidos.

#### ARTIGO

### INFLUÊNCIA DE CATALISADORES NA DIGESTÃO SULFÚRICA DE AMOSTRAS DE CARNES PARA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL (OU PROTEÍNA)

Júlio César Rocha<sup>(a)</sup>, Celso Augusto Fessel Graner<sup>(a)</sup>, Massao Ionashiro<sup>(a)</sup>,  
Clóvis Augusto Ribeiro<sup>(a)</sup> e Romeu Magnani<sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup> Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP; 14800 – Araraquara (SP)

<sup>(b)</sup> Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP; 14800 – Araraquara (SP)

Recebido em 3/2/88

#### ABSTRACT

It is demonstrated that mercury, which is used as a catalyst in the digestion of samples for total nitrogen determination, can be replaced by copper. Furthermore, the amounts of potassium sulphate and concentrated sulphuric acid can be reduced by 5 and 10 fold, respectively, relative to AOAC methodology, without impairing the recovery of total nitrogen. The results obtained by applying the presently reported procedure and AOAC method were statistically compared. Variance analysis does not show significant difference at the 5% level.

#### RESUMO

O catalisador mercúrio pode ser substituído por cobre no processo de digestão de amostras de carnes e produtos

#### V – BIBLIOGRAFIA

- 1 a) Moyer, B.A.; Thompson, M.S.; Meyer, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 102, 2310.
- b) Thompson, M.S.; de Giobani, W.F.; Meyer, B.A.; Meyer, T.J.; *J. Org. Chem.* (1984) 49, 4972.
- c) Madurro, J.M.; "Oxidações Eletro-catalíticas de Algumas Olefinas e Cetonas Utilizando-se em Complexo Polipiridínico de Ru<sup>IV</sup>". Dissertação de Mestrado no Departamento de Química da UFSCar (1987).
- d) Madurro, J.M.; Chiericato Jr., G.; de Giovani, W.F.; Romero, J.R.; *Tetrahedron Letters*, (1988) 29, 765.
- 2 Vogel, A.I.; "Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, (1971), vol. 1.
- 3 Gilman, H.; Blatt, A.H.; "Síntese Orgânica", Editorial Gustavo Geli, Barcelona, (1950) vol. 1.
- 4 Thompson, M.S.; "The Redox Properties and Redox Reactions of High Oxidation State Ruthenium Polypyridyl Complexes". Tese de PhD, University of North Carolina, U.S.A., (1981).
- 5 Marx, J.M.; Sondheimer, T.; *Tetrahedron*, (1978) supl. 8 Part. I.; 1.

afins, com vistas à determinação de nitrogênio total. Além disso, as quantidades utilizadas de sulfato de potássio e de ácido sulfúrico concentrado, podem ser reduzidas de 5 a 10 vezes, respectivamente, em relação às quantidades propostas pela metodologia oficial da AOAC, sem prejudicar a recuperação de nitrogênio total. Os resultados obtidos foram comparados estatisticamente e a análise da variância não apresentou diferenças significativas ao nível de 5% de significância.

#### INTRODUÇÃO

A digestão sulfúrica de tecidos animais e/ou vegetais com vistas à determinação de nitrogênio total (ou do conteúdo protéico) é sempre efetuada na presença de um sulfato alcalino, para elevar o ponto de ebulição do ácido, e de catalisador(es) do processo. Quanto aos catalisadores, a