

OXIDAÇÕES ELETROCATALÍTICAS DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS EM SISTEMA BIFÁSICO UTILIZANDO UM COMPLEXO DE RUTÊNIO(IV)

L. V. Lavagnoli, M. Navarro, W. F. De Giovanni e J. R. Romero*

Dept. Química - F.F.C.L. - Rib. Preto - USP - Av. Bandeirantes, 3900 - Campus da USP - 14049-901 - Ribeirão Preto - SP

Recebido em 3/5/94; aceito em 12/12/94

Electrocatalytic oxidation of alcohols and diols by using $[Ru^{IV}(bpy)(trpy)]^{2+}$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine; $trpy = 2,2':6',2''$ -terpyridine) in biphasic system (phosphate buffer / methylene chloride) were carried out. The experimental procedure is very simple and the oxidized products can be isolated easily. Oxidation selectivity and products yield are better than those obtained in homogeneous phosphate buffer solution. It is postulated that the particles of the organic solvent contain the hydrophobic part of the substrate in their interior and the hydrophilic one on their external surface, in contact with the aqueous phase, where the oxidation process occurs.

Keywords: ruthenium complex; electrocatalytic oxidation; alcohols and diols.

INTRODUÇÃO

Complexos polipiridínicos de rutênio nos estados de oxidação IV ou VI têm sido utilizados nas oxidações electrocatalíticas de várias classes de substratos orgânicos como olefinas e carbonílicos^{1,2}, heterocíclicos^{3,4}, alquilaromáticos⁵, éteres alílicos e vinílicos⁶, álcoois e dióis^{7,8}. As reações são efetuadas numa cela eletrolítica, onde o complexo de rutênio II sofre oxidação anódica, produzindo as espécies Ru(IV) ou Ru(VI), as quais então atuam como mediadoras em quantidades catalíticas, oxidando quimicamente, no seio da solução, o substrato orgânico. Produtos de interesse preparativo foram obtidos e, algumas vezes, estas reações apresentaram interessante seletividade: controlando-se as condições experimentais, álcoois primários alifáticos ou benzílicos foram oxidados aos aldeídos correspondentes, dióis com hidroxilas primárias e secundárias como os 1,2-, 1,3- e 1,4- butanodiol oxidados aos 2- e 3-butanona-1-ol e γ -lactona e o álcool ftálico ao aldeído ftálico ou ftálica ou ainda ao ácido ftálico^{7,8}.

As reações exigem condições brandas como temperatura ambiente, o sistema é aberto ao meio exterior e o meio reacional homogêneo é aquoso (tampão fosfato com adição de t-butanol como co-solvente, quando necessário). O complexo oxidante pode ser recuperado e reutilizado, os produtos podem ser isolados do meio reacional com facilidade e são obtidos com bons rendimentos. No entanto, os dados obtidos, até o presente, envolveram massas pequenas de substratos da ordem de mmol (entre 100 a 200 mg).

Neste trabalho são descritas as oxidações de álcoois e dióis em um meio bifásico tampão fosfato / diclorometano com um aumento de escala na quantidade do substrato para a ordem de grama⁹.

O complexo utilizado foi o perclorato de bipyridinaoxotripiridinarutênio (IV), $[Ru^{IV}O(bpy)(trpy)](ClO_4)_2$ (I)¹⁰⁻¹², amplamente estudado em nossos laboratórios. Os substratos selecionados foram os álcoois benzílico, p-metóxi-benzílico, ftálico, alílico, 1,2- e 1,4-butanodiol e ciclohexanol. Esses substratos foram escolhidos por pertencerem a diferentes classes de álcoois e dióis e porque alguns deles fornecem produtos de maior interesse sintético. Isosafrol e p-xileno foram também estudados, por um lado, para se conhecer a viabilidade do sistema bifásico frente a substratos pouco polares e desprovidos de grupamentos hidrofílicos e, por outro, porque, em outros trabalhos de nosso grupo, deram origem a produtos de interesse como o piperonal e o ácido p-toluico^{1,2,5}.

MATERIAL

As eletrólises foram executadas em um Potenciostato / Galvanostato PAR modelo 273, conectado a um Registrador Intralab modelo 2030, utilizando um multímetro Engro MD 820 para medidas externas de corrente e potencial. O número de coulombs das eletrólises foi determinado ou por integração da área do registro corrente (mA) vs. tempo (horas) ou pelo coulômetro do Potenciostato / Galvanostato.

Utilizou-se uma cela de forma cilíndrica com capacidade de 50 mL contendo eletrodo de trabalho (rede de platina de 164 cm² de área, diâmetro do fio: 0,16 mm) que atuou como ânodo, eletrodo auxiliar (placa de platina de 1 cm², dentro de um tubo de vidro sinterizado), que atuou como cátodo, eletrodo de calomelano saturado como referência e barra magnética para agitação.

Os espectros de ¹H-RMN foram feitos em um aparelho Brucker AC-80 utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Os espectros de infravermelho foram efetuados num espectrofotômetro IRFT - Perkin-Elmer modelo 1600.

As análises cromatográficas foram realizadas num Cromatógrafo Intralab 3300, utilizando coluna OV-17.

Foram utilizados solventes e substratos comerciais, purificados quando necessários.

PARTE EXPERIMENTAL

Método Geral da Oxidação Eletrocatalítica

0,071 g (3,12 mmol/L) do complexo (I), na sua forma reduzida aqua, mais estável, $Ru^{II}OH_2(bpy)(trpy)^{2+}$, são adicionados a 30 mL de tampão fosfato pH 6,8, na cela eletrolítica e, a seguir, é adicionado o substrato sob forte agitação magnética, dissolvido em 10 mL de diclorometano (0,19 mol/L). Quando utilizou-se 1,0 g de substrato (0,72 mol/L aproximadamente) o procedimento foi idêntico e formou-se uma emulsão.

Para eletrólise a potencial constante, aplica-se 0,8V (valores da corrente são da ordem de mA e variam com o substrato).

Para eletrólise a corrente controlada, aplica-se a corrente observada no início do processo a potencial constante. Ocorre um aumento progressivo do potencial e quando esse atinge o valor de 1,0 V, a corrente é reduzida de 5 unidades de mA; esse procedimento é repetido por cerca de 1 hora, após o que o potencial estabiliza-se. As eletrólises são interrompidas quando

a corrente cai para valores residuais (processo a potencial constante) ou quando a carga passada corresponde à oxidação desejada.

A fase orgânica é separada, a fase aquosa é extraída com quatro porções de 20 mL de diclorometano, as frações orgânicas são juntadas, secas e evaporadas. O resíduo é purificado por cromatografia em placa ou coluna de sílica-gel e procede-se à sua identificação por cromatografia a gás (algumas vezes utilizando-se o produto bruto da reação), ou através de espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ ou infravermelho. Como os produtos são conhecidos e são os mesmos obtidos utilizando-se processos correntes em nossos laboratórios, sua identificação se faz por comparação. Os rendimentos citados são sempre do produto purificado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se supor que o meio bifásico facilite o processo de oxidação com seletividade, uma vez que, na emulsão obtida por vigorosa agitação, as partículas de solvente contêm o substrato dissolvido com a maior parte de sua estrutura hidrofóbica imersa nelas e a extremidade com o grupo hidroxila, hidrofílico, na superfície, em contacto com o meio aquoso, onde está a maior parte do complexo oxidante. Quando a reação se realiza, com a transformação da hidroxila numa carbonila, que é hidrofóbica, toda a molécula do produto fica dissolvida na fase orgânica. Parte do complexo solubiliza-se em diclorometano mas, em eletrólise a potencial controlado, o potencial utilizado (0,8 V) não é suficiente para oxidar o complexo nesse solvente ($E_{1/2}$ para o par $\text{Ru}^{\text{III}} / \text{Ru}^{\text{IV}}$, 1,20 V¹³) e, a corrente constante, o potencial não ultrapassou o valor de 1,0 V. Além disto, o mecanismo de oxidação do aldeído a ácido mostra que há necessidade da presença de água¹⁰⁻¹². Por essas razões, o aldeído formado e dissolvido na fase orgânica, não é subsequentemente oxidado a ácido. Na fase aquosa, o complexo metálico é continuamente reoxidado pela aplicação do potencial. O isolamento do produto do meio reacional se faz apenas separando as duas fases líquidas.

A fase orgânica atua, desta maneira, como um "trap" do aldeído ou de outro produto intermediário formado, impedindo posteriores oxidações que só se dariam no meio aquoso em contacto com o oxidante. Desta forma, espera-se não só tornar esse procedimento mais prático, envolvendo maiores massas de substratos, como também aumentar o rendimento ou a proporção de produtos intermediários devido a uma maior seletividade promovida pelo sistema bifásico.

Vários solventes foram testados, inicialmente, para se realizar a eletrólise em fase homogênea não-aquosa. O complexo metálico não foi solúvel (ou apenas parcialmente solúvel) em acetonitrila, dioxano, tetraidrofurano, clorofórmio e diclorometano, tendo sido assim descartados. Acetona solubilizou o complexo mas, com o potencial utilizado, altas correntes foram observadas, indicando haver reação com o solvente. Optou-se então por realizar a eletrólise em duas fases e o diclorometano foi o solvente escolhido porque dispensou a utilização de transferidor de fase e forma emulsão melhor que o clorofórmio.

Vários substratos entre os escolhidos, mencionados na introdução, não reagiram, apresentando corrente da ordem da residual: 1,2- e 1,4-butanodiol, álcool alílico e p-xileno. Trabalhos anteriores mostraram que estes álcoois são, naquelas condições estudadas, pouco reativos, estando os álcoois primários entre os menos reativos desta classe de substratos. O p-xileno foi inerte porque é um substrato praticamente apolar, o que vem confirmar a hipótese de trabalho inicial, onde, a parte a ser oxidada deve estar em contacto com o meio aquoso no qual está, principalmente, o complexo oxidante. O isosafrol, mais polar sem, no entanto, ter grupamentos hidroxílicos, mostrou-se tanto reativo quanto nas condições anteriormente estudadas.

Os demais substratos também mostraram-se reativos como apresenta a tabela 1.

Tabela 1. Oxidação de substratos orgânicos por $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpy})(\text{trpy})^{2+}$ utilizando um sistema bifásico^a.

	Substrato (Conc. mmol/L)	Produto (Rend. %)(Conc. mmol/L do Complexo)	tempo (Horas)
1	cicloexanol (46,8)	cicloexanona (60) ^b (3,12)	16
2	cicloexanol (46,8)	cicloexanona (51) ^c (3,12)	15,5
3	álcool benzílico (46,8)	benzaldeído (10) ^c (3,12)	27,5
4	álcool benzílico (46,8)	benzaldeído (48) ^b (3,12)	5
5	álcool benzílico (46,8)	benzaldeído (55) ^b (1,56)	12
6	álcool p-metoxi- benzílico (46,8)	p-metoxibenzaldeído (61) ^c (3,12)	7
7	álcool p-metoxi- benzílico (46,8)	p-metoxibenzaldeído (80) ^b (3,12)	6
8	álcool p-metoxi- benzílico (46,8)	p-metoxibenzaldeído (81) ^b (1,56)	8,5
9	álcool p-metoxi- benzílico (0,72 mol/L - 1,000 g)	p-metoxibenzaldeído(75) ác. p-metoxibenzoico (8) ^b (3,12)	48
10	isosafrol (46,8)	piperalona(13) ^c (3,12)	20
11	isosafrol (46,8)	piperalona(46) ^b (3,12)	23
12	isosafrol (0,62 mol/L - 1,000 g)	piperalona(21) ^{b,c} (3,12)	30,5
13	álcool ftálico (46,8)	ftalaldeído(54) ^c (3,12)	42,5
14	álcool ftálico (46,8)	ftalaldeído(49) ^b (3,12)	17
15	álcool ftálico (0,72 mol/L - 1,000 g)	ftalaldeído(19) ác. ftálico(21) ftalida(33) ^b (3,12)	47,5
16	álcool ftálico (1,45 mol/L ^d - 1,000 g)	ftalaldeído(38) ác. ftálico(14) ftalida(31) hidroxiftalida(6) ^b (3,12)	29,5

^a 30 mL de tampão fosfato pH 6,8 e 10 mL de diclorometano;

^b corrente controlada;

^c potencial constante 0,8 V vs. ECS;

^d 35 mL de tampão e 5 mL de diclorometano;

^e foi recuperado 74% da massa inicial de isosafrol.

Em todas as eletrólises foram passados 110% do número de coulombs necessários para o processo, com exceção do isosafrol (massa de 1,000 g) devido à corrente muito baixa e, conseqüentemente, ao grande tempo demandado.

Anteriormente, foram estudadas oxidações a potencial constante, de todos esses substratos, em sistema monofásico, utilizando concentrações 46,8 - 48,0 mmol/L e 3,12 mmol/L de substratos e complexo, respectivamente. Os resultados obtidos foram: cicloexanona 77%⁷, benzaldeído 42%⁷, p-metoxibenzaldeído 65%⁷, piperalona 49%¹, ftalaldeído 27%⁷. Os resultados aqui obtidos permitem as seguintes observações: a) os rendimentos das reações foram maiores em sistema monofásico, sendo a única exceção aquele para a oxidação do álcool ftálico; b)

as reações a corrente controlada, em sistema bifásico, apresentaram rendimentos superiores às oxidações a potencial constante, em sistema monofásico, exceção feita ao cicloexanol; c) em sistema bifásico, com estas concentrações, a exceção do álcool ftálico (onde foi obtido o maior rendimento de ftalaldeído), as oxidações a corrente controlada apresentaram melhores rendimentos que as oxidações a potencial constante; d) em oxidações com maiores concentrações de substratos, álcool p-metoxibenzílico produziu p-metoxibenzaldeído com 75% de rendimento, houve redução do rendimento do piperonal a partir do isosafrol e de aldeído ftálico a partir de álcool ftálico que produziu ftalida (33%) e outros produtos de oxidações posteriores.

CONCLUSÃO

O procedimento desenvolvido nesse trabalho permite resumir a seguintes conclusões:

- a) facilidade de isolamento e purificação dos produtos devido ao sistema bifásico,
- b) possibilidade de se trabalhar em escala maior de concentração do substrato e
- c) maior rendimento e seletividade em processo a corrente controlada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os auxílios e bolsas recebidos da FAPESP, CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

1. Madurro, J. M.; Chiericato Jr., G.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R., *Tetrahedron Lett.* (1988), 765.
2. De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; Madurro, J. M., *Quím. Nova*, (1988) **11**, 367.
3. De Oliveira, S. M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; Miller, J., *J. Org. Mass Spec.*, (1991) **26**, 855.
4. De Oliveira, S. M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R.; Miller, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, (1992) **3**, 70.
5. Carrijo, R. M.; Romero, J. R., *Synth. Commun.*, (1994) **24**, 433.
6. Campos, J. L.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R., *Synthesis*, (1990) **7**, 597.
7. Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R., *Synth. Commun.*, (1990) **20**, 399.
8. Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R., *Tetrahedron*, (1991) **47**, 851.
9. Lavagnoli, L. V.; Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R., Resumos da 16ª Reunião Anual da SBQ, (1993) IC-27.
10. Thompson, M. S.; De Giovani, W. F.; Moyer, B. A.; Meyer, T. J., *J. Org. Chem.*, (1984) **49**, 4972.
11. Thompson, M. S.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982) **104**, 4106.
12. Thompson, M. S.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, (1982) **104**, 5070.
13. De Giovani, W. F.; Deronzier, A., *J. Electroanal. Chem.* (1992) **337**, 285.

Publicação financiada pela FAPESP