UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CATÁLISE OXIDATIVA DE CLUSTERS DE
RUTÊNIO E PORFIRINAS SUPRAMOLECULARES**

Genebaldo Sales Nunes

Tese de Doutorado

Orientador:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

SÃO PAULO
2005

*Ao Deus Eterno e Pai,
que por sua imensa graça
fez-me assentar
nos lugares celestiais,
em Cristo Jesus (Ef 2:6),
seja a honra e a glória!
Diante dEle eu me prostro
pela excelência de sua Sabedoria
e pela grandeza de seu poder,
que trouxe todas as coisas à existência.
Tributo a ti, Senhor,
o meu louvor
e a minha gratidão.*

À minha querida mãe, Antônia,
Ao meu pai, Gerval (*in memoriam*),
Aos meus irmãos: Rita, Andréa, Anderson, Patrícia e Melquisedeque
Ao meu sobrinho, Levi.
Vocês fazem parte desta conquista.

À minha família paulistana:
João e Elza Freitas, João Paulo, Sara, Daniele e Luana.

Louvo a Deus por suas vidas.

Dedico a vocês este trabalho.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Henrique Eisi Toma, pela oportunidade e orientação.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki, pelas valiosas sugestões e pelo incentivo.

À Dra. Anamaria Dias Pereira Alexiou, não somente pela imensa colaboração e nos estudos dos cluster trinucleares de acetato de rutênio, mas, sobretudo pelo zelo e por sua amizade.

Ao colega André Formiga pela colaboração no estudo eletroquímico e espectroeletroquímico dos clusters e pela concessão dos complexos porfirino-clusters supramoleculares.

Ao colega Ildemar Mayer pela concessão dos complexos supramoleculares de rutêniopolipiridil-porfina e pela proveitosa colaboração na formatação dos artigos submetidos.

Ao Dr. Leonardo Silva Santos e ao Professor Dr. Marcos Eberlim pelos espectros de massa *ESI-MS*.

Ao colega Marcelo Nakamura que demonstrou um grande apoio na fase final do trabalho.

Ao colega Fauze Jacó Anaissi, pelo apoio durante minha adaptação no trabalho e incentivo.

Aos demais colegas e amigos, membros do grupo: Juliano Bonacin, Jefferson Naue, Luís Furtado, Hebert Winnischofer, Márcio Matsumoto, Ronaldo Timm, Leonardo Bonifácio, Sérgio Hiroshi, Izilda Bagatin, Fábio Engelmann, Rebeca Yatsuzuka, Victor Melo, Leila Gonçalves, Sílvia Rocha.

Aos colegas e amigos Alexilda Oliveira e Marcelo Franco e demais colegas do DEBI, sem o apoio dos quais eu não teria o afastamento para a realização deste trabalho.

À UESB e à CAPES, pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo

Abstract

Símbolos e Abreviaturas

CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos

1. 1. Introdução	10
1.1.1. Oxidações catalisadas por metaloporfirinas	11
1.1.2. Porfirinas polinucleares como catalisadores multieletrônicos	14
1.1.3. Clusters trinucleares de acetato de rutênio	15
1.1.3.1. Aspectos sintéticos, estruturais e eletrônicos	16
1.1.3.2. Comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico	20
1.1.3.3. Propriedades catalíticas dos clusters trinucleares de rutênio	24
1.1.4. Reatividade de complexos polipiridínicos de rutênio em alto estado de oxidação	24
1.2. Objetivos	31
1.2.1. Objetivos principais	
1.2.2. Objetivo secundário	
1.3. Referências Bibliográficas	32

CAPÍTULO 2 – Experimental

2.1. Reagentes	39
2.2. Equipamentos e procedimentos	41
2.2.1. Espectroscopia eletrônica	
2.2.2. Eletroquímica e espectroeletroquímica	41
2.2.3. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos dos clusters trinucleares de rutênio	41
2.2.4. Oxidações de substratos orgânicos catalisadas pelas porfirinas supramoleculares	42

2.2.5. Oxidações de substratos orgânicos catalisadas pelos clusters trinucleares de rutênio	43
2.2.6. Estudo cinético da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno catalisada pelas metaloporfirinas supramoleculares	44
2.2.7. Determinação de formaldeído formado pela reação em meio básico do cluster em metanol	45
2.2.8. Titulação espectrofotométrica de solução aquosa do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ com $\text{Ce}(\text{IV})$	45
2.2.9. Espectrometria de massa	45
2.3. Síntese e Análise Elementar	45
2.3.1. Síntese do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$	
2.3.2. Síntese do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	47
2.3.3. Síntese das metaloporfirinas supramoleculares	47
2.4. Referências Bibliográficas	47

CAPÍTULO 3 – Atividade P-450 de manganês-porfirinas supramoleculares PARTE I

3.1. Catálise oxidativa por manganês-porfirinas supramoleculares	50
3.2. Estudo cinético da oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada pelos isômeros $\text{Mn}(\text{3-TRPyP})$ e $\text{Mn}(\text{4-TRPyP})$	51
3.2.1. Espectros Eletrônicos	51
3.2.2. Determinação de parâmetros cinéticos e mecanismo de reação na oxidação do ciclo-hexano	55
3.2.3. Efeito Isotópico Cinético Primário	63
3.2.4. Proposta do mecanismo de reação	66
3.3. Rendimentos de Produtos obtidos	69
3.3.1. Reação de oxidação do ciclo-hexano catalisada por $\text{Mn}(\text{4-TRPyP})$ ou $\text{Mn}(\text{3-TRPyP})$	69
3.3.1. Reação de oxidação do ciclo-hexeno catalisada por $\text{Mn}(\text{4-TRPyP})$	

ou Mn(3-TRPyP	71
3.4. Conclusão	72
3.5. Referências Bibliográficas	73

CAPÍTULO 4 – Caracterização de oxo-espécies de clusters trigonais de acetato de rutênio

4.1. Caracterização de oxo-espécies de clusters trigonais de acetato de rutênio	77
4.2. Reações dependentes do pH observadas com o cluster	
[Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ (H ₂ O)]Cl	77
4.2.1. Propriedades Eletrônicas	
4.2.2. Propriedades Redox e Eletroquímicas	85
4.2.2.1. Voltametria Cíclica	85
4.2.2.2. Espectroeletroquímica	98
4.2.3. Outras evidências da formação do dímero	101
4.2.4. Oxidação catalítica de álcool benzílico	106
4.2.5. Oxidação Catalítica do Metanol	112
4.3. Propriedades catalíticas do cluster com metanol	114
4.3.1. Propriedades Eletrônicas	114
4.3.2. Propriedades Eletroquímicas	120
4.3.3. Espectroeletroquímica	129
4.4. Reações catalisadas pelo cluster [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆ em presença de doadores de oxigênio	133
4.5. Conclusão	143
4.6. Referências Bibliográficas	144

CAPÍTULO 5 – Atividade P-450 de manganês-porfirinas supramoleculares PARTE II

5.1. Atividade P-450 de <i>meso</i> -tetra-piridil-porfirinas de manganês(III) coordenadas a cluster trigonais de acetato de rutênio	149
5.2. Rendimentos na catálise de oxidação do ciclo-hexano em presença de iodosilbenzeno	150

5.3. Avaliação cinética da catálise oxidativa do ciclo-hexano com o complexo Mn(3-TCP)	153
5.4. Conclusão	157
5.5. Referências Bibliográficas	157

CAPÍTULO 6 – Atividade P-450 de manganês-porfirinas supramoleculares PARTE III

6.1. Estudo preliminar da reatividade da espécie supramolecular obtido da substituição do ligante cloreto por aqua nos complexos de rutênio periféricos da Mn(4-TRPyP)	159
6.1.1. Reação com iodosilbenzeno	160
6.1.2. Avaliação cinética da catálise oxidativa do ciclo-hexano	161
6.1.3. Rendimentos de Produtos Obtidos	166
6.2. Conclusões	169
6.3. Referências Bibliográficas	169

CAPÍTULO 7 – Considerações Finais e Perspectivas

7.1. Considerações Finais e Perspectivas	172
7.2. Referências Bibliográficas	174
<i>Curriculum Vitae</i>	176
Índice de Figuras	178
Índice de Tabelas	188

RESUMO

A atividade catalítica de clusters trigonais de acetato de rutênio e porfirinas supramoleculares contendo quatro unidades de clusters periféricos ou complexos de bis(bipiridina)rutênio, na oxidação de substratos orgânicos por iodosil-benzeno ou *tert*-butil-hidroperóxido, é abordada nesta tese. Foram feitos estudos cinéticos para elucidar o mecanismo de catálise, com especial destaque para duas espécies supramoleculares isoméricas representadas por Mn(3-TRPyP) ou Mn(4-TRPyP), nos quais os complexos de bis(bipiridina)(cloro)rutênio se coordenam à tetrapiridilporfirina através das posições *meta* ou *para* da ponte piridínica, respectivamente. Além da maior seletividade proporcionada pelos catalisadores supramoleculares, a substituição do íon cloreto pela água nos complexos periféricos de rutênio, intensificou a atividade catalítica, gerando novos sítios ativos, do tipo Ru(IV)=O. Também foram estudados clusters trinucleares de rutênio, altamente reativos, no estado Ru(III)Ru(IV)Ru(IV)=O. Estes foram gerados eletroquimicamente em solução aquosa, apresentando pronunciada atividade catalítica na oxidação do álcool benzílico. Finalmente, uma espécie dimérica de cluster, ainda inédita, com ponte oxo, foi caracterizada e investigada do ponto de vista catalítico.

ABSTRACT

The catalytic activity of trinuclear ruthenium clusters and supramolecular tetrapyridylporphyrins containing four peripheral cluster units or bis(bipyridine)ruthenium complexes, in the oxidation of organic substrates by iodosylbenzene or tert-butyl-hydroperoxide, is dealt with in this thesis. Kinetic studies were performed in order to elucidate the mechanisms of catalysis involving two isomeric species denoted Mn(3-TRPyP) or Mn(4-TRPyP), in which the bis(bipyridine)(chloro)ruthenium complexes are bound to the tetrapyridylporphyrin center, at the *meta* or *para* positions of the pyridine bridge, respectively. In addition to the improved selectivity by such supramolecular catalysts, the substitution of the chloride ion by water in the peripheral ruthenium complexes, greatly enhanced their catalytic activity by generating new Ru(IV)=O reactive sites. Highly reactive trinuclear ruthenium clusters of the type Ru(III)Ru(IV)Ru(IV)=O were also generated electrochemically in aqueous solution, exhibiting pronounced catalytic activity in the oxidation of benzyl alcohol. Finally, a novel dimeric oxo-bridged cluster species was characterized, and its role in catalysis investigated.

Símbolos e abreviaturas

A.....	área do eletrodo
EIS-MS.....	espectrometria de massa com ionização por <i>spray</i> de elétrons
bipy ou bpy.....	2,2'-bipiridina
py.....	piridina
pz.....	pirazina
CH ₃ CN.....	acetonitrila
DCM.....	diclorometano
DCE.....	1,2-dicloroetano
MeOH.....	álcool metílico ou metanol
BzOH.....	álcool benzílico
NaTFA.....	trifluoroacetato de sódio
TEAClO ₄	perclorato de tetraetilamônio
TBPH.....	<i>tert</i> -butilhidroperóxido
PhIO.....	iodosilbenzeno
R-ol.....	ciclo-hexanol
R-ona.....	ciclo-hexanona
R-Cl.....	clorociclo-hexano
VC.....	voltametria cíclica
E ⁰	potencial de redução padrão
E _{1/2}	potencial de meia-onda
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico

EPH.....	Eletrodo padrão de hidrogênio
i	corrente de pico (obs.: em todos os gráficos que indicam este símbolo, entenda-se como corrente de pico anódico)
i_{pa} ou ip_a	corrente de pico anódico
i_{pc} ou ip_c	corrente de pico catódico
i_k	corrente catalítica
i_d	corrente difusional
k_f	parâmetro cinético do processo eletrocatalítico
v	velocidade de varredura
n	número de elétrons
C_0	concentração inicial da espécie eletroquimicamente ativa
k_{obs}	constante de velocidade experimental
k_{cat}	constante de velocidade catalítica
β	constante de equilíbrio global
ΔG^0	potencial termodinâmico padrão
TPP.....	tetra(fenil)porfirina base-livre
TPyP.....	tetra(piridil)porfirina base-livre

CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos

*“Louvai ao Senhor,
porque ele é bom,
porque a sua
benignidade dura
para sempre”.
Sl 107:1*

1.1. Introdução

Nos trabalhos realizados no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do IQ.USP tem sido observado que a coordenação de determinados complexos metálicos por meio de um ligante em ponte em metalotetrapiridilporfirinas, M-TPyP ($M = \text{Mn}^{3+}$, Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}), consiste numa boa estratégia para incrementar suas notáveis propriedades¹⁻⁴. A coordenação de complexos como $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ^{5,6}, $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ ^{7,8}, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ⁹, ou $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$ ¹⁰ nos grupos *meso*-piridil de metaloporfirinas (Figura 1.1) constitui uma boa estratégia para a obtenção de espécies supramoleculares dotadas de interessantes propriedades eletroquímicas, fotoquímicas e catalíticas a serem exploradas¹.

Figura 1.1. Esquema mostrando as estruturas das porfirinas supramoleculares obtidas pela coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $\text{M}(\text{TRPyP})$; $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, $\text{M}(\text{TCP})$; $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ à *meso*-tetra(4-piridil)porfirim, onde $M = \text{Mn}^{3+}$, Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}).

Nessas espécies, sob o ponto de vista da reatividade química, os complexos periféricos podem exercer uma ampla função, modificando o ambiente ao redor do anel porfirínico e exercendo um efeito de proteção contra a oxidação por espécies radiculares, modificando as propriedades de solvatação e solubilidade, atuando em paralelo como sítios catalíticos ou como cofatores em processos redox, agindo como espécies doadora-aceitadora de elétrons, e alterando a atividade intrínseca central de metaloporfirinas através de interações eletrônicas⁴. Além disso, estes periféricos podem atuar como sítios de interações determinantes na organização de estruturas supramoleculares mais complexas ou na formação de arranjos de empacotamento que influenciam nas propriedades dos materiais resultantes para diferentes aplicações^{3,11} como, por exemplo, sensores químicos e dispositivos eletrocromáticos.

Diante do quadro muito amplo de possibilidades, este trabalho se restringirá aos aspectos relativos às propriedades catalíticas oxidativas de manganês-porfirinas supramoleculares em que os grupos periféricos coordenados na posição N-piridil do anel porfirínico consistem dos seguintes complexos de rutênio: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}]^{+n}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$ ou H_2O ; $n = 1$ ou 2 , respectivamente) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$. O foco principal é a compreensão do papel destes grupos periféricos nas propriedades catalíticas dos complexos porfirínicos, ou seja, se estes atuam como sítios catalíticos paralelamente ao centro da metaloporfirina, promovendo um aumento na atividade global do catalisador, ou se apenas exerce a função de um substituinte “retirador” de elétrons¹², que é capaz de diminuir a densidade do anel, tornando o centro catalítico mais eletrofílico e, portanto, com maior atividade catalítica. Neste propósito, será feita uma breve revisão no intuito de destacar os principais progressos no campo das oxidações catalisadas por metaloporfirinas, bem como no que diz respeito às propriedades de complexos polipiridínicos de rutênio e clusters trinucleares de acetato de rutênio.

1.1.1. Oxidações catalisadas por metaloporfirinas

Na área de oxidações catalisadas por complexos de metais de transição, as porfirinas sintéticas ocupam um lugar de destaque: elas são análogas aos grupos prostéticos de heme-enzimas que catalisam seletivamente várias reações de

oxidação, usando o mesmo metal de transição (ferro) e o mesmo ligante macrocíclico (protoporfirina IX). Nos modelos sintéticos, entretanto, a seletividade é alcançada pela escolha entre todos os metais e ligantes possíveis. Dentro desta classe de enzimas, o citocromo P-450 é capaz de catalisar diversas reações de oxidação, incluindo as mais energéticas hidroxilações de ligações C-H de alcanos sob condições brandas^{13,14}. Uma vez que a oxidação seletiva de ligações C-H de alcanos é de grande importância tanto do ponto de vista da química sintética como de processos industriais, reações de hidroxilação com complexos de ferro(III) ou Mn(III) porfirinas têm atraído muita atenção há quase três décadas¹⁵⁻¹⁷. Groves *et al* foram os primeiros a mostrar que um simples complexo ferroporfirínico, cloreto de ferro(III)(meso-tetrafenilporfirinato) [Fe(TPP)Cl], catalisa a oxidação de alcanos por iodosilbenzeno (PhIO)^{18,19}. Desde então, muitos esforços foram realizados para aumentar a atividade catalítica destes complexos porfirínicos. Um importante avanço nesse sentido foi alcançado com a introdução de substituintes “retiradores” de elétrons nos grupos fenil das posições *meso* do ligante porfirínico^{12,20,21}. Como exemplo disso, tem-se a tetra-(2,6-diclorofenil)porfirina de manganês (MnTDCPP) e a tetra-(2,6-diclorofenil)porfirina de ferro (FeTDCPP) que apresentaram rendimentos na oxidação do cicloexano de 17% e 65% em cicloexanol, respectivamente, quando comparadas aos seus análogos não substituídos com 9% ([Mn(TPP)Cl]) e 17% ([Fe(TPP)Cl])²². A reatividade das metaloporfirinas eletro-deficientes foi significativamente aumentada e a degradação oxidativa do ligante porfirínico foi drasticamente diminuída¹⁷. Metaloporfirinas ainda mais efetivas foram obtidas quando o anel porfirínico foi totalmente halogenado^{12,16,23}. Portanto, as metaloporfirinas eletronegativamente substituídas consistem em eficientes catalisadores nas reações de oxidação de hidrocarbonetos, mesmo para as hidroxilações de alcanos muito pouco reativos como pentano e heptano²⁴.

A formação da espécie ativa ocorre pela ativação da metaloporfirina com doadores de oxigênio como iodosilbenzeno (PhIO), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), alquilhidroperóxidos (ROOH), NaOCl, O₂ e KHSO₅.¹⁷

Um mecanismo aceito para a hidroxilação de alcanos (Figura 1.2) envolve a abstração inicial de um átomo de hidrogênio do substrato (R-H) por um intermediário reativo O=M^VP, seguido de uma rápida recombinação do radical formado com a

espécie ($M^{IV}\text{-OH}$)P, produzindo o álcool e mantendo a configuração do carbono que sofreu o ataque²⁵. Quando o radical escapa antes de sua recombinação com o oxigênio pode resultar em subprodutos²⁵⁻²⁸.

Os complexos de manganês-porfirina exerceram um papel importante na caracterização do intermediário ativo. A reação do complexo solúvel em meio aquoso, tetra-N-metil-4-piridilporfirinato de manganês(III) ($Mn^{III}(\text{TMPyP})$) com diversos oxidantes como m-CPBA, HSO_5^- , e ClO^- , levou Menieure e colaboradores a propor um intermediário manganês-oxo capaz de se interconverter rapidamente em espécies oxo-aqua por meio de equilíbrio protônico²⁹⁻³¹. A detecção de um intermediário oxomanganês(V) porfirina (Figura 1.3) por meio de técnicas de mistura rápida (*Stopped-flow*) permitiu a realização direta da medida de sua reatividade³².

Figura 1.2. Mecanismo de hidroxilação de alcanos²⁶.

Figura 1.3. Uma Oxomanganês(V) porfirina solúvel em meio aquoso³².

Estudos realizados com manganês- e ferro-porfirinas ancoradas em matrizes orgânicas e inorgânicas^{22,33-35} tem recebido muita atenção em razão da vantagem

da utilização de sistemas heterogêneos. Tais vantagens incluem a prevenção de auto-oxidação intermolecular do catalisador, dimerização de metaloporfirinas estericamente impedidas e fácil recuperação e reciclagem do catalisador. Além disso, os catalisadores heterogêneos suportados são interessantes em termos da chamada ‘tecnologia limpa’, pela facilidade com que são removidos, minimizando o problema de tratamento e descarte de resíduos ³⁶.

1.1. 2. Porfirinas polinucleares como catalisadores multieletrônicos

As propriedades eletrônicas e redox das porfirinas polinucleares têm papel importante no controle de sua atividade catalítica, as quais são influenciadas pela natureza do complexo de metais de transição que se encontra coordenado aos substituintes piridil periféricos, bem como de seu estado de oxidação ⁴.

Porfirinas de manganês polimetaladas são muito interessantes como modelo de citocromo P-450, particularmente a MnTCP (Figura 1.4) ¹⁰. Nesta classe de compostos, os complexos $\mu_3\text{-ORu}_3$ são grupos “retiradores” de elétrons mesmo no estado de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$.³⁷ Se estas espécies se apresentarem nos estados de oxidação $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}$, observa-se um efeito crescente do caráter aceitador de elétrons. Em consequência deste efeito, a densidade eletrônica no anel porfirínico é diminuída significativamente à medida que os complexos são oxidados, de modo análogo ao efeito de substituintes covalentemente ligados como os grupos cloro e nitro. Surpreendentemente, MnTCP e MnTPyP apresentaram similar atividade catalítica na epoxidação de cicloocteno por iodosilbenzeno em acetonitrila. Entretanto, MnTCP é um catalisador muito mais ativo e seletivo na oxidação de um substrato menos reativo como o cicloexano, produzindo cicloexanol como único produto em 45% de rendimento, enquanto MnTPyP produziu uma mistura de cicloexanol (27%) e cicloexanona (13%)¹⁰. Nesta reação foi possível propor que uma espécie intermediária de alta valência $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}$ é responsável pela atividade catalítica, mas seria difícil detectá-la devido a sua alta reatividade e curto tempo de vida, tal como observado por Groves et al.³². Acompanhando a reação de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TCP}$ com uma solução de iodosilbenzeno em 1,2-dicloroetano por meio de espectroscopia UV-Vis em uma célula de mistura rápida, observou-se o

deslocamento da banda em 473 nm (banda V) para 427 nm, em consistência com a formação rápida da espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TCP}$ (Figura 1.4) ¹⁰. Uma análise mais detalhada do espectro na Figura 1.4, sugere a presença de uma fração de espécies oxidadas $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ em equilíbrio com $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}$, proporcionando de maneira sinérgica um aumento da estabilidade e atividade catalítica.

Figura 1.4. Espectro UV-Vis de uma solução em 1,2-dicloroetano obtida pela mistura de volumes equivalentes de soluções de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TCP}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) e iodosilbenzeno ($1,4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em célula de fluxo, como uma função do tempo.

Eletrodos de carbono vítreo modificados por porfirinas polinucleares como a $\text{Mn}(\text{TRPyP})$ são eletroquimicamente ativos na presença de substratos redutores e, portanto, foram explorados como sensores amperométricos de nitrito, NADH, dopamina, ácido ascórbico e fenol³⁸⁻⁴². Em todos os casos foram observadas correntes significativamente mais intensas que no eletrodo convencional. Entretanto, não foi observada a degradação da resposta eletroquímica mesmo após vários dias de uso e armazenamento ao ar, à temperatura ambiente.

1.1.3. Clusters trinucleares de acetato de rutênio

Os clusters trinucleares de rutênio de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$ (onde, $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ou N-heterocíclicos; e, n varia de 1– a 2+) têm sido objeto de estudos por mais de uma década no Laboratório de Química Supramolecular e

Nanotecnologia (LQSN). Há poucos anos, foi publicado um artigo de revisão que apresenta uma ampla discussão com relação à química destes complexos e, com respeito aos trabalhos desenvolvidos no LQSN ². Portanto, nesta seção serão discutidos apenas aspectos relevantes aos propósitos do presente trabalho.

1.1.3.1. Aspectos sintéticos, estruturais e eletrônicos

A preparação dos carboxilatos trinucleares de rutênio é baseada na formação do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]^+$ ($\text{S} = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), pelo aquecimento sob refluxo de uma solução etanólica contendo $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RCO_2H , NaRCO_2 (Esquema 1.1), conforme procedimento descrito por Spencer e Wilkinson⁴³.

Esquema 1.1

Os complexos precursores $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{RCO}_2^-$ ⁴³, ClO_4^- ^{44,45}, BF_4^- ⁴⁶ ou PF_6^- ⁴⁷) podem ser isolados e ou armazenados por um longo período de tempo, quer seja na forma sólida ou em solução⁴⁸. Embora ainda não existam estudos cinéticos ou de mecanismo da reação de formação destes complexos, foi sugerida a participação do intermediário binuclear $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{RCOO})_2]$, que explicaria a formação de clusters mistos do tipo $[\text{MRu}_2\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]^n$.^{49,50}

As moléculas de solvente (S) nos cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]^+$ são lábeis e podem ser deslocadas por uma variedade de ligantes L . Isto permite a preparação de clusters simétricos, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]^n$ ^{43,47,48,51-58}.

Os clusters assimétricos do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{L})_2(\text{L}')]^n$ ($\text{L} \neq \text{L}'$) podem ser preparados pela redução da espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]^+$ para formar $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]$, que em seguida é submetido à reação com CO, de modo a obter o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_2(\text{CO})]$. A reação desta espécie com o ligante L forma $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{L})_2(\text{CO})]$, o qual é reoxidado com Br_2 , labilizando o ligante CO para a coordenação de L' 48,53,59. De um modo alternativo, a síntese pode ser realizada a partir do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{py})_3]^+$ e, após sua redução com hidrazina seguida da reação com CO, obtém-se $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})]$. Em seguida, a reoxidação com Br_2 conduz à labilização do ligante CO, deixando o sítio livre para a coordenação de L' 48,58,60-63.

Resultados de difração de raios-X de monocristal⁶⁴ demonstraram que a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ apresenta uma estrutura planar, com geometria de triângulo equilátero no qual o átomo de oxigênio é a parte central e as ligações Ru-O-Ru formam ângulos em torno de 120° . Nos cluster onde um dos ligantes é CO ou um isocianeto, ocorrem distorções na estrutura, que pode ser melhor descrita como um triângulo isósceles.^{65,66}

As propriedades eletrônicas e eletroquímicas de clusters trinucleares de carboxilato de rutênio μ -oxo-centrados são resultantes da forte interação eletrônica entre os três íons rutênio através da ponte μ -oxo e, em menor extensão pela três pontes duplas de carboxilato. Estas interações podem ser explicadas com auxílio do diagrama qualitativo de orbitais moleculares, inicialmente proposto por Cotton e Norman⁶⁴, mas que posteriormente foi discutido de forma mais detalhada por vários autores^{48,60,67-71}.

O diagrama de orbitais moleculares foi construído para clusters do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{L})_3]^+$, que apresentam uma simetria D_{3h} . O sistema de coordenadas, o qual foi empregado na construção deste diagrama, envolve os três centros metálicos e o átomo central de oxigênio (Figura 1.5).

Na construção do diagrama de orbitais moleculares, foram consideradas apenas as interações π entre os átomos de rutênio e o orbital pz do oxigênio.

Em simetria D_{3h} , as combinações entre orbitais dz^2 (metal) e pz (oxigênio) dão origem a dois orbitais ligante a_2'' , enquanto que combinações dz^2-dz^2 geram orbitais e". O orbital $a_2''(1)$ de mais baixa energia (ligante) tem maior caráter de

oxigênio, o par de orbitais degenerados e'' (não-ligante) e o orbital a_2'' (2) (anti-ligante) que são de energia mais elevada, têm maior caráter metálico.

As interações entre os átomos de rutênio na unidade Ru_3O provenientes da mistura de orbitais $dx'z'$ originam orbitais degenerados de natureza ligante, e' (1), e um orbital anti-ligante, a_2' . A colocação de a_2' em posição de maior energia com relação a e'' é arbitrária, mas concorda com dados espectrais^{48,67}.

Figura 1.5. Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o sistema π dos clusters trinucleares de rutênio em simetria D_{3h} (A) e C_{2v} (B). O detalhe à esquerda representa o sistema de coordenadas que foi utilizado na construção do diagrama. A notação $(')$ indica uma coordenada local.

Os orbitais dx^2-y^2 apresentam interação fraca, no entanto, suficiente para provocar a quebra da degenerescência dos orbitais, originando dois níveis a_1' e e' (2), ambos de natureza não-ligante.

Os ligantes N-heterocíclicos têm orbitais π e π^* com simetria apropriada para interagirem com os orbitais $d\pi$ dos íons Ru. Se o plano do ligante é paralelo ao plano da unidade Ru_3O , ocorrem interações com os orbitais a_2'' ou e'' . Quando o plano do ligante é perpendicular, ocorrem interações com a_2' ou e' . Uma vez que em solução o ligante provavelmente apresenta livre rotação, as quatro combinações devem contribuir de algum modo.

Nos clusters do tipo $[Ru_3O(OAc)_6(L)_3]^+$, os átomos de Ru se apresentam no estado de oxidação formal III e, portanto, a distribuição eletrônica correspondente à unidade $[Ru_3O]$ é $(a_2'')^2 (e')^4 (a_1')^2 (e')^4 (e'')^4 (a_2')^1$.

O diagrama pode ser adaptado para clusters assimétricos onde um dos ligantes L é substituído por um L' , $[Ru_3O(OAc)_6(L)_2(L')]^+$. Nesse caso, ocorre um abaixamento da simetria global da molécula de D_{3h} para C_{2v} . Em consequência disso, deve ocorrer um desdobramento dos níveis e' e e'' .

A Figura 1.6 exibe o espectro eletrônico do cluster $[Ru_3O(OAc)_6(py)_3]^+$ em acetonitrila⁶⁷, com deconvolução das bandas de absorção em cinco componentes gaussianas (a numeração refere-se às transições indicadas no diagrama da Figura 1.5). A banda em 710 nm foi decomposta em três componentes em 707 (banda 1), 614 (banda 2) e 481 nm (banda 3), que foram atribuídos, respectivamente, às transições $e'' \rightarrow a_2''$ (2), $a_1' \rightarrow a_2''$ (2), ambas permitidas em simetria D_{3h} , e $e' (1) \rightarrow a_2''$ (2), proibida em D_{3h} , porém permitida em C_{2v} . Esse abaixamento de simetria, provavelmente, se deve a alguma distorção molecular^{48,67}. Além destas três transições intermetálicas (conhecidas como transições intra-cluster), observa-se uma quarta banda em 411 nm, que foi atribuída à transição $a_2'' (1) \rightarrow a_2'' (2)$, que é proibida em D_{3h} e C_{2v} . Finalmente, a banda 5 foi associada com uma transição de transferência de carga cluster $\rightarrow$ py (TCML, transferência de carga metal-ligante).

Medidas de momento magnético^{43,53,72,73} mostraram que os complexos de valência mista (III,III,II) são diamagnéticos, enquanto os homovalentes (III,III,III) são paramagnéticos. Estes resultados contribuíram na construção do diagrama de orbitais moleculares descrito acima.

Figura 1.6. Espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]^+$ em acetonitrila⁶⁷. Os números indicados relacionam as bandas, obtidas por deconvolução, às transições destacadas no diagrama da Figura 1.5.

1.1.3.2. Comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico

Os clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{L})_3]^n$ apresentam um comportamento eletroquímico muito rico, exibindo uma série de quatro ou cinco ondas redox monoelétrônicas reversíveis na faixa de +2,5 a -1,5 V vs EPH⁵⁴, como ilustrado na Figura 1.7. Os estados de oxidação envolvidos nesta faixa de potencial podem ser formalmente expressos como $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{II,II,II}}\text{O}$. As quatro primeiras ondas são separadas por cerca de 1 V, refletindo uma ampla deslocalização na molécula. Os potenciais de redução associados a estes processos são dependentes das propriedades doadora-aceitadora de elétrons dos ligantes axiais. Esta dependência pode ser expressa pela relação linear entre E° e $\text{pK}_a(\text{L})$, previamente descrita na literatura (Figura 1.8)⁵¹. A dependência dos potenciais redox com o $\text{pK}_a(\text{L})$ reflete as afinidades relativas das espécies reduzidas e oxidadas do cluster ao ligante axial. Com o aumento do pK_a do ligante, os estados de oxidação mais altos são estabilizados, principalmente por efeito de ligação σ ,

resultando numa diminuição geral de E° . Por outro lado, em estados de oxidação mais baixos, os complexos de rutênio são fortemente estabilizados por interações de retrodoação com ligantes π -aceitadores. Este efeito também contribui para uma diminuição na inclinação da reta no gráfico E° vs pK_a , caracterizando uma maior dependência para as espécies de estado de oxidação mais baixo.

Estes resultados sustentaram a hipótese de que a unidade $[Ru_3O]$ comporta-se como um único sistema, dada a grande interação eletrônica entre os íons rutênio através da ponte de oxigênio^{51,58}. Além disso, a dependência de E° com as propriedades dos ligantes implica na possibilidade de modular as propriedades eletroquímicas dos clusters, aspecto importante no planejamento de novos catalisadores ou estruturas supramoleculares.

Figura 1.7. Voltamogramas Cíclicos do cluster $[Ru_3O(OAc)_6(pz)_3]$ (3 mmol dm^{-3}) obtido em diferentes velocidades de varredura, em acetonitrila ($[NEt_4ClO_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), na faixa de potencial de 2,0 a -2,0 V vs EPH.

Foi observado que em meio aquoso o potencial correspondente ao par redox $\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}/\text{Ru}_3^{\text{II,II,II}}$ varia em função do pH^{47,54,55}. Em meio ácido, verifica-se a saída do átomo central de oxigênio através de um processo reversível, também observado quimicamente^{43,53}. Este fenômeno está relacionado ao papel do átomo de oxigênio na estabilização dos orbitais dos íons rutênio Ru^{III} ou Ru^{IV} por doação de elétrons de seus orbitais $p\pi$ para os orbitais d_{yz} vazios do metal. Quando o cluster é reduzido à forma $\text{Ru}_3^{\text{II,II,II}}$, os orbitais d_{yz} estão saturados e este tipo de interação não é mais possível e, portanto, facilmente ocorre a transferência do íon oxigênio à espécie doadora de prótons no solvente².

Figura 1.8. Dependência linear dos potenciais redox de clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{L})_3]$ vs pKa dos ligantes N-heterocíclicos L: pz, pirazina; py, piridina; mpz, metilpirazina; dmpz, 2,6-dimetilpirazina; ampy, 2-aminopirazina; mspy, 4-carboximetilpiridina; acpy, 4-acetilpiridina; adpy, isocotinamida; tcpy, 4-*terc*-butilpiridina; e ampy, 4-aminopiridina.

Na Figura 1.9 podem ser observados diferentes padrões espectrais para as espécies geradas a partir de processos redox. Em um âmbito geral, as bandas dos clusters trinucleares de rutênio são deslocadas para maiores comprimentos de onda à medida que os orbitais na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ são preenchidos com elétrons.

O número de bandas inter-metálicas é influenciado pelo número de elétrons nos níveis $d\pi$ da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. No caso da espécie totalmente reduzida $\text{Ru}_3^{\text{II,II,II}}$, os orbitais $d\pi$ estão completamente cheios e, portanto, nenhuma banda metal-metal é observada. Por outro lado, a espécie $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}$ exibe dois níveis vazios, e uma banda metal-metal adicional é observada^{2,55}.

Figura 1.9. Comportamento espectroeletroquímico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pz})_3]$ em acetonitrila (---) e em solução aquosa (—) em diversos potenciais aplicados (V vs EPH). $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{H}_2\text{O})$ ou $[\text{TEAClO}_4] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{ACN})$.

1.1.3.3. Propriedades catalíticas dos clusters trinucleares de rutênio

A atividade catalítica dos clusters trinucleares de acetato de rutênio em ponte μ -oxo é conhecida desde a década de 70^{56,74-93}. Wilkinson e colaboradores⁷⁴ e Fouda⁷⁷ observaram a atividade dos clusters na hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ apresentou seletiva atividade catalítica na reação de butadieno com formaldeído e ácido acético⁹⁴, produzindo $\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{Ac})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ com rendimento de 59%.

Drago e colaboradores⁸⁶ propuseram a utilização de clusters trinucleares de carboxilato de rutênio do tipo $\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3^n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ou PPh_3 ; $n = 0, +1$) na oxidação seletiva de álcoois primários a aldeído e álcoois secundários a cetona por O_2 sob condições brandas. As reações foram conduzidas a 65°C , sob uma pressão inicial de 40 psi de oxigênio e monitorado entre 12-24 h. Os carboxilatos neutros de valência mista, $\text{Ru}_3\text{O}(\text{prop})_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{prop} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) e $\text{Ru}_3\text{O}(\text{prop})_6(\text{PPh}_3)_3$, foram levemente mais ativos do que seus análogos catiônicos, $\text{Ru}_3\text{O}(\text{prop})_6(\text{H}_2\text{O})_3^+$ e $\text{Ru}_3\text{O}(\text{prop})_6(\text{PPh}_3)_3^+$. Para estudos mecanísticos, esses autores escolheram a espécie $\text{Ru}_3\text{O}(\text{prop})_6(\text{H}_2\text{O})_3^+$ na oxidação catalisada de álcool isopropílico. A reação não apresentou período de indução, indicando que o cluster atua como espécie catalítica ou como um precursor que se converte rapidamente na espécie ativa em solução. Foi observada uma mudança de cor quando uma solução alcoólica do catalisador foi aquecida a 43°C sob atmosfera inerte; as mudanças espectrais foram atribuídas à conversão do complexo $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}$ a $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ de acordo com resultado descrito por Wilkinson⁴³. Neste caso, não foi possível detectar cetona como produto durante este processo de redução, admitindo-se uma conversão estequiométrica do álcool por mol do catalisador ou de rutênio. A mudança de cor mostrou-se reversível; a adição de O_2 , H_2O_2 (30%), ou ar à solução alcoólica aquecida imediatamente oxida a espécie $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ a $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}$. Para eliminar a possibilidade de mecanismo envolvendo a formação de radicais livres em cadeia, foram realizadas reações na presença de iniciadores e capturadores de radicais. Quando ABMP (2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) foi usado como um iniciador de radicais em lugar do catalisador, foi observada uma quantidade insignificante de produto após 12 h. A adição de benzoquinona como um capturador de radicais

numa oxidação típica com presença do catalisador não teve efeito algum sobre a reação. A análise por CG usando detetores *FID* (detetor de ionização de chama) e *TCD* (detetor de condutividade térmica) revelou que a cada molécula de acetona formada, foram produzidas duas moléculas de água. O monitoramento do consumo de O_2 revelou que 2 mol do produto foi formado para cada mol de O_2 consumido, indicando uma redução tetraeletrônica de O_2 a H_2O . O autor sugeriu um mecanismo bieletrônico em duas etapas envolvendo H_2O_2 como intermediário, apesar de não ser possível identificar essa H_2O_2 na mistura reacional. O H_2O_2 adicionado ao meio foi rapidamente consumido com imediata formação do produto carbonílico e, assim seria pouco provável existir apreciável concentração deste durante a catálise. As oxidações de álcool isopropílico catalisadas pela espécie $Ru_3O(prop)_6(H_2O)_3^+$ exibiram uma leve dependência da acidez do meio. Ácidos de Brønsted, $HClO_4$ e CF_3SO_3H , exerceram um efeito tão inibidor quanto os íons $Cu(II)$ e $Zn(II)$. Etóxido de sódio acelerou a reação, enquanto a adição de $NaOH$ precipitou o catalisador. O autor fez referência^{95,96} à necessidade de base forte para a promoção de reação de desidrogenação de álcoois catalisada por complexos de rutênio, que foi atribuída ao desproporcionamento de $Ru(III)$: $2Ru(III) \rightarrow Ru(II) + Ru(IV)$.

Em um artigo de revisão sobre reações metal-catalisadas de oxidação por O_2 em meio homogêneo, Drago⁹⁷ propôs um mecanismo para a oxidação seletiva de álcoois a aldeídos usando a espécie $Ru_3O(prop)_6(H_2O)_3^+$ como catalisador. Segundo o autor, a reação envolve uma oxidação de dois elétrons com dois prótons liberados (Esquema 1.2). Em um segundo ciclo envolvendo uma outra molécula de álcool, o H_2O_2 formado no primeiro ciclo passa a ser o oxidante, em vez de O_2 , formando água como produto. A oxidação ocorre apenas quando o ligante está na esfera de coordenação do metal. Normalmente, aldeídos são mais facilmente oxidados do que álcoois. No entanto, como o álcool é um ligante melhor que o aldeído correspondente, a oxidação seletiva ao aldeído é preferencial.

Drago e Davis investigaram a oxidação de alcenos⁸⁷ e do cicloexano⁸⁹ com O_2 catalisada pelo cluster $[Ru_3O(pfb)_6(Et_2O)_3]^+$ (onde $pfb = CF_3CF_2CF_2CO_2^-$) e, seus resultados evidenciaram um mecanismo radicalar, envolvendo a formação de um radical alquila pela abstração de um átomo de hidrogênio. Este radical reage com O_2 formando um alquilhidroperóxido e, subseqüentemente, decompõe-se via

mecanismo Harber-Weiss (Esquema 1.3). O complexo trinuclear de rutênio, neste caso, atua como um iniciador do processo radicalar em cadeia em que é formado do alquilhidroperóxido. Para a oxidação de alcenos, o catalisador não mostrou boa aplicabilidade, pois as reações destes substratos via mecanismo radicalar é de muito baixa utilidade sintética. No entanto, é favorável oxidar cataliticamente ciclo-hexano a ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, sob condições brandas (75° C e 3 atm de ar), em presença da espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{pfb})_6(\text{Et}_2\text{O})_3]^+$, uma vez que esta reação é realizada industrialmente, porém, em elevadas temperatura (165° C) e pressão (10 atm)⁹⁸.

Esquema 1.2

Esquema 1.3

Powell et al⁹⁰ compararam as atividades de clusters de polinucleares de carboxilatos de ferro e rutênio na oxidação seletiva de hidrocarbonetos pelo sistema O₂-zinco em piridina-ácido acético (Esquema 1.4). Os experimentos foram realizados

em condições similares àsquelas utilizadas nos sistemas catalíticos do tipo Gif e seu análogo mais recente GoAgg baseado em simples sais de ferro como FeCl_3 e H_2O_2 , que foram desenvolvidos Barton e colaboradores⁹⁹⁻¹⁰³ para oxidar seletivamente cicloalcanos às cetonas cíclicas correspondentes em temperatura ambiente através de um processo não-radicalar. Estes sistemas envolvem a formação de ciclo-hexil hidroperóxido como intermediário e provavelmente um precursor direto na formação de ciclo-hexanona¹⁰³. Os resultados mostraram que os complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{py})_2\text{CO}]$ (3) e $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{py})_6](\text{ClO}_4)_2$ (4) exibem seletividade a álcool, enquanto o complexo de ferro $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_{3,5}]$ (1) e, em menor extensão, seu análogo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{py})_3]$ (2) apresentaram maior seletividade a cetona. Por outro lado, as espécies trinucleares 1 e 2 mostraram-se cataliticamente muito mais ativas, o que provavelmente está relacionado às suas estruturas⁴³. A desvantagem deste tipo de sistema está relacionada com a perda de atividade quando da substituição de piridina, que é um solvente de uso proibido na química industrial, por outros solventes¹⁰⁴⁻¹⁰⁷.

Esquema 1.4

Tembe e Ganeshpure⁹² usaram clusters bi- e trinucleares de manganês e rutênio como catalisadores na oxidação de alcanos em presença de *terc*-butilhidroperóxido (TBHP) com oxidante (Esquema 1.5). As investigações revelaram notáveis diferenças na reatividade dos catalisadores de manganês e rutênio, apesar da similaridade no ambiente de coordenação dos complexos. O cluster de manganês (1) exibiu maior atividade que os complexos de rutênio (2-4). Os resultados sugeriram o envolvimento de um intermediário metal-oxo de alto estado de oxidação nas reações em presença de 1 gerado via cisão heterolítica da ligação

O–O do TBHP^{108,109}. Por outro lado, os resultados das reações envolvendo os complexos de rutênio sugeriram um mecanismo via oxidação em cadeia por radicais.

Esquema 1.5

Os clusters trinucleares de rutênio foram imobilizados em superfícies de sílica gel modificada⁶², polipirrol⁵⁶ e poli(4-vinilpiridina)¹¹⁰, e azul da prússia¹¹¹ para aplicação em catálise e dispositivos eletrocrômicos, sem perder suas características espectrais e redox características. Filmes de polipirrol contendo clusters de rutênio imobilizado foram empregados na oxidação eletroquímica de álcool benzílico a benzaldeído, com rendimento de 46%⁵⁶.

Recentemente, Ito e colaboradores⁹³ apresentaram a síntese e caracterização de um complexo supramolecular contendo clusters μ_3 -oxo de acetato de trirutênio do tipo $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6\text{L}_2](4\text{-py})\text{CH}_2\}_3\text{tacn}$ (L = piridina (py), **PL1**, e N,N'-dimetilaminopiridina (dmap), **PL2**; tacn = 1,4,7-triazaciclono) onde três μ_3 -oxo Ru_3 clusters foram coordenados ao ligante 1,4,7-tris(4-piridilmetil)-1,4,7-

triazaciclono-nano (pic₃tan) (Esquema 1.6). Esta classe de complexos em que clusters de rutênio são interligados por meio de ligantes em ponte, podendo formar dímeros, trímeros ou mesmo hexâmeros², podem apresentar a notável propriedade dependente do número de clusters interligados, em que múltiplos elétrons podem ser adicionados ou removidos dentro de uma faixa estreita de potencial¹¹². Com a coordenação de Zn(II) no centro do ligante tacn nos complexos **PL1** e **PL2** foi possível reduzir CO₂ com a cooperação entre os centros Ru₃O do clusters.

Esquema 1.6

Em resumo, as possibilidades de aplicação dos clusters trigonais de acetato de rutênio, do tipo $[Ru_3O(O_2CR)_6L_3]^n$ em catálise são inúmeras e se fundamentam na extensão de suas propriedades eletroquímicas associadas à forte interação entre os íons rutênio em ponte μ -oxo². Espécies como estas, que exibem processos redox em múltiplas etapas, têm atraído a atenção de pesquisadores devido a potencial aplicação nas áreas de dispositivos fotônicos e eletrônicos¹¹³⁻¹¹⁶. Todavia, aqui estão sendo apresentados apenas os aspectos relativos às propriedades catalíticas, que estão relacionadas aos propósitos desta tese.

1.1.4. Reatividade de complexos polipiridínicos de rutênio em alto estado de oxidação

Os complexos polipiridínicos de rutênio em estados de oxidação M^{IV} - M^{VI} apresentam uma notável química redox que foi extensivamente explorada¹¹⁷. Estes estados de oxidação são acessíveis pela perda de prótons e formação de ligantes oxo, como por exemplo, no complexo $cis-[Ru^{IV}(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$ ($Ru^{IV}=O^{2+}$, bpy = 2,2'-bipiridina, e py = piridina). Assim, a espécie $cis-[Ru^{IV}(bpy)_2(py)(O)]^{2+}$ pode ser obtida pela oxidação seqüencial do correspondente Ru^{II} -aqua complexo (Esquema 1.7).

Esquema 1.7

A importância da química redox oxo/aqua é ilustrada através (a) da oxidação catalítica de álcoois, aldeídos, e ligações C-H adjacente a hidrocarbonetos insaturados pelo complexo $(trpy)(bpy)Ru=O^{2+}$ ($trpy$ é 2,2',2''-terpiridina)^{118,119} (b) da redução reversível de nitrato a nitrito por $(bpy)_2(py)Ru(OH_2)^{2+}$ ¹²⁰ e (c) da oxidação catalítica de água pela forma oxidada do dímero de rutênio(III) em ponte- μ -oxo $[(bpy)_2(H_2O)RuORu(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$.¹²¹ O acesso a estados de oxidação maiores (Ru^V e Ru^{VI}) é possível a partir de diaqua complexos como $cis(bpy)_2Ru(OH_2)_2^{2+}$.¹²² Resumindo, os complexos Ru^{IV} -oxo e Ru^{VI} -dioxo são notavelmente versáteis oxidantes que promovem caminhos mecanísticos para a transferência de átomo, inserção C-H, e transferência de elétrons próton-acopladas.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos principais

- i) Investigar o efeito da coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ou $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$ nas posições N-piridil do anel de manganês-porfirinas sobre a atividade citocromo P-450 destes complexos.
- ii) Avaliar o efeito de acoplamento eletrônico e/ou de conformação espacial sobre a atividade catalítica das metaloporfirinas supramoleculares em que os grupos periféricos se encontram coordenados em posições *meta*- ou *para*-N-piridil relativas ao anel porfirínico.
- iii) Entender a função dos complexos periféricos nas propriedades catalíticas das metaloporfirinas supramoleculares.
- iv) Propor mecanismos de reações e intermediários catalíticos através de estudos cinéticos.
- v) Compreender o efeito sinérgico da substituição do ligante cloreto dos periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ por ligantes aqua na atividade catalítica das supermoléculas.

1.2.2. Objetivo secundário

Baseando-se no conhecimento extenso das propriedades catalíticas de oxo-espécies de complexos polipiridínicos de rutênio em estado de oxidação elevado¹¹⁷, foram realizados experimentos de espectroscopia eletrônica, de eletroquímica e espectroeletroquímica para investigar a possível formação de espécies dessa natureza a partir do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Investigaram-se também as propriedades catalíticas do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ na oxidação de substratos orgânicos com iodosilbenzeno ou terc-butilhidroperóxido. Estes estudos foram realizados com o propósito de entender o papel dos clusters coordenados às porfirinas.

1.3. Referências Bibliográficas

- (1) Toma, H. E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.
- (2) Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nicolaou, S.; Dovidauskas, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 187.
- (3) Araki, K.; Toma, H. E. *Química Nova* **2002**, 25, 962.
- (4) Araki, K.; Toma, H. E. In *N₄-Macrocyclic Metal Complexes: Electrocatalysis, Electrophotochemistry & Biomimetic Electroanalysis*; Zagal, J., Bedioui, F., Dodelet, J. P., Eds.; in press: 2005.
- (5) Araki, K. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1994.
- (6) Engelman, F. M.; Losco, P.; Winnishofer, H.; Araki, K.; Toma, H. E. *Porph. Phthalocyan.* **2002**, 6, 33.
- (7) Toma, H. E.; Araki, K. *J. Chem. Res. (S)* **1990**, 82.
- (8) Toma, H. E.; Araki, K. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 293.
- (9) Toma, H. E.; Araki, K. In *6th Brazilian Symposium on Electrochemistry and Electroanalysis* São Paulo, Brazil, 1988, p 183.
- (10) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 206.
- (11) Winnishofer, H. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2004.
- (12) Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 251.
- (13) Sono, M.; Roach, M. P.; Coulter, E. D.; Dawson, J. H. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841.
- (14) Montelano, P. R. O. d. *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*; Plenum Press: New York, 1986.
- (15) Sheldon, R. A. *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1994.
- (16) Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 129.
- (17) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- (18) Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1032.
- (19) Groves, J. T.; Nemo, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6243.
- (20) Lee, Y. J.; Goh, Y. M.; Han, S.-Y.; Kim, C.; Nam, W. *Chem. Lett.* **1998**, 837.

-
- (21) Traylor, T. G.; Kim, C.; Richards, J. L.; Xu, F.; Perrin, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3468.
- (22) Iamamoto, Y.; Ciuffi, K. J.; Sacco, H. C.; Prado, C. M. C.; Moraes, M.; Nascimento, O. R. *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 167.
- (23) Grinstaff, M. W.; Hill, M. G.; Labinger, J. A.; Gray, H. *Science* **1994**, *264*, 1311.
- (24) Bartoli, J. F.; battioni, P.; Foor, W. R. D.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 23.
- (25) Balahura, R. J.; Sorokin, A.; Bernadou, J.; Meunier, B. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3488.
- (26) Smegal, J. A.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3515.
- (27) Groves, J. T.; Subramanian, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2177.
- (28) Nappa, M. J.; McKinney, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3740.
- (29) Bernadou, J.; Fabiano, A. S.; Robert, A.; Meunier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9375.
- (30) Pitie, M.; Bernadou, J.; Meunier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2935.
- (31) Bernadou, J.; Meunier, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2167.
- (32) Groves, J. T.; Lee, J.; Marla, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6269.
- (33) Battioni, P.; Lallier, J. P.; barloy, L.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1149.
- (34) Iamamoto, Y. , Tese de Livre Docência, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 1994.
- (35) Schiavon, M. A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 213.
- (36) Sheldon, R. A. *Chem. Technol.* **1991**, 566.
- (37) Dovidauskas, S.; Araki, K.; Toma, H. E. *J. Porph. Phthalocyan.* **2000**, *4*, 727.
- (38) Araki, K.; Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 205.
- (39) Araki, K.; Toma, H. *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 554.
- (40) Angnes, L.; Azevedo, C. M. N.; Toma, H. E. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *329*, 91.
- (41) Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Angnes, L.; Toma, H. E. *Electroanalysis* **1998**, *10*, 467.
- (42) Azevedo, C. M. N.; Araki, K.; Toma, H. E.; Angnes, L. *Anal. Chim. Acta* **1999**, *387*, 175.

-
- (43) Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton* **1972**, 1570.
- (44) Sasaki, Y.; Tokiwa, A.; Ito, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6341.
- (45) Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Yamamoto, A. T.; Ito, T. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 175.
- (46) Almog, O.; Bino, A.; Shweky, D. G.-J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 99.
- (47) Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamada, Y.; Tsukahara, K.; Yano, S.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4490.
- (48) Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3342.
- (49) Sasaki, Y.; Yoshida, Y.; Ohto, A.; Tokiwa, A.; Ito, T.; Kobayashi, H.; Uryu, N.; Mogi, I. *Chem. Lett.* **1993**, 69.
- (50) Sasaki, Y.; Susuki, M.; Nagasawa, A.; Tokiwa, A.; Ebihara, M.; Yamaguchi, T.; Kabuto, C.; Ochi, T.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4903.
- (51) Toma, H. E.; Cunha, C. J.; Cipriano, C. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 63.
- (52) Johnson, M. K.; Powell, D. B.; Cannon, R. D. *Spectrochim. Acta* **1981**, *37*, 995.
- (53) Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 786.
- (54) Toma, H. E.; Cipriano, C. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *263*, 313.
- (55) Cunha, C. J.; Toma, H. E. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1632.
- (56) Cosnier, S.; Deronzier, A.; Llobet, A. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *280*, 213.
- (57) Toma, H. E.; Olive, M. A. L. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2647.
- (58) Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *J. Chem. Res. (S)* **1993**, 464.
- (59) Nagase, K.; Yokobayashi, H.; Watanabe, A.; Ishikawa, H.; Matsumoto, T.; Kido, H.; Ito, T. *Netsu Sokutei* **1993**, *20*, 66.
- (60) Alexiou, A. D. P. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.
- (61) Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P. *Monats. Chem.* **1997**, *128*, 759.
- (62) Araujo Jr., J.; Nikolaou, S.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *Monats. Chem.* **1997**, *128*, 759.
- (63) Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *J. Chem. Res. (S)* **1997**, 338.
- (64) Cotton, F. A.; Jr., J. G. N. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 411.
- (65) Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamada, Y.; Tsukahara, K.; Yano, S.; Yamaguchi, T.; Tominaga, M.; Taniguchi, I.; Ito, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6724.

-
- (66) Ota, K.; Sasaki, H.; Matsui, T.; Hamaguchi, T.; Ito, T.; Kido, H.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4070.
- (67) Cunha, C. J. tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1989.
- (68) Cipriano, C. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1989.
- (69) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
- (70) Nikolaou, S. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2002.
- (71) Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3010.
- (72) Cotton, F. A.; Norman, J. G.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *Chem. Comm.* **1971**, 967.
- (73) Mukaida, M.; Kiskari, M.; Togano, T.; Isomae, T.; Nomura, T.; Ishimori, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1975**, *48*, 1095.
- (74) Mitchell, R. W.; Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 846.
- (75) Sasson, Y.; Rempel, G. L. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3825.
- (76) Sasson, Y.; Rempel, G. L. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *47*, 4133.
- (77) Fouda, S. A.; Hui, B. C. Y.; Rempel, G. L. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3213.
- (78) Milner, D. J.; Whelan, R. J. *Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 193.
- (79) Fouda, S. A.; Rempel, G. L. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1.
- (80) Trzeciak, A. M.; -Buzar, T. S.; Ziolkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 69.
- (81) Carlsen, P. H. J.; Katsuki, T.; Martin, V. S.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936.
- (82) -Buzar, T. S.; Ziolkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 371.
- (83) T.-Cazat, J.; Tkatchenko, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1128.
- (84) Ito, S.; Aihara, K.; Matsumoto, M. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5249.
- (85) Nicolaidis, C. P.; Coville, N. J. *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 375.
- (86) Bilgrien, C.; Davis, S.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109.
- (87) Davis, S.; Drago, R. S. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4759.
- (88) Bergbreiter, D. E.; Treadwell, D. R. *Reactive Polym.* **1990**, *12*, 291.
- (89) Davis, S.; Drago, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 250.

-
- (90) Powell, G.; Richens, D. T.; Khan, L. *J. Chem. Research (S)* **1994**, 506.
- (91) Jia, C. J.; Jin, F. Y.; Huang, M. Y.; Jiang, Y. Y. *Reactive Polym.* **1994**, 67, 83.
- (92) Tembe, G. L.; Ganeshpure, P. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 67, 83.
- (93) Breedlove, B. K.; Takayama, D.; Ito, T. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1624.
- (94) -Cazat, J. T.; Tkatchenko, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1128.
- (95) Rudd, D. P.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1543.
- (96) Tovrog, B. S.; Diamond, S. E.; Mares, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5067.
- (97) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 185.
- (98) Parshall, G. W. In *Homogeneous Catalysis*; Wiley International Science: New York, 1980, p 190.
- (99) Barton, D. H. R.; Doller, D. *Acc. chem Res.* **1992**, 25, 504.
- (100) Barton, D. H. R.; Boivin, J.; Gastiger, M.; Morzycki, J.; Hay-Motherwell, R. S.; Motherwell, W. B.; Ozbalik, N.; Schwartzenruber, K. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 947.
- (101) Barton, D. H. R.; Boivin, J.; Lelandais, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 463.
- (102) Barton, D. H. R.; Boivin, J.; Malley, F.; Ozbalik, N.; Schmitt, M.; Young, E.; Balavoine, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7144.
- (103) Barton, D. H. R.; Csuhai, E.; Doller, D.; Balavoine, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1787.
- (104) Barton, D. H. R.; Launay, f. *Tetrahedron* **1998**, 54, 3379.
- (105) Barton, D. H. R.; Beviere, S. D.; Chavasiri, W.; Csuhai, E.; Doller, D.; Liu, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2147.
- (106) Schuchardt, U.; Carvalho, W. A.; Spinacé, E. V. *Synlett* **1993**, 10, 713.
- (107) Schuchardt, U.; Cardoso, D.; Sercheli, R.; Pereira, R.; Cruz, R. S. d.; Guerreiro, M. C.; Mandelli, D.; Spinacé, E. V.; Pires, E. L. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 211, 1.
- (108) Leising, R. A.; Kim, J.; Perez, M. A.; Jr., L. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9524.
- (109) Fish, R. H.; Fong, R. H.; Vincent, J. B.; Christou, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1504.
- (110) Akashi, D.; Kido, H.; Sasaki, Y.; Ito, T. *Chem. Lett.* **1992**, 143.

-
- (111) Toma, H. E.; Matsumoto, F. M.; Cipriano, C. J. *Electroanal. Chem.* **1993**, 346, 261.
- (112) Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; T.Yamaguchi; Washington, J.; Kubiak, C. P. *Science* **1997**, 277, 660.
- (113) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- (114) Launay, J. P. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 386.
- (115) Robertson, N.; Megrowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96.
- (116) Paul, F.; Lapinte, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 431.
- (117) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8140.
- (118) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2310.
- (119) Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4106.
- (120) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1326.
- (121) Gersten, S. W.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2049.
- (122) Takeuchi, K. J.; samuels, G. J.; Gersten, S. W.; Gilbert, J. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1409.

CAPÍTULO 2 – Experimental

*“Bendize, ó minha alma, ao Senhor!
Senhor Deus meu, tu és magnifentíssimo;
estás vestido de glória e de majestade”.
Sl 104:1*

2.1. Reagentes

Os reagentes e solventes, todos de grau analítico, e suas respectivas procedências, são relacionados abaixo:

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich

$\text{Na}(\text{H}_3\text{CCOO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Carlo Erba

Etanol Absoluto - Merck

Ácido Acético glacial - Merck

Álcool Metílico (CH_3OH) - VETEC

Acetona - VETEC

Éter Etílico - Synth

Piridina - Aldrich

Hidrazina - Acros Organics

Benzeno - Cromato

Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) - Merck

Ácido Fórmico - Merck

Diclorometano (DCM) – VETEC: foi submetido a procedimento de secagem por refluxo sobre P_2O_5 e destilação. Posteriormente, o CH_2Cl_2 destilado foi armazenado sobre peneira molecular de 3 Å, em frasco escuro.

Br_2 - Merck

Acetonitrila (CH_3CN) – VETEC: armazenada sobre peneira molecular de 3 Å.

1,2-Dicloroetano (DCE) – Merck; **ciclo-hexano** – Merck; **ciclo-hexanol** – BDH Chemical; **ciclo-hexanona** – Merck; **n-octano** – BDH Chemicals; **clorociclo-hexano** – Merck; **clorobenzeno** – Merck; **ciclo-hexeno óxido** – Merck; **ciclo-hexeno-2-ol** – Merck; **ciclo-hexeno-2-ona** – Merck; **tetracloreto de carbono (CCl_4)** – Grupo Química; **álcool benzílico (BzOH)** – J. T. Baker: foram utilizados sem tratamento prévio após terem suas purezas confirmadas por cromatografia em fase gasosa.

Ciclo-hexeno – VETEC: cromatografado em coluna de alumina básica antes de sua utilização nas reações de oxidação.

Formaldeído - Synth

Nitrato de prata (AgNO_3) – Carlo Erba

Ácido perclórico (HClO_4) - Merck

Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) – Aldrich

Ácido Bórico (H_3BO_3) – Merck

Ácido fosfórico (H_3PO_4) – Merck

Acetato de amônio (NH_4Ac) – Aldrich

Tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) – QUIMIS

Hidróxido de sódio (NaOH) – Synth

Hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6) – Acros Organics

Álcool isopropílico – Synth

Acetilacetona – Merck

terc-butilhidroperóxido (TBHP) – Merck: pureza determinada por metodologia iodométrica descrita por Mair e Graupner¹.

Cloreto de tetrafenilarsônio (Ph_4AsCl) – Aldrich

Iodosilbenzeno (PhIO) – sintetizado através da hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato, conforme metodologia descrita por Sharefkin². A determinação da pureza (~95%) foi realizada a cada seis meses por titulação iodométrica e as amostras foram armazenadas em freezer.

Perclorato de tetraetilamônio ($TEAClO_4$) – preparado através da reação entre o hidróxido correspondente e ácido perclórico, sendo purificado por recristalização³.

Trifluoroacetato de sódio (NaTFA) – preparado pela neutralização de hidróxido de sódio com ácido trifluoroacético.

Sulfato de cério(IV) e amônio – Riedel de Häen

As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada, obtida por passagem de água destilada através de um sistema de purificação Nanopure (Barnstead). As soluções metanólicas de NaTFA foram armazenadas sobre peneira molecular de 3 Å.

2.2. Equipamentos e procedimentos

2.2.1. Espectroscopia eletrônica

Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos com um espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8453, usando cela de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

2.2.2. Eletroquímica e espectroeletroquímica

Os experimentos de voltametria cíclica e de voltametria diferencial de pulso foram conduzidos com um potenciostato/galvanostato Ecochemie AUTOLAB modelo PGSTAT30 e *software* versão 4.9. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional constituída de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo ($A \cong 0,2 \text{ cm}^2$); um eletrodo auxiliar de fio de platina helicoidal e eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl} \mid \text{KCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ($E^0 = 0,222 \text{ V vs EPH}$) para os experimentos em solução aquosa ou $\text{Ag/Ag}^+ \mid \text{AgNO}_3 \text{ } 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ($E^0 = 0,503 \text{ V vs EPH}$) para os estudos em meio orgânico. As soluções eletrolíticas foram NaTFA $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em meio aquoso e $\text{TEAClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em meio orgânico (CH_3CN ou CH_3OH). O pH das soluções aquosas foi controlado por tampão e o valor medido com eletrodo de vidro.

As medidas de espectroeletroquímica UV-Vis foram realizadas com um potenciostato PAR/EG&G modelo 173 acoplado ao espectrofotômetro HP 8453 e uma célula eletroquímica construída no laboratório (PI-0305898-0) com três eletrodos montados numa cubeta de quartzo e caminho óptico de 0,025 cm.

2.2.3. Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos dos clusters trinucleares de rutênio

Nos experimentos em meio aquoso, foram utilizadas soluções $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (eletroquímica e espectroeletroquímica) e $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (espectrofotometria) do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ pela diluição de solução estoque do cluster em tampões Britton-Robinson, contendo NaTFA $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As medidas espectrofotométricas, inclusive nos experimentos de cinética, foram conduzidas em temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, mantida por banho termostático. Em meio orgânico,

soluções de NaOH foram adicionadas a soluções do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$, ambas em metanol contendo NaTFA $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, de modo a alcançar diferentes proporções cluster:base.

2.2.4. Oxidações de substratos orgânicos catalisadas pelas porfirinas supramoleculares

As reações de oxidação foram realizadas em sistema fechado (frascos de 1 mL com tampa rosqueada e septo de silicone) à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, sob agitação magnética. Os solventes foram previamente desaerados com fluxo de nitrogênio. Em uma reação típica, adiciona-se uma microalíquota de uma solução do catalisador sobre uma mistura contendo micro-volumes (usando microseringas Hamilton) dos solventes (DCE e ACN, na maioria dos experimentos), a massa do PhIO e uma alíquota do padrão interno (n-octano ou clorobenzeno). As concentrações ou os rendimentos dos produtos de reação são baseados na quantidade do doador de oxigênio. A análise dos produtos das reações de oxidação foi conduzida por cromatografia em fase gasosa, usando o método de adição de padrão interno⁴. O equipamento utilizado consiste de um modelo GC-17A da Shimadzu, acoplado à *Workstation* Class-GC10, com detector de ionização de chama. Foi usado nitrogênio (75 kPa) como gás de arraste e mistura de hidrogênio (60 kPa) / ar comprimido (50 kPa) para a chama. A coluna foi do modelo OV-1701, Ohio Valley (30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno, contendo um filme de 14% em cianopropilfenil e 86% em dimetil-polisiloxano).

A oxidação catalisada do ciclo-hexano com os compostos porfirínicos Mn(3-TCP) e Mn(4-TCP) também foi conduzida em condições descritas por Dovidaukas^{5,6}, que diferenciou daquela usada nos demais experimentos apenas pelo fato de que uma solução contendo catalisador e substrato em DCE (frasco de 5 mL com tampa) é preparada, inicialmente, e, em seguida acrescenta-se o PhIO. Nestas condições, ambos catalisadores apresentaram-se pouco solúveis, limitando a possibilidade de estudos cinéticos.

2.2.5. Oxidações de substratos orgânicos catalisadas por clusters trinucleares de rutênio

Os experimentos foram conduzidos, em geral, com soluções do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em DCM, contendo ciclo-hexano ou ciclo-hexeno como substratos e, clorobenzeno ou n-octano como padrão interno, após a adição de uma microalíquota de TBPH ou uma massa de PhIO. A média de medidas em duplicatas, foram usadas para o cálculo do rendimento.

2.2.6. Estudo cinético da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno catalisada pelas metaloporfirinas supramoleculares

As amostras foram preparadas conforme descrição feita no item anterior. Os experimentos foram realizados sob agitação, em temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e os solventes foram desaerados sob fluxo de nitrogênio. A variação das concentrações dos produtos de reação foi acompanhada por cromatografia em fase gasosa pela injeção de 1 μL da amostra tomada em intervalos de tempo de aproximadamente 12 min. A análise cromatográfica foi realizada em temperatura inicial de 50°C (por 0,2 min), seguindo de um aumento até 180°C em velocidade de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, mantida por 2,2 min. O tempo total de cada análise foi de 5 min. Este foi o intervalo de tempo mínimo alcançado, considerando-se o tempo necessário para acondicionamento da coluna ao estado inicial, de modo a obter o maior número de pontos possíveis na cinética.

Como a variação das concentrações dos produtos em função do tempo de reação foi linear, nas condições experimentais usadas, os resultados foram tratados por meio de uma equação diferencial de ordem zero⁷, em que a inclinação da reta corresponde à constante de velocidade de ordem zero. As medidas, em geral, foram realizadas com amostras de diferentes concentrações do catalisador ou do substrato.

Os experimentos com amostras contendo ciclo-hexano deuterado foram conduzidos de modo semelhante ao descrito acima. As constantes de velocidade obtidas foram usadas para calcular o efeito isotópico cinético ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)⁷.

2.2.7. Determinação de formaldeído formado pela reação em meio básico do cluster em metanol

A determinação de formaldeído foi feita pelo método proposto por Nash⁸, que é específico para este aldeído. As análises foram feitas adicionando-se 2 mL do reagente de Nash (acetilacetato 0,02 mol dm⁻³ e ácido acético 0,05 mol dm⁻³ em acetato de amônio 2,0 mol dm⁻³) a 2 mL da mistura reacional ($4,29 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$) contendo diferentes proporções [cluster]:[OH⁻]. A mistura foi aquecida a 60° C por 5 min, para que a reação se completasse mais rápido. A absorbância da solução resultante da reação foi medida em 412 nm.

2.2.8. Titulação espectrofotométrica de solução aquosa do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ com Ce(IV)

A uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$) foram adicionados microvolumes de uma solução de $[(\text{NH}_4)_4(\text{Ce}(\text{SO}_4)_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$), a 25° C. A solução de Ce(IV) foi padronizada com óxido arsenioso, usando ferroína como indicador⁹. A variação espectral foi acompanhada por espectrofotometria em 683 nm.

2.2.9. Espectrometria de massa

Os espectros de massa com ionização pela técnica de *spray* de elétrons foram obtidos com um espectrômetro Q-TOF (Micromass) com um quadrupolo (Qq) e configuração de alta resolução no tempo ortogonal de voo (o-TOF). Amostras dissolvidas em metanol puro foram injetadas por meio de uma seringa automática (Havard Apparatus, Pump $11,10 \mu\text{L min}^{-1}$) através de um capilar de sílica fundida não recoberta. Os espectros ESI-MS foram adquiridos usando um capilar ESI com voltagem de 3kV e um cone com voltagem de 10V.

2.3. Síntese e Análise Elementar

2.3.1. Síntese do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

A síntese deste composto foi baseada no procedimento descrito por Meyer *et al*¹⁰, o qual envolve quatro etapas^{11,12}. O cluster obtido inicialmente, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{OAc}$, contém acetato de sódio como impureza, no entanto, considera-se adequado para as sínteses subsequentes^{6,10,11,13,14}. Por esta razão, o rendimento foi calculado apenas na etapa final, de modo que nas demais etapas foram apresentadas apenas massas obtidas dos produtos.

a) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{OAc}$

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 5,0 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 10,2 g de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 120 mL de etanol absoluto e 28 mL de ácido acético glacial. Manteve-se a mistura reacional em refluxo por 4 h e, em seguida deixou-se a solução em repouso por uma noite. Após este período, a mistura foi decantada e filtrada para separar o produto do excesso de NaOAc e NaCl . O filtrado foi evaporado (em rotoevaporador) até a formação de óleo. Então, adicionou-se 100 mL de metanol e evaporou-se novamente a solução. Repetiu-se esta última operação (adição de metanol seguida de evaporação) por mais duas vezes. Ao resíduo, adicionou-se 200 mL de acetona e filtrou-se o precipitado, que foi lavado com éter etílico. O produto (cor verde) foi seco ao ar e, posteriormente, a vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 6,0 g do produto.

b) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$

A uma solução de 6,0 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{OAc}$ em 350 mL de metanol, adicionou-se 27 mL de piridina e aqueceu-se a mistura sob refluxo por 5 minutos. A mistura foi resfriada em banho de gelo e foram adicionados 30 mL de uma solução

aquosa de hidrazina 51%, lentamente sob agitação. A agitação foi mantida por quinze minutos, seguindo-se da filtração do sólido obtido (cor verde) e lavagem com água, metanol e, por fim, com éter etílico. Obteve-se 4,0 g do produto.

c) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CO})(\text{py})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$

Adicionou-se 4,0 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]$ a uma solução contendo 89 mL de metanol e 266 mL de benzeno, sob atmosfera de argônio. A solução mantida sob refluxo foi borbulhada com CO (gerado pelo gotejamento de ácido fórmico sobre H_2SO_4) por 5 horas. Após resfriamento, filtrou-se a mistura e lavou-se o sólido obtido (cor azul) com éter etílico, seguindo-se de secagem ao ar e, posteriormente, a vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 3,6 g do produto.

d) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

Dissolveu-se 3,3 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{CO})(\text{py})_2]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ em 327 mL de CH_2Cl_2 . Mantendo-se a solução sob agitação, adicionou-se, lentamente, 65 mL de uma solução de Br_2 $0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em CH_2Cl_2 . Agitou-se o sistema por mais 10 minutos. Em seguida, a solução foi rotoevaporada até secagem. O resíduo foi dissolvido em 256 mL de metanol, e a solução foi aquecida sob refluxo por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se, lentamente, uma solução contendo 3,2 g de NH_4PF_6 dissolvidos em 19 mL de metanol. Após resfriamento da solução, houve formação de um precipitado de cor azul. O sólido foi, então, filtrado e lavado com metanol e éter etílico e seco ao ar e depois a vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 3,2 g do produto ($\eta = 97 \%$). A análise elementar (%) experimental para $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{Ru}_3\text{PF}_6$ foi (valores calculados são dados entre parênteses): %C, 27,00 (27,39); %H, 3,19 (3,20); %N, 2,89 (2,78).

2.3.2. Síntese do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

A síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ foi realizada pela reação de troca de contra-íon. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (0,22 g; $2,2 \times 10^{-4}$ mol) foi adicionado a uma solução de AsPh_4Cl (0,090g $2,1 \times 10^{-4}$ mol) dissolvido em 35 mL de água, e a mistura foi agitada por 12 h. O precipitado branco resultante foi separado por filtração à vácuo com um filtro de vidro sinterizado de 30 mL (Pyrex, ASTM 10-15) contendo celulose microcristalina (Merck), e a solução do cluster foi submetida à evaporação até secagem total do solvente. O produto final foi sêco a vácuo (rendimento = 0,12 g, 55%). O resultado da microanálise para $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{N}_2\text{Ru}_3\text{Cl}$ (MM = 885,15 g.mol⁻¹) é apresentado a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): %C, 28,77 (29,85); %H, 3,35 (3,42); %N, 3,29 (3,16).

2.3.3. Síntese das metaloporfirinas supramoleculares

As metaloporfirinas supramoleculares foram cedidas por colegas do grupo de pesquisa. A descrição da síntese destas porfirinas e sua caracterização foram omitidas, pois esta abordagem ultrapassa o objetivo deste trabalho. No entanto, os procedimentos e discussões podem ser encontrados em artigos publicados^{5,15-17}.

2.4. Referências Bibliográficas

- (1) Mair, R. D.; Graupner, A. J. *Anal. Chem.* **1964**, 36, 195.
- (2) Sharefkin, J. G.; Saltzmann, H. *Org. Synth* **1963**, 43, 62.
- (3) Sawyer, D. T.; Roberts Jr, J. L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*; John Wiley & Sons: New York, 1974.
- (4) Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*; Editora da Unicamp: Campinas, 1997.
- (5) Doviduskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 206.

-
- (6) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
 - (7) Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction rates in Solution*; VCH Publishers: New York, 1990.
 - (8) Nash, T. *Biochem.* **1953**, 55, 416.
 - (9) Vogel, A. I. *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis - Including Elementary Instrumental Analysis*; 3rd ed. ed.; Lomgmans:, 1961.
 - (10) Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3342.
 - (11) Spencer, A.; Wilkinson, G. J. *Chem. Soc., Dalton* **1972**, 1570.
 - (12) Spencer, A.; Wilkinson, G. J. *Chem. Soc. Dalton* **1974**, 786.
 - (13) Alexiou, A. D. P. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.
 - (14) Nikolaou, S. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2002.
 - (15) Toma, H. E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.
 - (16) Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nicolaou, S.; Dovidauskas, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 187.
 - (17) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 145.

CAPÍTULO 3 – Atividade P-450 de manganês- porfirinas supramoleculares PARTE I

*“Cantarei ao Senhor enquanto eu viver;
cantarei louvores ao meu Deus,
enquanto eu tiver existência”.*
Sl 104:33

3.1. Catálise oxidativa por manganês-porfirinas supramoleculares

A coordenação de complexos de rutênio a sítios periféricos de manganês-tetrapiridilporfirinas mostrou-se uma boa estratégia para aumentar a atividade do complexo porfirínico na oxidação de ciclo-hexano em presença de PhIO^{1,2}. Nestes resultados apresentados por Dovidauskas², a coordenação de clusters trigonais de acetato de rutênio à periferia da MnTPyP deu origem à supermolécula Mn[4-TCP] (manganês(III)-tetracluster-*meso*-4-piridil-porfirina) que em presença de PhIO catalisou seletivamente a oxidação de ciclo-hexano a ciclo-hexanol com um rendimento de 45% baseado na quantidade inicial do doador de oxigênio. Com o objetivo de compreender melhor o papel dos complexos periféricos na atividade P-450 de algumas supermoléculas de manganês-porfirina sintetizadas por nosso grupo de pesquisa³, foram feitos estudos envolvendo isômeros nos quais complexos de rutênio bipyridina (*cis*-[Ru^{II}(bpy)₂Cl]⁺)⁴ ou clusters trigonais de rutênio ([Ru₃O(OAc)₆(py)₂(CH₃OH)]⁺) se encontram coordenados em diferentes posições relativas do anel porfirínico (por exemplo, Figura 3.1).

Figura 3.1. Representação estrutural dos complexos isômeros contendo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl]⁺ coordenados à periferia do anel porfirínico: Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP).

Neste capítulo será avaliada a contribuição da espécie $cis-[Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$ na atividade catalítica das supermoléculas isoméricas Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP). Para isso foram realizados experimentos de espectrofotometria UV-VIS, medidas de rendimento de reação e determinação de parâmetros cinéticos por cromatografia em fase gasosa. Os estudos envolvendo supermoléculas contendo clusters trigonais de acetato de rutênio coordenados serão apresentados em outro capítulo.

3.2. Estudo cinético da oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada pelos isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP)

Os isômeros das tetrapiridilporfirinas Mn(3-TPyP) e Mn(4-TPyP) foram obtidos conforme metodologia previamente descrita^{4,5}. Os complexos porfirínicos tetra-rutenados resultantes possuem carga total elevada e, por esta razão tornam-se mais solúveis em solventes de maior polaridade.

3.2.1. Espectros Eletrônicos

A Figura 3.2 apresenta o espectro eletrônico da espécie Mn(3-TRPyP) em metanol. O perfil é similar ao previamente observado para o isômero Mn(4-TRPyP)⁶. O espectro eletrônico da forma tetra-rutenada Mn(3-TRPyP) em metanol exibe bandas em 464 nm ($\log \epsilon = 5,2$) que foram atribuídas à transição do tipo V (transição de transferência de carga de acordo com Asher e colaboradores⁷ ou transferência de carga, segundo Goutermann *et al*⁸). As bandas em 560 (4,3) e 595 nm (3,9) foram atribuídas às bandas de porfirinas do tipo IV ou $Q_{(1-0)}$ e III ou $Q_{(0-0)}$, respectivamente. Em 360 e 480 nm, se encontram as bandas de transferência de carga metal-ligante referentes aos complexos de rutênio (VII e VIII, respectivamente) que estão mascaradas pelas bandas VI em 374 nm (4,9) e V_a em 399 nm (4,9). As transições intraligante $p\pi \rightarrow p\pi^*$ da 2,2'-bipiridina nos complexos de rutênio aparecem em 294 nm (5,3). Finalmente, as bandas II e I que estão em 680 (1,6) e 770 nm (1,4) são atribuídas a transições de transferência de carga ligante-metal (porfirina-manganês, normalmente a_{1u} e $a_{2u} \rightarrow d_{xz}$ e d_{yz}), cuja visualização e resolução torna-se mais evidente quando moléculas de caráter fortemente

coordenantes são adicionadas, tais como piridina e pirazina, acarretando uma pequena separação dos níveis d_{xz} e d_{yz} ⁹.

Figura 3.2. Espectro Eletrônico e deconvolução espectral para a espécie Mn(3-TRPyP) em metanol. Em detalhe: Expansão das bandas na região de 540 a 900 nm.

Adicionando-se uma microalíquota de uma solução de iodosilbenzeno (em $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 80:18:2$) em 2 mL de uma solução $4,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila dos respectivos isômeros ($\text{MnP}:\text{PhIO} = 1:10$) é possível observar um deslocamento da banda V de ~473 nm (em acetonitrila) para ~428 nm (Figura 3.3), além da diminuição das bandas V_a e VI e, do desaparecimento das bandas III e IV. Este comportamento é característico da conversão imediata (espectro medido em 15 s depois da mistura) de $\text{Mn}^{\text{III}}(3\text{-TPyP})$ ao complexo $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{P}$ ¹⁰⁻¹⁴ ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$ (A); 429 nm (B) na Figura 3.3), o qual decaiu em poucos minutos à espécie $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ ¹³. Presume-se, entretanto, que a espécie $\text{O}=\text{MnP}$ seja formada inicialmente, mas seu

tempo de meia-vida é muito curto ($t_{1/2} < 1\text{s}$)¹¹ para observá-la por espectroscopia convencional (Esquema 3.1). A presença de metanol ou mesmo água pode ter contribuído para acelerar o processo de decaimento da espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{P}$, porém de acordo com a literatura, esta espécie possui muito menor reatividade que $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}$ ¹³.

Figura 3.3. Espectros Eletrônicos obtidos antes e após a adição de iodosilbenzeno a uma solução de (A) $\text{Mn}(4\text{-TRPyP})$ e (B) $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$ em acetonitrila. Condições: $\text{MnP} = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; solução de PhIO em uma mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (80:18:2); cat:PhIO = 1:10.

Esquema 3.1. Formação do intermediário espectroscopicamente observado $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{P}$ e sua reação com CH_3OH , regenerando a espécie inicial $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$.

A variação na intensidade das bandas em 428 e 473 nm devido ao decaimento da espécie $O=^{IV}MnP$, regenerando a espécie inicial contendo $Mn^{III}P$, pode ser observada na Figura 3.4. O gráfico na Figura 3.4(B) sugere um tempo de indução para o consumo da espécie, provavelmente, devido à reação com um substrato presente no meio (possivelmente, metanol proveniente da mistura de solventes em que foi preparada a solução do iodosilbenzeno), o qual depende da concentração do PhIO. Isto é, para uma maior concentração de PhIO, nota-se um maior tempo para que se observe o consumo desta espécie intermediária (Figura 3.4 B). Este resultado sugere a formação imediata de uma espécie catalítica $O=^{V}MnP$, cuja concentração se mantém praticamente constante enquanto houver PhIO em excesso. Esta espécie, entretanto, decai rapidamente a $O=^{IV}MnP$. Provavelmente, isto quer dizer que à medida que o intermediário catalítico reage com o substrato, PhIO é paralelamente consumido para regenerá-lo, de modo que a concentração deste intermediário não varia significativamente até que ocorra o consumo de todo o PhIO em excesso. E, portanto, quando a espécie ativa consumida pela reação com o substrato não é mais regenerada, observa-se o decaimento rápido da banda em 428 nm (Figura 3.4) e aumento da banda em 473 nm, que corresponde à espécie Mn^{III} ao final da reação.

Figura 3.4. Gráfico de absorvância × tempo para a reação de 2 mL de uma solução $4,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ de $Mn(3-TRPyP)$ em acetone nitrila contendo (A) $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ e (B) $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de PhIO. Uma solução estoque $2,36 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de PhIO foi preparada em uma mistura $CH_2Cl_2:CH_3OH:H_2O$ (80:18:2).

3.2.2. Determinação de parâmetros cinéticos e mecanismo de reação na oxidação do ciclo-hexano

A hidroxilação de ciclo-hexano catalisada pelos isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) com iodosilbenzeno a 25° C é representada pela equação 3.1.

Os produtos da reação são ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. Na ausência do catalisador estes produtos não foram formados, indicando que os complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) atuam como catalisadores na reação. Foi observado um aumento linear da concentração dos produtos em função do tempo de reação (Figura 3.5) no estágio inicial da reação. A velocidade de reação diminui no estágio final, alcançando a “saturação”.

Figura 3.5. Variação da concentração dos produtos com o tempo da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada por (A) Mn(3-TRPyP) ou (B) Mn(4-TRPyP). Condições: MnP= $1,13 \times 10^{-7}$ mol ; iodosilbenzeno= $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano= $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 μ L) ; Volume total (DCE(130 μ L)/ACN)= 381 μ L; T= 25° C; atmosfera de nitrogênio.

É interessante observar que a reação de oxidação do ciclo-hexano também forma uma quantidade pequena de clorociclo-hexano como subproduto (Figura 3.5). A abstração de átomos de cloro do solvente DCE é improvável, uma vez que não foi observada quando um catalisador análogo altamente reativo, MnTCP, foi utilizado¹. Esta evidência suporta a conclusão de que o átomo de cloro está sendo abstraído dos complexos periféricos no catalisador supramolecular, concordando com um mecanismo semelhante ao “oxygen rebound” proposto por Groves^{15,16} para outras metaloporfirinas. Neste mecanismo, a oxo-espécie ativa cliva a ligação C-H, abstraindo um átomo de hidrogênio, e o radical ciclo-hexila reage em sequência com o grupo OH gerando ciclo-hexanol, como mostrado no Esquema 3.2. De acordo com este modelo ciclo-hexanona é formada posteriormente pela oxidação do ciclo-hexanol. Por outro lado, o radical ciclo-hexila pode eventualmente escapar da “gaiola” em torno do sítio ativo (Esquema 3.2) reagindo com o ligante cloreto nos complexos periféricos ou abstraindo o átomo de cloro do solvente (DCE) como proposto por outros autores^{17,18}.

Esquema 3.2. Mecanismo de hidroxilação do ciclo-hexano catalisado pela Mn(TRPyP).

Observa-se em todos os casos, um pequeno tempo de indução de cerca de 15 s (Figura 3.5), o que pode estar relacionado ao tempo de mistura. Após esse

período, verifica-se um aumento linear da concentração dos produtos em função do tempo, que se estende por duas meias vidas, indicando uma cinética de ordem zero com relação aos produtos de reação¹⁹. Isto significa que a variação da concentração com o tempo é uma constante e pode ser representada pela equação diferencial dada a seguir (eq. 3.2)²⁰. A integração entre os limites $C = C_0 = 0$ quando $t = 0$ e $C = C$ quando $t = t$ dá a equação integrada de ordem zero (eq. 3.3)²⁰.

$$\frac{dC}{dt} = k \quad \text{eq. 3.2}$$

$$C = C_0 + kt \quad \text{eq. 3.3}$$

Para efeitos comparativos, as equações integradas para mecanismos de reação de primeira e segunda ordem com relação à concentração dos produtos correspondem às equações 3.4 e 3.5, respectivamente²⁰.

$$\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad \text{eq. 3.4}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad \text{eq. 3.5}$$

De fato, os respectivos gráficos (Figura 3.6) não se apresentam como relações lineares conforme previsto pelas equações 3.4 ou 3.5, descartando portanto a hipótese de um mecanismo de primeira ou de segunda ordem.

Figura 3.6. Gráficos obtidos das equações (A) 3.4 e (B) 3.5 a partir dos dados de concentração de ciclo-hexanol como uma função do tempo nas mesmas condições apresentadas na Figura 3.5.

No entanto, o gráfico de $C_P \times t$ (onde C_P é a concentração total de produtos da reação) que corresponde ao estágio inicial da oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada por Mn(3-TRPyP) em diferentes concentrações do catalisador mostra que a reação obedece à lei de velocidade de ordem zero expressa pela equação 3.3 (Figura 3.7). Os coeficientes angulares das retas correspondem à constante de velocidade de pseudo-ordem zero (k_{obs}).

Figura 3.7. Variação da concentração dos produtos em função do tempo da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada por Mn(3-TRPyP). Condições: iodosilbenzeno= $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano= $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 μ L); Volume total (DCE(130 μ L) /ACN)= 381 μ L; T= 25° C; atmosfera de nitrogênio.

No estágio final da reação, certamente, a velocidade da reação diminui até que todo o iodosilbenzeno seja consumido. Por isso, deve-se levar em conta os seguintes aspectos para explicar satisfatoriamente o mecanismo de ordem zero:

- PhIO é pouco solúvel no meio e, portanto, sua concentração permanece praticamente constante até que seja consumido o excesso não dissolvido.
- Ciclo-hexano está em grande excesso (a razão [catalisador]:[ciclo-hexano] é de cerca de 1:16.000) e sua concentração pode ser considerada constante.
- A concentração da espécie catalítica ativa formada na solução depende da concentração inicial de seu precursor (Mn(3-TRPy) e Mn(4-TRPyP), permanecendo constante durante a cinética.

A Figura 3.8 apresenta a relação de k_{obs} com a concentração do catalisador para os sistemas contendo Mn(3-TRPyP) ou Mn(4-TRPyP). Em ambos os casos a

constante de velocidade de pseudo-ordem-zero (k_{obs}) mostrou-se linear com relação à concentração do catalisador. Isto indica que a reação obedece uma lei de velocidade de primeira ordem com relação ao catalisador.

Figura 3.8. Dependência da constante de velocidade de pseudo-ordem zero (k_{obs}) com a concentração de (A) Mn(3-TRPyP) e (B) Mn(4-TRPyP). Condições: PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 μl); Volume total(DCE (130 μl)/ACN) = 381 μL ; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

Dos coeficientes angulares das retas na Figura 3.8 foram obtidas as constantes de velocidade que estão relacionadas na Tabela 3.1. Nas condições experimentais empregadas, a oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno catalisada por Mn(3-TRPyP) apresentou um valor de constante de velocidade ($k_{\text{cat}} = k_{\text{obs}}'/[\text{C}_6\text{H}_{12}]$) similar ao isômero Mn(4-TRPyP).

Tabela 3.1. Constantes de velocidade para a oxidação do ciclo-hexano com PhIO obtidas em função da concentração do catalisador a 25° C.

Catalisador	$10^3 k_{\text{obs}}' (\text{s}^{-1})$	$10^4 k_{\text{cat}} (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1})$
Mn(3-TRPyP)	$(2,3 \pm 0,1)$	$(4,7 \pm 0,2)$
Mn(4-TRPyP)	$(2,1 \pm 0,1)$	$(4,3 \pm 0,2)$

O gráfico na Figura 3.9 evidencia uma relação linear entre k_{obs} e a concentração do ciclo-hexano para a catálise envolvendo a espécie Mn(3-TRPyP). Este comportamento se deu de forma semelhante com o isômero Mn(4-TRPyP). Isto

significa que a reação também apresenta uma dependência de primeira ordem com respeito ao ciclo-hexano. No entanto, o valor da constante de velocidade foi muito baixo, $(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, indicando que a variação de k_{obs} com relação ao ciclo-hexano não é significativa. Isto é consistente com o fato de que o substrato se encontra em excesso, de modo a conferir ao sistema uma condição de pseudo-primeira ordem com respeito ao catalisador. Mas, levando-se em conta a concentração do catalisador, o valor obtido foi $(4,85 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, o qual é similar ao valor de k_{cat} apresentado na Tabela 3.1, para a espécie Mn(3-TRPyP).

Figura 3.9. Dependência da constante de velocidade de pseudo-ordem zero (k_{obs}) com a concentração de ciclo-hexano na reação catalisada pela espécie Mn(3-TRPyP). Condições: $[\text{Mn(3-TRPyP)}] = 5,98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{PhIO} = 1,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol}$; Volume total(DCE/ACN) = $381 \mu\text{L}$; $T = 25^\circ \text{C}$; atmosfera de nitrogênio.

Cálculos DFT foram usados para explicar o forte acoplamento eletrônico observado entre o anel porfirínico e os *meso*-fenil substituintes na TPP21,22. Substituintes eletronegativos nos grupos fenil ligados à posição *meso* do anel porfirínico, geralmente, contribuem para a estabilização da porfirina contra a degradação oxidativa em decorrência da diminuição da densidade eletrônica no anel^{23,24}. Efeitos semelhantes são esperados para as *meso*-piridilporfirinas.

Os cálculos realizados por Formiga^{25,26} em nosso laboratório, permitiram estabelecer as geometrias otimizadas das espécies Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) através de modelagem molecular usando métodos de mecânica molecular e ZINDO/S, as quais propõem uma estrutura essencialmente planar para o anel

macrocíclico. Em contraste com a espécie Mn(4-TRPyP), para a qual os complexos periféricos de rutênio estão no mesmo plano do anel porfirínico, estes grupos ([Ru(bpy)₂Cl]⁺) na Mn(3-TRPyP) estão localizados acima e abaixo do plano (Figura 3.9).

Figura 3.9. Estruturas propostas para as espécies M(4-TRPyP) e M(3-TRPyP) (A). Otimização estrutural pelo método ZINDO/S (B) vista de topo e (C) vista lateral²⁵.

A Atividade catalítica pode ser modulada pelos efeitos eletrônicos induzidos pelos complexos de rutênio periféricos. Entretanto, o posicionamento stereoquímico destes grupos com respeito ao centro porfirínico pode gerar bolsões hidrofóbicos, os quais influenciam na acomodação dos substratos próximos ao sítio catalítico. A primeira contribuição deve ser mais efetiva no caso da Mn(4-TRPyP) com relação ao

isômero Mn(3-TRPyP), por causa do plano nodal encontrado na ponte piridil para esta última espécie, inibindo o efeito de acoplamento eletrônico. O segundo efeito deve ser particularmente importante no isômero Mn(3-TRPyP), considerando sua particular geometria que possibilita a formação de bolsões hidrofóbicos acima e abaixo do anel porfirínico.

É interessante destacar que filmes supramoleculares obtidos pela deposição de camadas de *meso*-piridilporfirinas tetrarutenadas de níquel e cobalto alternadas com camadas de ftalocianina de cobre(II) tetrassulfonada formaram nanomateriais estáveis e eletrocataliticamente ativos²⁶. Notavelmente, os isômeros *meta*- e *para*-substituídos, M(3-TRPyP) e M(4-TRPyP) respectivamente, formaram filmes com distinta atividade em presença de sulfito e nitrito. Os isômeros-*para* são mais efetivos para a oxidação de nitrito e, os isômeros-*meta* para a oxidação de sulfito. As diferenças de atividade foram atribuídas principalmente à mudança no ambiente do sítio ativo, que parece favorecer a oxidação de sulfito pelos materiais preparados com o *meta*-derivado.

Estas diferenças em atividade catalítica em função de efeitos de acoplamento eletrônico ou, supramoleculares (fator estérico) são notáveis, pois mostra que é possível projetar complexos *meso*-piridilporfirínicos coordenados a diferentes complexos periféricos que são capazes de catalisar seletivamente a oxidação ou redução²⁶ de substratos orgânicos ou inorgânicos.

Como justificar, no entanto, o fato de se observar um comportamento de pseudo-zero ordem com respeito ao produto da reação de oxidação do ciclo-hexano, ao passo que a relação entre k_{obs} vs [catalisador] indicou uma dependência de pseudo-primeira ordem? De fato, os estudos cinéticos sugerem que o comportamento de ordem-zero é verdadeiramente determinado pelas condições experimentais empregadas. Esta condição, em que se utiliza um grande excesso do substrato foi necessária para minimizar o efeito de reações competitivas como a auto-oxidação do catalisador.

Com o propósito de se obter mais informações, que sustentem uma hipótese mecanística aceitável, foram realizados experimentos em presença de ciclo-hexano deuterado (C_6D_{12}) para a determinação do efeito isotópico cinético ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$), que consiste na mudança da velocidade de reação resultante de uma substituição isotópica²⁰.

3.2.3. Efeito Isotópico Cinético Primário

O efeito isotópico cinético (EIC) resultante da substituição de H por D é chamado efeito isotópico cinético primário²⁰.

Baseado em estudos realizados por Meunier e colaboradores^{27,28} envolvendo a determinação do efeito isotópico cinético (k_H/k_D) catalisadores de metaloporfirinas em associação com diferentes oxidantes, é possível propor dois tipos de estruturas geométricas para o estado de transição em que ocorre a transferência do átomo de hidrogênio nas reações de hidroxilação.

Quando um átomo de hidrogênio é transferido de um átomo A para um átomo B a magnitude do efeito isotópico cinético depende dos valores relativos das constantes de força f_1 e f_2 (ou da ordem, χ , da ligação de hidrogênio que está sendo quebrada e a ordem, $1-\chi$, da ligação de hidrogênio que está sendo formada) e do valor do ângulo β ²⁷:

O EIC é máximo quando $f_1 = f_2$ ($\chi = 0,5$) e $\beta = 180^\circ$, isto é, para um estado de transição linear e simétrico. Para uma geometria linear, mas assimétrica, o EIC é muito menor do que para um estado de transição linear simétrico. Da mesma forma, uma geometria de estado de transição angular corresponde a um valor baixo de efeito isotópico cinético primário.

Conforme Meunier^{27,28} valores altos de k_H/k_D (> 7) correspondem ao EIC primário de um estado de transição simétrico e linear (Esquema 3.3). Em oxidações catalisadas por metaloporfirinas, todos os possíveis estados de transição, mesmo os lineares, são assimétricos. Por esta razão, valores de EIC menores do que 7 não são incomuns nestas reações de hidroxilação mediadas pelo metal de transição. Os

efeitos isotópicos observados quando HSO_5^- (hidrogenopersulfato) foi usado como doador de oxigênio mostraram-se compatíveis com o grupo de saída do oxidante (HSO_4^-) ainda presente durante a abstração do átomo de hidrogênio. Portanto, variando o oxidante e o catalisador, segundo Meunier^{27,28}, os modelos P-450 devem apresentar “casos lineares extremos” com ferro-porfirinas e iodosilbenzeno e “casos angulares extremos” com manganês-porfirinas e um oxidante iônico solúvel em água ou um oxidante orgânico (Esquema 3.3).

Um fator que influencia a magnitude do efeito isotópico cinético, especialmente em reações que envolvem a transferência de átomo de hidrogênio ou de hidreto é a possibilidade de tunelamento. Isto normalmente aumenta o efeito k_H/k_D , uma vez que o leve átomo de hidrogênio é capaz de penetrar a barreira de potencial mais facilmente que os isótopos mais pesados^{29,30}.

Os valores de efeito isotópico cinético primário encontrados para a hidroxilação do ciclo-hexano com PhIO catalisada pelos isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) são mostrados na Tabela 3.2. Os valores baixos encontrados sugerem um estado de transição angular no qual o grupo de saída do doador de oxigênio se encontra ainda presente na etapa de abstração do átomo de hidrogênio.

Esquema 3.3. Possíveis geometrias de estados de transição na hidroxilação de ciclo-hexano, catalisada com diferentes metaloporfirinas e oxidantes^{27,28}.

Tabela 3.2. Efeito Isotópico Cinético Primário para a oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada pelos isômeros da Mn(TRPyP).

Catalisador	k_H/k_D^a
Mn(3-TRPyP)	$(0,94 \pm 0,07)$
Mn(4-TRPyP)	$(1,7 \pm 0,3)$

^a k_D foi determinado a partir de experimentos cinéticos em presença de ciclo-hexano deuterado de forma análoga à obtenção de k_H .

Um valor de EIC muito baixo ($k_H/k_D < 1,8$) sugere um ângulo β tão baixo quanto possível²⁷, como mostrado no Esquema 3.4. À medida que este ângulo se aproxima de 90° , o valor de EIC se aproxima de 1, porque a contribuição das vibrações assimétricas envolvidas na etapa determinante da velocidade é orientada em direções ortogonais. Notavelmente, não foi observado EIC com o isômero Mn(3-TRPyP) (0,94), enquanto que um efeito baixo, porém significativo, foi encontrado no caso do isômero Mn(4-TRPyP) (1,7). Estes resultados concordam com uma estrutura de estado de transição em que a abstração do átomo de hidrogênio é favorecida devido à conformação espacial dos complexos de rutênio periféricos, os quais estão projetados para cima e para baixo do plano do anel no isômero Mn(3-TRPyP). Provavelmente, a abstração do átomo de hidrogênio não é a única etapa que determina a velocidade da reação, mas a formação deste intermediário em que a manganês-porfirina, o PhIO e o ciclo-hexano se encontram associados, seria também um fator determinante (Esquema 3.4). E, neste caso, a espécie Mn(3-TRPyP) tem maior contribuição do fator estérico que favorece a diminuição do ângulo do ângulo β , de tal modo que não se observa diferença na velocidade de reação em função da substituição do isótopo. Devido à sua geometria planar, este efeito deve ser menos importante no isômero Mn(4-TRPyP), levando a um estado de transição mais relaxado, como ilustrado no Esquema 3.4.

Esquema 3.4. Possíveis geometrias de estados de transição na hidroxilação de ciclo-hexano com PhIO, catalisada pelos isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP).

3.2.4. Proposta do mecanismo de reação

Com base nos resultados discutidos nas seções anteriores foi possível propor um mecanismo (Esquema 3.5) que explica o comportamento cinético de pseudo-ordem zero observado com relação à formação de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, na reação de hidroxilação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno catalisada pelos complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP). A primeira etapa envolve a reação rápida entre o precursor manganês(III)porfirina com o iodosilbenzeno um aduto AB. Este intermediário se associa com o ciclo-hexano, formando o intermediário ativo ABD, no qual se manifesta o efeito isotópico cinético. Em seguida, acontece a clivagem da ligação C-H e o radical ciclo-hexila se recombina rapidamente com o grupo OH na gaiola do estado de transição, formando ciclo-hexanol e regenerando a espécie Mn(III)P inicial. Este produto pode ser oxidado novamente formando ciclo-hexanona.

Esquema 3.5. Mecanismo proposto para a oxidação do ciclo-hexano com PhIO catalisada por Mn(3-TRPyP) ou Mn(4-TRPyP).

As equações de velocidade para cada etapa no Esquema 3.4 são:

$$v_1 = \vec{v}_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{eq. 3.6})$$

$$v_2 = \vec{v}_2 - \overleftarrow{v}_2, \text{ onde } \begin{cases} \vec{v}_2 = k_2 \cdot C_D \cdot C_{AB} \\ \overleftarrow{v}_2 = k_{-2} \cdot C_{ABD} \end{cases} \quad (\text{eq. 3.7})$$

$$v_3 = \vec{v}_3 = k_3 \cdot C_{ABD} \quad (\text{eq. 3.8})$$

$$v_4 = \vec{v}_4 = k_4 \cdot C_E \quad (\text{eq. 3.9})$$

A partir destas equações podem ser propostas as seguintes equações diferenciais de velocidade:

$$\frac{d C_{AB}}{d t} = v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{eq. 3.10})$$

$$\frac{d C_{ABD}}{d t} = v_2 - v_3 = k_2 \cdot C_D \cdot C_{AB} - k_{-2} \cdot C_{ABD} - k_3 \cdot C_{ABD} \quad (\text{eq. 3.11})$$

$$\frac{d C_E}{d t} = v_3 - v_4 = k_3 \cdot C_{ABD} - k_4 \cdot C_E \quad (\text{eq. 3.12})$$

$$\frac{d [P]}{d t} = v_4 = k_4 \cdot C_E \quad (\text{eq. 3.13})$$

Assumindo a hipótese de estado estacionário para ABD e E , tem-se que:

$$k_2 \cdot C_D \cdot C_{AB} - (k_{-2} + k_3) \cdot C_{ABD} = 0 \quad (\text{eq. 3.14})$$

$$k_3 \cdot C_{ABD} - k_4 \cdot C_E = 0 \quad (\text{eq. 3.15})$$

$$C_{ABD} = k_2 C_D C_{AB} / (k_{-2} + k_3) \quad (\text{eq. 3.16})$$

Da equação 3.15, tem-se que:

$$k_3 \cdot C_{ABD} = k_4 \cdot C_E$$

Substituindo na equação 3.12, tem-se:

$$\frac{d [P]}{d t} = k_3 \cdot C_{ABD} \quad (\text{eq. 3.17})$$

Portanto, a formação dos produtos é proporcional à concentração do intermediário ABD.

$$\text{ou } d[P]/dt = k_3 \cdot k_2 \cdot C_D \cdot C_{AB} / (k_{-2} + k_3) \quad (\text{eq. 3.18})$$

Como C_{AB} é igual a C_A , tem-se que:

$$\frac{d [P]}{d t} = k_{\text{cat}} \cdot C_D \cdot C_A \quad (\text{eq. 3.19})$$

onde

$$k_{\text{cat}} = (k_3 \cdot k_2) / (k_{-2} + k_3) \quad \text{e } C_D \text{ e } C_A \text{ são constantes.}$$

Portanto, a equação de velocidade para a reação de oxidação do ciclo-hexano, catalisada pelos complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) em presença de iodosilbenzeno é:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{cat}} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{12}] \cdot [\text{Mn}(\text{TRPyP})] \quad (\text{eq. 3.20})$$

Ela corresponde a uma equação de ordem zero, pois nas condições experimentais empregadas, todos os termos da eq. 3.20 são constantes, ou seja, a concentração do ciclo-hexano está em grande excesso ($[D] \cong \text{constante}$) e para uma única corrida, a concentração do catalisador é também constante ($[A] \cong \text{constante}$ se não ocorre decomposição do catalisador).

$$d[P]/dt = \text{constante}$$

Portanto, a constante de velocidade observada engloba as constantes cinéticas $(k_3 \cdot k_2)/(k_{-2} + k_3)$ e as concentrações de ciclo-hexano e da porfirina.

Deve ser observado que o radical ciclo-hexila pode, eventualmente, escapar da gaiola local e abstrair átomos de cloro da vizinhança, formando o subproduto clorado (clorociclo-hexano).

3.3. Rendimentos de Produtos obtidos

3.3.1. Reação de oxidação do ciclo-hexano catalisada por Mn(4-TRPyP) ou Mn(3-TRPyP)

A Tabela 3.3 apresenta os rendimentos de produtos obtidos na oxidação de ciclo-hexano ($9,2 \times 10^{-4}$ mol) com iodosilbenzeno ($2,7 \times 10^{-6}$ mol) catalisada por Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) ($1,21 \times 10^{-7}$ mol) em uma mistura de solventes (DCE/ACN), a 25° C. Os principais produtos formados são ciclo-hexanol e ciclo-hexanona, sendo que no intervalo de tempo em que a reação foi conduzida (15 min), o sistema catalisado pelo isômero-*meta* apresentou um maior rendimento total destes produtos. Isto é consistente com uma atividade catalítica levemente maior do

isômero-*meta* com relação ao isômero-*para*, a qual se dá em função da formação do intermediário ativo favorecida pelo efeito supramolecular relacionado à sua conformação estereoquímica. A maior seletividade na formação do ciclo-hexanol ocorreu com o isômero-*meta* (razão ol/ona = 3,6, comparado com 2,3 para o outro isômero). Este resultado sugere que a formação da ciclo-hexanona, principalmente como subproduto devido à oxidação do ciclo-hexanol, provavelmente foi inibida em função do maior impedimento estérico no retorno do ciclo-hexanol ao sítio catalítico do complexo intermediário da Mn(3-TRPyP). A detecção de clorociclo-hexano, em maior rendimento para a espécie Mn(3-TRPyP), concorda com a hipótese de que o grupo ciclo-hexila (Esquema 3.5) é capaz de abstrair um átomo de cloro dos grupo periféricos [Ru(bipy)₂Cl]⁺, os quais, neste caso, se encontram mais próximos do centro catalítico desta espécie. Também não se pode descartar a possibilidade de abstração do átomo de cloro do solvente (DCE). No entanto, em experimentos realizados em condições similares com uma porfina supramolecular contendo quatro clusters de acetato de rutênio coordenados (capítulo 5, Tabela 5.2), a qual não contém cloreto coordenado, não houve formação de produto clorado. Isto descarta a hipótese de o átomo de cloro tenha sido abstraído do solvente. Considerando que as propriedades eletrônicas e redox de ambas as espécies são similares³¹, a quantidade significativamente maior de clorociclo-hexano gerada pelo isômero-*para* é uma evidência de que sua maior atividade catalítica seja atribuída a tal efeito supramolecular.

Tabela 3.3. Hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos de manganês-porfirinas tetrarutenados supramoleculares^a

	ciclo-hexanol	ciclo-hexanona	clorociclo-hexano		Rendimento	
catalisador	(% mol) ^c	(%mol) ^c	(%mol) ^c	ol/ona	Total (% mol)	TON ^b
Mn(3-TRPyP)	32	9	3	3,6	44	11
Mn(4-TRPyP)	23	10	1	2,3	34	9

^aMnP, $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexano, $9,2 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloroetano (DCE), 200 μ L; acetonitrila (ACN), 80 μ L; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N₂; T = 25° C.

^bTON (*turnover number*) = mol de produtos/mol do catalisador.

^cbaseado na quantidade inicial de PhIO, erro médio de 3%.

Estes resultados de rendimento de produtos na hidroxilação do ciclo-hexano revelam uma atividade catalítica dos complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) comparável com outros sistemas envolvendo diversas manganês-porfirinas^{12,18,32}, sendo que no presente caso, tais rendimentos são observados em apenas 15 min de reação, ao passo que nos demais sistemas os resultados são apresentados. Iamamoto e colaboradores¹² obtiveram 43% (em mol) de ciclo-hexanol e 23% de ciclo-hexanona (ol/ona = 2) na reação catalisada por Mn(TPP)Cl (cloro-tetrafenilporfirinato de manganês) com PhIO em diclorometano. Foi observado que a reação conduzida em solvente mais polar (ex. ACN) apresenta menor seletividade de produtos (razão ol/ona mais baixa). Isto foi atribuído à possibilidade de formação do intermediário radicalar $Mn^{IV}(O)P^{+\bullet}$ em solventes mais polares^{12,33,34}. Os complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP), por sua vez, são solúveis em solventes mais polares devido à sua carga elevada (+5) em razão da coordenação dos complexos de rutênio e, por esta razão foi usada uma mistura DCE/ACN. Contudo, foi observado em alguns testes preliminares que a reação de hidroxilação do ciclo-hexano conduzida em solvente menos polar como 1,2-dicloroetano, em que o catalisador se encontra parcialmente solúvel, leva a um menor rendimento, mas aumenta a seletividade de modo a produzir apenas ciclo-hexanol. Resultado semelhante foi observado por Dovidauskas^{1,2} com a supermolécula Mn(4-TCP) contendo quatro clusters trigonais de acetato de rutênio coordenados aos grupos *meso*-piridil. Esta observação aponta para a possibilidade de explorar o potencial catalítico destes complexos supramoleculares em estado agregado, na forma de filmes nanoestruturados como no estudo realizado por Mayer²⁶, como também ancorados em uma ampla variedade de suportes sólidos disponíveis^{35,36}, ou mesmo encapsulados em zeólitas³⁷.

3.3.2. Reação de oxidação do ciclo-hexeno catalisada por Mn(4-TRPyP) ou Mn(3-TRPyP)

Os testes preliminares indicam, para a oxidação do ciclo-hexeno, uma boa atividade na formação do epóxido, principalmente para a Mn(4-TRPyP), o que é consistente com manganês-oxo porfirinas em alto estado de oxidação (Tabela 3.4).

Essa espécie apresentou um rendimento muito menor de produtos de oxidação alílica, ciclo-hex-2-en-1-ol e ciclo-hex-2-en-1-ona, o que sugere que a seletividade ao epóxido pode ser favorecida pela formação de um intermediário catalítico menos reativo com a espécie Mn(4-TRPyP), do que com aquele formado pelo isômero Mn(3-TRPyP). Outra explicação, está relacionada com a possibilidade de envolvimento de diferentes mecanismos de oxidação do ciclo-hexeno³⁸, associados com a interação deste substrato com os sítios catalíticos bem distintos dos isômeros, em razão do efeito supramolecular. A seletividade ao epóxido poderia ser modulada pela adição de compostos que atuam como ligantes axiais tais como piridina e imidazol^{39,40}, assunto ainda a ser explorado futuramente. No caso da espécie Mn(3-TRPyP) a reação com o ciclo-hexeno levou ao consumo total do PhIO, confirmando sua maior atividade com relação ao isômero-para.

Tabela 3.4. Oxidação do ciclo-hexeno por PhIO catalisada pelos complexos de manganês-porfirinas tetrarutenados supramoleculares^a

catalisador	Epóxido (% mol)	álcool (%mol)	cetona (%mol)	oxi/alil	Rendimento Total (% mol) ^b
Mn(3-TRPyP)	24	40	43	0,3	107
Mn(4-TRPyP)	37	15	11	1	63

^aMnP, $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexeno, $4,9 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloetano (DCE), 250 μ L; acetonitrila (ACN), 44 μ L; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N₂; T = 25° C.

^bbaseado na quantidade inicial de PhIO, erro médio de 3%.

3.4. Conclusão

Os resultados de atividade catalítica apresentados para os isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP), mostram que a coordenação de complexos metálicos na periferia de uma metaloporfirina constitui uma boa estratégia para promover a atividade P-450 dos oxo-intermediários de manganês em alto estado de oxidação³. Estas espécies catalisam a reação de oxidação de ciclo-hexano por PhIO através de uma cinética de ordem-zero, expressa em termos da concentração dos produtos em

função do tempo. Os valores baixos de efeito isotópico cinético refletiram uma diferença estereoquímica em torno do sítio catalítico. A cinética foi consistente com um mecanismo de transferência de oxigênio, no qual o complexo ativado exibe contribuição distinta dos efeitos supramoleculares eletrônico e estereoquímico induzidos pelos complexos de rutênio periféricos nos dois isômeros.

3.5. Referências Bibliográficas

- (1) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 206.
- (2) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
- (3) Toma, H. E.; Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.
- (4) Toma, H. E.; Araki, K. *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 9.
- (5) Araki, K. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1994.
- (6) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 145.
- (7) Asher, S.; Sauer, K. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 4115.
- (8) Gouterman, M. In *The Porphyrins*; Dolphin, D., Ed., 1978; Vol. III; pp 347.
- (9) Boucher, L. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 7, 289.
- (10) Smegal, J. A.; Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2920.
- (11) Groves, J. T.; Lee, J.; Marla, S. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6269.
- (12) Iamamoto, Y.; Assis, M. D.; Ciuffi, K. J.; Prado, C. M. C.; Prellwitz, B. Z.; Moraes, M.; Nascimento, O. R.; Sacco, H. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 365.
- (13) Wietzerbin, K.; Muller, J. G.; Jameton, R. A.; Pratviel, G.; Bernadou, J.; Menieur, B.; Burrows, C. J. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4123.
- (14) Jin, N.; Groves, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2923.
- (15) Groves, J. T.; Subramanian, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2177.

-
- (16) Groves, J. T. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 928.
- (17) Nappa, M. J.; McKinney, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3740.
- (18) Guo, C.-C.; Song, J.-X.; Chen, X.-B.; Jiang, G.-F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 157, 31.
- (19) Guo, C. C. *J. Catal.* **1998**, 178, 182.
- (20) Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction rates in Solution*; VCH Publishers: New York, 1990.
- (21) Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Romeo, A.; Scolaro, L. M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11468.
- (22) Chirvony, V. S.; Hoek, A. v.; Galievsky, V. A.; Sazanovich, I. V.; Schaafsma, T. J.; Holten, D. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9909.
- (23) Parton, R. F.; Vankelecom, I. F. J.; Tas, D.; Janssen, K. B. M.; Knops-Genits, P. P.; Jacobs, P. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 125, 283.
- (24) Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 125, 129.
- (25) Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Engelmann, F. M.; Winnischofer, H.; Oliveira, P. V.; Tomazela, D. M.; Eberlin, M. N.; Toma, H. E.; Araki, K. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2629.
- (26) Mayer, I.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Toma, H. E.; Araki, K. *In Special Joint Issue: J. Braz. Chem. Soc. and Rev. Quim. Mex.* **2005**, 16, 418.
- (27) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- (28) Sorokin, A.; Robert, A.; Meunier, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7293.
- (29) Lewis, E. S.; Grinstein, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1158.
- (30) Hoffmann, P.; Robert, A.; Meunier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 85.
- (31) Mayer, I.; Nunes, G. S.; Toma, H. E.; Araki, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *submetido*.
- (32) Guo, C.-C.; Li, H.-P.; Xu, J.-B. *J. Catal.* **1999**, 185, 345.
- (33) Gunter, M.; Turner, P. *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 121.
- (34) Tellend, A.; Bationi, P.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1035.
- (35) Lindsay-Smith, J. R. In *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; (Ed.), R. A. S., Ed.; Marcel dekker: New York, 1994; pp Capítulo 11.
- (36) Schiavon, M. A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 213.

-
- (37) Rosa, I. L. V.; Manso, C. M. C. P.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 160, 1999.
- (38) Arasasingham, R. D.; He, G.-X.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7985.
- (39) Meunier, B.; Carvalho, M.-E.; Bortolini, O.; Momenteau, M. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 161.
- (40) Doro, F. G.; Smith, J. R. L.; Ferreira, A. G.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 97.

CAPÍTULO 4 – Caracterização de oxo- espécies de clusters trigonais de acetato de rutênio

*“Bendize, ó minha alma, ao Senhor,
e não te esqueças de nenhum
de seus benefícios”.
Sl 103:2*

4.1. Caracterização de oxo-espécies de clusters trigonais de acetato de rutênio

Na seção 1.1 foi discutido que os compostos polipiridínicos de rutênio podem dar origem a espécies catalíticas do tipo Ru^{IV} -oxo pela oxidação sequencial dos correspondentes Ru^{II} -aqua complexos numa faixa relativamente estreita de potenciais redox. Estes processos envolvem a perda de prótons e conseqüente estabilização eletrônica das espécies com elevado estado de oxidação devido à formação da ligação $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Entretanto, estudos semelhantes ainda não foram realizados para os clusters trigonais de acetato de rutênio contendo ligantes aqua. Portanto, com objetivo de investigar as propriedades catalíticas dos clusters do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{L})]\text{X}$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$ ou H_2O , e $\text{X} = \text{PF}_6^-$ ou Cl^-) e caracterizar as espécies responsáveis por sua atividade na oxidação de álcoois ou hidrocarbonetos, foi realizada uma série de experimentos acompanhados principalmente por espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica, espectroeletroquímica UV-Vis, ou cromatografia em fase gasosa, cujos resultados serão discutidos nas seções a seguir.

4.2. Reações dependentes do pH observadas com o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

4.2.1. Propriedades Eletrônicas

O espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ é mostrado na Figura 4.1. Esta espécie exibe uma série de bandas de absorção características em 391 nm ($\epsilon = 2679$), 498 ($\epsilon = 1633$), 607 ($\epsilon = 3386$) e 683 nm ($\epsilon = 4296$), atribuídas às transições eletrônicas intracluster $a_2''(1) \rightarrow a_2''(2)$, $e'(1) \rightarrow a_2''(2)$, $a_1' \rightarrow a_2''(2)$ e $e'' \rightarrow a_2''(2)^1$, respectivamente, e um ombro em 334 nm ($\epsilon = 4873$) atribuído à transição de transferência de carga $\text{Ru}_3\text{O}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{py}(\pi^*)$.¹⁻⁴

Praticamente, nenhuma mudança espectral foi observada na faixa de pH 1,9 - 6,5 (Figura 4.1 A). Acima de pH 6,5 pode ser notado um deslocamento espectral sistemático das bandas intracluster para 590, 695 e 806 nm, acompanhado de dois pontos isobésticos em 577 e 712 nm. Na faixa de pH 6,5 - 11,5, o processo é essencialmente reversível, correspondendo ao equilíbrio ácido-base expresso pela

equação 4.1. A observação do deslocamento do ombro que caracteriza a transferência de carga de 334 nm para cerca de 343 nm, além da banda característica de transições intra-cluster de 683 para 806 nm, pode ser tipicamente atribuída à formação de espécies reduzidas ($\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$)^{1,4}, e pode ser compreendido assumindo-se uma reação de desproporcionamento⁵⁻⁸ após a deprotonação da molécula de água coordenada, conforme descrito pelas equações 4.1 e 4.2. As reações de desproporcionamento são com frequência, termodinamicamente desfavoráveis ($\Delta G > 0$)^{5,6,9,10}. Por exemplo, soluções básicas de *cis*- $[(\text{bipy})_2(\text{py})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]^{2+}$ são levemente instáveis com respeito ao desproporcionamento^{5,6}.

Figura 4.1. Espectro Eletrônico de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH (A) 1,9 - 6,5 e (B): a) 6,5; (b) 7,7; (c) 8,3; (d) 8,9; (e) 9,5; (f) 11,1 e 11,5 (tampão Britton-Robinson, em solução de NaTFA $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Detalhe: Gráfico pH vs. $\log[(A-A_0)/(A-A_f)]$, onde A, A_0 and A_f são, respectivamente, a absorvância medida em um dado pH, o valor inicial (pH mais baixo) e final (pH mais alto). Medidas obtidas imediatamente após o preparo das soluções.

De acordo com a variação espectral, o desproporcionamento, no caso dos clusters de rutênio, envolveria a formação de um complexo reduzido na forma aqua, e outro oxidado, na forma oxo, conforme eq. 4.2.

Os pontos isobésticos (577 e 712 nm) nos espectros da Figura 4.1 (B) concordam com a hipótese de que dois processos ocorrem em $6,5 < \text{pH} \leq 9,5$ e $\text{pH} > 9,5$, respectivamente. Considerando que o principal processo que ocorre na faixa de pH de 6,5 a 9,5 (a 25°C , $\lambda = 800 \text{ nm}$) seja o equilíbrio ácido-base representado na equação 4.1, estimou-se o $\text{pK}_a = 8,86 \pm 0,02$ ($R = 0,9996$) a partir do coeficiente angular no gráfico pH vs. $\log[A-A_0]/[A-A_f]$ (Figura 4.1 B), onde A , A_0 e A_f correspondem, respectivamente, à absorvância medida num dado pH, ao valor inicial (pH mais baixo) e final (pH mais alto). Este valor é mais baixo do que aquele observado para o ligante aqua ($\text{pK}_a > 12$)¹¹ no cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$. Este efeito é devido ao caráter π -aceitador dos ligantes piridina que aumenta a acidez da água coordenada em comparação ao σ -ligante OH^- . Entretanto, comparado ao complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ($\text{pK}_a=0,85$)¹⁰, o valor de pK_a observado, reflete o papel dominante da deslocalização eletrônica através das ligações metal-metal no $[\text{Ru}_3(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ que diminui a concentração de carga positiva sobre o grupo Ru-OH_2 , e uma interação do tipo- π ($\text{p}(\text{OH}) \rightarrow \text{d}\pi(\text{Ru})$) relativamente fraca em $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{OH})]$. Na realidade, a deslocalização acentua o caráter de Ru(II) , como nos exemplos típicos em que $\text{pK}_a = 10,6$ para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ¹⁰; $8,8$ para $[\text{Ru}(\text{terpy})_2(\text{bpz})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ⁷; $8,9$ para $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bpydip})]^{2+}$ ¹². Conseqüentemente a acidez do complexo é diminuída em relação a outros compostos Ru-aqua trivalentes. Por esta razão, é mais razoável atribuir-se a intensificação da banda em 343 nm a transições de transferência de carga de tipo $\text{d}\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ correspondente à espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]$, mais do que à transição $\text{p}\pi(\text{OH}^-) \rightarrow \text{d}\pi(\text{Ru})$ referente a $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$.

A variação espectral com o pH foi medida novamente após manter as soluções conservadas no escuro, à temperatura ambiente (Figura 4.2). A diferença mais pronunciada foi observada acima de pH 11; isto é, a principal banda de absorção foi deslocada de 683 nm para 697 nm e houve um aumento da absorção em 343 nm. Além disso, a falta de pontos isobésticos, indica a ocorrência de outras reações após o processo de deprotonação. Meyer e colaboradores⁶ observaram a

formação lenta (> 12 h) de um dímero μ -oxo Ru^{III} $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{O})\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bipy})_2]^{4+}$ ⁵ a partir de espécies $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})(\text{OH})]^{2+}$. Esta classe de compostos é muito comum na preparação de diversos complexos polipiridínicos de rutênio¹³. Assim, por analogia, é possível que o cluster esteja em equilíbrio com a forma dimérica, conforme equacionado a seguir (eq. 4.3; Figura 4.2, à direita).

Figura 4.2. Espectro Eletrônico de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$ em pH: a) 1,9; (b) 8,3; (c) 8,9; (d) 9,5; (e) 11,1; (f) 12,0 (tampão Britton-Robinson, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaTFA). Medidas obtidas 24 h após o preparo das soluções. Estrutura proposta para o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]$ (à direita).

Considerando-se que a partir da reação de desproporcionamento, espécies neutras $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ sejam formadas, espera-se que estas possam ser extraídas por solventes menos polares. Portanto, efetuou-se uma extração com éter etílico em soluções de pH 12,0. Do espectro obtido da solução amarela resultante da extração na fase orgânica (Figura 4.3) foi detectada apenas a espécie reduzida $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{OH}_2)]$, com bandas em 411 e 890 nm. A intensidade das bandas aumenta se compararmos extrações feitas em 10 min após o preparo das soluções ou depois de 24 h, por exemplo, sugerindo um aumento na concentração destas espécies com o tempo.

O fato de não ter sido possível a extração de $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$, que também é neutra, implica em que esta espécie tenha dado origem a outros produtos. Neste caso, as espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ podem estar reagindo entre si, ou com $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$, para formar espécies diméricas conforme descrito pelas equações 4.4 e 4.5. Segundo Meyer¹⁴, espécies Ru^{IV} -bipy reagem rapidamente formando um dímero: $2 \text{Ru}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}\text{ORu}^{\text{IV}}$. Esta hipótese é considerada mais provável do que a de formação (lenta) de uma espécie dimérica eletricamente neutra $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]$, proposta na equação 4.3, pois esta também poderia ser extraída pelo éter etílico.

Figura 4.3. Espectro Eletrônico da fase orgânica após a extração com éter-etílico de uma solução aquosa $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH 12,0 mantido por tampão Britton-Robinson ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaTFA).

O espectro eletrônico da fase aquosa apresentou uma diminuição da banda em torno de 850 nm à medida que a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]$ foi extraída com várias porções de éter etílico (Figura 4.4 (A)). Na Figura 4.4 (B), observa-se o efeito do

tempo nos espectros obtidos da fase aquosa de uma solução de pH 12,0. Os espectros sugerem que em 10 min, o $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ que foi extraído na fase orgânica, se encontra em equilíbrio com o excesso de $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ que não reagiu neste intervalo de tempo, enquanto que em 24 h aquelas espécies estão em equilíbrio com o(s) dímero(s) formado(s) a partir de $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$. Os resultados sugerem que o dímero formado é uma espécie estável. Observa-se que a solução do cluster, inicialmente de cor azul, torna-se verde em pH muito básico (pH > 11). No entanto, este processo não é reversível. Isto é, se for tomada uma alíquota da solução da espécie formada em pH = 11,44 e colocada em pH ácido (2,5), a cor não retorna à da espécie original (azul), nem tampouco o espectro sofre variação significativa.

Figura 4.4. Espectros Eletrônicos obtidos da fase aquosa, após a extração com éter-etílico, de uma solução aquosa $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH 12,0 mantido por tampão Britton-Robinson ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaTFA). (A) espectros tomados a partir de solução preparada com 24 h de antecedência: após 1ª extração com éter (a); após 3ª extração (b); (B): extração feita após 10 min do preparo da solução (a); extração de solução preparada com 24 h de antecedência (b).

A figura 4.5 (A) apresenta a variação do espectro de uma solução do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 11,4 como função do tempo, onde foi observada uma diminuição da banda em 697 nm e, crescimento de outra em torno de 900 nm. É importante salientar que imediatamente após a adição de uma microalíquota de uma solução aquosa do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ sobre um volume conhecido do tampão

em pH 11,44 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA), o espectro eletrônico já apresenta as bandas correspondentes às transições intracluster (683 nm) com o máximo deslocado para 697 nm. Isto pode significar que neste pH a reação de desprotonação ocorre rapidamente.

Figura 4.5. Variação do Espectro Eletrônico (A) de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 11,44 mantido por tampão Britton-Robinson ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em função do tempo. Variação da Absorvância (B) em 697 e 897 nm como função do tempo ($T=25^\circ\text{C}$).

Usou-se o método da velocidade inicial (eq. 4.6: onde, v_i é a velocidade inicial; C_A^0 , a concentração inicial do reagente; k , a constante de velocidade; e n , a ordem da reação)¹⁵ para avaliar a variação da absorvância em 697 e 900 nm, conforme mostrado nas Figura 4.5 B e 4.6. As velocidades iniciais medidas em 697 e 900 nm, $(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R=0,9981$) e $(1,98 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R=0,9974$), respectivamente, se apresentaram em excelente concordância com a relação teórica para a reação de desproporcionamento (eq. 4.8 e 4.9). Por outro lado, admitindo que espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ reajam entre si para produzir o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}]^{2+}$ (eq. 4.10), este comportamento cinético também é esperado. Com isso, os valores estimados de velocidade inicial encontrados sugerem que $(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ corresponde à velocidade estimada da reação de desproporcionamento ou da formação do dímero a partir de $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$.

desproporcionamento do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ esteja sendo favorecida pela formação do dímero. Ou seja, a reação envolvendo a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ desloca o equilíbrio da reação de desproporcionamento (eq. 4.8) para a direita.

4.2.2. Propriedades Redox e Eletroquímicas

Na investigação das propriedades redox de $[\text{Ru}_3(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ foi feita uma titulação espectrofotométrica com Ce(IV) em HClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, conforme apresentada na Figura 4.7 (A). Com a adição de Ce(IV), há um aumento da banda em 313 nm e a banda em 683 nm diminui, desdobrando-se em duas novas bandas intracluster em 559 e 772 nm. Observa-se um isosbético em 725 nm, que é uma boa evidência que duas principais espécies participam da reação¹². A razão molar Ce:cluster (Figura 4.7 B) para a reação mostra uma diminuição linear em absorvância a 683 nm com uma mudança de inclinação em um valor Ce:Cluster = 0,99. Isto significa que cada um mol de cluster é oxidado por um mol de Ce(IV) adicionado. A partir desse ponto, não foi observada qualquer variação adicional do espectro. O espectro final (Figura 4.7 A) é consistente com a formação do cluster oxidado $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, conforme eq. 4.11.

Figura 4.7. Titulação Espectrofotométrica (A) de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$) com quantidades equivalentes de $[(\text{NH}_4)_4(\text{Ce}(\text{SO}_4)_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ($1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) a 25°C . Variação da absorvância em 683 nm como uma função da razão molar Ce(IV):cluster (B).

4.2.2.1. Voltametria Cíclica

Baseado em estudos envolvendo a caracterização de oxo-espécies com complexos polipiridínicos de rutênio(II)^{6,16-19} ou (III)^{6,20-22}, as quais se formam por meio de reações redox próton-acopladas, os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em uma ampla faixa de pH, com a finalidade de compreender a dependência dos processos envolvendo o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ com essa variável do sistema.

Os resultados dos experimentos de voltametria cíclica com soluções contendo $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (Figura 4.8) mostram que estados de oxidação III,III,II $\rightarrow$ IV,IV,III são acessíveis na faixa de potencial estudada ($\sim -0,2$ a $1,4$ V vs EPH). Os pares redox associados aos processos são dependentes de pH e, portanto, os correspondentes valores de $E_{1/2}$ variam à medida que o pH aumenta.

Figura 4.8. Voltamogramas Cíclicos de uma solução do cluster $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ $1,3 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} em pH (a) 2,5; (b) 6,7 e (c) 9,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

A) VC na faixa de pH 1,4 - 3,0

Em meio muito ácido (pH 1,4), o voltamograma cíclico de uma solução do cluster $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HTFA, ácido trifluoroacético) apresenta apenas

dois processos (Figura 4.9). O primeiro, $E_{1/2} = 0,20$ V vs EPH, reversível ($\Delta E = 60-65$ mV, $i_{pa}/i_{pc}=1$)²³, foi atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}$ (obs.: embora o voltamograma escolhido apresente grande separação de picos (ΔE), o valor do $E_{1/2}$ e o diagnóstico de reversibilidade foram confirmados observando-se os potenciais deste processo, em diversos experimentos e em diferentes valores de pH, nos quais este não exibe dependência). O segundo, com $E_{1/2} = 1,16$ V vs EPH, também reversível, é consistente com o par redox $\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}$. Este resultado concorda com o que foi observado na titulação com Ce(IV). Isto é, em meio muito ácido, as espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ não apresentam acidez suficiente para se dissociarem. Dentro do limite do solvente, não foi possível observar o processo envolvendo o par $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}$; isto é, mesmo quando foi adicionado excesso de Ce(IV), não foi observado um segundo processo de oxidação. A formação da espécie $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}$ só deve ocorrer em um potencial acima da janela de potencial alcançada pelo solvente neste pH. Portanto, as equações 4.12 e 4.13 representam os processos observados neste pH.

Em pH 2,5, o processo $\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}$ desloca-se porque é sensível ao pH, e outros processos se acoplam, conforme pode ser constatado pelas variações no voltamograma da Figura 4.9 b. Os detalhes com respeito aos processos que ocorrem em diversos valores de pH mantidos por soluções tampão Britton-Robinson serão discutidos adiante. Mas, o que pode ser afirmado com base nesses resultados é que o pH 1,4 está abaixo do valor de pK_a para a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. O aumento da corrente de pico para este processo em pH 2,5, cerca do dobro do correspondente em pH 1,4, é coerente com um processo redox envolvendo dois elétrons, envolvendo o par redox $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}$.

Figura 4.9. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 1,4 e 2,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

Na Figura 4.10 A (pH 2,1), o processo atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}$ (eq. 4.12), $E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$, apresenta-se reversível ($\Delta E = 63 \text{ mV}$, $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \cong 1$, $i_{\text{pa}} \times v^{1/2}$ é linear)²³. No segundo processo, em $E_p = 1,23 \text{ V}$ (medido a 50 mV s^{-1}), a altura da corrente de pico é dependente da velocidade de varredura e o pico catódico não aparece. A onda anódica torna-se mais definida em velocidades de varredura mais altas e, praticamente desaparece em velocidades baixas. Além disso, há uma grande separação entre os picos anódicos e catódicos. Este comportamento sugere um processo eletroquímico reversível seguido de uma reação química^{23,24}. Um mecanismo que é consistente com a eletroquímica é a oxidação de $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ à espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($E_{\text{pa}} = 1,23 \text{ V}$) conforme apresentado anteriormente na equação 4.14, e em seguida a oxidação monoeletrônica desta espécie acompanhada da perda de dois prótons, formando o oxo-complexo $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$ (eq. 4.15). Esta espécie muito reativa, por sua vez, possivelmente oxida a água ou o cloreto presente como contra-íon. No entanto, com a adição de cloreto de sódio em excesso na solução não foi observada variação significativa nos voltamogramas na faixa de potencial empregada, descartando a hipótese de oxidação de cloreto. Os processos reversos ($E_{\text{pc}} = 1,00 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = 1,16 \text{ V}$ vs EPH) apresentaram-se muito deslocados dos picos anódicos ($\Delta E = 230$ e 190 mV , respectivamente),

possivelmente em função do processo lento de deprotonação, neste pH (2,1), das espécies que se formaram na varredura anódica.

As evidências de reações acopladas se confirmam em valores de pH mais altos. Em pH 2,5, por exemplo, as ondas anódicas correspondentes aos dois últimos processos eletroquímicos (Figura 4.10 B) se apresentam menos definidos e dependentes da velocidade varredura ($E_{\text{pa}} = 1,24$ e $1,32$ V vs EPH). Como este pH corresponde ao valor de pK_a (2,5) eletroquimicamente estimado para a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, conforme exibido mais adiante no diagrama de Pourbaix (ver Figura 4.14), estes processos foram atribuídos aos pares redox $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ (eq. 4.16 e 4.17, respectivamente). Os processos catódicos deslocados dos pares anódicos nos voltamogramas ($E_{\text{pc}} 0,98$ e $1,15$ V vs EPH) mais uma vez podem ser atribuídos à reação ácido-base acoplada aos processos de redução, que em pH muito ácido ocorre lentamente (Figura 4.10 B). No entanto, estes processos reversos não podem ser observados em velocidades de varredura extremamente baixas, como no voltamograma obtido a 5 mV s^{-1} (Figura 4.11). O voltamograma exibe apenas dois processos (Figura 4.11), em que o segundo é característico de uma transferência de elétrons reversível seguido de uma reação catalítica²⁵, e a altura da corrente de pico é quatro vezes maior do que a observada no processo anterior. Este resultado sustenta a hipótese de oxidação da água catalisada pela espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$, conforme sugerido pela equação 4.18, em que a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ é regenerada, justificando a falta de ondas catódicas na varredura reversa.

Figura 4.10. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH (A) 2,1 e (B) 2,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). Valores de $E_{1/2}$ e E_p tomados dos voltamogramas a 50 mV s^{-1} .

A oxidação da água a oxigênio em solução ácida é necessariamente um processo complexo, no qual a formação de ligação O–O e a perda de quatro prótons e quatro elétrons a partir de duas moléculas de água deve ocorrer. A disponibilidade dos potenciais redox estimados eletroquimicamente para a oxo-espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$ permite fazer uma estimativa do potencial termodinâmico (ΔG°) de

oxidação da água. Os potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) para os pares observados em pH 2,5 foram estimados pela expressão $E_{1/2} = E_{pa} - 0,0285$, assumindo que os processos são reversíveis²³. O potencial formal (E^0) pode ser estimado por aproximação como sendo igual ao valor de $E_{1/2}$ (1,29 V para a formação da oxo-espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$), o que vale tanto para processos de transferência eletrônica rápidos quanto para os lentos²⁶. Certamente, os potenciais experimentais para processos que envolvem reações acopladas são deslocados do valor real do potencial de meia-onda. Entretanto, o que se pretende é determinar potenciais comparáveis que justifiquem a hipótese de oxidação da água.

Figura 4.11. Voltamograma Cíclico de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 2,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaTFA}$) a 5 mV s^{-1} .

A Tabela 4.1 relaciona os potenciais formais para relevantes pares $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em pH 2,5. Os valores foram calculados a partir do gráfico de $E^0 \times \text{pH}$, usando valores de potenciais em diferentes pH relacionados por Sawyer *et al*²³.

Tabela 4.1. Potenciais de redução padrão para espécies formadas a partir de O₂ em água em pH 2,5 (O₂, 1 atm, 1,0 mmol dm⁻³).

Pares redox	E ^{0'} (V vs EPH)
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,57
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,61
$\text{HO}_2\cdot + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,08
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,24
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	~ -0,15
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,55

Usando os potenciais eletroquímicos na Tabela 4.1, foram estimadas as variações de energia livre ($\Delta G^{0'}$) para a oxidação da água (e do seu intermediário de oxidação H₂O₂) a O₂ ou a estados de oxidação intermediários catalisada pela espécie [Ru₃^{IV,IV,III}(O)]⁺. O potencial termodinâmico que corresponde ao processo de redução dessa espécie ao complexo inicial [Ru₃^{III,III,III}(O)]⁺ é apresentado na equação 4.19.

Tabela 4.2. Variação de energia livre para a oxidação da água a O₂ ou estados de oxidação intermediários.

Reações	$\Delta G^{0'}(\text{eV})$
$[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{H}_2\text{O}_2$	-0,97
$2[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+ + \text{O}_2$	-0,84
$[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{O})]^+ + 3\text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$	1,2

De acordo com os valores calculados do potencial termodinâmico para as reações apresentadas na Tabela 4.2, a oxidação da água a O₂, ou a H₂O₂, é termodinamicamente favorável. A formação de radicais livres como HO₂· é pouco provável, primeiro porque não foi observada nenhuma evidência experimental de

mecanismo que justificasse o envolvimento desta espécie; em segundo lugar, porque sua formação requereria uma energia significativamente maior que aquela necessária para formar espécies não-radicalares. Por outro lado, por causa da natureza indiscriminada da reatividade redox destes radicais e da capacidade dos ligantes piridina de agir como inibidor radicalar²⁷, o que acarretaria na decomposição deste ligante.

As evidências experimentais indicam um caráter de oxidante bieletônico para o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$, sendo capaz de oxidar água através de reação lenta, conforme sugerido pela Figura 4.11.

B) VC em pH 6.7

Prosseguindo a discussão dos resultados para maiores valores de pH, observa-se na Figura 4.12, que em pH 6,7, o primeiro processo ($E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$ vs EPH) é reversível ($\Delta E = 61 \text{ mV}$; $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \cong 1$) e continua independente de próton. Portanto, nesse pH ainda predomina o par $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$. Contudo, os processos seguintes tornaram-se relativamente mais reversíveis com a apresentação de onda reversa. No processo em $E_{1/2} = 0,92 \text{ V}$ (vs EPH) ($\Delta E = 61 \text{ mV}$; $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \neq 1$), verifica-se um aumento da reversibilidade em maiores velocidades de varredura, apontando para a existência de uma reação química acoplada ao processo eletroquímico. Neste pH, a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^{2+}$ ($E_{1/2} = 1,07 \text{ V}$), não se acha protonada após sua formação e, portanto, os processos eletroquímicos se mostram mais reversíveis. Como o aumento de pH, também, torna favorável a formação de espécies diméricas, é possível o processo em $E_{1/2} = 0,92 \text{ V}$ represente o par $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ que reage rapidamente entre si formando o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]^+$, conforme a reação mostrada pela equações 4.20 e 4.21. Em seguida, o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]^+$ é oxidado por um elétron (eq. 4.22), formando a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}]^{2+}$ ($E_{1/2} = 1,07 \text{ V}$). Este pH (6,7) corresponde ao valor de pK_a estimado para a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ no diagrama de Pourbaix (ver Figura 4.14) e, portanto, é possível que espécies monoméricas estejam em equilíbrio com os dímeros.

Na volta, foram observadas três ondas (Figura 4.12). Duas delas foram atribuídas como pares dos dois últimos processos anódicos correspondentes aos monômeros (4.20 e 4.21), e a outra em $E_{\text{pc}} = 0,73$ V, certamente corresponde à redução próton-acoplada da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]^+$ para formar $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (eq. 4.24). Fazendo-se duas varreduras sucessivas, não houve qualquer mudança significativa nos voltamogramas.

Figura 4.12. Voltamograma Cíclico de uma solução $1,3 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 6,7 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Valores de $E_{1/2}$ e E_{p} tomados dos voltamogramas a 50 mV s⁻¹.

C) VC em pH 9.5

Em meio básico (pH 9,5) o primeiro processo (Figura 4.13) foi atribuído ao par redox $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]/[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$, que aparece deslocado para potenciais mais catódicos e exibe comportamento reversível ($E_{1/2} = 0,17 \text{ V}$ vs EPH; $\Delta E = 63 \text{ mV}$; $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \cong 1$). Este pH está acima do pK_a da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (8,86; determinado por método espectrofotométrico). Portanto, o hidroxido complexo $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ é a forma dominante em pH 9,5. Além disso, o potencial mais baixo do par $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]/[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$ ($E_{1/2} = 0,17 \text{ V}$) com relação ao processo $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$ ($E_{1/2} = 0,21 \text{ V}$) reflete a estabilidade relativa da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ devido à diminuição da carga formal^{10,28}, quando comparada à espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Figura 4.13. Voltamograma Cíclico de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 9,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaTFA}$). Valores de $E_{1/2}$ e E_p tomados dos voltamogramas a 50 mV s^{-1} .

Neste pH (9,5) um novo padrão eletroquímico pode ser observado na faixa de 0,7 – 1,2 V. A onda redox em 0,73 V parece seguir um padrão quando é inserida no

diagrama de Pourbaix (Figura 4.14), e é consistente com o processo redox apresentado na equação 4.25.

Os picos anódicos seguintes em torno de 1,0 V exibem intensidades fortemente dependentes da velocidade de varredura, indicando a ocorrência de reações químicas acopladas com a oxidação do complexo $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$. Uma reação possível é a decomposição da água pela espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]^+$, conforme mostrado anteriormente na equação 4.18 gerando um pico catalítico em 1,06 V, muito pouco evidente em velocidades de varredura baixas (Figura 4.13). Esta reação regenera o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$, assim explicando a falta de ondas catódicas na varredura reversa. Pelo aumento da velocidade de varredura, além da onda catalítica, duas inflexões podem ser notadas em torno de 0,95 e 1,15 V. Como será mostrado na seção 4.2.3, estes sinais podem ser atribuídos à presença de espécies diméricas.

D) Diagrama de Pourbaix

O gráfico de $E_{1/2} \times \text{pH}$ (Diagrama de Pourbaix) ilustra a dependência dos potenciais de vários pares redox como função do pH (Figura 4.14). Os pontos no diagrama são valores de $E_{1/2}$ obtidos por voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} . Nos processos que não apresentaram os pares de onda reversa, o $E_{1/2}$ foi estimado pela expressão $E_{1/2} = E_{\text{pa}} - 0,0285^{24}$. As retas foram calculadas de acordo com a equação de Nernst com coeficientes angulares de aproximadamente 0, -59, -118 mV/ unidade de pH respondendo, respectivamente, às razões próton/elétron de 0, 1, e 2, previstas por Nernst⁶. O valor de pK_a (8,7) estimado para a dissociação da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ concorda com aquele encontrado por método espectrofotométrico ($\text{pK}_a = 8,86$).

Figura 4.14. Diagrama $E_{1/2}$ vs pH para $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$). As retas através dos pontos experimentais representam os valores de $E_{1/2}$ para os pares indicados. A linha vertical indica o valor aproximado de pK_a .

Na faixa de pH 2,1 – 2,5 o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ é oxidado em duas etapas sucessivas às espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ e $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^{2+}$ conforme mostrado nas equações 4.26 e 4.27. A mudança de inclinação das retas em pH 2,5 é consistente com o equilíbrio ácido-base exibido pela equação 4.28, correspondendo ao pK_a da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$.

As mudanças de inclinação das retas em pH 6,7 e 8,7 correspondem aos valores de pK_a das espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ e $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$, respectivamente, como indicam as equações 4.29 e 4.30.

Em $\text{pH} > 8,7$, há predominância das espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$. Neste caso, os dímeros podem ser formados de duas maneiras:

- (i) a partir da reação lenta⁶ entre espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ (eq. 4.31).
- (ii) a partir de reação rápida¹⁴ envolvendo as espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ (eq.4.32), originadas da reação de desproporcionamento ou de sua reação com $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ (eq. 4.33),.

4.2.2.2. Espectroeletróquímica

Podem ser observadas mudanças espectroeletróquímicas em pH 2,5, na faixa de potencial de 0,47 a 1,34 V (vs EPH) em uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ (Figura 4.15). Os espectros eletrônicos observados após a aplicação de 0,47 a 1,22 V sobrepõem aquele obtido antes de ser permitida a passagem de corrente no sistema. Isto significa que nesta faixa de potencial (0,47 a 1,22 V) a espécie presente é $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$. A partir de 1,24 V até 1,34 V (vs EPH)

observa-se mudança no espectro. Mas, verifica-se que esta variação é semelhante àquela esperada para espécies oxidadas do cluster monomérico, como visto na Figura 4.7. O que se observa, a princípio, é um alargamento da banda de transição intracluster (684 nm), que é consistente com a formação de um dímero, uma vez que com a expansão de níveis de transição disponíveis, ao se considerar um diagrama de orbitais moleculares contendo as duas unidades as Ru_3O ligadas através da ponte μ -oxo, espera-se que haja um maior número de transições possíveis. O aumento da absorção em torno de 500 a 600 nm e de 800 nm é consistente com a formação de espécies oxidadas como $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}$ ou $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}$. A banda que cresce em 311 nm pode ser atribuída à transição de transferência de carga cluster-piridina ($d_\pi(\text{Ru}) \rightarrow p_\pi(\text{py})$)^{2,3}. Uma outra banda em torno de 420 nm, a qual torna-se mais intensa em pH mais alto (Figura 4.16), é consistente com transições envolvendo o orbital p_π do ligante oxo que une as duas unidades do cluster aos orbitais d_π dos íons rutênio ($p_\pi(\text{O}) \rightarrow d_\pi(\text{Ru})$), e pode estar relacionada ao forte acoplamento eletrônico via orbitais $\text{Ru}(d_\pi) - (\mu\text{-O}) - (\text{py}) - \text{Ru}(d_\pi)$ ²⁹. É possível que este ligante oxo se apresente protonado em pH 2,5; entretanto, em pH 6,7, a perda de próton favorece o acoplamento, bem como a formação do dímero, de modo que a intensidade desta banda é aumentada.

Figura 4.15. Espectroeletróquímica de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 2,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 1,34 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.

Figura 4.16. Espectroeletroquímica de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 1,12 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.

Foi observado que o dímero em solução aquosa não existe na forma reduzida. A Figura 4.17 mostra a variação espectral de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 6,7. Ocorre uma diminuição da banda em 684 nm e surgimento de bandas características do cluster reduzido ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$) em 246, 361 e 885 nm. Há dois isosbéticos, em 459 e 721 nm, que correspondem ao equilíbrio entre duas espécies coexistentes durante a reação ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+ / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$). Este comportamento também foi observado em pH 2,5 e 9,5. A diferença é que em pH 9,5 o espectro inicial apresenta máximo em 694 nm e o par redox é $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})] / [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$.

Uma vez formado o dímero, este existe como uma espécie estável em solução até que seja aplicado um potencial suficientemente baixo para a sua decomposição na espécie monomérica reduzida ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$).

Figura 4.17. Espectroeletroquímica de redução de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 0,12 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.

4.2.3. Outras evidências da formação do dímero

Foi sugerido nas seções anteriores que o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}]^{2+}$ (Figura 4.18) pode ser gerado pela reação entre espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$ formada pelo desproporcionamento da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$.

Foram feitas tentativas de isolar o dímero de cluster (Figura 4.18) em meio básico, a partir de uma solução aquosa da espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ em proporção $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ de 1:1. Apesar da presença de espécies mononucleares como contaminantes, os resultados de eletroquímica e principalmente, da espectroscopia de massa, forneceram evidências conclusivas da existência dessa forma dimérica.

Figura 4.18. Estrutura proposta para o dímero $[\{Ru_3O(OAc)_6(py)_2\}_2O]Cl_2$ isolado de uma solução aquosa do cluster $[Ru_3O(OAc)_6(py)_2(H_2O)]Cl$ em meio básico.

Os espectros eletrônicos dos clusters $[Ru_3O(OAc)_6(py)_2(H_2O)]Cl$ e $[\{Ru_3O(OAc)_6(py)_2\}_2O]Cl_2$ são muito similares, apresentando bandas ao redor de 680 nm (Figura 4.19), as quais são atribuídas a transições eletrônicas dentro do sistema π da unidade Ru_3O . As diferenças observadas entre estes espectros são a maior intensidade e alargamento das bandas do dímero em relação ao monômero. Estes resultados concordam com aqueles observados através da espectroeletroquímica na seção anterior.

Figura 4.19. Espectros Eletrônicos de soluções $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dos clusters $[Ru_3O(OAc)_6(py)_2(H_2O)]Cl$ (a) e $[\{Ru_3O(OAc)_6(py)_2\}_2O]Cl_2$ (b) em solução aquosa.

O voltamograma cíclico do dímero (Figura 4.20) apresenta ondas em quatro regiões distintas: -1,09 V (I), -0,07 V e 0,16 V (II), 0,95 V e 1,17 V (III), 2,01 V e 2,14 V vs EPH correspondendo aos pares redox sucessivos $[\text{Ru}_3(\text{O})\text{Ru}_3]^{-3/-2/-1/0/+1/+2/+3/+4}$. Estes pares são discriminados na Tabela 4.3. Os desdobramentos dos pares redox no dímero indicam um grande grau de acoplamento entre as unidades¹.

Tabela 4.3. Valores de $E_{1/2}$ dos pares redox relacionados ao dímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2^{\text{a}}$

Par Redox	$E_{1/2}$ (V vs EPH)
$\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}} / 2\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}$	-1,09
$\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}} / \text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}$	-0,07
$\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}} / \text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}$	0,16
$\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}} / \text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}$	0,95
$\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}} / \text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}$	1,17
$\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}} / \text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}$	2,01
$\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,IV,III}} / \text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}$	2,14

^aSolução $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TEAClO}_4$); eletrodo de trabalho de disco de platina; eletrodo auxiliar de fio de platina; eletrodo de referência de Ag/Ag^+ .

Figura 4.20. Voltamogramas Cíclicos de soluções $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ em acetonitrila contendo TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Varreduras na faixa de (A) -1,5 a 2,5 V e (B) -0,25 a 1,5 V vs EPH.

O grau de acoplamento entre as unidades no dímero pode ser estimado pela constante de comproporcionamento (K_c) para as espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}]$ (região II), $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]^+$ (região III) e $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}]^{3+}$ (região IV) através da equação $K_c = \exp(F\Delta E/RT)$, onde ΔE representa, respectivamente, a separação entre os potenciais redox dos seguintes pares: $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}$ e $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}$; $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}$ e $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,III}}$; $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}$ e $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{ORu}_3^{\text{IV,III,III}}$. Os valores obtidos foram $7,7 \times 10^3$ ($\Delta E = 230$ mV, região II), $5,2 \times 10^3$ ($\Delta E = 220$ mV, região III) e $1,6 \times 10^2$ ($\Delta E = 130$ mV, região IV), os quais refletem a estabilidade promovida pela deslocalização eletrônica nos dímeros de valência mista¹. A espécie $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{ORu}_3^{\text{III,III,II}}$ se reduz em espécies monoméricas $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$. Isto deve estar relacionado com a saturação dos orbitais $d\pi$ do cluster^{1,4}, enfraquecendo a interação entre as unidades Ru_3O através do ligante oxo em ponte.

O espectro de massa com ionização por *spray* de elétrons (*ESI-MS*) de uma solução do cluster $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ em metanol é apresentado na Figura 4.21. O íon molecular em m/z 1751 com $\Delta m/z = 1,0$ ($\text{MM} = 1751,0$ g mol⁻¹) é consistente com a presença da espécie $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2^+$.

O espectro correspondente ao da análise em sequência (*ESI-MS/MS*) do íon molecular em $m/z = 1751$ é apresentado na Figura 4.22. Este espectro exhibe fragmentos do dímero em $m/z = 1670,6$ ($\Delta m/z = 1,0$) e $m/z = 1591,5$ ($\Delta m/z = 1,0$) e está de acordo, respectivamente, com a perda de uma ($\text{MM} = 1671,1$ g mol⁻¹) e duas ($\text{MM} = 1592,0$ g mol⁻¹) piridinas a partir da espécie $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2^+$. Isto é justificável se for considerado que, devido ao forte acoplamento entre as unidades Ru_3O através do ligante oxo em ponte, a fragmentação do dímero se dá preferencialmente pela perda de piridina.

Figura 4.21. Espectro de Massa *ESI-MS* de uma solução contendo o dímero $[\{Ru_3O(OAc)_6(py)_2\}_2O]Cl_2$ em metanol. Em detalhe: Estrutura da espécie em $m/z = 1751$.

Figura 4.22. Espectro de Massa *ESI-MS/MS* do íon $m/z = 1751,7$ de uma solução contendo o dímero $[\{Ru_3O(OAc)_6(py)_2\}_2O]Cl_2$ em metanol.

Espécies deste tipo que apresentam comunicação eletrônica mediada por ligantes em ponte podem gerar espécies de valência mista com potencial aplicação em eletrônica molecular^{30,31}. Há vários exemplos na literatura de sistemas de valência mista e espécies supramoleculares com ligantes de ponte a partir de clusters do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6\text{L}_3]^+$, cujas propriedades são moduladas pelos ligantes L^1 . Além disso, a partir do dímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ é possível gerar espécies com potenciais redox suficientemente elevados (Tabela 4.4) para aplicação em oxidação catalítica de água a O_2 . Nos trabalhos de Meyer e colaboradores este tipo de comportamento é explorado ao estudarem as propriedades de dímeros de complexos polipiridínicos de rutênio(II)^{27,32-39}.

4.2.4. Oxidação catalítica de álcool benzílico

A riqueza em propriedades redox dos clusters trinucleares de acetato rutênio oxo-centrados, atribuídas à forte interação metal-oxo-metal, também se manifesta através de suas propriedades catalíticas^{1,31}. Até o presente momento, não se fez referência a oxo-espécies catalíticas envolvendo clusters de rutênio. A vantagem das espécies oxo-metal está em sua elevada reatividade frente a substratos orgânicos como álcoois⁴⁰⁻⁴⁸ ou hidrocarbonetos^{20-22,49-52} promovida com maior seletividade em razão de envolverem um mecanismo sem a participação de radicais livres ($\text{ROO}^\bullet$ ou $\text{O}_2^\bullet$) em função do potencial redox da espécie ativa e de seu caráter múltiplo de transferência de elétrons^{22,47,48}.

O voltamograma cíclico na Figura 4.23 (A) apresenta um aumento na intensidade de corrente de pico em função da concentração inicial de álcool benzílico (BzOH) em uma solução $1,38 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (pH 6,7). Esse comportamento caracteriza a oxidação catalítica deste álcool, a qual pode ser confirmada através da dependência linear da corrente de pico anódica (i_{pa}) como função da sua concentração (Figura 4.23 B). Na ausência do catalisador, não houve oxidação do álcool benzílico dentro da faixa de potencial estudada. Em concentrações muito baixas do álcool, ainda é possível observar os pares de ondas referentes aos processos de oxidação do cluster. No entanto, em concentrações

mais altas ($[\text{cluster}]:[\text{BzOH}] \sim 1:10$) observa-se definição apenas do pico que corresponde à espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$. Os resultados indicam que esta é a espécie predominantemente ativa na oxidação deste álcool. A ausência de processos catódicos corrobora com a hipótese de oxidação catalítica do álcool benzílico pela espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^+$, pois descarta a possibilidade do envolvimento de espécies diméricas na reação.

A variação da função corrente ($i_p/v^{1/2}$) como uma função da velocidade de varredura (Figura 4.24) é consistente com um mecanismo envolvendo uma transferência de carga reversível seguida por uma reação catalítica (Esquema 4.1), que corresponde ao caso VII da teoria de polarografia de eletrodo estacionário com reações químicas acopladas, proposta por Nicholson e Shain ²⁴.

Esquema 4.1

Figura 4.23. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear da corrente de pico anódico com a concentração do álcool benzílico.

Figura 4.24. Variação da corrente de pico como uma função da velocidade de varredura para a oxidação de álcool benzílico ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA).

É possível estimar o número de elétrons envolvidos na oxidação do álcool benzílico a partir de voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras. Assumindo que a oxidação catalítica é um processo totalmente difusional, uma combinação entre a relação de E_p vs. $\log v$, e i_p vs. $v^{1/2}$ (onde E_p é o potencial de pico da corrente de oxidação, i_p é a corrente de pico, e v é a velocidade de varredura) permite estimar o número de elétrons envolvidos neste processo. A Figura 4.25 mostra estas relações experimentais. As relações lineares indicam que o modelo proposto pelas equações 4.33 e 4.34 descreve o processo de eletrooxidação do álcool benzílico catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 6,7^{23,53}.

$$E_p = K + (0,03/\alpha n_\alpha) \log v \quad \text{eq.4.34}$$

$$I_p = 2,99 \times 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad \text{eq. 4.35}$$

Figura 4.25. (A) Potencial de pico como uma função do logaritmo da velocidade de varredura para a oxidação de álcool benzílico ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). (B) Intensidade da corrente de pico como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Segundo Sawyer²³, em sistemas irreversíveis o potencial de pico de um processo de oxidação é deslocado anodicamente em cerca de 0,030 V para um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura (eq. 4.34, onde K é uma constante, n_α representa o número de elétrons envolvidos na reação e α é o coeficiente de transferência de elétrons). Neste caso, o comportamento irreversível pode ser atribuído à rápida reação química (oxidação do álcool benzílico) que ocorre após a etapa de transferência de elétrons. Do coeficiente angular do gráfico na Figura 4.25 (A), foi calculado um valor de $\alpha n_\alpha = 0,91$. O coeficiente angular da Figura 4.25 (B) pode ser combinado com este valor de αn_α , e assumindo os valores de A ($0,2 \text{ cm}^2$, área do eletrodo de trabalho), C_0 (concentração inicial de BzOH, em mol cm^{-3}) e D_0 ($7,11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, que é o valor estimado para o coeficiente de difusão do álcool benzílico usando a equação de Stokes-Einstein⁵⁴, $D = kT/6\pi r\eta$, onde k é a constante de Boltzman, T é a temperatura (K), r é o raio do álcool benzílico e η , a viscosidade do meio), para obter o número de elétrons, $n = 2,04$. Foi sugerido, portanto, um processo de eletrooxidação catalítica do álcool benzílico envolvendo dois elétrons.

A curva de trabalho de i_k/i_d vs. $\psi^{1/2}$ (onde i_k é a corrente catalítica, e i_d é a corrente difusional e $\psi = k_f/a$) obtida por Nicholson e Shain²⁴ pode ser utilizada para estimar o parâmetro cinético k_f da reação catalítica (Figura 4.26 A). A corrente catalítica pode ser tomada como a medida da intensidade de corrente na presença do álcool benzílico em condições de pseudo-primeira ordem ($9,62 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), e a corrente difusional, a medida da intensidade de corrente na ausência do substrato⁵⁵.

A constante de pseudo-primeira ordem k_f pode ser calculada a partir do gráfico de k_f/a vs. $1/v$ ⁵⁵ (Figura 4.26 B). Do coeficiente angular ($k_f/(nF/RT)$) da reta obtida, determina-se k_f no valor de $2,06 \text{ s}^{-1}$. A constante de velocidade de segunda ordem k'_f estimada é de $214,6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (onde $k_f = k'_f C_z$; em que C_z é a concentração do álcool benzílico).

O valor de k'_f para a oxidação do álcool benzílico pelo cluster é bem superior àqueles observados com alguns complexos polipiridínicos de rutênio(II). A oxidação de álcool benzílico por $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})(\text{O})]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,84 \text{ V}$ vs EPH em pH 7) apresentou um k'_f de $36,1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (pH 13)⁷. $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpz})(\text{O})]^{2+}$ ($E_{1/2} = 0,90 \text{ V}$ vs EPH em pH 7) exibiu um k'_f de $23,0 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (pH 11)⁷. A análise das atividades destas oxo-espécies obtidas a partir de Ru^{II} polipiridil-complexos comparada com a que foi observada para a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^{2+}$ ($k'_f = 214,6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) sugere que seu elevado potencial ($E_{1/2} = 1,07 \text{ V}$ vs EPH em pH 6,7) é determinante na reatividade da espécie catalítica. Isto é melhor compreendido observando-se os resultados alcançados com espécies $[\text{Ru}^{\text{V}}(\text{N}_4\text{O})\text{O}]^{2+}$ ($E_{1/2} = 1,22 \text{ V}$ vs EPH em pH 7) de elevado caráter eletrofílico (onde, N_4O^- é o ânion de $\text{NH}_4\text{OH} = \text{bis}(2-(2\text{-piridil})\text{etil})(2\text{-hidroxi-2-(2-piridil)etil})\text{amina}$)²², a qual é formada a partir da oxidação eletroquímica da espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{O})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Essas espécies foram capazes de oxidar, inclusive, ligações C-H em ciclo-hexano o que provavelmente está relacionado com seu elevado potencial redox, uma vez que outros complexos como $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{TMC})\text{O}_2]^{2+}$ ⁵⁶ e $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{trpy})(\text{bpy})\text{O}]^{2+}$ ⁴⁰, que apresentam potenciais de redução mais baixos, relativamente não demonstram reatividade na oxidação deste substrato. Portanto, o alto potencial redox relacionado ao intermediário ativo $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^{2+}$ pode ser um dos principais fatores que determinam sua reatividade.

Figura 4.26. (A) Razão da corrente de pico cinético pela corrente de pico controlada por difusão como uma função da raiz quadrada de ψ ($\psi = k_f/a$; $a = nFv/RT$)²⁴. (B) Gráfico de k_f/a vs $1/v$ (k_f = parâmetro cinético da reação; $a = nFv/RT$; v = velocidade de varredura).

Em pH 3,0 também foi observado um aumento linear na intensidade de corrente de pico como função da concentração de álcool benzílico em uma solução contendo o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (Figura 4.27).

Figura 4.27. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 3,0 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear da corrente de pico anódico com a concentração do álcool benzílico.

Em pH 9,5 os voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do álcool benzílico em presença do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (Figura 4.28) exibem um maior número de ondas, dando suport à hipótese de que as espécies diméricas coexistentes as oxo-espécies, neste pH, também apresentam atividade catalítica.

Figura 4.28. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 9,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear das correntes de pico anódico com a concentração do álcool benzílico nos potenciais de 0,82 e 1,0 V vs EPH, respectivamente.

4.2.5. Oxidação Catalítica do Metanol

O experimento, realizado em pH 8,3 e em velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , revelou a habilidade do cluster para oxidar metanol (Figura 4.29). Contudo, a reatividade do cluster é bem mais baixa com este substrato, pois é um reagente de potencial redox⁵⁷ bastante elevado ($E_{\text{pa}} = 2,74 \text{ V vs EPH}$, em acetonitrila com eletrodo de carbono vítreo).

Figura 4.29. Dependência linear das correntes de pico anódico ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) com a concentração de álcool benzílico (BzOH) ou de metanol (MeOH) na oxidação catalisada pelo cluster ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 8,3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA).

Durante o desenvolvimento deste estudo surgiu a necessidade de compreensão do comportamento do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$), a partir do qual foi isolado o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) pela reação com cloreto de tetrafenilarsônio, em presença de íons hidroxila. Escolheu-se fazer o estudo em metanol para se ter a base como única responsável pela variação no sistema. A respeito dos resultados deste estudo é que tratará a próxima seção.

4.3. Propriedades catalíticas do cluster com metanol

O cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ é a espécie de partida para a obtenção da forma aqua correspondente, cujo estudo já foi relatado. O interesse em sua reatividade intrínseca se justifica pela falta de conhecimento das propriedades catalíticas dos clusters do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$, em que L é um ligante lábil. A busca desse conhecimento era inicialmente motivada pela necessidade de entender o papel dos clusters coordenados aos ligantes piridínicos na periferia do anel dos complexos de Mn^{III} -porfirinas supermoleculares como a MnTCP^{5+} , sintetizada em nosso grupo⁵⁸. Como já havia sido observada uma contribuição destes periféricos na atividade catalítica dos complexos porfirínicos para a oxidação de ciclo-hexano em presença de iodosilbenzeno⁵⁹, resolveu-se investigar se o cluster assimétrico apresentaria atividade em condições semelhantes.

De fato, foi observado que uma solução do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em diclorometano é capaz de oxidar ciclo-hexano em presença de iodosilbenzeno ou terc-butilhidroperóxido. Mas, o fator em destaque é que o sítio lábil no cluster mostrou-se atuar como um sítio catalítico e, apresentou desempenho diferenciado daquele observado com os clusters simétricos (com três ligantes piridínicos) relatados na literatura⁶⁰.

4.3.1. Propriedades Eletrônicas

O comportamento do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ ou $([\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+)$ em metanol é semelhante àquele descrito para a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) na seção 4.1.1. Na presença de base, a banda em 678 nm ($\epsilon = 4030 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) desloca-se batocromicamente, conforme mostrado na Figura 4.30. Os experimentos foram realizados 24 h após o preparo das soluções, e as principais diferenças são: uma melhor definição da banda em 340 nm ($\epsilon = 7670 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), a qual foi novamente atribuída a uma transferência de carga $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ correspondente à espécie reduzida $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$, e uma menor variação das bandas ao redor de 678 e 800 nm. Isso sugere que a reação de

desproporcionamento da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ acontece em menor extensão em metanol do que em meio aquoso.

Os equilíbrios apresentados no esquema 4.2 foram propostos para justificar os dados experimentais. Inicialmente, ocorre a substituição do metanol coordenado pelo ligante hidróxido. Posteriormente, a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ se desproporciona em pequena extensão, conforme indicado no Esquema 4.2.

Esquema 4.2

Figura 4.30. Espectro eletrônico de uma solução $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$) em metanol contendo $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA (a) e em presença de NaOH com proporções $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ de (b) 1:1 e (c) 1:2.

Baseado no Esquema 4.2, a equação de equilíbrio global (β) para esse sistema, em metanol, é dada por:

$$\beta = \frac{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]^{1/2} \cdot [\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]^{1/2}}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+ [\text{OH}^-]} \quad (\text{eq. 4.36})$$

Foram realizados experimentos com adição de microalíquotas de NaOH 0,25 mol dm⁻³ em metanol a 2 mL de uma solução 1,60 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ (0,1 mol dm⁻³ NaTFA), de modo a obter proporções [cluster]:[OH⁻] de 1:10, 1:12, 1:15 e 1:18. Os espectros eletrônicos foram medidos a cada 3 min a (25 ± 0,1)⁰C (ver Figura 4.32). Considerando que em 6 min é tempo necessário para alcançar a condição de equilíbrio (ou uma condição em que não haja variação significativa no sistema), é possível estimar as constantes de equilíbrio deste sistema. A concentração total de cluster [Ru]_T é dada por:

$$[\text{Ru}]_T = [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+ + [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})] + [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})] + [\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})] \quad (\text{eq. 4.37})$$

$$[\text{Ru}]_T = [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})] + [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})] + [\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})] \quad (\text{eq. 4.38})$$

Como [Ru₃^{III,III,II}(H₂O)] = [Ru₃^{IV,III,III}(O)], as seguintes substituições podem ser feitas nas equações 4.38 e 4.36:

$$[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+ = [\text{Ru}]_T - [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})] - 2 [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})] \quad (\text{eq. 4.39})$$

$$\beta = \frac{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]}{\{[\text{Ru}]_T - [\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})] - 2 [\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]\} [\text{OH}^-]} \quad (\text{eq. 4.40})$$

Invertendo a equação 4.40 e fazendo um rearranjo, têm-se:

$$\frac{1}{\beta [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Ru}]_T}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]} - 2 - \frac{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]} \quad (\text{eq. 4.41})$$

Assumindo, do esquema 4.2, que K_2 é igual a:

$$K_2 = \frac{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]^{1/2} \cdot [\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]^{1/2}}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]} = \frac{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]} \quad (\text{eq. 4.42})$$

E substituindo na equação 4.41, têm-se:

$$\frac{[\text{Ru}]_{\text{T}}}{[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]} = 2 + \frac{1}{K_2} + \frac{1}{\beta [\text{OH}^-]} \quad (\text{eq. 4.43})$$

A partir do coeficiente angular do gráfico na Figura 4.31 ($R = 0,9943$), obtêm-se uma constante de equilíbrio global ($\beta = K_1 \cdot K_2$) igual a $(3,0 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Do coeficiente linear, foi calculado K_2 de $(0,419 \pm 0,004) \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Então, o valor calculado de K_1 é igual a $(716,00 \pm 0,07) \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Portanto, o sistema apresenta uma constante relativamente alta para a substituição do ligante metanol por OH^- . Isso é compreensível considerando-se que a espécie oxidada $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{L})]^n$ (L = ligante) pode ser estabilizada devido ao efeito σ -doador mais acentuado do ligante OH^- ²⁸. Este efeito pode ser confirmado pela observação de uma diminuição no potencial termodinâmico ($E^0 \cong E_{1/2}$) do par $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ nos experimentos de voltametria cíclica, que serão discutidos na próxima seção.

Do valor de K_1 para a reação de substituição do ligante obtém-se o valor estimado da energia livre, $\Delta G^0 = -0,17 \text{ eV}$ (onde $\Delta G^0 = -RT \ln K$; $1\text{eV} \equiv 96,485 \text{ kJ mol}^{-1}$), o que indica a espontaneidade desta reação. Por outro lado, a partir do valor de K_2 calcula-se um $\Delta G^0 = 0,022 \text{ eV}$ para a reação de desproporcionamento. Portanto, a reação é levemente endergônica. Por sua vez, a reação global (Esquema 4.2) apresenta uma energia livre $\Delta G^0 = -0,15 \text{ eV}$.

A ocorrência de desproporcionamento também pode estar sendo acoplada à uma possível oxidação do metanol pela espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]$. Para testar essa hipótese, foi investigada a formação de aldeído usando-se reagente de Nash⁶¹ em soluções $2,14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em proporções

[cluster]:[OH⁻] de 1:0,5, 1:1 e 1:2. Os resultados foram todos positivos, contudo com desvios bastante pronunciados, impossibilitando qualquer tipo de análise quantitativa. O que pode se afirmar é que há um aumento relativo do número de ciclos catalíticos de produção de aldeídos, para as proporções [cluster]:[OH⁻] referidas.

Figura 4.31. Gráfico de $[Ru]_T/[Ru_3^{III,III,II}(H_2O)]$ vs $1/[OH]$ obtido a partir de soluções $1,60 \times 10^{-4} mol dm^{-3}$ do cluster $[Ru_3^{III,III,II}(CH_3OH)]^+$ em metanol ($0,1 mol dm^{-3}$ NaTFA) a $25^{\circ}C$ após 6 min da adição de NaOH ($0,25 mol dm^{-3}$ em metanol) para dar uma proporção [cluster]/[OH⁻] de 1:10, 1:12, 1:15 e 1:18. As concentrações das espécies foram medidas a partir dos espectros eletrônicos pelo acompanhamento da variação das bandas em 340 nm ($\epsilon = 7670 mol^{-1} cm^{-1} L$) e em 678 nm ($\epsilon = 4030 mol^{-1} cm^{-1} L$).

Seguindo a variação da absorção a 676 nm em espectros de soluções $1,65 \times 10^{-4} mol dm^{-3}$ do cluster $[Ru_3^{III,III,III}(CH_3OH)]^+$ em metanol ($0,1 mol dm^{-3}$ NaTFA) contendo diferentes concentrações de base, em condições de pseudo-primeira ordem (Figura 4.32), foram determinados os valores da constante de velocidade, k_{obs} , a $25^{\circ}C$ ($\pm 0,1$). Foi assumido que a substituição do ligante CH_3OH por hidróxido ($K_1 = 716 mol^{-1} dm^3$), é rápida e que o equilíbrio de desproporcionamento é deslocado em função da reação de oxidação do metanol pela espécie $[Ru_3^{IV,III,III}(O)]^+$

(equação 4.44). Portanto, os valores de k_{obs} obtidos (Tabela 4.4) refletem a velocidade de oxidação do metanol nas condições experimentais empregadas.

As constantes de velocidade de primeira ordem foram calculadas através do gráfico $\ln[A-A_{\text{inf}}] \times t$, baseado no método de Guggenheim¹⁵ (A_{inf} , é a absorção no tempo infinito em um dado comprimento de onda). O coeficiente angular é $-k_{\text{obs}}$. A Figura 4.33 B ilustra este gráfico que foi obtido a partir da variação da absorvância em 676 nm (Figura 4.33 A). Observa-se que k_{obs} é praticamente independente da concentração de base nas condições experimentais usadas. O valor médio de k_{obs} é $(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Figura 4.32. Mudança no espectro eletrônico decorrente da adição de base a uma solução $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em metanol ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaTFA}$) a 25°C , na proporção $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-] = 1:10$.

Tabela 4.4. Valores de k_{obs} estimados para a reação de oxidação do metanol.

[cluster]:[OH ⁻]	$10^3[\text{OH}^-]$ (mol dm ⁻³)	10^3k_{obs} (s ⁻¹)
1:10	1,61	2,85
1:15	2,48	2,78
1:18	3,08	2,75
1:20	3,21	2,62

Figura 3.33. (A) Variação da Absorvância como uma função do tempo para uma solução $1,65 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em metanol ($0,1$ mol dm⁻³ NaTFA) a 25° C, em uma proporção [cluster]:[OH⁻] de 1:10. (B) Gráfico de $\ln[A-A_{\text{inf}}]$ vs tempo.

4.3.2. Propriedades Eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$) em metanol exibiram quatro processos redox sucessivos na faixa de $-1,15$ a $1,85$ V vs EPH (Figura 4.34) para os quais os valores de $E_{1/2}$ (Tabela 4.5) foram atribuídos aos pares $\text{Ru}^{\text{III,II,II}}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}$ baseados em atribuições feitas anteriormente em acetonitrila⁶². Os pares $\text{Ru}^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}$ ($E_{1/2} = -1,02$ V vs EPH) e $\text{Ru}^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}$ ($E_{1/2} = 0,15$ V vs EPH)

apresentam comportamento reversível ($i_{pa}/i_{pc} \sim 1$, $\Delta E = 59 - 65$ mV). Por outro lado, o par redox $\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}$ ($E_{1/2} = 0,15$ V vs EPH) é quasi-reversível ($i_{pa}/i_{pc} \sim 1$, $\Delta E = 80$ mV). O último processo, $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}$ ($E_{pa} = 1,69$ V vs EPH), exibiu um aumento na intensidade da corrente de pico anódica e a onda de retorno apresentou-se com baixa intensidade, deslocada do seu par ($E_{pc} = 1,31$ V vs EPH) e, dependente da velocidade de varredura (levemente detectável apenas a 300 mV s^{-1}). Este comportamento sugere se tratar de um processo eletroquímico acompanhado de uma rápida reação química²³. Na ausência do cluster, a linha base não apresentou alta intensidade de corrente na faixa anódica (Figura 4.34 B). Portanto, o aumento na intensidade de corrente para o processo correspondente ao par $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}$ pode estar relacionado à oxidação de metanol.

Figure 4.34. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do $\text{cluster}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol, $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA, usando eletrodo de disco de carbono vítreo. (B) linha de base vs varredura a 50 mV.s^{-1} .

Tabela 4.5. Valores de $E_{1/2}$ obtidos para os pares redox associados ao cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]\text{PF}_6$ em diferentes condições de reação.

Redox couples	$E_{1/2}$, V vs EPH	
	Acetonitrila ^a	Methanol ^b
$\text{Ru}^{\text{III,III,II}}\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ru}^{\text{III,II,II}}\text{CH}_3\text{OH}$	-1.03	-1.02
$\text{Ru}^{\text{III,III,III}}\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}\text{CH}_3\text{OH}$	0.22	0.15
$\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}\text{CH}_3\text{OH} / \text{Ru}^{\text{III,III,III}}\text{CH}_3\text{OH}$	1.26	1.18
$\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}\text{CH}_3\text{OH} / \text{Ru}^{\text{IV,III,III}}\text{CH}_3\text{OH}$	2.20	1.69 ^c
$\text{Ru}^{\text{III,III,III}}\text{OH}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}\text{CH}_3\text{OH}$		-0.02 ^d
$\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}\text{OH}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}\text{OH}$		0.85 ^d

^a0,1 mol dm⁻³ TEAClO₄, eletrodo de referência Ag/Ag⁺, eletrodo de trabalho de platina⁶². ^b0,1 mol dm⁻³ NaTFA, eletrodo de referência Ag/Ag⁺, eletrodo de trabalho de carbono vítreo. ^cpotencial de pico. ^dvalores observados em metanol contendo NaOH em uma razão [cluster]:[NaOH] de 1:1 ou 1:2.

À medida que aumenta o estado de oxidação do cluster observa-se uma diminuição do potencial de redução ($E_{1/2}$) dos pares redox envolvidos em cada processo com relação aos seus análogos em acetonitrila (Tabela 4.5). A diferença de potencial torna-se mais significativa ($\Delta E = 510$ mV) para o par $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}$. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que em acetonitrila o metanol coordenado é substituído pelo solvente. Mas, este fator não deve ser determinante, considerando-se que E^0 para cada processo envolvendo o complexo varia como uma função das propriedades do ligante^{1,62}. A dependência de E^0 como uma função das propriedades do ligante pode ser mostrada pela correlação linear com o parâmetro E_L proposto por Lever^{28,63}:

$$E^0 = S_M [\sum E_L] + I_M$$

Nesta equação, os termos S_M e I_M refletem as afinidades relativas metal-ligante L , para os estados de oxidação envolvidos. Observando os valores de E_L para os ligantes H₂O ($E_L = 0,04$ V vs EPH) e CH₃CN ($E_L = 0,34$ V vs EPH), por exemplo, espera-se que E_L para CH₃OH se encontre em um valor muito próximo ao da água, uma vez que o comportamento eletroquímico destes solventes é muito semelhante⁵⁷. Deste modo, espera-se que o ligante o CH₃OH coordenado promova

uma diminuição relativa do valor de E^0 para espécies com estados de oxidação mais altos quando comparado a CH_3CN ²⁸. Comparando-se, então, os valores de $E_{1/2}$ para o processo $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ coordenados aos ligantes H_2O ($E_{1/2} = 0,22 \text{ V}$ vs EPH, $\text{pH} = 2,5$), CH_3CN ($E_{1/2} = 0,22 \text{ V}$ vs EPH) e CH_3OH ($E_{1/2} = 0,15 \text{ V}$ vs EPH), não se observa uma diferença significativa nos valores de $E_{1/2}$ que justifique uma estabilização relativa devido o efeito do ligante. Portanto, a grande diferença de potencial observada para o processo $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}/\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}$ ($\Delta E = 510 \text{ mV}$) com relação ao par $\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}$ ($\Delta E = 80 \text{ mV}$) pode estar relacionada à oxidação do metanol e, sugere que esta reação seja acompanhada de uma etapa próton-acoplada.

Sundholm^{64,65} propôs que a oxidação anódica de metanol absoluto e etanol é inicializada por um mecanismo envolvendo perda de próton:

Conforme descreve o autor⁶⁵, os voltamogramas foram obtidos em soluções metanólicas contendo NaOCH_3 , NaClO_4 ou TFBA (tetrafluoroborato de tetrabutilamônio) como eletrólito de suporte. A eletrólise destas soluções rendeu diferentes produtos que revelaram a influência do meio no mecanismo de reação: 1,1-dimetoximetano foi formado na solução contendo NaClO_4 , 1,3-dimetoximetano naquela contendo TFBA, e formaldeído em presença de NaOCH_3 . Para as soluções contendo alcóxido de sódio, os resultados experimentais sugeriram que a principal espécie reagente é o íon alcóxido, RCH_2O^- :

Os resultados da metoxilação anódica de compostos orgânicos⁶⁶ sugeriram que a reação (2) pode envolver a formação inicial do radical alcóxil, $\text{RCH}_2\text{O}^\bullet$. A formação deste radical pode anteceder a formação do íon carbônio proposta na reação (1)⁶⁵.

Estes resultados evidenciam que a oxidação de metanol pode ser favorecida em meio básico. Isso pode ser confirmado na literatura⁶⁷⁻⁷², conforme exemplos

citados a seguir. Kalvoda⁷³, por exemplo, observou uma dependência linear da concentração de KOH na oxidação de metanol, etanol e formaldeído, catalisada por Os(VIII) gerado eletroquimicamente sobre o eletrodo através de eletrólise em potencial controlado de Os(VI) presente na solução.

A oxidação de 2-propanol, 2-deutério-2-propanol, e octadeutério-2-propanol sobre ouro em NaOH 1 mol dm⁻³ demonstrou que a densidade de corrente foi menor por um fator de 6,8 para os dois álcoois deuterados comparado ao substrato não-deuterado (*apud* Hammerich⁷⁰). Estes resultados parecem indicar que a clivagem da ligação do átomo de hidrogênio na posição-2 é a etapa determinante. Outros detalhes mecanísticos não foram dados. Entretanto, na oxidação de etilenoglicol a oxalato sobre Au em solução alcalina (*apud* Hammerich⁷⁰) foi proposto que radicais hidroxila na superfície estão envolvidos na etapa determinante de abstração de hidrogênio.

Outro fator importante a ser ressaltado é que a oxidação de metanol é dependente do meio. Os resultados de Sundholm⁶⁵ descritos acima demonstraram que diferentes produtos foram obtidos na oxidação de metanol em função do eletrólito de suporte empregado. De acordo com Mann e Barnes⁶⁶, a oxidação de metanol e etanol não pode ser observada em acetonitrila contendo perclorato como eletrólito de suporte e este resultado é esperado em vista do relativamente alto potencial de oxidação de álcoois alifáticos relatados na literatura (*apud* Sundholm⁶⁴). No entanto, a faixa de potencial apropriada pode ser estendida usando um tetrafluoroborato como eletrólito de suporte.

Isso também explica o porquê de não se observar um aumento da corrente de pico devido à oxidação do metanol coordenado ao cluster, em acetonitrila como solvente, usando perclorato de tetraetilamônio como eletrólito de suporte⁶².

Após adição de hidróxido de sódio à solução do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$, os voltamogramas cíclicos (Figura 4.35) apresentam um deslocamento catódico ($\Delta E = 180$ mV, ver Tabela 4.6) do potencial de redução do par $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ ($E_{1/2} = -0,02$ V vs EPH). Este deslocamento foi atribuído à substituição do ligante metanol por hidróxido (equação 4.45). Este comportamento é esperado, como já foi dito na

seção anterior, devido ao maior caráter σ -doador do ligante hidróxido em virtude da maior densidade de carga disponível ($E_L = -0,59$ V vs EPH)^{1,28}.

No sistema contendo uma razão [cluster]:[OH⁻] de 1:1 (Figura 4.35), ainda é possível se observar a onda do processo envolvendo as espécies com metanol coordenado ($E_{1/2} = 0,15$ V vs EPH). Entretanto, com excesso de base ([cluster]:[OH⁻] = 1:2) os voltamogramas indicam que o cluster se encontra totalmente substituído.

As espécies de estados de oxidação mais baixo Ru₃^{III,III,II}/Ru₃^{III,II,II} não se encontram coordenadas ao íon hidróxido, visto que o valor de $E_{1/2}$ para este processo ($-1,02$ V vs EPH) não foi deslocado. Isso é compreensível porque as espécies em estados de oxidação mais baixos possuem maior afinidade por ligantes de relativamente menor caráter σ -doador¹.

A reação proposta para a transferência de elétron acompanhada da substituição pelo ligante hidróxido é mostrada na equação 4.45.

Foi possível calcular a constante de estabilidade da reação de substituição que envolve a formação do complexo [Ru₃^{III,III,III}(OH)] a partir do potencial termodinâmico para a reação global dada a seguir:

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (5)$$

Esquema 4.3

Baseando-se na eq. (4) do Esquema 4.3, o valor da constante de equilíbrio K da equação global (3) é de 746, o qual concorda com aquela obtida pelo método espectrofotométrico (716 mol⁻¹ dm³). A energia livre (ΔG°) é de $-0,17$ eV, que é igual

àquela estimada na seção anterior para a reação de substituição do cluster envolvendo o ligante hidróxido.

Uma nova onda aparece em $E_{p_a} = 0,85 \text{ V vs EPH}$ a 50 mV s^{-1} . Esta onda não apresenta seu par no retorno, o que sugere um processo de transferência de elétrons envolvendo uma reação química acoplada²³. O potencial de pico é deslocado no sentido anódico em média $0,027 \text{ V}$ por cada dez vezes de aumento na velocidade varredura ($\Delta \ln E_{p_a} = \Delta \ln v \times 0,03/\alpha n$)^{23,26}. Este comportamento caracteriza um sistema em que a transferência de elétrons é lenta (não-Nernstiana: caso *quasi*-reversível ou irreversível). Para uma mesma velocidade de varredura, a intensidade corrente de pico aumenta com a concentração de base (Figura 4.35). Estes resultados sugerem a oxidação de metanol pela espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$.

O aparecimento da onda em $E_{1/2} = 1,18 \text{ V}$ (vs EPH), sugere que parte das espécies que certamente foram labilizadas durante a reação de oxidação do metanol voltam a se associar ao solvente. O processo envolvido, portanto, seria $([\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+}/[\text{Ru}^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+)$.

O processo seguinte não exibe mais um pico de potencial definido. O voltamograma sugere que se trata do mesmo par atribuído ao processo em ausência de base $([\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+}/[\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^{2+})$. O estreitamento da onda sugere um processo eletroquímico reversível seguido de uma reação catalítica em condição de saturação com relação à concentração do substrato e k_f/a relativamente elevado^{24,25}.

Figure 4.35. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaTFA}$), usando eletrodo de disco de carbono vítreo (100 mV s^{-1}), contendo razões [cluster]:[OH] 1:0, 1:1 e 1:2.

Varrendo no sentido anódico na faixa de potencial de $-1,15$ a $1,85$ V (vs EPH), os voltamogramas de uma solução contendo uma proporção [cluster]:[OH]⁻ de 1:2 (Figura 4.36 A) em velocidade de varredura mais altas demonstraram uma maior intensidade de corrente de pico de espécies $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}$ coordenadas a metanol ($E_{1/2} = 0,15$ V) na varredura reversa. No entanto, se varredura é feita de $-1,15$ a $1,35$ V (Figura 4.36 B) a maior intensidade de corrente de pico é observada no potencial de pico que corresponde à redução das espécies $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}$ coordenadas ao hidróxido ($E_{1/2} = -0,02$ V). Este comportamento sugere que o cluster labilizado devido à oxidação rápida do metanol é coordenado novamente com moléculas do solvente. A substituição pelo metanol ocorre mais lentamente e, por isso, a velocidades de varredura mais altas não é possível detectar este processo. Por outro lado, a reação que com metanol com as espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ ocorre mais lentamente e, portanto, parece que a quantidade de metanol oxidado que resulta na labilização do sítio catalítico é mais baixa. Ou seja, os resultados sugerem que a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ apresenta baixa atividade catalítica.

Figure 4.36. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $5,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10$ mol dm^{-3} NaTFA), usando eletrodo de disco de carbono vítreo, contendo razão [cluster]:[OH]⁻ 1:2. Varredura anódica na faixa de (A) $-1,15$ a $1,85$ V vs EPH e (B) $-1,15$ a $1,35$ V.

Fazendo-se a varredura anódica na faixa de potencial de $-0,2$ a $1,0$ V vs EPH (Figura 4.37), é possível observar, em altas velocidades de varredura, a onda de

retorno que corresponde ao processo $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]/[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ ($E_{1/2} = 0,82 \text{ V}$). A razão i_p_a/i_p_c , calculada pela expressão dada na equação 4.45⁷⁴ é constante e aproximadamente igual a 1. A razão i_p_a/i_p_c mostrou-se independente da velocidade de varredura, mas como pareceu depender do potencial de inversão (E_λ) foi possível estimar k_f considerando-se um processo reversível de transferência de carga seguido de uma reação irreversível (caso VI da teoria de polarografia de eletrodo estacionário)²⁴. A partir de valores de $k_f\tau$ fornecidos por Nicholson²⁴ como uma função da razão i_p_a/i_p_c , em que τ é o tempo decorrido para alcançar o potencial de inversão a partir de $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$ calculado como 85,17 % do valor de E_p ⁷⁴). O valor de k_f estimado para $\tau = 0,594$ foi de $6,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que indica uma baixa atividade da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ na oxidação do metanol.

Figure 4.37. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaTFA}$), usando eletrodo de disco de carbono vítreo, contendo razão $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ 1:1. Varredura anódica na faixa de $-0,2$ a $1,0 \text{ V vs EPH}$.

$$\frac{ip_a}{ip_c} = \frac{(ip_a)_0}{(ip_c)_0} + \frac{(0,485)(ip_s)_0}{(ip_c)_0} + 0,086 \quad \text{eq. 4.46}$$

4.2.3. Espectroeletróquímica

As medidas de espectroeletróquímica na região do visível (Figuras 4.38 e 4.39) esclarecem muito quanto às atribuições dos processos que ocorrem na ampla faixa de potencial aplicado sobre soluções $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em presença de base.

Figura 4.38. Espectroeletróquímica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol, antes e após a adição de NaOH em razões molares 1:1 e 1:2 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). À direita, região de potencial investigada indica nos voltamogramas cíclicos.

Partindo de 0,5 V (vs EPH) em direção a potenciais mais negativos (Figura 4.38), foi observada uma diminuição das bandas ao redor de 600-700 nm (máximo em 681 nm) atribuídas às transições internas da unidade Ru_3O para a espécie

$[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$. Na ausência de base, este processo é acompanhado do aumento de duas bandas em 390 e 915 nm que correspondem, respectivamente, ao deslocamento das transições de transferência de carga cluster- piridina e transições intracluster devido à formação de espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{CH}_3\text{OH})]$. Na presença de base, o que pode se observar é que as transições internas do cluster apresentam, inicialmente (0,5 V vs EPH), um máximo em 694 nm devido à estabilização decorrente da formação da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$. As bandas em 336 nm e em torno de 800 nm podem ser mais claramente atribuídas à sobreposição de bandas decorrentes da coexistência de espécies $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH})]$ e $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$, esta última formada através da reação de desproporcionamento. As bandas em 336 e 694 nm diminuem à medida que crescem bandas em 390 e 915 nm devido à formação da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{CH}_3\text{OH})]$. O crescimento destas bandas em presença de base atinge seu máximo em potencial menos negativo quando comparado ao correspondente processo na ausência da mesma. Isso reflete à menor estabilidade da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{CH}_3\text{OH})]$ em presença de base. Este fato se confirma com os valores das constantes de comproporcionamento (K_c) para a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{CH}_3\text{OH})]$, calculadas a partir da expressão $K_c = \exp(F\Delta E/RT)$, onde ΔE representa a separação de potencial entre os pares redox $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}$ e $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}/\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}$. Os valores obtidos na ausência ($K_c = 5,98 \times 10^{19}$) e na presença ($K_c = 8,0 \times 10^{16}$) de base confirmam que a espécie de valência mista $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{CH}_3\text{OH})]$ é menos estável¹ na presença do íon hidróxido.

Aplicando-se potenciais mais positivos (Figura 4.39), observa-se que na ausência de base praticamente não há mudança no espectro na faixa de potencial de 0,5 a 1,9 V vs EPH. Na presença de base, há uma diminuição das bandas em 336 e em torno de 800 nm que são consistentes com a oxidação da espécie reduzida presente e formação do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$. O excesso de base parece ter favorecido este processo de oxidação. Contudo, o fato de não ser observado espectros consistentes com as espécies $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}$ e $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}$ sustenta-se a hipótese de haver oxidação do metanol.

Figura 4.39. Espectroeletroquímica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol, antes e após a adição de NaOH em razões molares 1:1 e 1:2 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). À direita, região de potencial investigada indicada nos voltamogramas cíclicos.

A Figura 4.40 compara a espectroeletroquímica de experimentos conduzidos em metanol e em acetonitrila. Observa-se que a banda referente às transições internas do cluster em acetonitrila se mostra deslocada (695 nm) com relação àquela vista em metanol. Isso acontece devido à substituição do metanol coordenado pelo solvente¹, que resulta na espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$. Aplicando-se potenciais mais negativos o cluster é reduzido à espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{L})]$ (onde, $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$ ou CH_3CN).

Em 1,38 V vs EPH a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ se apresenta oxidada a $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (bandas em 568 e 793 nm). Entretanto, em metanol, a espécie $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ não exibe mudança no espectro inicial mesmo em 1,9 V vs EPH. Isso justifica a existência de um processo envolvendo a formação inicial de uma espécie que catalisa rapidamente a oxidação do metanol.

Figura 4.40. Espectroeletróquímica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol (CH_3OH), $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA e, em acetonitrila (CH_3CN), $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAClO₄.

Os resultados, portanto, indicam que o cluster $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ (1,69 V vs EPH) é capaz de oxidar metanol. Em presença de NaOH a atividade catalítica é aumentada, provavelmente, pelo favorecimento do mecanismo de oxidação de metanol envolvendo perda de próton^{64,65}. A espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{OH})]^+$ também reage com metanol, mas, neste caso a velocidade de reação é baixa ($k_f = 6,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e, possivelmente o produto desta reação é diferente daquele obtido a partir da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em presença de base. Os seguintes eventos foram propostos para este sistema, os quais correspondem ao que foi observado nos estudos eletroquímicos:

Esquema 4.4

Na próxima seção será discutida a atividade catalítica do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ na oxidação de ciclo-hexano e ciclo-hexeno em presença iodosilbenzeno ou *tert*-butilhidroperóxido como doadores de oxigênio.

4.4. Reações catalisadas pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em presença de doadores de oxigênio

Estes experimentos foram realizados em diclorometano em presença de iodosilbenzeno ou *tert*-butilhidroperóxido como doadores de oxigênio. Ciclo-hexano e ciclo-hexeno foram usados como substratos, pois é muito comum o emprego destes na literatura para a avaliação da atividade catalítica e caracterização do envolvimento de oxo-espécies^{20-22,52}, principalmente no que se diz respeito a modelos de mimetização do citocromo P-450^{59,75-80} a partir de complexos porfirínicos de manganês(III) ou ferro(III). Isso acontece porque, devido ao caráter aceitador de elétrons dos orbitais $d\pi$ do metal, as oxo-espécies de metais de transição são muito eletrofílicas⁸¹ e, portanto, são capazes de ativar seletivamente ligações inertes C-H, conforme o potencial redox da espécie catalítica e do substrato

envolvidos na reação²². Por esta razão, a investigação da atividade catalítica do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ na oxidação destes substratos bem como da seletividade em relação aos possíveis produtos consiste numa boa estratégia para identificar o envolvimento de oxo-espécies como intermediários ativos.

A Tabela 4.6 exibe os resultados da oxidação de ciclo-hexeno catalisada pelos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (A) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ (B) em presença de iodosilbenzeno. Os resultados sugerem que o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ reage em presença do iodosilbenzeno formando um intermediário ativo que é capaz de oxidar ciclo-hexeno ao epóxido e a produtos de oxidação alílica (2-ciclohexen-1-ol e 2-ciclohexen-1-ona). Provavelmente, esteja se formando uma espécie $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}\text{O}$, a qual promove a oxidação catalítica dos substratos. Isso, entretanto, não foi possível observar no sistema contendo o cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ que não apresenta um ligante oxidável no sítio catalítico. Vale ressaltar que conduzindo a oxidação do ciclo-hexeno catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em acetonitrila, como solvente, não houve formação significativa de produtos de reação. Isto pode ser explicado considerando o caráter coordenante σ -doador da acetonitrila como ligante, tornando indisponível o sítio catalítico para a transferência do átomo oxigênio a partir do doador (PhIO, neste caso). Este resultado concorda com aqueles mostrados na investigação eletroquímica, conforme mostrado na Tabela 4.5 (pg. 121), em que o potencial do par redox $\text{Ru}^{\text{IV,IV,III}}\text{CH}_3\text{OH} / \text{Ru}^{\text{IV,III,III}}\text{CH}_3\text{OH}$ em metanol apresenta um deslocamento de 510 mV do correspondente processo em acetonitrila, além de ser observada a oxidação do metanol.

Tabela 4.6. Oxidação do ciclo-hexeno catalisada pelos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (A) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ (B) em presença de iodosilbenzeno.^a

catalisador	Rendimento (%) ^b		
	epóxido	álcool	cetona
A	48,1	0,87	16,3
B	1,6	-	-

^a 2×10^{-6} mol do catalisador, $4,4 \times 10^{-3}$ mol de ciclo-hexeno, $9,6 \times 10^{-5}$ mol de iodosilbenzeno (99,3%) em 3 mL de diclorometano, T = 25 °C, 2h de reação. Padrão interno = n-octano.

^bBaseado na quantidade inicial de iodosilbenzeno.

Os resultados da reação evidenciaram a formação preferencial do epóxido como produto. No entanto, houve um rendimento significativo em 2-cicloexen-1-ol. A formação dos produtos de oxidação alílica sugere que o mecanismo da reação em alguma etapa envolve a formação de um radical (Esquema 4.9). Em ciclo-hexeno há um ataque preferencial da ligação C-H em relação à ligação C=C que é atribuída à distância Ru-O⁸². Isto pode resultar na formação de produtos de oxidação alílica ou do epóxido^{51,82}. O fato de haver um rendimento em cetona alílica muito maior que o observado para o álcool sugere que a cetona pode estar sendo formada pela oxidação do álcool formado bem como pela reação do radical intermediário com o iodosilbenzeno.

Esquema 4.5

A oxidação de ciclo-hexano catalisada por $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em presença de terc-butil-hidroperóxido (TBHP) foi realizada com ou sem adição de tetracloreto de carbono que atua como um capturador de radicais livres (Tabela 4.7). A reação não foi inibida na presença de CCl_4 , mas observou-se a formação do produto clorado. Isso sustenta a hipótese da existência de uma etapa da reação envolvendo a clivagem da ligação C-H com formação de um radical livre, que neste caso seria o radical ciclo-hexila.

Tabela 4.7. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em presença de terc-butil-hidroperóxido.^a

Condição ^c	ciclo-hexanol		ciclo-hexanona		clorociclo-hexano		razão ol:ona
	(%) ^b	TON	(%) ^b	TON	(%) ^b	TON	
1	3,4	2,7	2,4	1,9	-	-	1,4
2	3,2	2,5	1,9	1,4	0,8	0,7	1,8

^a $2,68 \times 10^{-6}$ mol do catalisador, $2,0 \times 10^{-3}$ mol de ciclo-hexano, $2,4 \times 10^{-4}$ mol de ROOH em 3 mL de diclorometano, T = 25 °C. Padrão interno = n-octano. TON = mol de produto por mol de catalisador (t = 2 h). Catalisador:TBHP:ciclo-hexano (razão molar) ~ 1:100:1000.

^b Rendimento baseado na quantidade inicial do peróxido. Desvio relativo de $\pm 2\%$.

^c condição: 1= sem CCl_4 ; 2= com CCl_4 (2 mL de CH_2Cl_2 e 1 mL de CCl_4).

Tembe e Ganeshpure⁶⁰ observaram que o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ oxida ciclo-hexano em presença de terc-butil-hidroperóxido a 28° C. Eles propuseram a partir dos resultados que a reação ocorre através de um mecanismo radicalar envolvendo a clivagem homolítica do peróxido, de modo que na presença de CCl_4 não foram detectados produtos. Portanto, os resultados da Tabela 4.7 sugerem a formação de um intermediário catalítico por meio da clivagem heterolítica do TBHP. A espécie oxo-catalítica formada, então, reage com o ciclo-hexano através da clivagem da ligação C-H, em um mecanismo semelhante ao proposto para sistemas porfirínicos (Esquema 4.6) envolvendo espécies $\text{O}=\text{M}^{\text{IV}}\text{P}^{+\bullet}$ (M = Fe ou Mn)^{83,84}. Ciclo-hexanona pode ser formada a partir da reação de oxidação do produto ciclo-hexanol ou, devido o escape do radical ciclo-hexila da região próxima ao sítio catalítico, reagindo com o doador de oxigênio. Em presença de CCl_4 , que é um capturador de radicais, o radical ciclo-hexila em escape pode reagir formando clorociclo-hexano^{76,85}.

Esquema 4.6

A Figura 4.41 mostra a variação da quantidade de *tert*-butil-hidroperóxido e do ciclo-hexanol produzido, como uma função do tempo, durante a oxidação do ciclo-hexano. Observa-se, que seria muito simples a realização de um estudo cinético da oxidação do ciclo-hexano por *tert*-butil-hidroperóxido catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$.

Figura 4.41. Variação em função do tempo das quantidades de *tert*-butil-hidroperóxido e do ciclo-hexanol produzido durante a oxidação do ciclo-hexano.

A Figura 4.42 apresenta a variação da concentração de produtos (álcool + cetona) na oxidação do ciclo-hexano por *terc*-butil-hidroperóxido catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$. Nas condições em que o experimento foi realizado, o valor de k_{obs} obtido a partir do gráfico de $\ln[P_\infty - P]$ vs t foi $(7,7 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($R = 0,998$), onde P_∞ é a concentração total dos produtos ao final da reação.

Figura 4.42. Variação da concentração de produtos como uma função do tempo na oxidação de ciclo-hexano por *terc*-butil-hidroperóxido catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$. Condições: Cluster = $6,7 \times 10^{-7} \text{ mol}$, *t*-BuOOH = $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, ciclo-hexano = $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ em 3 mL de diclorometano, a 25° C.

A Tabela 4.8 apresenta a variação no rendimento dos produtos da oxidação do ciclohexano em função do doador de oxigênio. Os resultados indicam que o iodosilbenzeno é um doador mais eficiente que TBHP, e que, portanto, é capaz de ativar o catalisador em um número maior de ciclos. Em vista disso, foi observado um maior rendimento de ciclo-hexanona.

Tabela 4.8. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$. Efeito do doador de oxigênio^a.

doador	ciclo-hexanol (%) ^d	TON	ciclo-hexanona (%)	TON	razão ol:ona
TBHP ^b	3,2	2,7	2,4	1,9	1,4
PhIO ^c	7,7	6,9	16,7	15,1	0,46

^a $2,68 \times 10^{-6}$ mol do catalisador, 2 h de reação. Razão (catalisador : doador : ciclo-hexano) = (1 : 83 : 746)^b e (1 : 74 : 746)^c.

^dbaseado na quantidade inicial do doador de oxigênio.

A Figura 4.43 apresenta os espectros eletrônicos de soluções $2,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em 5 mL de CH_2Cl_2 antes e após a adição de TBHP (3×10^{-5} mol) ou PhIO (1×10^{-5} mol). As misturas foram feitas em frascos de vidro de 10 mL com tampa e, mantidas sob agitação. Após cada intervalo de tempo determinado, alíquotas foram tomadas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur (no caso da mistura contendo PhIO, tomou-se o cuidado de deixar decantar o excesso, para tomar a alíquota do sobrenadante). Os espectros resultantes, que se referem à espécie intermediária responsável pela oxidação dos substratos orgânicos, apresentam um aumento de bandas em torno de 399 e 772 nm e de um ombro em 591 nm. A mudança espectral é similar àquela observada pela titulação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ com Ce(IV) (Figura 4.7, pg. 76) ou a partir da espectroeletroquímica do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em CH_3CN (Figura 4.40, pg. 123). Isto sugere a formação de espécies oxidadas do tipo $\text{Ru}_3^{\text{IV},\text{III},\text{III}}$ ou $\text{Ru}_3^{\text{IV},\text{IV},\text{III}}$. A reação com PhIO apresentou-se mais lenta (Figura 4.43 B), porém a adição de microalíquota de água parece tornar mais rápido o processo de formação da espécie oxidada. Isso pode estar relacionado a um aumento na solubilidade do PhIO, uma vez que é possível dissolvê-lo numa mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (80:18:2)⁸⁶.

O espectro eletrônico obtido de uma alíquota tomada de uma solução $4,1 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ durante a oxidação ciclo-hexano em presença de TBHP (Figura 4.45) mostra que o substrato não consome o intermediário, diferentemente do que se observou com outro complexo de rutênio⁵¹. O espectro característico do intermediário pode ser observado mesmo após 3 h de

reação e enquanto houver oxidante no meio. Este resultado sugere que a associação do substrato na formação do intermediário catalítico não é a etapa que determina a velocidade da reação. A velocidade da reação certamente depende da clivagem da ligação C-H (Esquema 4.6).

Figura 4.43. Variação nos Espectros Eletrônicos de soluções $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de (A) TBHP ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) e (B) PhIO ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}$).

Figura 4.44. Sobreposição dos Espectros Eletrônicos obtidos de soluções $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de TBHP ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) ou PhIO ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}$).

Figura 4.45. Variação Espectro Eletrônico de uma solução $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de TBHP ($1,71 \times 10^{-5} \text{ mol}$) e ciclohexano ($1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$).

A adição de TBHP (3×10^{-5} mol) em uma solução 2×10^{-4} mol dm⁻³ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ não provoca mudança significativa no espectro eletrônico mesmo após 24 h (Figura 4.46). Isso indica que o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ em presença de TBPH deve promover a clivagem homolítica deste peróxido, gerando radicais $\text{ROO}^\bullet$ que oxidam o substrato. Este foi o mecanismo proposto por Tembe e Ganeshpure⁶⁰ na oxidação do ciclo-hexano por TBHP catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$. Portanto, o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ deve catalisar a clivagem heterolítica do peróxido formando uma oxo-espécie do tipo $\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}=\text{O}$. Para este cluster, não foi possível isolar a espécie oxo da solução. Uma solução do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em diclorometano contendo excesso de TBPH apresenta uma intensa cor verde e seu espectro eletrônico característico é semelhante ao observado na Figura 4.45. No entanto, ao rotoevaporar a amostra e lavá-la com éter etílico e depois secá-la, a amostra resultante tem cor azul e seus espectros eletrônico e de infravermelho não apresentam variação que caracterizem uma espécie oxo. A banda de infravermelho referente ao estiramento da ligação $\text{Ru}=\text{O}^{5,52}$ pode ser observada em torno de 800 a 900 cm⁻¹. Esta é a região em que aparece um intenso estiramento referente ao íon PF_6^- ($\nu_{\text{as}} \text{PF} = 840 \text{ cm}^{-1}$)⁸⁸. Entretanto, mesmo partindo do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$, que não apresenta estiramento nessa região, não foi possível observar qualquer banda consistente com a presença de uma ligação $\text{Ru}=\text{O}$.

O isolamento da espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{O})]^{2+}$, provavelmente, seria possível substituindo os ligantes piridina por outros que apresentem maior caráter σ -doador. Isso promoveria a estabilização (menor E^0) dos estados de oxidação mais altos^{1,63} e favoreceria um aumento na força da ligação $\text{Ru}=\text{O}^{22}$. Logicamente, estas espécies, neste caso, poderiam possuir poder oxidante um tanto mais baixo, porém, maior seletividade.

Figura 4.46. Espectros Eletrônicos de soluções 2×10^{-4} mol dm^{-3} do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ antes e após adição de TBHP (3×10^{-5} mol).

4.5. Conclusão

Os clusters trigonais de acetato de rutênio substituídos com um ligante aqua ou metanol apresentam uma enorme complexidade de equilíbrios de substituição, desprotonação e dimerização, associados aos vários estados de oxidação. Esses processos foram devidamente tratados a partir de experimentos eletroquímicos, espectroeletroquímicos, espectroscópicos e espectrometria de massa. Ao contrário dos clusters simétricos (com três ligantes piridínicos), esses clusters apresentam atividade catalítica diferenciada levando à oxidação da água e álcoois, acoplada a processos eletroquímicos (eletrocatalise) ou à ativação por doadores de oxigênio (peróxidos ou PhIO) em solução. A partir do conhecimento dos processos inerentes ao comportamento dos clusters em solução, foi possível diagnosticar as transformações observadas em catálise e eletrocatalise.

4.6. Referências Bibliográficas

- (1) Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nicolaou, S.; Doviduskas, S. *Coord. Chem. Rev.* 2001, 219-221, 187.
- (2) Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 3342.
- (3) Toma, H. E.; Cipriano, C. J. *Electroanal. Chem.* 1989, 263, 313.
- (4) Cunha, C. J.; Toma, H. E. *Can. J. Chem.* 1989, 67, 1632.
- (5) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 436.
- (6) Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3283.
- (7) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1836.
- (8) Binstead, R. A.; Stultz, L. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 546.
- (9) Binstead, R. A.; Moyer, B. A.; Samuels, G. J.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2897.
- (10) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 8140.
- (11) Spencer, A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton* 1972, 1570.
- (12) Souza, V. R.; Nunes, G. S.; Rocha, R. C.; Toma, H. E. *Inorg. Chim. Acta* 2003, 348, 50.
- (13) Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* 1970, 5, 459.
- (14) Lebeau, E. L.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 6476.
- (15) Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction rates in Solution*; VCH Publishers: New York, 1990.
- (16) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1845.
- (17) Llobet, A. *Inorg. Chim. Acta* 1994, 221, 125.
- (18) Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3287.
- (19) Lima, E. C.; Fenga, P. G.; Romero, J. R.; Giovani, W. F. D. *Polyhedron* 1997, 17, 313.
- (20) Che, C.-M.; Tang, W.-T.; Wong, W.-T.; Lai, T.-F. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 9048.
- (21) Che, C.-M.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1262.
- (22) Che, C.-M.; Yam, V. W.-W.; Mak, T. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2284.

-
- (23) Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Jr., J. L. R. *Electrochemistry for Chemists*; Jonh Wiley and Sons, Inc.: New York, 1995.
- (24) Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* 1964, 36, 706.
- (25) Fisher, A. C. In *Electrode Dynamics*; Oxford University Press Inc.: New York, 1996; pp 40.
- (26) Astruc, D. In *Electron Transfer And Radical Processes In Transition-Metal Chemistry*; VCH Publisher: New York, 1995; pp 89.
- (27) Gilbert, J. A.; Eggleston, D. S.; Murphy, W. R.; Geselowitz, D. A.; Gersten, S. W.; Hodgson, D. J.; T. J. Meyer *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3855.
- (28) Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1271.
- (29) Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamada, Y.; Tsukahara, K.; Yano, S.; Ito, T. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4490.
- (30) Chen, J. L.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N.; Gao, L. B.; Abe, M.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1481.
- (32) Doppelt, P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2027.
- (33) Weaver, T. R.; Meyer, T. J.; Adeyemi, S. A.; Brown, G. M.; Eckberg, R. P.; Hatfield, W. E.; Johnson, E. C.; Murray, R. W.; Untereker, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 3039.
- (34) Raven, S. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4478.
- (35) Hurst, J. K.; Zhou, J.; Lei, Y. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1010.
- (36) Lei, Y.; Hurst, J. K. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4460.
- (37) Schoonover, J. R.; Ni, J. F.; Roecker, L.; Whiter, P. S.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 5885.
- (38) Baraldo, L. M.; Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 1996, 212, 119-INOR.
- (39) Binstead, R. A.; Chronister, C. W.; Ni, J. F.; Hartshorn, C. M.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8464.
- (40) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2310.
- (41) Thompson, M. S.; Degiovani, W. F.; Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4972-4977.
- (42) Roecker, L.; Meyer, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 746.
- (43) Wong, K. Y.; Che, C. M.; Anson, F. C. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 737.

-
- (44) Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 1472.
- (45) Che, C. M.; Tang, W. T.; Lee, W. O.; Wong, K. Y.; Lau, T. C. *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.* 1992, 1551.
- (46) Lai, Y. K.; Wong, K. Y. *Electrochim. Acta* 1993, **38**, 1015.
- (47) Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, **135**, 249.
- (48) Lebeau, E. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 2174.
- (49) Dobson, J. C.; Seok, W. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 1513.
- (50) Che, C. M.; Ho, C.; Lau, T. C. *J. Chem. Soc. -Dalton Trans.* 1991, 1901.
- (51) Kanmani, A. S.; Vancheesa, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, **125**, 127.
- (52) Chatterjee, D.; Mitra, A.; Shepherd, R. E. *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 980.
- (53) Zhang, J. J.; Lever, A. B. P.; Pietro, W. J. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 1995, **73**, 1072.
- (54) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. In *Modern Electrochemistry*; Plenum/Rosetta Edition, 1973; pp 380.
- (55) Polcyn, D. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* 1966, **38**, 376.
- (56) Che, C. M.; Wong, K. Y.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 546.
- (57) Lund, H.; Baizer, M. M. *Organic Electrochemistry: An Introduction and Guide*; 3rd ed.; Marcel Dekker: N. Y., 1991.
- (58) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
- (59) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* 2000, **305**, 206.
- (60) Tembe, G. L.; Ganeshpure, P. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1999, **67**, 83.
- (61) Nash, T. *Biochem.* 1953, **55**, 416.
- (62) Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 3010.
- (63) Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E. *J. Chem. Res. (S)* 1993, 464.
- (64) Sundholm, G. *Acta Chem. Scand.* 1971, **25**, 3188.
- (65) Sundholm, G. *J. Electroanal. Chem.* 1971, **31**, 265.
- (66) Mann, C. K.; Barnes, K. K. ; M. Dekker: New York, 1970; pp 1363.
- (67) Bélanger, G. *J. Electrochem. Soc.* 1976, **123**, 818.

-
- (68) Bagotzky, V. S.; Vassiliev, Y. B.; Khazova, O. A. *J. Electroanal. Chem.* 1977, 81, 229.
- (69) Adami, F.; Pham, M. C.; Lacaze, P. C.; Dubois, J. E. *J. Electroanal. Chem.* 1986, 210, 295.
- (70) Hammerich, O.; Svensmark, B. O. In *Organic Electrochemistry: An Introduction and a Guide*; 3^a ed. ed.; Lund, H., Baizer, M. M., Eds.; Marcel Dekker, 1991.
- (71) Manriquez, J.; Bravo, J. L.; Granados, S. G.; Succar, S. S.; Charreton, C. B.; A.Ordaz, A.; Bedioui, F. *Anal. Chim. Acta* 1999, 378, 159.
- (72) Borkowska, Z.; Zielinska, A. T.; Shul, G. *Electrochim. Acta* 2004, 2004, 1209.
- (73) Kalvoda, R. *J. Electroanal. Chem.* 1970, 24, 53.
- (74) Nicholson, R. S. *Anal. Chem.* 1966, 38, 1406.
- (75) Collman, J. P.; Brauman, J. I.; Meunier, B.; Hayashi, T.; Kodadek, T.; Raybuck, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2000.
- (76) Groves, J. T. *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 928.
- (77) Meunier, B. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1411.
- (78) Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* 1993, 125, 129.
- (79) Iamamoto, Y.; Assis, M. D.; Ciuffi, K. J.; Prado, C. M. C.; Prellwitz, B. Z.; Moraes, M.; Nascimento, O. R.; Sacco, H. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 116, 365.
- (80) Doro, F. G.; Smith, J. R. L.; Ferreira, A. G.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 164, 97.
- (81) Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4106.
- (82) Ho, C.; Leung, W. H.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 2933.
- (83) Guo, C.-C.; Li, H.-P.; Xu, J.-B. *J. Catal.* 1999, 185, 345.
- (84) Nappa, M. J.; Tolman, C. A. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4711.
- (85) Guo, C.-C.; Song, J.-X.; Chen, X.-B.; Jiang, G.-F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000, 157, 31.
- (86) Harden, G. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1995, 1883.
- (87) Hoffmann, P.; Robert, A.; Meunier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, 129, 85.
- (88) Alexiou, A. D. P. , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1993.

CAPÍTULO 5 – Atividade P-450 de manganês- porfirinas supramoleculares PARTE II

*“Pois quem no céu pode se igualar ao Senhor?
Quem entre os filhos dos poderosos
pode ser semelhante ao Senhor?”.
Sl 89:6*

5.1. Atividade P-450 de *meso*-tetra-piridil-porfirinas de manganês(III) coordenadas a cluster trigonais de acetato de rutênio

No trabalho realizado por Dovidaukas^{1,2} foi observada uma notável seletividade na oxidação de ciclo-hexano com PhIO, catalisada pelo complexo acetato de (5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirinato)manganês(III) modificado por quatro clusters de acetato de μ_3 -oxo-trirutênio (Figura 5.1), Mn(TCP). Uma solução em 1,2-dicloroetano do complexo Mn(4-TCP) ($1,7 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³), em razão molar MnP/PhIO/ciclo-hexano de 1/20/30000, num período de 2 h, produziu, exclusivamente, 45% de ciclo-hexanol. Ao passo que, o complexo análogo [Mn^{III}TPyP](CH₃COO), que não contém os cluster coordenados, produziu ciclo-hexanol (27%) e ciclo-hexanona (13%), nas mesmas condições experimentais. O espectro eletrônico obtido em função do tempo para a mistura de uma solução em 1,2-dicloroetano contendo Mn(4-TCP) (0,02 mmol dm⁻³) com igual volume de uma suspensão de iodosilbenzeno (razão molar MnP:PhIO = 1:70) apresentou um deslocamento da banda V (Soret) da MnP de 473 para 427 nm, enquanto as bandas em 377, 573 e 620 nm desapareceram. Além disso, duas novas bandas de absorção surgiram em 521 nm e em torno de 800 nm. O espectro final foi atribuído à espécie O=Mn^{IV}TCP. O crescimento do ombro em 800 nm sugeriu a presença de espécies Ru^{IV}Ru^{III}Ru^{III} em equilíbrio com a espécie O=Mn^{IV}P, contribuindo para o aumento na atividade catalítica da espécie O=Mn^VP para a hidroxilação seletiva de ciclo-hexano a ciclo-hexanol.

Os resultados obtidos por Dovidaukas^{1,2} levantaram indagações com respeito de como o cluster participa na atividade catalítica. Estaria o cluster participando como um segundo centro catalítico por transferência de elétrons ou, apenas como um promotor de uma espécie O=^VMnP mais eletrofílica? Por este motivo, foi realizado um estudo exploratório da atividade catalítica do cluster. No capítulo anterior, foi observado que em presença de iodosilbenzeno o cluster simétrico, isto é, que não contém sítio lábil, não apresenta atividade catalítica na oxidação de ciclo-hexeno, que é um substrato mais reativo. Portanto, pode-se concluir que o cluster no complexo Mn(4-TCP) tem um papel coadjuvante, atuando

através de interações eletrônicas de forma a provocar uma diminuição da densidade eletrônica do anel, resultando em um aumento da atividade da espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}^3$.

Foi também sintetizada em nosso grupo uma supermolécula em que os clusters estão coordenados na posição *meta* relativa ao anel porfirínico, isto é, $\text{Mn}(3\text{-TCP})$, (Figura 5.1). Assim, realizamos experimentos para determinação do rendimento de reação na atividade catalítica de oxidação do ciclo-hexano, com objetivo de comparar a atividade catalítica destes isômeros.

Figura 5.1. Representação estrutural dos complexos isômeros contendo clusters trigonais de acetato de rutênio coordenados à periferia do anel porfirínico: $\text{Mn}(3\text{-TCP})$ e $\text{Mn}(4\text{-TCP})$.

5.2. Rendimentos na catálise de oxidação do ciclo-hexano em presença de iodosilbenzeno

Dissolveu-se $4,8 \times 10^{-7}$ mol de um dos complexos, $\text{Mn}(4\text{-TCP})$ ou $\text{Mn}(3\text{-TCP})$, em 1,2-dicloroetano (1,5 mL) e adicionou-se 1,5 mL de ciclo-hexano e $9,6 \times 10^{-6}$ mol de PhIO, com o objetivo de reproduzir as condições experimentais empregadas por Dovidauskas (razão mola $\text{MnP}/\text{PhIO}/\text{ciclo-hexano} = 1:20:30000$)¹. Foi observado que a espécie $\text{Mn}(3\text{-TCP})$, nestas condições, apresenta-se tão seletiva quanto o isômero $\text{Mn}(4\text{-TCP})$, porém o rendimento de ciclo-hexanol foi menor (Tabela 5.1). Uma menor atividade é consistente com um maior acoplamento eletrônico do cluster

de rutênio na espécie Mn(4-TCP) comparada ao isômero Mn(3-TCP), favorecendo uma maior diminuição da densidade eletrônica do anel e resultante aumento na capacidade eletrofílica da espécie catalítica, em analogia ao que foi discutido com para os complexos Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) (capítulo 3).

Tabela 5.1. Hidroxilação de ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos isômeros da Mn(TCP)^a

Catalisador	ciclo-hexanol (% mol) ^b	ciclo-hexanona (% mol) ^b
Mn(4-TCP)	39	não detectado
Mn(3-TCP)	28	não detectado

^aMnP, $4,8 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $9,6 \times 10^{-6}$ mol; 1,2-dicloroetano (DCE, 1,5 mL; ciclo-hexano, 1,5 mL; 25° C. Razão MnP:PhIO:ciclo-hexano = 1:20:30000.

^bbaseado na quantidade inicial de PhIO.

A Tabela 5.2 mostra o efeito da presença de CCl₄ sobre o rendimento de produtos obtidos pelo isômero Mn(3-TCP). Há uma diminuição no rendimento de produtos em presença de CCl₄, possivelmente, pela diminuição na solubilidade do complexo, em razão da menor polaridade do meio. Observou-se a formação de clorociclo-hexano, sugerindo que a oxidação do ciclo-hexano ocorre com formação de um radical ciclo-hexila na etapa intermediária, semelhantemente ao mecanismo proposto para outros sistemas porfirínicos envolvendo espécies O=M^VP (M = Fe ou Mn)⁴⁻⁶. Observa-se, no entanto, um resultado diferenciado do que foi mostrado na Tabela 5.1. A diminuição na seletividade (35 % ciclo-hexanol e 10% ciclo-hexanona) foi atribuída ao fato de que nas condições experimentais descritas na Tabela 5.1, os complexos porfirínicos são parcialmente solúveis, provavelmente, devido ao efeito de diminuição da polaridade do meio em função do grande excesso de ciclo-hexano. Por outro lado, os dados experimentais apresentados na Tabela 5.2 foram obtidos em condição de total solubilidade da espécie Mn(3-TCP), em razão de acrescentar ao meio uma quantidade de CH₃CN. A reatividade da espécie Mn(3-TCP) mostrou-se maior em solução (45% de produtos), sugerindo que a seletividade, neste caso, pode estar relacionada apenas com a concentração do catalisador em solução. Todavia, estes resultados, também sugerem a possibilidade de investigar o efeito de

sítios catalíticos superficiais nos complexos supramoleculares ancorados em suportes funcionalizados ou encapsulados^{7,8} em zeólitas⁹.

Tabela 5.2. Efeito da adição de CCl_4 na hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pela espécie $\text{Mn}(3\text{-TCP})^a$

catalisador	R-ol (% mol) ^c	R-ona (%mol) ^c	R-Cl (%mol) ^c	ol/ona Total (% mol) ^c	Rendimento Total (% mol) ^c	TON ^b
1	35	10	-	3,5	45	11
2 ^d	17	4	2	4,2	23	4

^a MnP , $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexano, $9,2 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloetano (DCE), 200 μL ; acetonitrila (ACN), 80 μL ; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N_2 ; T = 25° C. R-ol = ciclo-hexanol; R-ona = ciclo-hexanona; R-Cl = clorociclo-hexano.

^bTON (*turnover number*) = mol de produtos/mol do catalisador.

^cbaseado na quantidade inicial de PhIO, erro médio de 3%.

^dresultados obtidos em presença de CCl_4 : MnP , $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexano, $9,2 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloetano (DCE), 100 μL ; acetonitrila (ACN), 80 μL ; CCl_4 , 100 μL ; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N_2 ; T = 25° C.

Na figura 5.2 pode ser vista a distribuição de produtos para a oxidação de ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela $\text{Mn}(3\text{-TCP})$. Este perfil foi observado para as diferentes concentrações do catalisador utilizadas nos experimentos. Ou seja, há uma produção simultânea de ciclo-hexanol e ciclo-hexanona. A espécie $\text{Mn}(3\text{-TCP})$ apresenta uma maior atividade catalítica inicial, que pode ser visto pela ausência de tempo de indução, comparada à espécie $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$ (capítulo 3), descrita no capítulo 3. Este comportamento, pode ser atribuído ao efeito eletrônico dos clusters de rutênio, que possuem maior caráter aceitador de elétrons, contribuindo para a formação de um intermediário catalítico mais eletrofílico e, portanto, mais eficiente na ativação de ligações C-H de hidrocarbonetos. Observa-se que não houve formação de clorociclo-hexano, certamente porque nas supermoléculas contendo clusters trinucleares de acetato de rutênio não há ligante cloreto. Isso confirma a hipótese de que, nos experimentos realizados com as espécies $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$ e $\text{Mn}(4\text{-TRPyP})$, a formação de clorociclo-hexano ocorre

devido à reação do intermediário com caráter de radical ciclohexila, com radicais cloreto abstraídos dos complexos de rutênio.

Figura 5.2. Distribuição de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclohexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP = $2,2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

5.3. Avaliação cinética da catálise oxidativa do ciclo-hexano com o complexo Mn(3-TCP)

A Figura 5.3 apresenta a variação da concentração de total de produtos (ciclohexanol + ciclohexanona) em função do tempo de reação em diferentes concentrações do catalisador, Mn(3-TCP). O gráfico sugere uma elevada atividade inicial desta espécie com relação ao sistema envolvendo o complexo Mn(3-TRPyP) apresentado na seção 3.1.3 (capítulo 3), pois inicialmente há um aumento abrupto concentração de produtos, seguindo-se de uma variação linear em função do tempo até finalizar a reação, que deve ocorrer devido o consumo total do PhIO. Os dados foram tratados considerando um mecanismo de pseudo-zero ordem conforme foi discutido no capítulo 3.

Figura 5.3. Variação da concentração de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

O gráfico na Figura 5.4 foi construído a partir da porção linear das curvas da Figura 5.3. Neste gráfico, o coeficiente angular das retas representam a constante de velocidade experimental (k_{obs}) para a oxidação de ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela espécie Mn(3-TCP). Num gráfico de $k_{\text{obs}} \times [\text{MnP}]$ (Figura 5.5), foi observada uma dependência linear de k_{obs} em função da concentração do catalisador.

Figura 5.4. Dependência linear da concentração de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

Figura 5.5. Dependência da constante de velocidade de pseudo-zero ordem (k_{obs}) com a concentração do catalisador na oxidação do ciclo-hexano pela espécie Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas na Figura 5.3); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

O valor obtido da constante de velocidade (k'), a partir do coeficiente angular no gráfico da Figura 5.5, foi $(3,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e, considerando a concentração do ciclo-hexano ($2,42 \text{ mol dm}^{-3}$), tem-se a constante de velocidade de segunda ordem (k) de $(1,36 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este resultado mostra que a espécie Mn(3-TCP) é cataliticamente mais ativa do que a espécie Mn(3-TRPyP), indicando que o cluster exerce um maior efeito promotor da atividade da espécie intermediária ativa ($\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{TCP}$). Isto é consistente com o fato de que os clusters apresentam um maior caráter aceitador de elétrons do que o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})]^{2+}$, em razão das propriedades da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (conforme descrito no capítulo 4), e portanto, atuam de forma mais eficiente no aumento do caráter eletrofílico da espécie intermediária catalítica.

Realizando experimentos em presença de ciclo-hexano deuterado, foi estimado o efeito isotópico cinético. A Figura 5.6 mostra a comparação do efeito isotópico na atividade da oxidação do ciclo-hexano. Dos resultados obtidos de medidas em duas diferentes concentrações do catalisador, foi obtido um efeito isotópico cinético primário ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) de (3 ± 1) . O valor baixo de $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ sugere um intermediário de reação angular em que o grupo de saída doador de oxigênio encontra-se presente na etapa de abstração do átomo de hidrogênio¹⁰.

Figura 5.6. Efeito isotópico na reação na oxidação do ciclo-hexano (C_6H_{12} e C_6D_{12}) com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: $\text{MnP} = 9,7 \times 10^{-8} \text{ mol}$; $\text{PhIO} = 1,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μL ; $T = 25^\circ \text{C}$; atmosfera de nitrogênio.

5.4. Conclusão

As espécies supramoleculares de clusters com porfirinas de manganês apresentam um padrão de reatividade semelhante aos das espécies com rutênio-bipiridila, seguindo um esquema cinético de ordem zero em relação à formação dos produtos. Em termos comparativos, os clusters de rutênio apresentam maior capacidade de ativação do centro catalítico localizado na porfina de manganês. O mecanismo discutido no capítulo 3 pode ser estendido para essa classe de supramoléculas.

5.5. Referências Bibliográficas

- (1) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 206.
- (2) Dovidauskas, S. Tese de Doutorado, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2001.
- (3) Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.
- (4) Nappa, M. J.; Tolman, C. A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4711.
- (5) Guo, C.-C.; Li, H.-P.; Xu, J.-B. *J. Catal.* **1999**, 185, 345.
- (6) Groves, J. T. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 928.
- (7) Lindsay-Smith, J. R. In *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; (Ed.), R. A. S., Ed.; Marcel dekker: New York, 1994, p Capítulo 11.
- (8) Schiavon, M. A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 213.
- (9) Rosa, I. L. V.; Manso, C. M. C. P.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 160, 1999.
- (10) Hoffmann, P.; Robert, A.; Meunier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 85.

CAPÍTULO 6 – Atividade P-450 de manganês- porfirinas supramoleculares PARTE III

*“Ó, vinde, adoremos e prostremo-nos;
ajoelhemos diante do Senhor que nos criou”.*
Sl 95:6

6.1. Estudo preliminar da reatividade da espécie supramolecular obtido da substituição do ligante cloreto por aqua nos complexos de rutênio periféricos da Mn(4-TRPyP)

Baseando-se no conhecimento prévio de que espécies *cis*-[Ru(bipy)₂(py)O]²⁺ (bipy, 2,2'-bipiridina; py, piridina) são eficientes catalisadores na oxidação de substratos orgânicos e inorgânicos¹⁻¹⁰, surgiu o interesse de investigar o potencial catalítico de espécies supramoleculares derivadas da associação de quatro grupos [Ru(bipy)₂H₂O]⁺ com a *meso*-tetra(4-piridil)porfirina, TPyP. A idéia principal foi a de obter espécies supramoleculares contendo dois centros altamente reativos, i. e., [O=Ru^{IV}(bipy)₂]²⁺ e O=Mn^V(TPyP). Os resultados de síntese, caracterização e atividade eletroquímica e eletrocatalítica da supermolécula *meso*-tetra(4-piridil)porfirinatomanganês(III)-tetrakis{(bis-bipiridina)(aquo)rutênio(II)} (Figura 6.1), Mn(TRAPyP), foram publicados recentemente por nosso grupo¹¹. Através de experimentos de voltametria cíclica foi possível, em pH 6,8, observar duas ondas em 0,77 e 0,93 V (vs EPH), que foram atribuídas aos processos redox Ru^{III/II} e Ru^{IV/III}¹¹. É esperado que estes processos sejam próton-dependentes e que espécies Ru^{III}-OH e Ru^{IV}=O sejam formadas pela perda de um e dois prótons, respectivamente, em analogia com resultados da literatura^{1,2}. Em presença de nitrito na faixa de 0,2 a 250 mmol dm⁻³, foi possível observar um aumento linear da corrente de pico em 0,93 V como uma função da concentração deste substrato, sugerindo que [O=Ru^{IV}(bipy)₂(pyP)]²⁺ é a espécie catalítica ativa¹¹. Eletrodos de carbono vítreo modificados com filmes do complexo [Mn(TRAPyP)](PF)₆ estabilizados por meio da troca do contra-íon, após mergulhá-los em soluções de [Fe(CN)₆]⁴⁻ ou [Zn-TPPS]⁴⁻, apresentaram-se como uma boa aplicação para a análise de nitrito.

Espera-se que um efeito sinérgico entre as espécies [O=Ru^{IV}(bipy)₂]²⁺ e O=Mn^V(TPyP) promova um aumento da eficiência do complexo Mn(TRAPyP) como catalisador multieletrônico. A fim de evidenciar este efeito foram realizados experimentos preliminares de reação da espécie Mn(TRAPyP) com PhIO, acompanhado por espectroscopia UV-Vis, avaliação de rendimento de produtos da oxidação de ciclo-hexano e ciclo-hexeno e, cinética de oxidação do ciclo-hexano. Os

resultados foram comparados com aqueles obtidos com o complexo análogo Mn(4-TRPyP).

Figura 6.1. Estrutura da meso-tetra(4-piridil)porfirinatomanganês(III)-tetrakis{bis-(2,2'-bipiridina)(aqua)rutênio(II)}, Mn(4-TRAPyP).

6.1.1. Reação com iodosilbenzeno

O espectro eletrônico de uma solução $2,7 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ da espécie Mn(4-TRAPyP) em acetonitrila exibe bandas de absorção em 623, 582, 473, 405, e 341 nm (Figura 6.2), que foram atribuídas respectivamente às bandas características III, IV, V, Va VI, enquanto a banda em 287 nm corresponde a uma transferência de carga rutênio-bipiridina, em analogia às atribuições descritas anteriormente em metanol e DMF¹¹. Após a adição de 10 µL de uma solução $2,3 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ de iodosilbenzeno em CH₂Cl₂:CH₃OH:H₂O (80:18:2), nenhuma mudança significativa foi observada no espectro em um intervalo de tempo de 15 min com medidas efetuadas a cada 15 s. Estes resultados sugerem que a espécie catalítica, O=Mn^VP, gerada a

partir do complexo Mn(TRAPyP) em presença de PhIO é mais reativa que aquela obtida com o seu análogo Mn(4-TRPyP) o qual contém ligantes cloreto ligados ao complexo de rutênio em vez de aqua ligantes.

Figura 6.2. Espectros eletrônicos obtidos antes e após a adição de iodosilbenzeno a uma solução de Mn(TRAPyP) em acetonitrila. Condições: $MnP = 2,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; solução de PhIO em uma mistura $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (80:18:2); cat:PhIO = 1:42.

6.1.2. Avaliação cinética da catálise oxidativa do ciclo-hexano

A Figura 6.3 apresenta a variação da concentração total dos produtos (ciclo-hexanol + ciclo-hexanona) em função do tempo de reação em diferentes concentrações do catalisador, Mn(TRAPyP). O perfil das curvas sugere que a oxidação do ciclo-hexanol se dá em duas fases distintas. Aparentemente, há uma fase inicial de formação de uma espécie intermediária muito ativa, em que se verifica uma formação rápida de produtos. Esta espécie muito ativa pode estar relacionada com um intermediário ativo em que espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, possivelmente, formadas pela reação dos complexos de rutênio periféricos com o PhIO, promovem a formação da espécie $\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}$, diminuindo a densidade eletrônica do anel por efeito indutivo de forma análoga ao efeito produzido por substituintes receptores de elétrons nos

grupos fenil das posições meso da tetra-(2,6-di-clorofenil)porfirina de manganês (MnTDCPP)^{12,13}. Apesar de que foi observado que ciclo-hexano é inerte ao ataque da espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ gerada numa solução de $\text{cis}-(\text{bpy})_2\text{pyRu}(\text{OH})_2^{2+}$ em tampão fosfato ($\text{pH} \sim 7$)¹, é provável que as espécies $[\text{O}=\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bipy})_2(\text{pyP})]^{2+}$ estejam participando ativamente da oxidação do ciclo-hexano na etapa inicial, porque o potencial de formação do para $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ nestas espécies (0,94 V vs EPH em $\text{pH} 6,8$)¹¹ é bem maior do que o apresentado para as espécies $(\text{bpy})_2\text{pyRu}(\text{OH})_2^{2+}$ (0,77 v vs EPH)². Neste sistema, foi relatado que a espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, correspondente ao intermediário $(\text{bpy})_2\text{pyRu}(\text{O})^{2+}$ é instável, sofrendo perda do ligante piridina¹. Assim é possível que os grupos rutênio periféricos sofram dissociação, mudando a natureza da espécie catalítica e os mecanismos da reação. De fato, a segunda etapa da reação catalítica, assemelha-se ao observado para o complexo análogo Mn(4-TRPyP), pois a concentração de produtos aumenta linearmente em função do tempo e, o comportamento cinético se ajusta ao esquema de pseudo-zero ordem.

Figura 6.3. Variação da concentração dos produtos com o tempo na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(4-TRPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μL ; $T = 25^\circ \text{C}$; atmosfera de nitrogênio.

Um gráfico da concentração de produtos em função do tempo para a porção da reação que se comporta linearmente é apresentado na Figura 6.4, para diferentes concentrações do catalisador. As inclinações das retas correspondem à constante de velocidade de pseudo-zero ordem (k_{obs}). Colocando num outro gráfico (Figura 6.5) os valores de k_{obs} como uma função da concentração do catalisador, tem-se uma reta, a qual indica uma dependência de primeira ordem da velocidade da reação com respeito ao catalisador. O valor obtido da constante de velocidade k foi $(9,4 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, a qual leva a uma de constante de segunda ordem (k') de $(1,94 \pm 0,08) \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ao considerar a concentração do ciclo-hexano (onde $k' = k/[\text{ciclo-hexano}]$). Considerando que o valor de k' obtido para a catálise oxidativa do ciclo-hexano utilizando o complexo análogo Mn(4-TRPyP) foi $(4,34 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, a qual é da mesma ordem de grandeza daquela obtida com a Mn(TRAPyP), supõe-se que, nesta etapa da reação em que o comportamento cinético é de pseudo-zero ordem, o complexo intermediário ativo na reação catalítica seja similar ao observado com a espécie Mn(4-TRPyP) e, envolve apenas o centro ativo da manganês-porfirina.

Figura 6.4. Dependência linear da concentração dos produtos em função do tempo na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol}$; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μL ; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

Figura 6.5. Dependência da constante de velocidade de pseudo-zero ordem (k_{obs}) com a concentração do catalisador na reação catalisada pela espécie Mn(TRAPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico da Figura 3.4); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μL ; $T = 25^\circ \text{C}$; atmosfera de nitrogênio.

Fazendo-se um gráfico com os pontos experimentais obtidos no intervalo de tempo inicial (Figura 6.6), foi observada uma curva exponencial de primeira ordem. Isto sustenta a hipótese de que há uma espécie que, inicialmente, apresenta elevada atividade catalítica, porém, sua atividade é diminuída após algum tempo. A partir do tempo de meia-vida foi possível estimar o valor da constante de velocidade na etapa inicial usando a expressão $k = 0,693/t_{1/2}$. O valor calculado para a amostra, contendo uma concentração de catalisador de $5,98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, foi de aproximadamente $8,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, que dividido pela concentração do catalisador, dá uma constante de segunda ordem, k , em torno de $1,5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ e, levando em conta a concentração do ciclo-hexano, a constante de velocidade seria $0,31 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$. A concentração de produtos medida nesta etapa ($1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em ~ 26 min) corresponde aproximadamente à metade da observada no final da reação ($3,64 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em ~ 104 min). Isto significa que a reação ocorre muito mais rapidamente na primeira fase, uma vez que o tempo final corresponde a cerca de quatro vezes o tempo decorrido na primeira etapa.

Figura 6.6. Variação da concentração dos produtos no intervalo tempo que corresponde à primeira fase da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP= $5,98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; PhIO = $1,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol}$; volume total (DCE:ACN = 4:1) = $381 \mu\text{L}$; T = 25°C ; atmosfera de nitrogênio.

Os dados obtidos para este sistema são preliminares. É necessário investigar mais detalhadamente o efeito da concentração do substrato sobre a velocidade da reação e determinar o efeito isotópico cinético a fim de confirmar a contribuição das espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ na catálise oxidativa do ciclo-hexano.

Uma observação da distribuição de produtos (Figura 6.7) também evidencia que há uma elevada atividade inicial, de modo que ciclo-hexanona é formado em pequena proporção apenas no início, enquanto que a concentração de ciclo-hexanol aumenta em função do tempo até a “saturação”. A espécie Mn(TRAPyP) é nitidamente mais seletiva na formação do ciclo-hexanol do que seu análogo clorado apresentado no capítulo 3, Mn(4-TRPyP). Esta é uma indicação do efeito promotor decorrente da substituição do ligante cloreto por aqua. Possivelmente, os complexos polipiridínicos de rutênio periféricos atuam como sítios catalíticos pela formação de espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ ou acentuam o caráter “retirador” de elétrons, tornando o centro porfirínico mais eletrofílico.

Figura 6.7. Distribuição dos produtos com o tempo da reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP = $2,27 \times 10^{-7}$ mol ; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.

6.1.3. Rendimentos de Produtos Obtidos

A Tabela 6.1 apresenta os rendimentos de produtos obtidos na reação de oxidação do ciclo-hexano ($9,2 \times 10^{-4}$ mol) com iodosilbenzeno ($2,7 \times 10^{-4}$ mol) catalisada pela Mn(TRAPyP) ($1,21 \times 10^{-4}$ mol) em uma mistura de solvente (DCE/ACN), a 25° C, comparado ao resultado obtido nas mesmas condições com o composto análogo Mn(4-TRPyP). A espécie Mn(TRAPyP) apresentou um rendimento global um pouco maior no intervalo de tempo de 15 min em que foi conduzido o experimento, o que demonstra sua maior atividade catalítica. Além disso, a espécie Mn(TRAPyP) mostrou uma maior seletividade de formação de ciclo-hexanol, indicada pela maior razão álcool/cetona. Isto sugere a contribuição da espécie $Ru^{IV}=O$, seja pela diminuição da densidade eletrônica do anel, tornando o centro $Mn^V=O$ mais eletrofílico, ou participando como uma espécie ativa na catálise.

Tabela 6.1. Hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos Mn(TRAPyP) e Mn(4-TRPyP)^a

catalisador	R-ol (% mol) ^c	R-ona (%mol) ^c	R-Cl (%mol) ^c	ol/ona Total (% mol) ^c	Rendimento Total (% mol) ^c	TON ^b
Mn(TRAPyP)	33	6	0	5,5	39	9
Mn(4-TRPyP)	23	10	1	2,3	34	9

^aMnP, $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexano, $9,2 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloetano (DCE), 200 μ L; acetonitrila (ACN), 80 μ L; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N₂; T = 25° C. R-ol = ciclo-hexanol; R-ona = ciclo-hexanona; R-Cl = clorociclo-hexano.

^bTON (*turnover number*) = mol de produtos/mol do catalisador.

^cbaseado na quantidade inicial de PhIO, erro médio de 3%.

A diferença efetiva destas duas espécies pode ser observada quando comparados na oxidação de um substrato mais reativo como o ciclo-hexeno (Tabela 6.2). Conduzindo a reação em presença de ar, observa-se, para ambas as espécies, um bom rendimento do epóxido, mas uma quantidade significativa dos produtos de oxidação alílica (ciclo-hex-2-en-1-ol e ciclo-hex-2-en-1-ona), sendo que a espécie Mn(TRAPyP) exibe um rendimento total consistentemente maior do que 100%. A reação conduzida com o complexo Mn(TRAPyP) em atmosfera inerte reduziu abruptamente o rendimento total e aumentou consideravelmente a seletividade ao epóxido. O mesmo efeito foi observado com outros catalisadores metaloporfirínicos para os quais foram observados rendimentos maiores do que 100% para reações realizadas na presença de ar¹⁵⁻¹⁸, e pode ser atribuído ao mecanismo de autooxidação envolvendo a reação dos radicais ciclo-hexila, que escapam da gaiola do intermediário, com O₂^{19,20}.

Tabela 6.2. Epoxidação do ciclo-hexeno por PhIO catalisada pelos complexos Mn(TRAPyP) e Mn(4-TRPyP)^a

catalisador	epóxido (% mol) ^c	álcool alílico (%mol) ^c	cetona alílica (%mol) ^c	ol/ona	Rendimento Total (% mol) ^c	TON ^b
Mn(TRAPyP)	100(29)	67(10)	54(1)	0,8(2,5)	221(40)	275(8)
Mn(4-TRPyP)	37	15	11	1,4	107	13

^aMnP, $1,2 \times 10^{-7}$ mol; PhIO, $2,7 \times 10^{-6}$ mol; ciclo-hexeno, $4,9 \times 10^{-4}$ mol; 1,2-dicloetano (DCE), 250 μ L; acetonitrila (ACN), 80 μ L; clorobenzeno como padrão interno; solventes borbulhados com N₂; T = 25° C.

^bTON (número de *turnover*) = mol de produtos/mol do catalisador.

^cbaseado na quantidade inicial de PhIO, erro médio de 3%. Os valores entre parenteses foram obtidos em atmosfera de nitrogênio.

Os resultados de rendimento de reação com o ciclo-hexeno são mais uma evidência da possível participação dos sítios dos complexos periféricos atividade catalítica pela formação de espécies $[O=Ru^{IV}(bipy)_2(pyP)]^{2+}$. Os números de *turnover* na reação envolvendo a espécie Mn(4-TRPyP) e para o experimento conduzido na ausência de ar com a Mn(TRAPyP) são comparáveis àqueles observados na hidroxilação do ciclo-hexano, sugerindo que a reação catalítica, nestes casos, depende da ativação de um mesmo sítio catalítico. No entanto, na reação realizada com a espécie Mn(TRAPyP) em presença de ar o número de turnover aumentou de cerca de 34 vezes, indicando uma atividade muito mais elevada. Provavelmente, espécies $[O=Ru^{IV}(bipy)_2(pyP)]^{2+}$ estejam sendo geradas pela reação com PhIO e reagindo com o ciclo-hexeno através de um ataque preferencial na ligação C-H, resultando em epóxido e compostos alílicos como produtos^{21,22}. Por sua vez, os radicais ciclo-hexenila formados na etapa intermediária podem reagir com PhIO ou com oxigênio do ar.

6.2. Conclusões

Observou-se que efeitos supramoleculares relacionados à substituição de um simples ligante cloreto por aquo nos complexos periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O ; $n = 1, 2$, respectivamente) é capaz de aumentar a atividade intrínseca do catalisador em função da formação de espécies $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bipy})_2(\text{O})]^{2+}$, que podem atuar como sítios catalíticos adicionais ou promover, por efeito indutivo, a atividade do centro ativo $\text{O}=\text{V}^{\text{Mn}}\text{P}$ pela diminuição da densidade eletrônica do anel porfirínico.

6.3. Referências Bibliográficas

- (1) Moyer, B. A.; Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2310.
- (2) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 436.
- (3) Thompson, M. S.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4106.
- (4) Thompson, M. S.; Degiovani, W. F.; Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4972-4977.
- (5) Binstead, R. A.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3287.
- (6) Gilbert, J. C.; Roecker, L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1126.
- (7) Roecker, L.; Meyer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 746.
- (8) Dobson, J. C.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3283.
- (9) Adeyemi, S. A.; Dovletoglou, A.; Guadalupe, A. R.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1375.
- (10) Dobson, J. C.; Helms, J. H.; Doppelt, P.; Sullivan, B. P.; Hatfield, W. E.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2200.
- (11) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *562*, 145.
- (12) Mansuy, D. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 129.

-
- (13) Parton, R. F.; Vankelecom, I. F. J.; Tas, D.; Janssen, K. B. M.; Knops-Genits, P. P.; Jacobs, P. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 125, 283.
- (14) Connors, K. A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction rates in Solution*; VCH Publishers: New York, 1990.
- (15) Traylor, T. G.; Miksztal, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7443.
- (16) Assis, M. D.; Lindsay-Smith, J. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2221.
- (17) Cooke, P. R.; Lindsay-Smith, J. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1913.
- (18) Schiavon, M. A.; Iamamoto, Y.; Nascimento, O. R.; Assis, M. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 213.
- (19) Paulson, D. R.; Ullmann, R.; Sloane, R. S.; Closs, G. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 429.
- (20) Battioni, P.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D.; Byun, Y. S.; G. Traylor, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1051.
- (21) Ho, C.; Leung, W. H.; Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2933.
- (22) Kanmani, A. S.; Vancheesa, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 125, 127.

CAPÍTULO 7 – Considerações Finais

*“O homem é semelhante à vaidade;
os seus dias são como a sombra que passa”.
Sl 144:4*

*“...Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo
aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna”.
Jo 3:16*

7.1. Considerações Finais e Perspectivas

Os resultados do estudo cinético da oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelos isômeros Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP) não apresentaram diferença significativa em termos de atividade catalítica. No entanto, o efeito isotópico cinético foi de grande importância na confirmação da contribuição do efeito do supramolecular, relacionado à conformação espacial dos complexos periféricos no composto porfirínico, na estrutura do intermediário catalítico. Este efeito também foi evidenciado pela detecção de clorociclo-hexano em maior rendimento (3%) na reação catalisada pelo isômero Mn(3-TRPyP), quando comparada à Mn(4-TRPyP) (1%), possivelmente formados pela reação dos intermediários com caráter radicais ciclo-hexila com o ligante cloreto, sustentando a hipótese de que a proximidade dos periféricos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ do sítio ativo é capaz de influenciar a atividade e/ou a seletividade do catalisador. Possivelmente, este efeito afetaria mais significativamente o rendimento de reações com substratos mais volumosos e com maior densidade eletrônica como: o-eugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, **A**), calcona ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$, **B**) e cinamato de metila ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, **C**), cujas estruturas são apresentadas no Esquema 7.1. Estes compostos foram cedidos pelo Professor Hans Vietler do IQ-USP, sendo que os primeiros ensaios foram de bastante incentivo para a continuidade dos estudos, posteriormente. O que se espera é que haja uma diferença significativa no rendimento e/ou seletividade dos produtos de reação em função da acessibilidade do substrato ao sítio ativo dos intermediários catalíticos isoméricos.

Esquema 7.1

O efeito isotópico cinético foi muito significativo na compreensão do mecanismo de ordem zero e na interpretação das diferenças na distribuição de produtos na catálise envolvendo os isômeros supramoleculares Mn(3- e 4-TRPyP). A

cinética de ordem zero com relação aos produtos de reação está relacionada às condições experimentais, uma vez que o substrato foi usado em grande excesso e não houve decomposição do catalisador durante o tempo em o experimento foi conduzido. No entanto, na literatura que trata de cinética de reações não há exemplos que ilustrem a elucidação deste tipo de mecanismo. Portanto, os resultados aqui apresentados representam uma contribuição inédita na área de cinética e mecanismos de reações químicas.

O complexo Mn(3-TCP) apresentou maior atividade catalítica na oxidação catalítica do ciclo-hexano do seu análogo Mn(3-TPyP). Este resultado, confirma a hipótese da contribuição dos periféricos, como espécies ‘retiradoras’ de elétrons, no aumento do caráter eletrofílico do sítio catalítico da porfirina de manganês¹. Neste caso, a estrutura da unidade [Ru₃O] nos clusters de trinucleares de acetato de rutênio favorece um maior caráter aceitador de elétrons, quando comparados aos complexos polipiridínicos de rutênio. Um estudo mais amplo comparando a cinética na oxidação catalítica de substratos orgânicos pelos isômeros Mn(3-TCP) e Mn(4-TCP) será muito significativa, considerando a possibilidade de explorar os efeitos de acoplamento eletrônico e conformação espacial na catálise seletiva de diferentes substratos. O significativo aumento da seletividade destes complexos em condições de baixa solubilidade aponta para a possibilidade de exploração da atividade de sistemas encapsulados ou ancorados em matrizes sólidas.

O estudo envolvendo os clusters trinucleares de acetato de rutênio foi muito significativo para compreender a necessidade de um sítio contendo um ligante oxidável nas condições experimentais da catálise para que ocorra a oxidação catalítica de substratos orgânicos com iodosilbenzeno. Esta observação leva à conclusão de que na catálise promovida pelas espécies Mn(3-TCP) e Mn(4-TCP) em presença de iodosilbenzeno, os clusters não atuam como sítios catalíticos, mas apenas exercem um papel de promotor da atividade do centro ativo da manganês-porfirina^{1,2}. Foi possível caracterizar a formação eletroquímica da oxo-espécie [Ru₃^{IV,IV,III}(O)]⁺ (E_{1/2} = 1,07 V vs EPH em pH 6,7) que apresentou uma atividade na oxidação de álcool benzílico (k'_f = 214,6 mol⁻¹ dm³ s⁻¹) mais alta que a de outras espécies oxo de complexos polipiridínicos de rutênio em estado de oxidação elevado relatadas na literatura³. A espécie [Ru₃^{IV,IV,III}(O)]²⁺ também foi capaz de oxidar metanol com atividade relativamente mais baixa. A espécie [Ru₃^{III,III,III}(OH)] formada

em meio básico, a partir dos clusters $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (meio aquoso) ou $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ (solução metanólica), desproporciona-se em espécies $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]^+$ e $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}(\text{H}_2\text{O})]$. A espécie $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})]^+$ formada em metanol foi capaz de oxidar o álcool a formaldeído (detectado pelo método de Nash); e, em meio aquoso, ocorre a formação de uma nova espécie dimérica: possivelmente $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}]^{2+}$. O isolamento dessa espécie é possível e desperta interesse na investigação de suas propriedades de valência mista.

Na comparação da atividade dos isômeros porfirínicos Mn(3- e 4-TRPyP), concluiu-se que o complexo Mn(3-TRPyP) é o mais interessante para a ativação de ligações C-H com PhIO, por apresentar um efeito estereoquímico que favorece a formação do intermediário ativo. Entretanto, a espécie Mn(3-TCP) mostrou-se um melhor catalisador que o análogo Mn(3-TRPyP), por apresentar a contribuição adicional de maior efeito eletrônico.

A substituição do ligante cloreto por aqua nos complexos poliridínicos de rutênio periféricos à porfirina de manganês conduziu a uma maior seletividade das espécies supramoleculares (a razão ol/ona pode chegar a cerca de 17:1; ver Figura 6.7) na oxidação do ciclo-hexano. Os resultados preliminares exibem uma elevada reatividade na epoxidação do ciclo-hexeno, sugerindo a formação de espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ que participam como sítio catalítico na reação. Necessita-se de mais investigações para elucidar o comportamento desses sistemas nestas reações, especificamente. No entanto, a formação de espécies $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ já foi confirmada em trabalho publicado por nosso grupo de pesquisa⁴.

7.2. Referências Bibliográficas

- (1) Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 206.
- (2) Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nicolaou, S.; Dovidauskas, S. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 187.
- (3) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1836.

-
- (4) Araki, K.; Winnischofer, H.; Viana, H. E. B.; Toyama, M. M.; Engelmann, F. M.; Mayer, I.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 562, 145.

CURRICULUM VITAE

NOME: Genebaldo Sales Nunes

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: nascido em Salvador, em 08 de março de 1968.

EDUCAÇÃO

Complexo Escolar Alípio Franca, Salvador (BA), 1985.

Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA), 1994.
Bacharelado em Química

Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA), 1998.
Mestrado em Química

OCUPAÇÃO

Professor Assistente, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 1999 até o presente.
Bolsista: CAPES/PICD

Professor de Substituto, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 1998 até 1999.

Professor de Química do Ensino Médio na Rede Estadual de Ensino do Estado da Bahia, 1997 até 2000.

PUBLICAÇÕES

1. de Souza, V. R.; Nunes, G. S.; Rocha, R. C.; Toma, H. E., Spectroscopy, electrochemistry and catalytic properties of ruthenium(II) complexes containing the tetradentate Schiff base ligand N,N '-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diiminopropane, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 348, 50.
2. de Andrade, J. B.; Nunes, G. S.; Veiga, M. P.; Costa, A. C. S.; Ferreira, S. L. C.; Amorim, A. M. M.; Reis, S. T., Spectrophotometric and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of titanium in ilmenites after rapid dissolution with phosphoric acid, *Talanta* **1997**, 44(2), 165.

3. Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. Kinetic and Mechanism of Cyclohexane Oxidation Catalyzed by Supramolecular Manganese(III)Porphyrins, *J. Catalysis*, submetido.
4. Mayer, I.; Nunes, G. S.; Toma, H. E.; Araki, K. Supramolecular Catalytic Effects in Tetra-ruthenated Manganese porphyrins, *Eur. J. Inor. Chem.*, submetido.

Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema mostrando as estruturas das porfirinas supramoleculares obtidas pela coordenação de quatro grupos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$, $\text{M}(\text{TRPyP})$; $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, $\text{M}(\text{TCP})$; $[\text{Ru}(\text{edta})]^-$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ à <i>meso</i> -tetra(4-piridil)porfirina, onde $\text{M} = \text{Mn}^{3+}$, Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}).	9
Figura 1.2. Mecanismo de hidroxilação de alcanos.	12
Figura 1.3. Uma Oxomanganês(V) porfirina solúvel em meio aquoso.	12
Figura 1.4. Espectro UV-Vis de uma solução em 1,2-dicloroetano obtida pela mistura de volumes equivalentes de soluções de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TCP}$ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) e iodosilbenzeno ($1,4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em célula de fluxo, como uma função do tempo.	14
Figura 1.5. Diagrama qualitativo de orbitais moleculares para o sistema π dos clusters trinucleares de rutênio em simetria D_{3h} (A) e C_{2v} (B). O detalhe à esquerda representa o sistema de coordenadas que foi utilizado na construção do diagrama. A notação (') indica uma coordenada local.	17
Figura 1.6. Espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]^+$ em acetonitrila. Os números indicados relacionam as bandas, obtidas por deconvolução, às transições destacadas no diagrama da Figura 1.5.	19
Figura 1.7. Voltamogramas Cíclicos do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pz})_3]$ (3 mmol dm^{-3}) obtido em diferentes velocidades de varredura, em acetonitrila ($[\text{NEt}_4\text{ClO}_4]$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), na faixa de potencial de 2,0 a $-2,0 \text{ V}$ vs EPH.	20
Figura 1.8. Dependência linear dos potenciais redox de clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{L})_3]$ vs pK_a dos ligantes N-heterocíclicos L: pz, pirazina; py, piridina; mpz, metilpirazina; dmpz, 2,6-dimetilpirazina; ampz, 2-aminopirazina; mspy, 4-carboximetilpiridina; acpy, 4-acetilpiridina; adpy, isocotinamida; tbpy, 4- <i>terc</i> -butilpiridina; e ampy, 4-aminopiridina.	21
Figura 1.9. Comportamento espectroeletroquímico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{pz})_3]$ em acetonitrila (---) e em solução aquosa (—) em diversos potenciais aplicados (V vs EPH). $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (H_2O) ou $[\text{TEAClO}_4] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (ACN).	22

- Figura 3.1.** Representação estrutural dos complexos isômeros contendo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl]⁺ coordenados à periferia do anel porfirínico: Mn(3-TRPyP) e Mn(4-TRPyP).....49
- Figura 3.2.** Espectro Eletrônico e deconvolução espectral para a espécie Mn(3-TRPyP) em metanol. Em detalhe: Expansão das bandas na região de 540 a 900 nm.....51
- Figura 3.3.** Espectros Eletrônicos obtidos antes e após a adição de iodosilbenzeno a uma solução de (A) Mn(4-TRPyP) e (B) Mn(3-TRPyP) em acetonitrila. Condições: MnP = $4,6 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³; solução de PhIO em uma mistura CH₂Cl₂:CH₃OH:H₂O (80:18:2); cat:PhIO = 1:10.....52
- Figura 3.4.** Gráfico de absorvância × tempo para a reação de 2 mL de uma solução $4,6 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ de Mn(3-TRPyP) em acetonitrila contendo (A) $1,2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ e (B) $2,4 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ de PhIO. Uma solução estoque $2,36 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ de PhIO foi preparada em uma mistura CH₂Cl₂:CH₃OH:H₂O (80:18:2).....53
- Figura 3.5.** Variação da concentração dos produtos com o tempo da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada por (A) Mn(3-TRPyP) ou (B) Mn(4-TRPyP). Condições: MnP= $1,13 \times 10^{-7}$ mol ; iodosilbenzeno= $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano= $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 µL) ; Volume total (DCE(130 µL)/ACN)= 381 µL; T= 25° C; atmosfera de nitrogênio.....55
- Figura 3.6.** Gráficos obtidos das equações (A) 3.4 e (B) 3.5 a partir dos dados de concentração de ciclo-hexanol como uma função do tempo nas mesmas condições apresentadas na Figura 3.5.....56
- Figura 3.7.** Variação da concentração dos produtos em função do tempo da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada por Mn(3-TRPyP). Condições: iodosilbenzeno= $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano= $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 µl); Volume total (DCE(130 µl) /ACN)= 381 µL; T= 25° C; atmosfera de nitrogênio.....57
- Figura 3.8.** Dependência da constante de velocidade de pseudo-ordem zero (*k*_{obs}) com a concentração de (A) Mn(3-TRPyP) e (B) Mn(4-TRPyP). Condições: PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano= $1,84 \times 10^{-3}$ mol (200 µl); Volume total(DCE (130 µl)/ACN)= 381 µL; T= 25° C; atmosfera de nitrogênio.....58

Figura 3.9. Dependência da constante de velocidade de pseudo-ordem zero (k_{obs}) com a concentração de ciclo-hexano na reação catalisada pela espécie $\text{Mn}(3\text{-TRPyP})$. Condições: $[\text{Mn}(3\text{-TRPyP})] = 5,98 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{PhIO} = 1,14 \times 10^{-5} \text{ mol}$; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol}$; Volume total(DCE/ACN) = $381 \mu\text{L}$; $T = 25^\circ \text{C}$; atmosfera de nitrogênio.....59

Figura 3.9. Estruturas propostas para as espécies $\text{M}(4\text{-TRPyP})$ e $\text{M}(3\text{-TRPyP})$ (A). Otimização estrutural pelo método ZINDO/S (B) vista de topo e (C) vista lateral.....60

Figura 4.1. Espectro Eletrônico de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH (A) 1,9 - 6,5 e (B): a) 6,5; (b) 7,7; (c) 8,3; (d) 8,9; (e) 9,5; (f) 11,1 e 11,5 (tampão Britton-Robinson, em solução de $\text{NaTFA } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Detalhe: Gráfico pH vs. $\log[(A-A_0)/(A-A_f)]$, onde A, A_0 and A_f são, respectivamente, a absorvância medida em um dado pH, o valor inicial (pH mais baixo) e final (pH mais alto). Medidas obtidas imediatamente após o preparo das soluções.....77

Figura 4.2. Espectro Eletrônico de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$ em pH: a) 1,9; (b) 8,3; (c) 8,9; (d) 9,5; (e) 11,1; (f) 12,0 (tampão Britton-Robinson, $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaTFA). Medidas obtidas 24 h após o preparo das soluções. Estrutura proposta para o dímero $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{O})\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}]$ (à direita).....79

Figura 4.3. Espectro Eletrônico da fase orgânica após a extração com éter-etílico de uma solução aquosa $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH 12,0 mantido por tampão Britton-Robinson ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaTFA).....80

Figura 4.4. Espectros Eletrônicos obtidos da fase aquosa, após a extração com éter-etílico, de uma solução aquosa $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{OH}_2)]^+$) em pH 12,0 mantido por tampão Britton-Robinson ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ NaTFA). (A) espectros tomados a partir de solução preparada com 24 h de antecedência: após 1ª extração com éter (a); após 3ª extração (b); (B): extração feita após 10 min do preparo da solução (a); extração de solução preparada com 24 h de antecedência (b).....81

Figura 4.5. Variação do Espectro Eletrônico (A) de uma solução $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 11,44 mantido por tampão Britton-Robinson

(0,1 mol dm⁻³ NaTFA) em função do tempo. Variação da Absorvância (B) em 697 e 897 nm como função do tempo (T=25 °C).....82

Figura 4.6. Variação inicial da absorvância (697 nm) com o tempo de uma solução 1,38x10⁻⁴ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(H₂O)]⁺ em pH= 11,44 mantido por tampão Britton-Robinson (0,1 mol dm⁻³ NaTFA, T=25 °C).....83

Figura 4.7. Titulação Espectrofotométrica (A) de uma solução 1,0 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ (0,1 mol dm⁻³ HClO₄) com quantidades equivalentes de [(NH₄)₄(Ce(SO₄)₄).2H₂O 0,1 mol dm⁻³ (1 mol dm⁻³ H₂SO₄) a 25 °C. Variação da absorvância em 683 nm como uma função da razão molar Ce(IV):cluster (B).....84

Figura 4.8. Voltamogramas Cíclicos de uma solução do cluster Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺ 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ em pH (a) 2,5; (b) 6,7 e (c) 9,5 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹85

Figura 4.9. Voltamogramas Cíclicos de uma solução 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ (Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺) em pH 1,4 e 2,5 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.....87

Figura 4.10. Voltamogramas Cíclicos de uma solução 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ ([Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺) em pH (A) 2,1 e (B) 2,5 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Valores de E_{1/2} e E_p tomados dos voltamogramas a 50 mV s⁻¹89

Figura 4.11. Voltamograma Cíclico de uma solução 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ ([Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺) em pH 2,5 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA) a 5 mV s⁻¹.90

Figura 4.12. Voltamograma Cíclico de uma solução 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ ([Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺) em pH 6,7 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Valores de E_{1/2} e E_p tomados dos voltamogramas a 50 mV s⁻¹.....93

Figura 4.13. Voltamograma Cíclico de uma solução 1,3 × 10⁻³ mol dm⁻³ do cluster [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ ([Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺) em pH 9,5 (0,1 mol dm⁻³ NaTFA). Valores de E_{1/2} e E_p tomados dos voltamogramas a 50 mV s⁻¹.....94

Figura 4.14. Diagrama E_{1/2} vs pH para [Ru₃O(OAc)₆(py)₂(H₂O)]⁺ ([Ru₃^{III,III,III}(H₂O)]⁺). As retas através dos pontos experimentais representam os valores de E_{1/2} para os pares indicados. A linha vertical indica o valor aproximado de pK_a.....96

- Figura 4.15.** Espectroeletróquímica de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 2,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 1,34 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.....98
- Figura 4.16.** Espectroeletróquímica de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 1,12 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.....99
- Figura 4.17.** Espectroeletróquímica de redução de uma solução $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) na faixa de potencial de 0,47 a 0,12 V (vs EPH). À direita, indicação no voltamograma da faixa de potencial em que se observa a variação espectral.....100
- Figura 4.18.** Estrutura proposta para o dímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ isolado de uma solução aquosa do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ em meio básico.....101
- Figura 4.19.** Espectros Eletrônicos de soluções $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$ (a) e $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ (b) em solução aquosa.....101
- Figura 4.20.** Voltamogramas Cíclicos de soluções $1,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ em acetonitrila contendo TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Varreduras na faixa de (A) $-1,5$ a $2,5$ V e (B) $-0,25$ a $1,5$ V vs EPH.....102
- Figura 4.21.** Espectro de Massa *ESI-MS* de uma solução contendo o dímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ em metanol. Em detalhe: Estrutura da espécie em $m/z=1751$104
- Figura 4.22.** Espectro de Massa *ESI-MS/MS* do íon $m/z = 1751,7$ de uma solução contendo o dímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2\}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ em metanol.....104
- Figura 4.23.** Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear da corrente de pico anódico com a concentração do álcool benzílico.....106
- Figura 4.24.** Variação da corrente de pico como uma função da velocidade de varredura para a oxidação de álcool benzílico ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) catalisada pelo

cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA).....107

Figura 4.25. (A) Potencial de pico como uma função do logaritmo da velocidade de varredura para a oxidação de álcool benzílico ($3,85 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) em pH 6,7 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). (B) Intensidade da corrente de pico como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura.....108

Figura 4.26. (A) Razão da corrente de pico cinético pela corrente de pico controlada por difusão como uma função da raiz quadrada de ψ ($\psi = k_f/a$; $a = nFv/RT$)²⁴. (B) Gráfico de k_f/a vs $1/v$ (k_f = parâmetro cinético da reação; $a = nFv/RT$; v = velocidade de varredura).....110

Figura 4.27. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 3,0 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear da corrente de pico anódico com a concentração do álcool benzílico.....110

Figura 4.28. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 9,5 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) em presença de diferentes concentrações de álcool benzílico (BzOH) a 50 mV s^{-1} . (B) Dependência linear das correntes de pico anódico com a concentração do álcool benzílico nos potenciais de 0,82 e 1,0 V vs EPH, respectivamente.....111

Figura 4.29. Dependência linear das correntes de pico anódico ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) com a concentração de álcool benzílico (BzOH) ou de metanol (MeOH) na oxidação catalisada pelo cluster ($1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]^+$) em pH 8,3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA).....112

Figura 4.30. Espectro eletrônico de uma solução $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ ($[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$) em metanol contendo $0,04 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA (a) e em presença de NaOH com proporções [cluster]:[OH⁻] de (b) 1:1 e (c) 1:2.....114

Figura 4.31. Gráfico de $[\text{Ru}]_T/[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{H}_2\text{O})]$ vs $1/[\text{OH}^-]$ obtido a partir de soluções $1,60 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em metanol ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) a 25°C após 6 min da adição de NaOH ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ em metanol) para dar

uma proporção $[\text{cluster}]/[\text{OH}^-]$ de 1:10, 1:12, 1:15 e 1:18. As concentrações das espécies foram medidas a partir dos espectros eletrônicos pelo acompanhamento da variação das bandas em 340 nm ($\epsilon = 7670 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) e em 678 nm ($\epsilon = 4030 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$).....117

Figura 4.32. Mudança no espectro eletrônico decorrente da adição de base a uma solução $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em metanol ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) a 25°C , na proporção $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-] = 1:10$118

Figura 3.33. (A) Variação da Absorvância como uma função do tempo para uma solução $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ em metanol ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA) a 25°C , em uma proporção $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ de 1:10. (B) Gráfico de $\ln[A-A_{\text{inf}}]$ vs tempo.....119

Figure 4.34. Voltamogramas Cíclicos (A) de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol, $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA, usando eletrodo de disco de carbono vítreo. (B) linha de base vs varredura a 50 mV s^{-1}120

Figure 4.35. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA), usando eletrodo de disco de carbono vítreo (100 mV s^{-1}), contendo razões $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ 1:0, 1:1 e 1:2.....125

Figure 4.36. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA), usando eletrodo de disco de carbono vítreo, contendo razão $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ 1:2. Varredura anódica na faixa de (A) $-1,15$ a $1,85 \text{ V}$ vs EPH e (B) $-1,15$ a $1,35 \text{ V}$126

Figure 4.37. Voltamogramas Cíclicos de uma solução $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$ em metanol ($0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA), usando eletrodo de disco de carbono vítreo, contendo razão $[\text{cluster}]:[\text{OH}^-]$ 1:1. Varredura anódica na faixa de $-0,2$ a $1,0 \text{ V}$ vs EPH.....127

Figura 4.38. Espectroeletrólítica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol, antes e após a adição de NaOH em razões molares 1:1 e 1:2 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). À direita, região de potencial investigada indica nos voltamogramas cíclicos.....128

- Figura 4.39.** Espectroeletróquímica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol, antes e após a adição de NaOH em razões molares 1:1 e 1:2 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA). À direita, região de potencial investigada indicada nos voltamogramas cíclicos.....130
- Figura 4.40.** Espectroeletróquímica de uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em metanol (CH_3OH), $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaTFA e, em acetonitrila (CH_3CN), $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAClO₄.....131
- Figura 4.41.** Variação em função do tempo das quantidades de *tert*-butil-hidroperóxido e do ciclo-hexanol produzido durante a oxidação do ciclo-hexano.....136
- Figura 4.42.** Variação da concentração de produtos como uma função do tempo na oxidação de ciclo-hexano por *tert*-butil-hidroperóxido catalisada pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$. Condições: Cluster = $6,7 \times 10^{-7} \text{ mol}$, *t*-BuOOH = $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, ciclo-hexano = $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ em 3 mL de diclorometano, a 25°C137
- Figura 4.43.** Variação nos Espectros Eletrônicos de soluções $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de (A) TBHP ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) e (B) PhIO ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}$).....139
- Figura 4.44.** Sobreposição dos Espectros Eletrônicos obtidos de soluções $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de TBHP ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) ou PhIO ($1 \times 10^{-5} \text{ mol}$).....140
- Figura 4.45.** Variação Espectro Eletrônico de uma solução $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ em decorrência da adição de TBHP ($1,71 \times 10^{-5} \text{ mol}$) e ciclo-hexano ($1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$).....140
- Figura 4.46.** Espectros Eletrônicos de soluções $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]\text{PF}_6$ antes e após adição de TBHP ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$).....142
- Figura 5.1.** Representação estrutural dos complexos isômeros contendo clusters trigonais de acetato de rutênio coordenados à periferia do anel porfirínico: Mn(3-TCP) e Mn(4-TCP).....149
- Figura 5.2.** Distribuição de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP

= $2,2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....152

Figura 5.3. Variação da concentração de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....153

Figura 5.4. Dependência linear da concentração de produtos com o tempo de reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....154

Figura 5.5. Dependência da constante de velocidade de pseudo-zero ordem (k_{obs}) com a concentração do catalisador na oxidação do ciclo-hexano pela espécie Mn(3-TCP). Condições: MnP (concentrações indicadas na Figura 5.3); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....154

Figura 5.6. Efeito isotópico na reação na oxidação do ciclo-hexano (C₆H₁₂ e C₆D₁₂) com iodosilbenzeno, catalisada pelo complexo Mn(3-TCP). Condições: MnP = $9,7 \times 10^{-8}$ mol; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $9,2 \times 10^{-4}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....155

Figura 6.1. Estrutura da meso-tetra(4-piridil)porfirinatomanganês(III)-tetrakis{bis-(2,2'-bipiridina)(aqua)rutênio(II)}, Mn(TRAPyP).....159

Figura 6.2. Espectros eletrônicos obtidos antes e após a adição de iodosilbenzeno a uma solução de Mn(TRAPyP) em acetonitrila. Condições: MnP = $2,7 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³; solução de PhIO em uma mistura CH₂Cl₂:CH₃OH:H₂O (80:18:2); cat:PhIO = 1:42.....160

Figura 6.3. Variação da concentração dos produtos com o tempo na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times$

10^{-3} mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....161

Figura 6.4. Dependência linear da concentração dos produtos em função do tempo na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....162

Figura 6.5. Dependência da constante de velocidade de pseudo-zero ordem (kobs) com a concentração do catalisador na reação catalisada pela espécie Mn(TRAPyP). Condições: MnP (concentrações indicadas no gráfico da Figura 3.4); PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....163

Figura 6.6. Variação da concentração dos produtos no intervalo tempo que corresponde à primeira fase da reação de oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP = $5,98 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....164

Figura 6.7. Distribuição dos produtos com o tempo da reação na oxidação do ciclo-hexano com iodosilbenzeno, catalisada pela Mn(TRAPyP). Condições: MnP = $2,27 \times 10^{-7}$ mol; PhIO = $1,14 \times 10^{-5}$ mol; ciclo-hexano = $1,84 \times 10^{-3}$ mol; volume total (DCE:ACN = 4:1) = 381 μ L; T = 25° C; atmosfera de nitrogênio.....165

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Constantes de velocidade para a oxidação do ciclo-hexano com PhIO obtidas em função da concentração do catalisador a 25° C.....	58
Tabela 3.2. Efeito Isotópico Cinético Primário para a oxidação de ciclo-hexano com PhIO catalisada pelos isômeros da Mn(TRPyP).....	64
Tabela 3.3. Hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos de manganês-porfirinas tetrarutenados supramoleculares.....	69
Tabela 3.4. Oxidação do ciclo-hexeno por PhIO catalisada pelos complexos de manganês-porfirinas tetrarutenados supramoleculares.....	71
Tabela 4.1. Potenciais de redução padrão para espécies formadas a partir de O ₂ em água em pH 2,5 (O ₂ , 1 atm, 1,0 mmol dm ⁻³).....	91
Tabela 4.2. Variação de energia livre para a oxidação da água a O ₂ ou estados de oxidação intermediários.	91
Tabela 4.3. Valores de E _{1/2} dos pares redox relacionados ao dímero [{Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ }] ₂ O]Cl ₂	102
Tabela 4.4. Valores de k _{obs} estimados para a reação de oxidação do metanol.....	119
Tabela 4.5. Valores de E _{1/2} obtidos para os pares redox associados ao cluster [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ CH ₃ OH]PF ₆ em diferentes condições de reação.....	121
Tabela 4.6. Oxidação do ciclo-hexeno catalisada pelos clusters [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆ (A) e [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₃]PF ₆ (B) em presença de iodosilbenzeno.....	133
Tabela 4.7. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆ em presença de terc-butil-hidroperóxido.....	135
Tabela 4.8. Oxidação do ciclo-hexano catalisada por [Ru ₃ O(OAc) ₆ (py) ₂ (CH ₃ OH)]PF ₆ . Efeito do doador de oxigênio.....	138
Tabela 5.1. Hidroxilação de ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos isômeros da Mn(TCP).....	150
Tabela 5.2. Efeito da adição de CCl ₄ na hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pela espécie Mn(3-TCP).....	151

Tabela 6.1. Hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO catalisada pelos complexos Mn(TRAPyP) e Mn(4-TRPyP).....	166
Tabela 6.2. Epoxidação do ciclo-hexeno por PhIO catalisada pelos complexos Mn(TRAPyP) e Mn(4-TRPyP).....	167