Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Complexos de rutênio com polipiridinas e fosfinas como ligantes: catalisadores em oxidações
e reduções de compostos orgânicos

Eliaana Midori Sussuchi

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Complexos de rutênio com polipiridinas e fosfinas como ligantes: catalisadores em oxidações
e reduções de compostos orgânicos

Eliana Midori Sussuchi

Orientador: Prof. Dr. Wagner Ferraresi De Giovanni

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados aquacomplexos polipiridínicos de rutênio(II) e aplicados em eletrooxidações ou oxidações eletrocatalíticas de compostos orgânicos e reduções de cetonas.

Foram sintetizados, diferenciando-se em relação ao ligante bidentado: *monoaquacomplexos* $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{P-P})_2(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ [totpy = 4'-(4-toluil)-2,2':6',2"-tripiridina, P-P = ligante fosfínico], e *diaquacomplexos* $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{x-bipy})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (x-bipy = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina; 4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina; P-P = ligante fosfínico]. Os complexos foram caracterizados por métodos voltamétricos, espectroscópicos e microanálises.

Nas eletrooxidações, os substratos utilizados e os produtos obtidos, foram respectivamente: álcool benzílico (benzaldeído), cicloexeno (2-cicloexen-1-ona), 1-pentanol (1-pentanal), cicloexanol (cicloexanona), 1,2-butanodiol (1-hidroxi-2-butanona) e 1,4-butanodiol (γ -butirolactona). Boa seletividade e bons rendimentos foram obtidos nas eletrooxidações.

Eletrodos modificados, incorporando os complexos, foram obtidos em pasta de carbono e filmes de poli-[4-(1H-pirrol-1-il)ácido benzóico] depositados em eletrodo de carbono vítreo, por eletropolimerização anódica.

Alguns dos compostos sintetizados neste trabalho, foram utilizados como catalisadores, em reações de hidrogenação de cetonas, usando 2-propanol como fonte de hidrogênio e mostraram grande atividade nas conversões de acetofenona a 1-feniletanol e de carvona a carveol.

ABSTRACT

In this work polypyridyl aquacomplexes of ruthenium(II) were synthesized and applied in electrooxidations or electrocatalytic oxidations of organic compounds and reduction reactions of ketones.

Monoaquacomplexes of ruthenium $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{P-P})_2(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$ [totpy = 4'-(4-tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine, P-P = phosphine ligand] and *diaquacomplexes of ruthenium* $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{x-bipy})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ (x-bipy = 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine; 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine; P-P = phosphine ligand) were synthesized. The complexes were characterized by voltammetric and spectroscopic methods and microanalysis.

The complexes were used in electrooxidations of organic compounds with different functional groups. Benzyl alcohol was oxidized to benzaldehyde, cyclohexene to 2-cyclohexen-1-one, 1-pentanol to 1-pentanal, cyclohexanol to cyclohexanone, 1,2-butanediol to 1-hidroxi-2-butanone and 1,4-butanediol to γ -butyrolactone. Selectivity and good yields were obtained in the electrooxidations.

Modified electrodes were obtained by incorporating the complexes to carbon paste electrode, and to poly-[4-(1*H*-pyrrol-1-yl)benzoic acid] which were deposited by anodic electropolymerization on glassy carbon electrode.

Some complexes were used as catalysts in hydrogenation reactions of ketones, very good results were obtained in the conversion of acetophenone to 1-phenylethanol, and of carvone to carveol.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

I.1. A Reatividade de Complexos de Rutênio com Altos Estados de Oxidações

Nos últimos anos, muitos complexos de rutênio têm sido preparados e caracterizados com vistas às suas aplicações em eletrocatalise, fotólise, química bioinorgânica, hidrogenação assimétrica catalítica e outras [1-3]. Os princípios da catálise com complexos metálicos podem ser transferidos para reações eletrocatalíticas. Neste sentido e, particularmente em eletrooxidações, existe um considerável interesse no estudo e desenvolvimento de novos complexos que possam ser utilizados em oxidações seletivas [4-9].

O comportamento eletroquímico dos complexos de rutênio(II)-polipiridina tem sido intensamente investigado [4, 5, 7-12]; novos procedimentos sintéticos de tripiridina e bipiridina modificadas têm sido desenvolvidos para melhorar o rendimento de preparação dos ligantes, as habilidades quelantes dos ligantes, resultando em mudanças adequadas nas propriedades eletroquímicas e espectroscópicas de complexos de metais de transição que incorporam estes ligantes [13, 14]. A reatividade desses complexos tem se tornado notável em função da acessibilidade dos estados excitados de longa-vida e da variação dos estados de oxidação de Ru(II) à Ru(VI) [6, 15].

Embora a água seja considerada um ligante muito comum em química de coordenação, relativamente poucos exemplos de aquacomplexos de rutênio são conhecidos [1, 4, 7-10, 12-13, 15-16]. A água coordenada pode sofrer transformação química para grupos hidroxí e oxo.

Os complexos aquapolipiridínicos de rutênio são uma importante classe de compostos, pois sua oxidação eletroquímica pode produzir elevados estados de oxidação do Ru contendo oxo ligantes que são sítios excepcionalmente reativos para oxidação multi-eletrônica de

substratos. Esta área recebe extraordinária atenção devido às aplicações potenciais em processos estequiométricos e catalíticos de sínteses de compostos orgânicos [1-16].

O grande interesse na química redox dos oxo complexos de rutênio é devido, em parte, à estabilização dos altos estados de oxidação facilmente alcançados pelo metal (IV, V e VI), em processos envolvendo transferência de prótons concomitante com transferência de elétrons (Esquema 1) [6], tornando-os versáteis em oxidações eletrocatalíticas de várias classes de substratos como olefinas, arenos, metil-piridinas, álcoois alifáticos e aromáticos [4-10].

Esquema 1

I.2. Aspectos Gerais da Eletrocatalise

A eletrocatalise é uma área que desperta grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. Um aspecto muito importante na eletrocatalise é a dependência da velocidade da reação eletródica em função do material do eletrodo [17]. Pesquisas fundamentais neste campo possuem o objetivo de encontrar novos materiais que apresentem maior efeito catalítico. Neste sentido os seguintes aspectos são avaliados:

i) Consumo de energia: um material é considerado como tendo maior atividade eletrocatalítica que o outro quando, em um valor de potencial constante, uma dada reação procede mais

rapidamente no primeiro que no segundo, ou quando uma reação de redução ou oxidação ocorre em um valor de potencial adequado, ou seja, uma menor quantidade de energia é necessária para converter a mesma massa de substrato;

ii) Corrente efetiva: fração da carga total do processo que é gasta na formação do produto desejado. Um eletrodo é um bom catalisador quando temos máxima eficiência de corrente;

iii) Rendimento: fração do material inicial que é convertida no produto desejado.

Grandes progressos são esperados na eletrocatalise com a investigação de novos materiais eletródicos, como óxidos mistos, ligas metálicas, compostos de coordenação e outros. No âmbito tecnológico, um material eletrocatalítico tem que atender os seguintes pré-requisitos: grande área superficial específica, boa condutividade elétrica, boas propriedades catalíticas, ser seletivo, boas propriedades mecânicas, baixo custo e grande disponibilidade e não ser poluente.

I.2.1. Eletrocatalise e Mediadores Eletroquímicos

A eletrocatalise [18] consiste na redução da energia de ativação de transferência de elétrons numa célula eletroquímica. O processo redox de um substrato que apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, é mediada por um sistema que leve a uma troca de elétrons mais rápida com o eletrodo e o substrato, acarretando a redução do sobrepotencial de ativação em processos que podem ser eletroquímico-químico ou na ordem inversa, químico-eletroquímico. O sobrepotencial de ativação consiste na aplicação de um potencial adicional a E^0 necessário para que o processo redox do sistema possa acontecer; desta forma o sobrepotencial está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs do sistema, tornando de grande importância mudanças no eletrodo que possam reduzir esta energia, aumentando a velocidade da reação. A redução do sobrepotencial aumenta a seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos.

Dentre as espécies químicas utilizadas com o objetivo de diminuir o sobrepotencial, podemos destacar os *mediadores redox*, os quais poder ser espécies tais como quinonas, tetratiofulvaleno, tetracianoquinoimetano; compostos organometálicos (ferroceno, ftalocianinas, óxidos de rutênio e oxo rutênio, metaloporfirinas, etc.) ou enzimas. Estas espécies atuam em solução ou no caso de EQM's, imobilizados na superfície do eletrodo. A Tabela 1 ilustra alguns exemplos de determinações voltamétricas e amperométricas, envolvendo EQM's com mediadores redox.

Tabela 1. Exemplos de determinações envolvendo EQM's com *mediadores de elétrons*.

Sensor base	Forma de modificação	Analito
Carbono vítreo	Poli(4-vinilpiridina) contendo Mo(CN)_8^{4-}	Ácido ascórbico [19]
Pasta de carbono	Sílica/fosfato de zircônio contendo diferentes mediadores	NADH [20]
Carbono vítreo	Polipirrol dopado com Fe(CN)_6^{3-}	Ácido ascórbico [21]
Pasta de carbono	Sílica/óxido de titânio/ftocianina de níquel tetrassulfonatada	Hidrazina [22]
Pasta de carbono	Sílica/óxido de zircônio/ [$\text{Ru}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}$]	O_2 [23]
Carbono vítreo	Acetato de celulose contendo 2,6-di clorofenolindofenol	S^{2-} [24]
Grafite espectroscópico	Adsorção de riboflavina sobre a superfície do eletrodo	Hemoglobina [25]

A aplicação da eletroquímica pode ser aumentada pelo uso de reações indiretas, na qual os mediadores ou catalisadores desempenham a função de transferidores de elétrons da superfície do eletrodo para o substrato, agindo como agentes oxidantes ou redutores [26].

Um processo eletroquímico indireto em fase homogênea consiste na oxidação ou redução eletroquímica de um transportador de elétrons, que é capaz de oxidar ou reduzir espécies eletroinativas ou de baixas atividades, nas condições em que o experimento é

realizado. O processo eletroquímico indireto consiste em uma reação de transferência de elétrons heterogênea na superfície do eletrodo de trabalho, onde o mediador em sua forma ativa é gerado, e sua posterior interação com o substrato em solução, formando-se produtos e a forma inativa do mediador. O ciclo catalítico se completa quando a forma inativa do mediador sofre uma transferência de elétrons no eletrodo de trabalho e a sua forma ativa é regenerada [27-28]. O Esquema 2 mostra o funcionamento do processo para uma reação de oxidação de um substrato orgânico(S).

Esquema 2

Existem vários requisitos necessários para se dispor de um bom mediador; os compostos inorgânicos, principalmente os complexos, são aqueles que apresentam uma melhor adequação a eletrossíntese orgânica, devido a sua alta estabilidade química em solução [29].

O mecanismo pelo qual o mediador pode interagir com o substrato pode ser de duas classes [26]:

♦ **Catálise redox**: quando o par redox é apenas um transferidor de elétrons, tanto na fase homogênea quanto na heterogênea, não havendo a formação de um intermediário reacional

entre o catalisador e o substrato. Fazendo-se uma analogia com os complexos, este mecanismo pode ser visto como um mecanismo de esfera externa.

As principais vantagens da catálise redox são:

- a) O número de elétrons recebidos ou doados pelo substrato pode ser controlado pela natureza do mediador;
- b) A passivação da superfície do eletrodo de trabalho pode ser evitada, pois os produtos da reação são formados fora da superfície do eletrodo.

♦ **Catálise química:** forma-se um intermediário entre a forma ativa do mediador e o substrato. Este intermediário pode se decompor antes ou após a transferência de elétrons, a partir de um eletrodo ou de uma espécie oxidante ou redutora em solução, de forma a regenerar a forma ativa ou inativa do mediador. Fazendo-se uma analogia com as reações de complexos metálicos, a catálise química pode ser vista como um mecanismo de esfera interna.

I.3. Oxocomplexos Polipiridinícos de Rutênio – Mecanismos de Reações de Oxidações

Estudos mecanísticos têm sugerido que o grupo ativo Ru(IV)=O pode funcionar via mecanismos padrões incluindo abstração de hidreto [30-31]; transferência de átomo de oxigênio a um substrato [32-34] e transferência de um átomo de hidrogênio [35]. O mecanismo de abstração de hidreto é considerado o mecanismo envolvido na maioria das oxidações estudadas neste trabalho.

I.3.1 Mecanismo de abstração de hidreto

Ligações C-H de compostos orgânicos, situadas em posição α a carbonila ou vizinhas a sistemas insaturados podem ser oxidadas via um mecanismo de abstração de hidreto.

O Esquema 3 apresenta o mecanismo de oxidação do álcool benzílico por um oxocomplexo polipiridínico de rutênio(II). Para álcoois, em geral, numa primeira etapa, lenta, ocorre o ataque do sítio ativo do complexo ($\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$) a um dos hidrogênios do carbono carbinólico, promovendo a transferência, do substrato para o complexo, de um átomo de hidrogênio ($\text{H}^\bullet$) seguido de um elétron, o equivalente a um hidreto, formando duas espécies carregadas positivamente (etapa 2) [30]. O carbono envolvido na etapa lenta tem baixa densidade eletrônica. Seguindo à formação dessas espécies, há uma rápida separação. Dessa maneira, o centro ativo oxo desses complexos é reduzido pelo substrato alcoólico, num mecanismo envolvendo dois elétrons, sem a participação de uma molécula de água no estado de transição [6, 36].

Esquema 3. Mecanismo de oxidação do álcool benzílico por um oxo complexo polipiridínico de rutênio

I.4. Eletrodos Modificados

I.4.1. Eletrodos de Pasta de Carbono

A Química Analítica vem aperfeiçoando cada vez mais os métodos e técnicas que possam determinar quantidades muito pequenas de analitos em soluções aquosas. Dentre as

várias técnicas eletroanalíticas [37], algumas se destacam por apresentar grande sensibilidade e reprodutibilidade; como exemplos, tem-se a voltametria de redissolução anódica e catódica, voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada, sendo que essa última vem ganhando a atenção da comunidade científica devido a sua versatilidade na caracterização das espécies eletroativas [38].

Com o advento das técnicas eletroanalíticas, os sensores eletroquímicos ganharam novos espaços nas diversas áreas de pesquisas. Dessa forma, vários trabalhos vêm sendo publicados em revistas especializadas, em que os autores relatam diferentes tipos de eletrodos utilizados na quantificação de espécies eletroativas. Pode-se destacar entre eles, os eletrodos de pasta de carbono (EPCs) [39-40].

Os eletrodos preparados à base de pasta de carbono oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície. Devido a essas propriedades, os eletrodos à base de pasta de carbono estão em uso extensivo em eletroanálise [41].

Pasta de carbono é uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico que é imiscível em contato com soluções aquosas. A superfície dos eletrodos de pasta de carbono é muito complexa, com muitas possibilidades de interações. O líquido orgânico, denominado aglutinante, serve para fixar a pasta ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e “isolar” o mesmo do contato com soluções aquosas.

Uma das principais vantagens de pasta de carbono para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletródico, diferentemente do que ocorre com os eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. Isto significa que é possível a co-imobilização de enzimas, cofatores, mediadores, estabilizadores resultando numa configuração de eletrodo sem a necessidade de reagentes durante a determinação.

O primeiro EPC foi desenvolvido por Adams, com intuito de substituir o eletrodo gotejante de mercúrio. Seu objetivo era atingir potenciais mais positivos, nos quais o eletrodo

de mercúrio não podia ser utilizado [42]. Os primeiros trabalhos de Adams visaram a caracterização do EPC, aplicando técnicas básicas em eletroquímica.

Em 1981, um método de mistura direta do agente modificador à pasta de carbono foi proposto por Ravichandran e Baldwin [43]. Nesse trabalho, eles descreveram a facilidade em adicionar o agente modificador à pasta de carbono, fato que chamou a atenção dos cientistas da época e incentivou o uso desse método, que até os dias atuais é muito empregado. Dessa forma, vários tipos de sensores baseados em eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) ganharam espaço em eletroquímica. Assim, a partir de 1981 até os dias atuais, os temas dos trabalhos diversificaram-se, principalmente EPCM aplicado em eletrocatalise [44] e oxidação de compostos orgânicos [8].

I.4.2. Métodos para Modificação da Superfície de Eletrodo com Componentes Redox Ativos

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a imobilização de complexos polipiridínicos de rutênio na superfície de eletrodos, em processos visando à mudança de catálise homogênea para heterogênea. Algumas vantagens da catálise heterogênea são observadas, como o aumento da estabilidade e reutilização do catalisador, visto que o complexo permanece imobilizado na superfície do eletrodo [4,5].

Numa tentativa de melhorar a reatividade e a seletividade das reações dos eletrodos, foram feitas modificações nas superfícies dos eletrodos clássicos (metais nobres, carbono, óxidos condutores e semicondutores), imobilizando em suas superfícies, espécies que possuem propriedades específicas: químicas, eletroquímicas, catalíticas, fotoquímicas ou ópticas [45]. Uma variedade de métodos tem sido empregadas na incorporação de componentes redox na superfície de eletrodo, que incluem:

a- Adsorção;

b- Ligação covalente;

c- Filmes poliméricos e outros.

Atualmente, as técnicas de preparação dos eletrodos modificados (EM) estão muito desenvolvidas; uma das maneiras de se obter EM é por *deposição de filmes poliméricos*; este tipo de modificação permite obter uma grande concentração do material imobilizado na superfície dos sítios ativos, uma larga diversidade química das funções imobilizadas e uma grande estabilidade química e eletroquímica do material depositado.

A *eletropolimerização* é um dos métodos mais utilizados na obtenção de filmes poliméricos condutores ou redox. Esta técnica permite a deposição na superfície dos eletrodos metálicos de filmes poliméricos uniformes, quimicamente muito estáveis e fortemente aderentes, assim como o controle direto, por coulometria, da quantidade do monômero polimerizado sobre o eletrodo [46].

A forma de incorporação de um componente redox no filme polimérico leva à divisão dos polímeros em dois grupos: se o centro redox é parte da estrutura do filme ele é denominado *polímero redox*; o segundo grupo é denominado *polímero de troca-iônica* e neste caso o componente redox ativo é um contra-íon para um filme poliônico (aniônico ou catiônico).

A preparação de polímeros de troca-iônica depende da incorporação das espécies redox servindo como íons de compensação de cargas. Estes materiais podem ser preparados pela imersão de um eletrodo modificado com o material polimérico de troca-iônica na solução do íon redox, para que o polímero “extraia” os íons redox da solução. Alternativamente, o polímero de troca-iônica pode ser depositado com o íon redox compensando a carga já incorporada [47].

I.4.2.1. Polímeros Redox

A eletropolimerização de monômeros ativos redox representa um dos mais versáteis caminhos para modificar a superfície do eletrodo. Em adição, a cobertura pode ser escolhida e reproduzida controlando as condições de polimerização.

Talvez a melhor caracterização e mais extensiva família de compostos nesta consideração são vinilpiridina, vinilbipiridina (e compostos relacionados), complexos de rutênio, ósmio e ferro, que foram reportados primeiramente por Abrunã, Murray e Meyer [48].

Deronzier e co-autores [49-51] e Parker [52] prepararam uma série de complexos contendo piridinas e bipiridinas como ligantes, substituídas por grupamentos pirrólicos.

I.4.2.2. Polímeros de Troca-Iônica

Polímeros de troca-iônica são subdivididos em *polímeros catiônicos* e *polímeros aniônicos*. Enfatizaremos os polímeros aniônicos que é o tipo de modificação estudada neste trabalho.

Este método de modificação de eletrodo é baseado nos princípios de troca-iônica para a incorporação de espécies redox. A mais versátil definição foi introduzida em 1980 pelo clássico artigo de Oyama e Anson [53], onde eles designaram o conceito de “*ligação eletrostática*”. Esse tipo de ligação envolve essencialmente a incorporação do contra-íon ativo redox em um eletrodo modificado com um filme poliônico.

Em termos de polímeros carregados aniônicamente, um dos primeiros a ser empregado foi o sulfonato de poliestireno. Numerosas espécies redox catiônicas têm sido estudadas [54] como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ e outras. Similarmente, Meyer e co-autores têm empregado o poliestireno *p*-clorossulfonato parcialmente hidrolizado para incorporar uma variedade de

espécies redox, principalmente envolvendo complexos polipiridínicos de rutênio e ósmio [55], que são empregados como filmes em aplicações eletrocatalíticas.

A escolha de um trocador iônico para ser usado como modificador de um eletrodo tem que levar em consideração as propriedades de troca iônica da cobertura polimérica e a facilidade de obtenção de um filme polimérico estável e reprodutível na superfície eletródica.

1.5. Hidrogenações Catalíticas

Complexos de rutênio têm sido aplicados em vários processos químicos e entre estes, destaca-se, as reações de hidrogenações de cetonas devido à sua relevância em pesquisa acadêmica e industrial [56]. Nos complexos de rutênio contendo bifosfinas, a unidade “Ru(P-P)” foi identificada como o componente ativo de catalisadores em reações de hidrogenação [57]. A modificação do sistema Ru-bifosfina pela adição de ligantes N-doadores, abriu caminho para um grande número de descobertas por Noyori e colaboradores [58-60].

As hidrogenações heterogêneas e homogêneas catalisadas por complexos de rutênio incluem vários substratos como, olefinas, aldeídos, cetonas, compostos carbonílicos e nitro compostos [61-62].

1.5.1. Reações de Transferência de Hidrogênio

As reações de transferência de hidrogênio podem ser consideradas como uma rota alternativa e complementar às reações clássicas usando hidrogênio molecular. As moléculas doadoras de hidrogênio são geralmente o solvente da reação, sendo o isopropanol a molécula mais utilizada, por ser de baixo custo, estável e não tóxico [63].

As reações de transferência de hidrogênio são atualmente uma das formas mais estudadas de saturação de duplas ligações. Isso se justifica pelas condições utilizadas, como uso de reagentes fáceis de manusear, que não agredem o meio ambiente e não ser necessário o

uso de altas pressões de gás hidrogênio. Este tipo de reação tem sido empregado principalmente na redução de cetonas e iminas [64], sendo obtidos resultados promissores tanto em atividade quanto em estereoespecificidade, em termos de síntese orgânica.

O Esquema 4 apresenta o mecanismo de reação de redução por transferência de hidrogênio, usando isopropanol como doador de hidrogênio e, como catalisador, um complexo de rutênio contendo fosfina terciária [61].

Esquema 4. Hidrogenação de cetonas por transferência de hidrogênio de 2-propanol catalisado por $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{base}$.

Recentemente, foi reportada [65] uma nova classe de catalisadores organometálicos que são empregados na redução de cetonas por transferência de hidrogênio pH-dependente. O Esquema 5 mostra uma proposta de mecanismo de redução, de um complexo de rutênio contendo ligante H_2O .

Esquema 5. Mecanismo de transferência de hidrogênio pH-dependente usando o complexo

Tem-se observado um aumento impressionante de reações de hidrogenação catalisadas por complexos metálicos [61, 62, 66], e espera-se agora o despertar de um interesse muito maior, em função do prêmio Nobel de química de 2001, no qual foram premiados pesquisadores da área de catálise homogênea (W. S. Knowles, K. B. Sharpless, R. Noyori).

II. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar das dificuldades de preparação dos aqua/diaquacomplexos de rutênio, contendo polipiridinas e fosfinas como ligantes, os complexos foram obtidos com bons rendimentos e purezas.

Nossos resultados mostraram que o sistema eletrocatalítico baseado na geração eletroquímica do $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{totpy})(\text{O})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{x-bpy})(\text{O}_2)]^{2+}$, podem ser potencialmente utilizados em oxidações seletivas de uma variedade de compostos orgânicos. A habilidade dos complexos de rutênio para atuarem como catalisadores, apresentam dois fatores chaves:

- a. Reatividade característica, através da acessibilidade múltipla de transferência de prótons e elétrons;
- b. Estabilidade coordenativa nos vários estados de oxidação.

As vantagens dos ligantes polipiridínicos é que a esfera de coordenação permanece intacta em cada um dos vários estados de oxidação do metal. Existe uma significativa variação no sítio ativo aqua/oxo, que possibilita o sistema ser reciclado através de diferentes estados de oxidações. A variação na estrutura pode causar severas restrições na habilidade do sistema para ser reciclado e restringir seu uso em aplicações catalíticas.

As oxidações eletrocatalíticas dos compostos orgânicos utilizando os dois aquacomplexos (I e II), indicaram uma direta relação entre o potencial redox e a reatividade dos complexos: maior $E_{1/2}$, maior reatividade.

Utilizando o diaquacomplexo $[\text{Ru}(\text{cis-L})(\text{Meo-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$, observa-se valores de rendimentos superiores aos encontrados com os dois aquacomplexos de rutênio. Isto é indicativo, da possibilidade de geração de dois sítios ativos, que podem contribuir para o aumento da atividade catalítica.

Pretende-se em estudos futuros usar o eletrodo modificado C/poli[4-(1*H*-pirrol-1-il)ácido benzóico]/ $[\text{Ru}(\text{cis-L})(\text{Meo-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, em eletrooxidações de compostos orgânicos visando as vantagens da catálise heterogênea.

Neste trabalho, tão importante quanto a obtenção dos complexos e sua aplicação em oxidações de compostos orgânicos; foi o fato do desenvolvimento das reduções de cetonas utilizando reações de transferência de hidrogênio em catálise homogênea. Os rendimentos elevados das reduções de cetonas, comprovam que o uso de ligantes mistos fósforo-nitrogênio leva também a um aumento da atividade catalítica

Um aprofundamento do estudo das reações de transferência de hidrogênio, possibilitará o entendimento dos mecanismos de reações envolvidos no ciclo catalítico.

III. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (a) M. Sykora, J. C. Yong, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 1499. (b) W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 44-11 (2005) 3931.
- [2] E. Eskelinen, M. Haukka, T. J. J. Kinnunen, T. A. Pakkanen, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 103.
- [3] T. J. Meyer, H. V. Huynh, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8140.
- [4] C. M. Che, K. Y. Wong, W. O. Lee, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 309 (1991) 303.
- [5] J. L. Campos, W. F. de Giovani, J. R. Romero, *Synthesis* (1990) 597.
- [6] C. A. Bessel, P. Aggonwal, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1031.
- [7] M. Navarro, W. F. De Giovani, J. R. Romero, *Synt. Comm.* 20 (1990) 399.
- [8] E. C. Lima, P.G. Fenga, J. R. Romero, W. F. De Giovani, *Polyhedron*. 17 (1998) 313.
- [9] J. M. Madurro, G. Chiericato Jr., W. F. De Giovani, J. R. Romero, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 765.
- [10] V. J. Catalano, T. J. Craig, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 321.
- [11] M. O. Santiago, C. L. D. Filho, I. S. Moreira, R. M. Carlos, S. L. Queiroz, A. A. Batista, *Polyhedron*. 22 (2003) 3205.
- [12] A. Dovletoglou, S. A. Adeyemi, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4120.
- [13] S. B. Billings, M. T. Mock, K. Wiacek, M. B. Turner, W. S. Kassel, K. J. Takeuchi, A. L. Rheingold, W. J. Boyko, C. A. Bessel, *Inorg. Chim. Acta.* 355 (2003) 103.
- [14] R. C. McHatton, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3935.
- [15] V. J. Catalano, R. Kurtaran, R. A. Heck, A. Öhman, M. G. Hill, *Inorg. Chim. Acta.* 286 (1999) 181.
- [16] D. Hwan, H. J. Yeo, *Bull. Korean Chem. Soc.* 14-6 (1993) 682.
- [17] S. Trasatti. *Electrochim. Acta.* 36 (1991) 225.
- [18] M. F. B. Souza, *Quím. Nova.* 20 (1997) 20.
- [19] R. Thangamuthu, K. C. Pillai, *Bull. Electrochem.* 15 (1999) 481.
- [20] A. Malinauskas, T. Ruzgas, L. Gorton, *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000) 325.
- [21] M. H. Pournaghi-Azar, R. Ojan, *J. Solid. State Electrochem.* 4 (2000) 75.

- [22] E. F. Perez, G. Oliveira Neto, A. A. Tanaka, L. T. Kubota, *Electroanalysis*. 10 (1998) 111.
- [23] C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem, L. T. Kubota, *Anal. Proc.* 32 (1995) 503.
- [24] A. B. Florou, M. I. Prodomidis, S. M. Tzouwara-Karayanni, *Talanta*. 52 (2000) 465.
- [25] W. L. Sun, J. L. Kong, J. Q. Deng, *Anal. Lett.* 29 (1996) 2425.
- [26] J. Simonet, *Organic Electrochemistry*, ed. M.M. Baizer, H. Lund, Marcel Dekker inc, 2nd ed., New York, 843 (1983).
- [27] M. Navarro, W. F. De Giovani, J. R. Romero, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 135 (1998) 249.
- [28] J. A. Moss, J. C. Yong, J. M. Stipkala, X. G. Wen, C. A. Bignozzi, G.J. Meyer, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1784.
- [29] O. Ishitani, E. Ando, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1707.
- [30] B. A. Moyer, B.K. Sipe, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1475.
- [31] M.S. Thompson, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 104 (1982) 4106.
- [32] J.C. Dobson, W.K. Seok, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1513.
- [33] W.K. Seok, J.C. Dobson, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3.
- [34] B.A. Moyer, M.S. Thompson, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102:7 (1980) 2310.
- [35] J. A. Gilbert, S. W. Gersten, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6620.
- [36] T. J. Meyer, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 221-c.
- [37] P. H. Rieger, *Electrochemistry*. 2⁰ ed., Chapman & Hill, Nova York (1994).
- [38] D. Souza, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Quím. Nova*. 26 (2003) 81.
- [39] F. Tobalina, F. Pariente, L. Hernández, H. D. Abruña, E. Lorenzo, *Anal. Chim. Acta*. 395 (1999) 17.
- [40] W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Electroanal. Chem.* 237 (1987) 191.
- [41] L. Gorton, *Electroanalysis*. 7 (1995) 23.
- [42] R. N. Adams, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1576.
- [43] K. Ravichandran, R. P. Baldwin, *J. Eletroanal. Chem.* 126 (1981) 293.
- [44] V. Razumas, J. Kazlauskaitė, R. Vidziunaitė, *Bioelectroch. Bioener.* 39 (1996) 139.
- [45] P. M. Narula, S. A. Trammell, T. J. Meyer, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.* 217:486 (1999).
- [46] K. Kanabusa, A. Nakamura, T. Koyama, H. Shirai, *Polym. Int.* 35:3 (1994) 231.
- [47] K. Shigehara, N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2552.
- [48] H. D. Abruña, P. Denisevich, M. Umanã, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1.
- [49] M. Navarro, M. N. Collomb, A. Deronzier, *J. Electroanal. Chem.* 520:1-2 (2002) 150.

- [50] A. Martre, H. Laguitton-Pasquier, A. Deronzier, A. Harriman, *J. Phys. Chem. B.* 107:12 (2003) 2684.
- [51] M. Rodriguez, I. Romero, C. Senz, A. Llobet, A. Deronzier. *Electrochim. Acta.* 48:8 (2003) 1047.
- [52] M. R. Dubois, K. G. Parker, C. Ohman, B. C. Noll, *Organometallics.* 16:11 (1997) 2325.
- [53] N. Oyama, F. C. Anson, *J. Elect. Soc.* 127 (1980) 247.
- [54] M. Majda, L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.* 169 (1984) 77.
- [55] W. K. Seok, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 43:17 (2004) 5205.
- [56] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* 40 (2001) 40.
- [57] B. R. James, D. K. W. Wang, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 245.
- [58] S. Hashiguchi, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97.
- [59] M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 110:2 (1988) 629.
- [60] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 117:9 (1995) 2675.
- [61] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2201.
- [62] R. A. Sánchez-Delgado, M. Rosales, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 249.
- [63] C. S. Cho, B. T. Kim, T. J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 9020.
- [64] I. Yamada, R. Noyori, *Organomet. Lett.* 2 (2000) 3425.
- [65] S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organomet.* 21 (2002) 2964.
- [66] K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson, *J. Organomet. Chem.* 669 (2003) 48.