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

**Ancoragem covalente de piridina à matriz polimérica do filme
poli-(fenol-azo-benzeno). Preparação de eletrodos modificados
com propriedades oxidantes de substratos orgânicos**

Juliana Ribeiro Steter

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

2008

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

**Ancoragem covalente de piridina à matriz polimérica do filme
poli-(fenol-azo-benzeno). Preparação de eletrodos modificados
com propriedades oxidantes de substratos orgânicos**

Juliana Ribeiro Steter

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**

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Romero

RIBEIRÃO PRETO - SP

2008

*“Posso ter defeitos, viver ansiosa e ficar irritada algumas vezes, mas não esqueço de que
minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e
períodos de crise.*

*Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar um autor da própria história.
É atravessar desertos fora de si e ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma.
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.*

Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.

É saber falar de si mesmo.

*É ter coragem para ouvir um não. É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que
injusta.*

Pedras no caminho?

Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

Fernando Pessoa

Dedico esta tese

aos meus pais Ediberto e Geralda

pela confiança, incentivo e dedicação,

em todos os momentos da vida.

A eles toda minha gratidão e amor.

Agradecimentos

“Pessoas entram na sua vida por uma “Razão”, uma “Estação” ou uma “Vida Inteira”

Quando você percebe qual deles é, você vai saber o que fazer por cada pessoa.

Quando alguém está em sua vida por uma “Razão”... é, geralmente, para suprir uma necessidade que você demonstrou. Elas vêm para auxiliá-lo numa dificuldade, te fornecer orientação e apoio, ajudá-lo física, emocional ou espiritualmente. Elas poderão parecer como uma dádiva de Deus, e são! Elas estão lá pela razão que você precisa que estejam lá...”

Martha Medeiros

Aos meus amigos

Fabiana, Renata, Bel, Valéria, Daniela Manfrim, Valentim, Adriana, Thiago

e meu grande amigo, companheiro e fiel escudeiro José Olavo (Jota).

Pessoas especiais que dividiram comigo tempo, conhecimento,

brincadeiras, experiências e que me ajudaram com seu apoio.

Aos funcionários do Departamento de Química da FFCLRP-USP

Lozane, Mércia, Virgínia, Vera, Lâmia, Emerson e Inês.

Aos Professores Glaico e Pietro

por toda orientação, ajuda e amizade.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

*Agradeço especialmente ao Prof. Dr. José Ricardo Romero pela orientação nesta pesquisa
e colaboração para minha formação profissional.*

Índice Geral

ABREVIACÕES.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Processos Redox: Métodos Químicos e Eletroquímicos.....	1
I.1.2. Complexos de Rutênio.....	3
I.1.3. Modificação polimérica da superfície de eletrodos.....	6
I.1.4. Eletrodos Modificados (EMs).....	9
II. OBJETIVOS.....	13
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
III.1. Fluxograma.....	14
III.2. Equipamentos.....	15
III.3. Reagentes.....	15
III.4. Análises.....	16
III.5. Etapas Sintéticas.....	16
III.5.1. Preparação do ligante 4-(bpy-4yl-azo)-fenol (BAF).....	16
Etapa (i): bpy-N-óxido.....	17
Etapa (ii): 4-nitro-bpy-N-óxido.....	18
Etapa (iii): 4-amino-bpy.....	19
Etapas (iv) e (v): 4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BAF).....	19
III.5.2. Preparação do ligante bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BBAF).....	20
Etapas (i) e (ii): bpy-N,N'-dióxido e 4,4'-dinitro-bpy-N,N'-dióxido.....	21
Etapa (iii): 4,4'-diamino-bpy-N,N'-dióxido.....	21
Etapas (iv) e (v): bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BBAF).....	22
III.5.3. Preparação dos aqua/oxo complexos de rutênio.....	23
III.5.3.1. Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂	23
Etapa 1: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)Cl ₂] nH ₂ O.....	23
Etapa 2: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh ₃)Cl](PF ₆).....	24
Etapa 3: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂	24

III.5.3.2. Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂	25
Etapa 1: Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)Cl ₂] nH ₂ O.....	25
Etapa 2: Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)Cl](PF ₆).....	25
Etapa 3: Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)](ClO ₄) ₂	26
III.5.3.3. Preparação do complexo cis-[Ru(dmbpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂)](OPh) ₂	27
Etapa 1: Preparação do cis-[Ru(dmbpy) ₂ Cl ₂]nH ₂ O.....	27
Etapa 2: Preparação do cis-[Ru(dmbpy) ₂ Cl(PPh ₃)](PF ₆).....	27
Etapa 3: Preparação do cis-[Ru(dmbpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂)](OPh) ₂	28
III.6. Estudos Eletroquímicos.....	29
III.6.1. Estudos de caracterização do ligante azóico (BAF) em ECV.....	29
III.6.2. Estudos de caracterização do ligante azóico (BBAF) em ECV.....	29
III.6.3. Caracterização do filme polimérico do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂ em ECV (EM-RuBAF).....	29
III.6.4. Construção dos EMs pelo filme polimérico do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂ em EBGs e EFC.....	30
III.6.5. Preparação e caracterização do filme polimérico do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂ em ECV (EM-RuBBAF).....	30
III.6.6. Preparação e caracterização do filme polimérico do complexo cis-[Ru(dmbpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂)](OPh) ₂ em ECV.....	31
III.6.7. Construção dos EMs pelo filme polimérico do complexo cis-[Ru(dmbpy) ₂ (PPh ₃)(OH ₂)](OPh) ₂ em EBGs e EFC.....	31
III.6.8. Eletrooxidações dos substratos orgânicos em potencial controlado- Estudo cinético.....	32
IV. ESPECTROS SELECIONADOS.....	53
V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	53
V.1. Preparação dos ligantes BAF e BBAF.....	55
V.2. Caracterização do filme polimérico formado pelo ligante BBAF em ECV..	55
V.3. Caracterização do filme polimérico formado pelo ligante BAF em ECV....	59
V.4. Caracterização do filme polimérico formado pelo monômero B, EM-[RuBAF] em ECV.....	61
V.5. Mecanismo de formação do filme poli-fenol de cis-aqua-(4-bpy-4-ylazo)(piridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.....	63

V.6. Preparação do EM-[RuBAF] em superfícies de EBGs e EFC.....	65
V.7. Eletrooxidações catalíticas com o EM-[RuBAF] imobilizado sobre superfícies de EBGs e EFC.....	66
V.8. Gráficos de ln C vs. tempo para as eletrólises realizadas em EBGs para o EM-[RuBAF].....	69
V.9. Gráficos de ln C vs. tempo para as eletrólises realizadas em EFC para o EM-[RuBAF].....	71
V.10. Caracterização do filme polimérico formado pelo monômero C, EM-[Ru(OPh) ₂] em ECV.....	78
V.11. Mecanismo de formação do filme poli-difenolato de cis-aqua-bis-(2,2'-dimetil-bipiridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.....	80
V.12. Preparação do EM-[Ru(OPh) ₂] em superfícies de EBGs e EFC.....	81
V.13. Gráficos de ln C vs. tempo para as eletrólises realizadas em EBGs para o EM-[Ru(OPh) ₂].....	84
V.14. Gráficos de ln C vs. tempo para as eletrólises realizadas em EFC para o EM-[Ru(OPh) ₂].....	86
V.15. Comparação dos rendimentos obtidos para os produtos de oxidação dos substratos estudados com catalisadores de rutênio similares.....	89
VI. CONCLUSÕES.....	91
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
VIII. CURRICULUM VITAE.....	101

Índice de Figuras

Figura 1: (i) MCPBA, CH ₂ Cl ₂ , 14 h, 76%; (ii) H ₂ SO ₄ /HNO ₃ , refluxo, 6 h, 50%; (iii) Pd/C (10%), N ₂ H ₄ .nH ₂ O, CH ₃ OH, 14 h, 65%; (iv) NaNO ₂ /HCl/H ₂ O, 0-5 °C e (v) PhOH/NaOH, 15%	17
Figura 2: (i) HAc/H ₂ O ₂ , refluxo, 24 h e (ii) H ₂ SO ₄ /HNO ₃ , refluxo, 20 h, 50%; (iii) Pd/C (10%), N ₂ H ₄ .nH ₂ O, CH ₃ OH, 14 h, 80%; (iv) NaNO ₂ /HCl/H ₂ O, 0-5 °C e (v) PhOH/NaOH, 75%	20
Figura 3: Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do ligante BBAF em solução de H ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ /acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de 0,0 a + 2,0 V a 25 mV.s ⁻¹ , em um intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V	56
Figura 4: A. Voltamogramas cíclicos do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂ em solução de PTBA/CH ₂ Cl ₂ 0,1 mol.L ⁻¹ , varreduras de potencial realizadas no intervalo de + 1,5 a + 3,5 V. B. Voltamogramas cíclicos do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh ₃)(OH ₂)](ClO ₄) ₂ em solução de PTBA/CH ₂ Cl ₂ 0,1 mol.L ⁻¹ , varreduras de potencial realizadas no intervalo de potencial referente à redução em + 2,0 a - 1,0 V a 25 mV.s ⁻¹	56
Figura 5: Estrutura tridimensional do ligante BBAF	57
Figura 6: Reações de desproporcionamento do complexo de rutênio	58
Figura 7: Estrutura tridimensional do ligante BAF	58
Figura 8: A. Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do ligante BAF em solução de H ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ /acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de 0,0 a + 2,0 V a 25 mV.s ⁻¹ . B. Comparação entre os voltamogramas cíclicos no intervalo de 0,0 a + 2,0 V antes e após a polimerização. C. Polimerização do ligante BAF em solução de H ₂ SO ₄ 0,05 mol.L ⁻¹ /acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,5 a + 0,9 V a 25 mV.s ⁻¹	59

Figura 9: A. B. C. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero A em solução de PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,0 a + 2,0 V a 25 mV.s⁻¹ em cada uma das etapas de síntese do complexo..... 60

Figura 10: A. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero A em solução de PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,5 a + 0,9 V a 25 mV.s⁻¹. B. Voltamogramas cíclicos referentes à identificação das ondas redox do metal de + 1,0 a + 1,51 V em PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) sobre ECV, em um intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V 62

Figura 11: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfícies de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 0,75 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfícies de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox..... 65

Figura 12: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de + 0,2 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox..... 66

Figura 13: Esquema geral das eletrólises em potencial controlado de + 1,8 V vs. Ag/AgCl..... 66

Figura 14: Substratos orgânicos utilizados nas eletrooxidações e seus correspondentes produtos de oxidação 68

Figura 15: Esquema geral do mecanismo de oxidação de um aqua complexo de rutênio.. 74

Figura 16: EM funcionando como ânodo..... 74

Figura 17: A. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero C em solução de PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,0 a + 1,0 V a 25 mV.s⁻¹. B. Voltamogramas cíclicos referentes à identificação das ondas redox do metal de + 1,1 a + 1,47 V em PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) sobre ECV, em um intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V 79

Figura 18: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de + 0,2 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox..... 82

Figura 19: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox 82

Índice de Mecanismos

Mecanismo 1: Oxidação do tolueno, reação eletroorgânica direta.....	2
Mecanismo 2: Oxidação do tolueno, reação eletroorgânica indireta (por meio de um mediador: complexo de rutênio)	3
Mecanismo 3: Oxidação sequencial e perda de prótons de um aqua complexo de rutênio	4
Mecanismo 4: Recuperação do catalisador de rutênio após oxidação de um grupo alquila.....	5
Mecanismo 5: Mecanismo do processo de eletrocatalise mediado por um eletrodo modificado	9
Mecanismo 6: Ativação dos anéis aromáticos da bpy para reações de substituição eletrofílica aromática	53
Mecanismo 7: Mecanismo da reação de acoplamento azóico para obtenção dos ligantes BAF e BBAF	54
Mecanismo 8: Preparação do filme poli-fenol de cis-aqua-(4-bpy-4-ylazo)(piridina)(trifenil-fosfina) rutênio II	64
Mecanismo 9: Oxidação do grupamento -RCH ₃ a -RCH ₂ OH.....	75
Mecanismo 10: Oxidação do grupamento -RCH ₃ a -RCOH	76
Mecanismo 11: Oxidação do grupamento -RCOH a -RCOOH	76
Mecanismo 12: Oxidação do grupamento -RCH ₂ CH ₃ a -RCOCH ₃	77

Mecanismo 13: Oxidação do safrol	77
Mecanismo 14: Oxidação do isosafrol	78
Mecanismo 15: Preparação do filme poli-difenolato de cis-aqua-bis-(2,2'-dimetil- bipiridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.....	80

Índice de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EBGs para o EM-RuBAF.....	70
Tabela 2: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfície de EFC para o EM-[RuBAF].....	72
Tabela 3: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EBGs para o EM-[Ru(OPh) ₂].....	85
Tabela 4: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EFC para o EM-[Ru(OPh) ₂].....	87
Tabela 5: Comparação entre os rendimentos dos produtos de oxidação de diversos catalisadores de rutênio.....	89

ABREVIATÖES

EM: eletrodo modificado

BGs: bastões de grafite

EBGs: eletrodo de bastões de grafite

CV: carbono vítreo

ECV: eletrodo de carbono vítreo

FC: feltro de carbono

EFC: eletrodo de feltro de carbono

Ag/AgCl: eletrodo de referência prata/cloreto de prata em solução saturada de NaCl

PPh₃: trifenil-fosfina

MCPBA: ácido *meta*-cloroperoxibenzóico

NH₄PF₆: hexafluorofosfato de amônio

N₂H₄.nH₂O: hidrazina hidratada

H₂O₂/AcOH: perácido acético gerado *in situ*

PTBA: perclorato de tetrabutilamônio

Pd/C: catalisador de paládio suportado sobre carvão

dmbpy: dimetil-2,2' bipyridina

bpy: 2,2' bipyridina

py: piridina

(OPh)₂: ânion difenolato ou difenol ânion

BBAF: bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol

BAF: 4-(bpy-4-ylazo)-fenol

CDCl₃: clorofórmio deuterado

DMSO-*d*: dimetil sulfóxido deuterado

¹H RMN: Ressonância Magnética Nuclear de Próton

ccd: cromatografia em camada delgada

FTIR: Infravermelho

UV/Vis: Ultravioleta visível

VC: Voltametria cíclica

EM-RuBAF: eletrodo modificado pelo filme poli-fenol de cis-aqua-(4-bpy-4-ylazo) (piridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.

EM-Ru(OPh)₂: eletrodo modificado pelo filme poli-difenolato de cis-aqua-bis-(2,2'-dimetil- bipyridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.

Estruturas dos ligantes azóicos e complexos de rutênio (Monômeros)

(BBAF)
ligante azóico
bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol

**complexo de rutênio
(monômero A)**
cis-[Ru(**BBAF**)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂

(BAF)
ligante azóico
4-(bpy-4-ylazo)-fenol

**complexo de rutênio
(monômero B)**
cis-[Ru(**BAF**)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂

**complexo de rutênio
(monômero C)**
cis-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂

RESUMO

Neste trabalho os complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**monômero B**) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$ (**monômero C**) foram sintetizados e caracterizados através de métodos espectroscópicos e eletroquímicos, sendo utilizados na construção de novos eletrodos modificados (**EMs**) e aplicados na eletrooxidação de substratos orgânicos.

A preparação destes EMs consistiu no recobrimento da superfície de eletrodos de feltro de carbono e de bastões de grafite pelos filmes poliméricos nos quais estão ancorados os complexos de rutênio. Os intervalos de potencial aplicados para a polimerização dos complexos foram àqueles correspondentes, respectivamente, aos potenciais de polimerização do contra-íon difenolato e do ligante azóico contendo o grupamento fenol.

A atividade catalítica destes EMs foi investigada através de um estudo cinético de eletrooxidações heterogêneas acompanhadas por UV/Vis de diversos compostos orgânicos como: safrol, isosafrol, álcool benzílico, fenil etil álcool, etil benzeno, tolueno, benzaldeído, ciclo-hexen-2-ol, demonstrando que os EMs podem ser utilizados como catalisadores em reações de eletrooxidações com rendimentos satisfatórios.

**complexo de rutênio
(monômero B)**
 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$

**complexo de rutênio
(monômero C)**
 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$

ABSTRACT

In this work the complexes $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**B monomer**) and $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$ (**C monomer**) were synthesized and characterized by spectroscopic and electrochemical methods, and they were utilized in construction of new modified electrodes (**MEs**) and applied in electrooxidation of organic substrates.

The preparation of these new MEs was done by coating the surfaces of carbon felt and carbon rod electrodes by polymeric films where the ruthenium complexes were anchored. The potential range applied to accomplish the polymerization of the complexes corresponds to the potential ranges of diphenol anion and azoic ligand with the phenolic group, respectively.

The catalytic activity of these MEs was studied by kinetic methodology monitoring the heterogeneous electrooxidations by UV/Vis of some organic substrates like: safrol, isosafrol, benzylic alcohol, phenil ethyl alcohol, ethyl benzene, toluene, cycle-hexen-2-ol, showing that these EMs can be utilized as catalyst in electrooxidations reactions with goods yields.

ruthenium complex
(B monomer)
 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$

ruthenium complex
(C monomer)
 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$

INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

I.1. Processos Redox: Métodos Químicos e Eletroquímicos

A literatura relacionada ao tema Eletrossíntese Orgânica [1] relata uma série de comparações entre os métodos químicos e eletroquímicos aplicados em processos redox, destaca-se como vantagens do método eletroquímico a facilidade de remoção do produto gerado do meio reacional, possibilidade de realização de reações de oxidação e redução em um mesmo sistema, alterando-se apenas o potencial aplicado e contribuições para o meio ambiente, pois a transferência direta de elétrons evita o problema da geração de subprodutos tóxicos, característicos dos procedimentos em que são utilizados reagentes químicos oxidantes ou redutores tradicionais.

Neste contexto, o uso de complexos metálicos em reações catalíticas redox tem avançado nas últimas décadas [2] devido ao entendimento teórico do processo que ocorre entre o substrato e a esfera de coordenação do complexo metálico. Isto é verificado especialmente em sistemas de catálise homogênea, em que é possível (em alguns casos) a determinação da seqüência de reações elementares, possibilitando a identificação dos compostos intermediários seguida pela variação do estado de transição do metal durante o processo catalítico.

Catálise envolvendo complexos metálicos apresenta uma série de vantagens práticas relacionadas às condições reacionais, envolvendo: temperatura e pressão ambientes, geração de pequenas quantidades de impurezas, alta atividade dos centros ativos para interação com o substrato, possibilidade de controle do sistema catalítico através da variação dos ligantes e composição do meio reacional.

Desta forma, estes princípios podem ser facilmente transferidos para sistemas que envolvem reações eletrocatalíticas e muitas conversões químicas podem ser realizadas a partir de técnicas eletroquímicas [3].

Os processos eletroquímicos são baseados em dois tipos de reações [4,5]:

- **reações eletroorgânicas diretas:** são reações em que um eletrodo substitui os agentes oxidantes ou redutores e há a transferência direta de elétrons entre o substrato e o eletrodo. Entretanto é necessária a aplicação de um alto potencial redox para originar as reatividades características e desejadas da interface eletrodo/solução e geralmente é um processo pouco seletivo.

Como exemplo de reação eletroorgânica direta, tem-se a reação de síntese anódica (oxidação), especialmente, reações que envolvam compostos aromáticos (arenos) e heterocíclicos. Estudos da oxidação do tolueno é um exemplo clássico e apresentam resultados interessantes quanto à seletividade do processo, como observado no mecanismo 1 a seguir:

Mecanismo 1: Oxidação do tolueno, reação eletroorgânica direta.

Em meio alcalino de metanol, o produto de reação é o álcool benzílico (1) [6], enquanto em meio heterogêneo (metanol/água) e sob ação do ultrassom, o produto de reação é o benzaldeído (2) [7].

Sabe-se que o anel aromático exerce influência sobre as cadeias laterais que são oxidadas e convertidas preferencialmente à carboxila (-COOH), mediante o tratamento com fortes agentes oxidantes comumente utilizados, tais como KMnO_4 . Assim, a oxidação de uma cadeia lateral consiste na conversão de um alquil benzeno a ácido carboxílico [8].

- **reações eletroorgânicas indiretas:** neste tipo de reação não há a transferência direta de elétrons entre o substrato e o eletrodo; este processo é mediado por um intermediário, uma substância eletroativa, que pode ser um catalisador homogêneo ou um catalisador imobilizado (geralmente em um polímero) na superfície de um eletrodo modificado EM.

Por exemplo, a oxidação do tolueno realizada por um complexo de rutênio [9], mecanismo 2:

Mecanismo 2: Oxidação do tolueno, reação eletroorgânica indireta (por meio de um mediador: complexo de rutênio).

O uso de um mediador eletroquímico apresenta a vantagem da utilização de um menor potencial redox quando comparado ao processo de transferência direta (eletrodo/substrato) para oxidação ou redução de um determinado substrato orgânico, pois este é reduzido ou oxidado quimicamente pelo mediador, o qual se oxida (ou reduz) continuamente, em um ciclo catalítico, fato que torna o processo mais seletivo e econômico.

No caso da utilização de um EM como mediador (catálise heterogênea) a vantagem se baseia na facilidade de separação do catalisador do meio reacional, uma vez que este se encontra imobilizado na superfície do eletrodo.

I.2. Complexos de Rutênio

Como mencionado anteriormente, muitos compostos de metais de transição com altos estados de oxidação, tais como NH_4VO_3 , CrO_3 , MnO_2 , $\text{Mn}(\text{AcO})_3$, RuO_4 , OsO_4 , são fortes agentes oxidantes e freqüentemente utilizados em química orgânica sintética [10]. Entretanto há algumas limitações quanto as suas seletividades e possibilidades de aplicação em sistemas catalíticos, pois dão origem a subprodutos extremamente inconvenientes, do ponto de vista ambiental, sem contar o fato de que reações estequiométricas (onde o reagente costuma entrar em proporções bem maiores que os substratos) há um elevado custo do material utilizado.

Por outro lado, os complexos metálicos são amplamente utilizados em eletrooxidações indiretas de compostos orgânicos tanto em proporções estequiométricas quanto catalíticas [11,12]. Entre eles destacam-se os aqua complexos de rutênio (II) com ligantes polipiridínicos e trifenil-fosfina que podem ser oxidados aos correspondentes oxo complexos de rutênio (IV) com altos estados de oxidação [13].

A presença do grupo oxo é importante para a estabilização estado de oxidação do Ru (IV), podendo agir como um sítio acceptor de prótons no processo de oxidação de uma série de substratos orgânicos, segundo o mecanismo seqüencial de perda de prótons e elétrons [13b], como descrito no mecanismo 3:

Mecanismo 3: Oxidação seqüencial e perda de prótons de um aqua complexo de rutênio.

Atuando como agente oxidante, o complexo é quimicamente estável e bem definido quanto a sua coordenação. A estabilidade coordenativa é essencial para catálise e a geometria primária de coordenação do complexo permanece inalterada durante o processo que envolve as diferentes transições dos estados de oxidação do rutênio. A variação estrutural somente ocorre no “sítio ativo” (oxo), diferentemente do que ocorre com oxidantes como CrO_3 ou MnO_4^- , em que a redução provoca variação na composição e número de coordenação de tais reagentes (por exemplo: $\text{CrO}_3/\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$), dificultando o sistema a se tornar catalítico [13a].

O oxo complexo de rutênio oxida um determinado substrato orgânico e é reduzido a aqua complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$, de tal forma com que a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})(\text{L})(\text{O})]^{2+}$ seja regenerada, anodicamente, durante o ciclo catalítico possibilitando seu uso em quantidades catalíticas e sua recuperação no final do processo [13c], como demonstrado a seguir no mecanismo 4 :

Mecanismo 4: Recuperação do catalisador de rutênio após oxidação de um grupo alquila.

I.3. Modificação polimérica da superfície de eletrodos

Entre os diversos métodos para modificação da superfície de eletrodos com polímeros destacam-se os que são usados frequentemente em estudos para preparação de suportes de matrizes poliméricas: os polímeros redox [14] e os polímeros de troca-iônica, que são aderidos a uma determinada superfície através de ligações químicas ou interações de adsorção [15-20].

- *Eletrodo Redox [14]:* a eletropolimerização de monômeros redox ativos consiste em um dos mais versáteis métodos para modificar a superfície de eletrodos, formando eletrodos modificados EM do tipo redox. O processo é aplicável a uma ampla variedade de eletrodos incluindo metais, semicondutores, carbono, óxidos de metais condutores, etc, sendo que o recobrimento pode ser controlado de maneira reprodutível.

Talvez a mais extensa e melhor caracterizada família destes monômeros redox seja a da vinilpiridina, vinilbipiridina e compostos relacionados, complexos de rutênio, ósmio e ferro, de tal forma com que estes materiais são eletropolimerizados, em superfícies de eletrodos distintos, gerando eletrodos recobertos com filmes eletroquimicamente ativos e aderentes ao monômero de partida [21].

- *Eletrodos de troca-iônica [14]:* neste tipo de eletrodo, o componente redox ativo é o contra-íon do filme iônico (catiônico ou aniônico), que pode ser incorporado ao polímero através de troca-iônica.

Polímeros catiônicos: como dito anteriormente, este método envolve a incorporação de contra-íons redox ativos em um EM com filme iônico. Este método muito versátil foi introduzido em 1980 por Oyama, Sato e Anson [22], que denominaram o procedimento como “ligação eletrostática”.

Os trabalhos iniciais envolveram o uso de polivinilpiridina protonada e ácido poliacrílico desprotonado, incorporados ao eletrodo através dos pares redox aniônicos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$. Destacam-se também trabalhos envolvendo os íons redox multi-anionicamente carregados de $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-/4-}$ e $\text{Ru}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, que podem ser

incorporados a uma variedade de filmes catiônicos, incluindo polivinilridina quaternizada, viologênios poliméricos e outros.

Polímeros aniônicos: em termos de polímeros anionicamente carregados, um dos primeiros a ser empregado foi o poliestireno sulfonato [23]. Numerosas espécies catiônicas redox assim como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ e materiais relacionados têm sido estudados como contra íon ativo.

Uma ampla variedade de cátions redox, tais como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ têm sido incorporados ao Nafion®, que existe em fases segregadas com partes hidrofóbicas (fluorocarbono) e hidrofílicas (com “clusters” de grupos sulfonatos) conectadas por uma interface, apresentando comportamento eletroquímico quanto à transferência de elétrons e de massa [24], transporte de carga através do filme [25] e quimiluminescência durante o processo de oxidação [26].

Métodos químicos e eletroquímicos são utilizados para síntese destes filmes poliméricos condutores nas superfícies dos suportes sólidos (eletrodos) [27-29] e a solubilidade dos polímeros é um fator determinante na adesão do filme.

Os principais métodos de preparação de filmes poliméricos são:

- *método da imersão:* é baseado na exposição de um determinado eletrodo (suporte) a uma solução polimérica por um determinado período, suficiente para a adsorção das moléculas e formação do filme [15-19]. Devido a quimissorção e baixa solubilidade das camadas poliméricas formadas nas soluções utilizadas, os filmes obtidos por este método são bem aderentes ao suporte e a formação das camadas poliméricas podem ser atribuídas como sendo o resultado de reações químicas e de policondensação [18,19].
- *deposição oxidativa e redutiva:* solubilidades de determinados compostos e suas respectivas formas oxidadas e reduzidas são diferentes e esta propriedade pode ser utilizada para deposição de filmes poliméricos na superfície de eletrodos [30-32]. Por exemplo, o viologênio e alguns polímeros derivados com um substituinte alquil contendo mais de quatro carbonos formam filmes estáveis de cátion radicais tanto em reduções químicas ou eletroquímicas [30,31]. O mesmo princípio pode ser aplicado para deposição de poli(vinilferroceno) [31,32].

- *evaporação*: utilizado para modificação de eletrodos de áreas pequenas. Consiste na aplicação de microlitros (μL) de uma solução polimérica a uma determinada concentração seguida pela evaporação do solvente, obtendo-se um filme bem caracterizado com relação à quantidade de polímero depositado e composição [33-35].

Estes métodos podem ser utilizados para deposição de polímeros redox e em alguns casos para modificação de eletrodos através de polímeros condutores de elétrons. Entretanto a prática mais comum de preparação de filmes poliméricos condutores de elétrons é a polimerização eletroquímica que apresenta uma série de vantagens em relação à polimerização química. Primeiramente, os filmes são formados diretamente na superfície do eletrodo e o produto de reação, o filme polimérico, exibe alta condutividade.

A eletrossíntese fornece uma boa eficiência em termos de corrente e quantidades estequiométricas do processo. Assim, filmes com massas e espessuras desejadas podem ser obtidos.

Reações químicas e eletroquímicas podem ocorrer durante o processo de síntese da polianilina [36-40] e polipirrol [41-43], bem descritos na literatura, entretanto as propriedades dos filmes poliméricos podem ser controladas durante o processo, de tal forma a se obter um polímero com as propriedades eletroquímicas distintas [44,45].

Filmes poliméricos condutores iônicos incorporados a grupos redox são muito utilizados como transportadores de cargas entre o eletrodo e os substratos [15-18].

O substrato é oxidado ou reduzido mais rapidamente em EMs por filmes poliméricos redox do que quando comparados aos eletrodos não modificados (suporte) [46]. Desta forma pode-se atribuir efeitos catalíticos ao filme e este processo pode ser representado segundo o mecanismo 5:

Mecanismo 5: Mecanismo do processo de eletrocatalise mediado por um eletrodo modificado.

No mecanismo 5, s e m referem-se, respectivamente, às fases de membrana e solução. O substrato S é transportado através da interface filme polimérico/solução (coeficiente de partição, k_p) e se difunde através da membrana formada pelo filme polimérico (coeficiente de difusão, $D_{s/m}$).

O eletrocatalisador, também chamado de mediador, que pode ser um agente oxidante ou redutor, realiza a transferência de elétrons (k_1) da superfície do eletrodo e a propagação da carga através do filme polimérico é descrita pelo coeficiente de difusão de transporte de carga (D_{tc}).

I.4. Eletrodos Modificados (EMs)

O desenvolvimento de novos tipos de eletrodos, em especial, os eletrodos quimicamente modificados EQMs, pertence a um dos maiores campos da Eletroquímica Moderna [46,47].

A característica fundamental que o distingue de outros, para melhorar a reatividade e seletividade de eletrodos clássicos como carbono, platina, ouro, óxidos de metais, entre outros, foram desenvolvidos métodos para imobilizar, na superfície destes eletrodos espécies eletroativas com diferentes propriedades (ópticas, químicas, eletroquímicas, elétricas, fotoquímicas, etc); gerando-se uma nova superfície que atua de forma diferente, tanto física quanto quimicamente, em relação ao material que a suporta.

Dessa forma, EMs podem ser aplicados em um amplo campo de investigações eletroquímicas, incluindo a relação entre transferência de elétrons e reatividade química nas superfícies do eletrodo, transporte iônico e elétrico em polímeros, desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos que podem ser utilizados como sensores analíticos, conversão e armazenamento de energia, dispositivos eletrocromáticos, proteção contra a corrosão e síntese eletroorgânica [46].

EMs vêm sendo preparados desde a década de 50 com filmes poliméricos contendo partículas metálicas [48] e estes polímeros condutores podem ser utilizados para imobilização de diversos complexos metálicos com características redoxes ou partículas metálicas capazes de realizar reações eletrocatalíticas, destacando-se o uso de sistemas M-polímero-suporte, onde M é o metal catalisador, em reações de eletrooxidação de hidrogênio e de compostos orgânicos simples, eletroredução de oxigênio, etc [49].

Conforme dito anteriormente, há diversas formas de modificação polimérica, sendo que a imobilização é considerada a técnica mais fácil quando comparada com os trabalhos que envolvem estudos em monocamadas; os filmes são geralmente mais estáveis devido à imobilização de múltiplas camadas dos sítios redox (espécie eletroativa) na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica [50-54].

A demanda por sensores seletivos e de baixo custo para aplicações analíticas tem aumentado consideravelmente, pois estes dispositivos são muito eficientes em diversos processos de controle industrial, monitoramento ambiental e em diversas áreas como Medicina e Biotecnologia.

Neste contexto, análises eletroquímicas, especialmente as que utilizam os EMs são utilizadas no desenvolvimento de sensores para bloquear interferentes [55], imobilizar biocomponentes [56], incorporar mediadores [57] e fornecer biocompatibilidade [58].

Segundo a literatura atual [59], foi desenvolvido um EM pelo filme híbrido de $\text{RuO}/\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}/\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ que mostrou-se eletroativo no processo de oxidação de importantes compostos biológicos tais como ácido ascórbico, dopamina, epinefrina e noroepinefrina, que agem como neurotransmissores,

Também se destaca o trabalho de Jing Li e Xianqin Lin [60], que desenvolveram um novo EM através da eletrodeposição de “nanoclusters” de ouro sobre um filme de

polipirrol, o qual atua como um promissor biosensor eletroquímico na determinação simultânea de dopamina e serotonina.

Complexos de rutênio (II) com características quimioluminescentes vêm sendo utilizados, desde as últimas décadas, para a análise de analitos bioquímicos como alquilaminas [61], oxalatos [62], aminoácidos [63] e proteínas [64]; e recentemente foi demonstrado a construção de filmes de Nafions ultrafinos (<100 nm) modificados com $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ na superfície de eletrodos, utilizando-se a técnica de Langmuir-Schaefer [65,66].

Deronzier [67] e colaboradores retratam a alteração química da superfície de um eletrodo através da deposição eletroquímica direta de um polímero organometálico. Isto têm sido realizado na eletropolimerização de uma série de complexos de Ru (II) (monômeros), tais como $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CO})_2\text{X}_2]$, onde (L= ligante bidentado como 2,2' bipiridina (bpy) ou derivados de 1,10-fenantrolina, X= ligante iônico lábil) gerando um polímero de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{L})-(\text{CO})_2]_n$, que após polimerização, resulta na espécie polimérica $[\text{Ru}^0(\text{L})(\text{CO})_2]_n$ que consiste de ligações em cadeia estendida $\text{Ru}^0\text{-Ru}^0$ formadas via espécies transientes dímeras ou tetraméricas. Este tipo de polímero catalisa a redução eletroquímica de CO_2 a CO, além de apresentar potencialidade para atividade fotoquímica.

Como visto por estes poucos exemplos, a modificação das superfícies de eletrodos por polímeros condutores funcionalizados com complexos metálicos é de grande interesse atualmente [68], destacando-se os EMs contendo filmes ligados a complexos de rutênio através de grupamentos tais como: Viologen [69], bipiridil carbonil [70,71], bipiridil etilamina [72] e outros ligantes [73,74].

Tais eletrodos vêm se mostrando um método alternativo e eficiente em eletrooxidações catalíticas de diversos substratos orgânicos, como demonstram estudos realizados, em nossos laboratórios, com o complexo piridínicos de Ru (IV), que demonstraram sua eficiência como catalisador homogêneo na eletrooxidação de aldeídos, cetonas cíclicas, de ligações C-H adjacentes a grupamentos olefínicos e aromáticos, éter alílico, diidropirano, fenol, (2-,3-,4-) picolinas e seus respectivos óxido, álcoois em sistemas bifásicos e na oxidação eletrocatalítica seletiva de álcoois e compostos aromáticos, descritos na literatura [75].

Recentemente, estudou-se o efeito da introdução de uma ligação azo-alil covalente na posição *p* em relação ao anel benzênico ligada ao grupo 8-hidroxiquinolina, seguido da preparação de um eletrodo modificado que pode ser

utilizado como um sensor de metais em química eletroanalítica [36]. Neste caso a parte alílica do monômero é eletropolimerizada antes do potencial necessário para a eletrooxidação da quinolina, isto é, em potenciais mais baixos, sem causar modificações na estrutura do monômero.

Nesta mesma estratégia de ancoragem de centros metálicos e complexos de rutênio em filmes poliméricos através de ligações azóicas destacam-se os EMs, *cis*-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ e 5-(4-hidróxi-fenilazo)-piridin-2-metóxi) imobilizados em um filme polifenólico [76] bem como um novo EM contendo um complexo catiônico de rutênio ligado a um filme estável poli-difenolato de *cis*-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂ [77], que atuam como catalisadores nas eletrooxidações catalíticas de substratos orgânicos.

Desta forma, eletrodos recobertos com filmes poliméricos contendo grupamentos reativos, podem ser conectados a uma célula eletroquímica e então funcionar como eletrodos de trabalho, de tal forma a promover as transformações desejadas dos substratos orgânicos de maneira simples e eficiente.

OBJETIVOS

II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem na preparação de novos EMs por filmes poliméricos ligados a aqua/oxo complexos de rutênio, que são eficientes oxidantes em uma série de oxidações orgânicas e inorgânicas.

Destacando-se a construção de um novo EM construído a partir de um ligante azóico, resultante do acoplamento entre o fenol e a bipyridina funcionalizada com grupamento amino, gerando-se um complexo de rutênio cujo processo de eletropolimerização pode ser controlado, preservando-se as características eletroquímicas do rutênio; bem como o estudo de suas propriedades eletroquímicas e verificação da atividade catalítica destes novos EMs em reações de eletrooxidação heterogênea de diversos substratos orgânicos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. Fluxograma

III.2. Equipamentos

Estudos iniciais de voltametria cíclica, polimerizações e preparação de eletrodos modificados foram realizados em célula eletroquímica cilíndrica (20 mL) utilizando-se eletrodo de Ag/AgCl (em solução saturada de NaCl) como referência, eletrodos de carbono vítreo (ECV) com 3 mm diâmetro e feltro de carbono (EFC) com 4,7 cm² de área como eletrodos de trabalho e rede de platina (40 cm²) como eletrodo auxiliar. Como eletrodo de trabalho também foi utilizado um conjunto com quatro bastões de grafite (EBGs) com 10 cm² de área cada em uma célula eletroquímica de 50 mL e rede de platina (eletrodo auxiliar) com 164 cm² de área.

Para realização das eletrólises em potencial controlado utilizou-se célula eletroquímica cilíndrica (120 mL), fio de platina inserido em um tubo de vidro sinterizado como contra-eletrodo, Ag/AgCl (em solução saturada de NaCl) como eletrodo de referência e os EBGs e EFC modificados pelos filmes poliméricos como eletrodos de trabalho. O sistema foi mantido sob agitação e resfriamento com banho de água.

Os produtos de oxidação resultantes das eletrólises em potencial controlado foram extraídos de maneira convencional, onde a fase orgânica foi saturada com solução de NH₄Cl e então separada da fase aquosa através de extração com CH₂Cl₂. Estas frações orgânicas foram secas e evaporadas; o resíduo purificado em coluna de sílica-gel e sua identificação feita segundo comparação por cromatografia em camada delgada (ccd) e UV/Vis, pois os produtos obtidos são comerciais e bem conhecidos, sendo os mesmos obtidos em processos correntes em nossos laboratórios e os rendimentos citados são do produto purificado.

Para concentrar as soluções orgânicas foi utilizado um evaporador rotatório do tipo Büchi, operando sob pressão reduzida de aproximadamente 20 mmHg.

As cromatografias em camada delgada foram realizadas em placas de sílica gel 60 da marca Merck®.

III.3. Reagentes

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados foram de grau analítico e purificados quando necessário. As soluções foram preparadas com H₂O deionizada (Milli-Q, Millipore Inc., >18 MΩ).

III.4. Análises

Medidas voltamétricas foram realizadas em Potenciostato EG&G PAR 273A, conectado a um *Electrochemical Analysis Model 270*.

Espectros de FTIR foram realizados em um espectrômetro Perkin Elmer modelo RX, utilizando-se pastilhas de KBr para sólidos e celas de KBr para líquidos.

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H RMN) foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker modelo Advance DRX 400 (400 MHz), utilizando-se CDCl_3 e $\text{DMSO-}d$ como solventes deuterados.

Espectros de absorção no UV/Vis foram realizados em uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico e registrados em um espectrofotômetro 8452A HP 8453 acoplado a um acessório de temperatura 89090A mantido a 25 °C.

As análises elementares foram realizadas em um modelo FISIONS EA1108.

Cálculos das concentrações dos polímeros foram realizadas de acordo com o programa “*Electrochemical Analysis Model 270*”, limitando-se as ondas de oxidação $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ no voltamograma cíclico do filme resultante.

As conformações dos ligantes azóicos BAF e BBAF foram calculadas segundo um programa computacional TINKER, que utiliza o software Tools for Molecular Designer version 4.2 by Jay William Ponder, do laboratório do Prof. Dr. Sérgio Emanuel Galembeck do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-SP-USP.

III. 5. Etapas Sintéticas

III.5.1. Preparação do ligante 4-(bpy-4yl-azo)-fenol (BAF)

A síntese do ligante azóico (BAF) foi realizada em quatro etapas, gerando-se um derivado bpy-N-óxido que apresenta um efeito *p*-dirigente em reações de substituição eletrofílica [78].

Este intermediário (bpy-N-óxido) foi nitrado [79] e em seguida realizou-se a redução do grupo nitro com $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gerando-se a 4-amino-bpy correspondente [80].

O derivado azóico foi obtido através da reação de acoplamento entre a amino-bpy e o fenol [81], como descrito na figura 1.

Figura 1: (i) MCPBA, CH_2Cl_2 , 14 h, 76%; (ii) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, refluxo, 6 h, 50%; (iii) Pd/C (10%), $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH , 14 h, 65%; (iv) $\text{NaNO}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, 0-5 °C e (v) PhOH/NaOH , 15%.

Etapa (i): bpy-N-óxido

Em um balão de 250 mL, adicionou-se 5,006 g (32 mmol) de bpy em 100 mL de CHCl_3 , a solução foi agitada a 0°C durante um período de 30 minutos em seguida, adicionou-se, lentamente, uma solução de *m*CPBA (7,765 g; 45 mmol) dissolvidos em 50 mL de CHCl_3 . Após completa adição, a mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente durante 14 horas.

A solução de coloração alaranjada foi lavada com uma solução de Na_2CO_3 saturada e extraída com CHCl_3 , seca com MgSO_4 , filtrada e rotaevaporada.

Para remoção da bpy que não reagiu completamente foi adicionado hexano quente ao óleo residual obtido, resultando em um precipitado acinzentado que foi filtrado a vácuo e recristalizado em CH_2Cl_2 .

Rendimento: 76% (4,224 g; 25 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3) (400 MHz) δ (ppm): 8,8 (1H, dd, $J_{6',5'} = 8,1$ Hz e $J_{6',3'} = 0,76$ Hz); 8,6 (1H, dd, $J_{3',4'} = 4,8$ Hz e $J_{3',6'} = 0,76$ Hz); 8,25 (1H, d, $J_{6,5} = 6,3$ Hz); 8,1 (1H, d, $J_{3,4} = 7,8$ Hz); 7,75 (1H, ddd, $J_{4',5'} = 7,8$ Hz; $J_{4',3'} = 4,8$ Hz; $J_{4',6'} = 1,8$ Hz); 7,26 (3H, m).

FTIR ν (cm^{-1}): 1584 e 1442 (C=C) e 1228 (s) (NO).

Etapa (ii): 4-nitro-bpy-N-óxido

A um balão de 100 mL contendo 15 mL de H_2SO_4 fumegante, adicionou-se 4,012 g (23,3 mmol) de bpy-N-óxido. A mistura reacional foi resfriada a 0°C e em seguida, adicionou-se 10 mL de HNO_3 fumegante (lentamente). Após completa adição a solução foi refluxada durante 6 horas.

A mistura reacional foi resfriada em um banho de gelo e então vertida sobre 50 g de gelo. O pH do meio foi ajustado até o valor de aproximadamente pH 4, com uma solução de NaOH 50%, gerando um sólido higroscópico de coloração amarelo claro. Observou-se que em pH mais básico, pH 8, ocorre a dissolução deste.

O precipitado obtido permaneceu durante toda noite na geladeira e em seguida filtrado a vácuo e lavado com água destilada gelada.

Rendimento: 50% (2,354 g; 11,6 mmol).

^1H -RMN (CDCl_3) (400 MHz) δ (ppm): 9,0 (1H, d, $J_{3',3} = 3,3$ Hz); 8,75 (1H, d, $J_{3,3'} = 3,3$ Hz); 8,7 (1H, d, $J_{5',5} = 7,3$ Hz); 8,6 (1H, d, $J_{6',5'} = 7,3$ Hz); 7,5-7,3 (3H, m).

FTIR ν (cm^{-1}): 1458 e 1382 (s) (NO_2) e 1274 (s) (NO).

Etapa (iii): 4-amino-bpy

A um balão de 250 mL de 3 bocas, adaptado com um condensador de refluxo, adicionou-se 2,354 g (11,6 mmol) de 4-nitro-bpy-N-óxido e 0,876 g Pd/C 10% em meio a 80 mL de etanol anidro. Em seguida, adicionou-se (lentamente) sobre refluxo, uma solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mL) em meio a 10 mL de etanol.

Após completa adição da solução de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a mistura reacional foi refluxada durante 14 horas.

Em seguida, a solução foi resfriada e filtrada a vácuo, através de Celite, em um funil de placa sinterizada para total remoção do catalisador de paládio.

Após várias lavagens com etanol, a solução foi concentrada em um rotaevaporador até um volume de aproximadamente 50 mL.

Nesta etapa, adicionou-se 50 mL de água destilada gelada sem que houvesse a formação de sólido, desta forma para total remoção do etanol, realizou-se várias lavagens com benzeno, o qual foi rotaevaporado até à secura.

O produto foi obtido sob a forma de um óleo de coloração rosada.

Rendimento: 65% (1,289 g; 7,53 mmol).

FTIR ν (cm^{-1}): 1634 (s) (NH_2).

Etapas (iv) e (v): 4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BAF)

A um balão de 100 mL, adicionou-se 2,510 g (14,5 mmol) de 4-amino-bpy em meio a 10 mL de metanol e 10 mL de HCl concentrado. A mistura reacional foi resfriada a 0°C e em seguida adicionou-se 1,504 g (21,8 mmol) de NaNO_2 /5 mL de H_2O também a 0°C .

Para verificar se havia excesso de ácido nitroso no meio reacional, realizou-se o teste do papel de iodo amidetado, de tal forma a se observar uma coloração azulada.

Em seguida adicionou-se, sob forte agitação, 1,635 g (17,4 mmol) de fenol em meio a 5 mL de H_2O destilada, também a 0°C . A mistura reacional permaneceu sob agitação a esta temperatura por um período de 1 hora.

Ajustou-se o pH da solução para pH 6 através da adição de uma solução de NaOH 10%, observando-se a formação de um precipitado de coloração ocre, com um baixo rendimento.

Rendimento: 15% (1,06 g; 3,65 mmol).

^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*) δ (ppm): 9,2-8,5 (4H, m), 8,2 (1H, s); 7,9 (2H, d); 7,7 (1H, s); 7,6 (1H, s); 7,1 (2H, d); 4,6 (1H, s, OH).

FTIR ν (cm^{-1}): 3400 (OH), 1610 (C=C), 1600 (C=N) e 1590 (N=N).

III.5.2. Preparação do ligante bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BBAF)

A síntese foi realizada de acordo com a metodologia sintética descrita no item III.5.1 e de acordo com a figura 2.

Figura 2: (i) HAc/H₂O₂, refluxo, 24 h e (ii) H₂SO₄/HNO₃, refluxo, 20 h, 50%; (iii) Pd/C (10%), N₂H₄.nH₂O, CH₃OH, 14 h, 80%; (iv) NaNO₂/HCl/H₂O, 0-5 °C e (v) PhOH/NaOH, 75%.

Etapas (i) e (ii): bpy-N,N'-dióxido e 4,4'-dinitro-bpy-N,N'-dióxido

A um balão de 250 mL, acoplado a um condensador de refluxo, adicionou-se 5,213 g (33 mmol) de bpy em 50 mL de ácido acético glacial, em seguida, adicionou-se 50 mL de H₂O₂ 30% e a mistura reacional foi refluxada durante 24 horas.

O excesso de H₂O₂ e ácido acético glacial foram removidos por microdestilação, gerando um óleo residual amarelo, o qual foi resfriado, em um banho de gelo e dissolvido em 25 mL de H₂SO₄ fumegante. A seguir, adicionou-se, vagarosamente, 20 mL de HNO₃ fumegante e a mistura reacional foi mantida sob refluxo, a 100°C, durante 20 horas, adaptou-se ao sistema um condensador de refluxo acoplado a um tubo secante contendo CaCl₂.

Após o resfriamento, a mistura foi cuidadosamente vertida sobre 100 g de gelo e deixada durante toda noite na geladeira, para completa precipitação de um sólido de coloração amarelo intenso.

O precipitado foi filtrado em um funil de placa sinterizada e lavado com água destilada gelada.

Rendimento: 50% (4,645 g; 16,7 mmol) calculado a partir da bpy.

¹H-RMN (DMSO-*d*) (400 MHz) δ (ppm): 8,74 (2H, d; J_{3,3'} = 3,0 Hz); 8,7 (2H, d; J_{6,5} = J_{6',5'} = 7,3 Hz); 8,64 (2H, d; J_{5,6} = J_{5',6'} = 7,3 Hz).

FTIR ν (cm⁻¹): 1552 (NO₂); 1344 (NO₂) e 1290 (NO).

Etapas (iii): 4,4'-diamino-bpy-N,N'-dióxido

A um balão de 250 mL de 3 bocas adaptado com um condensador de refluxo contendo 80 mL de etanol anidro, adicionou-se 1,038 g (3,74 mmol) de 4,4'-dinitro-bpy-N,N'-dióxido e 0,4123 g Pd/C 10%.

Em seguida adicionou-se lentamente, sobre refluxo, uma solução de N₂H₄.H₂O (2 mL) em meio a 10 mL de etanol.

Após completa adição da solução de N₂H₄.H₂O, a mistura reacional foi refluxada durante 14 horas. Em seguida a solução foi resfriada e filtrada a vácuo, através de Celite, em um funil de placa sinterizada para total remoção do catalisador de paládio.

Após várias lavagens com etanol a solução foi concentrada em um rotaevaporador a um volume de aproximadamente 50 mL.

Observação: este procedimento foi repetido por três vezes, para solubilizar resíduos do precipitado amarelo, material de partida. Para isso adicionando-se 50 mL de água destilada gelada, até a formação de um sólido cristalino branco acinzentado, o qual permaneceu durante toda noite na geladeira. O produto foi isolado por filtração, lavado com água destilada gelada.

Rendimento: 80% (0,608 g; 3,27 mmol).

^1H -RMN (DMSO-*d*) (400 MHz) δ (ppm): 8,1 (2H, d; $J_{5,4} = J_{5',4'} = 5,5$ Hz); 7,5 (2H, d; $J_{3',3} = J_{3,3'} = 2,3$ Hz); 6,4 (2H, dd; $J_{4,5} = J_{4',5'} = 5,5$ Hz e $J_{4,3} = J_{4',3'} = 2,3$ Hz) e 6,0 (4H, s).

FTIR ν (cm^{-1}): 1654 (s) (NH).

Etapas (iv) e (v): bis-4-(bpy-4-ylazo)-fenol (BBAF)

A um balão de 100 mL contendo 10 mL de metanol e 10 mL de HCl concentrado, adicionou-se 0,503 g (2,7 mmol) de 4,4'-diamino-bpy. A mistura reacional foi resfriada a 0°C e em seguida adicionou-se 0,185 g (2 mmol) de NaNO_2 /5 mL de H_2O também a 0°C.

Para verificar se havia excesso de ácido nitroso no meio reacional realizou-se o teste do papel de iodo amidetado, de tal forma a se observar uma coloração azulada.

Em seguida adicionou-se, sob forte agitação, 0,254 g (2,7 mmol) de fenol em meio a 5 mL de H_2O destilada também a 0°C.

A mistura reacional permaneceu sob agitação a esta temperatura por um período de 1 hora. Ajustou-se o pH da solução para pH 6 através da adição de uma solução de NaOH 10%, observando-se a formação de um precipitado de coloração ocre.

Rendimento: 75% (0,803 g; 2,02 mmol).

^1H -RMN (DMSO-*d*) (400 MHz) δ (ppm): 9,1 (2H, d; $J_{1,3} = J_{4,6} = 3,0$ Hz); 9,0 (2H, d; $J_{2,3} = J_{5,8} = 8,1$ Hz); 8,8 (2H, d; $J_{3,1} = J_{6,4} = 3,0$ Hz); 8,6 (2H, d; $J_{7,8} = J_{7',8'} = 7,7$ Hz); 8,2 (2H, dd; $J_{9,10} = J_{9',10'} = 7,15$ Hz e $J_{9,8} = J_{9',8'} = 3,3$ Hz); 8,1 (2H, dt, $J_{10,9} = J_{10',9'} = 7,15$ Hz e $J_{10,8} = J_{10',8'} = 1,8$ Hz e $J_{10,7} = J_{10',7'} = 1,8$ Hz); 7,6 (2H, ddd; $J_{8,7} = J_{8',7'} = 7,7$

Hz; $J_{8,9} = J_{8',9'} = 4,65$ Hz; $J_{8,10} = J_{8',10'} = 1,3$ Hz e 3,0 (H da hidroxila, sobreposto ao sinal do DMSO-*d*).

FTIR ν (cm^{-1}): 3100 (OH), 1650 (C=C) e 1600 (N=N).

III.5.3. Preparação dos aqua/oxo complexos de rutênio

III.5.3.1. Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂

O complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ foi preparado em três etapas sintéticas, com rendimento total de 65,4%, segundo a metodologia descrita na literatura [75j].

Etapa 1: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)Cl₂] nH₂O

A um balão de três bocas contendo 20 mL de etilenoglicol, acoplado com condensador de refluxo, sob atmosfera de N₂ (g), adicionou-se 0,471 g (1,8 mmol) de RuCl₃.nH₂O, 0,512 g (1,85 mmol) do BAF, 0,283 g (1,81 mmol) de bpy e 2,741 g (64,6 mmol) de LiCl.

A mistura reacional foi refluxada durante um período de 5 horas, resfriada até temperatura ambiente e em seguida adicionou-se 10 mL de água destilada. A solução permaneceu durante toda noite na geladeira.

O sólido de coloração púrpura foi filtrado a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de água destilada gelada e com éter etílico. A recristalização foi realizada com CH₂Cl₂, seguida pela adição de um excesso de éter etílico.

Rendimento: 92% (1,058 g; 1,65 mmol).

Etapa 2: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)Cl](PF₆)

A um balão de três bocas, acoplado com um condensador de refluxo, sob atmosfera de N₂ (g) adicionou-se 0,602 g (0,94 mmol) de cis-[Ru(BAF)(bpy)Cl₂].nH₂O, 0,246 g (0,94 mmol) de PPh₃ em meio a 50 mL de etanol e 15 mL de água destilada.

A mistura reacional foi refluxada durante 5 horas e após resfriamento, o volume foi reduzido para aproximadamente um terço do volume inicial e então foi adicionada uma solução saturada de NH₄PF₆ até cessar a formação do precipitado.

A solução permaneceu durante toda noite na geladeira; o complexo obtido foi filtrado e lavado com água destilada e éter etílico, recristalizado em acetona seguido pela posterior adição de excesso de éter etílico, resultando num sólido de coloração marrom escuro.

Este foi filtrado a vácuo, em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de água destilada gelada e éter etílico.

Rendimento: 79% (0,725 g; 0,74 mmol).

Etapa 3: Preparação do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)](ClO₄)₂

A um balão de 3 bocas contendo 150 mL de etanol e 100 mL de água, adaptado a um condensador de refluxo e sob atmosfera de N₂ (g), foram adicionados 0,617 g (0,63 mmol) do cis-[Ru(BAF)(bpy)Cl(PPh₃)](PF₆) e 0,221 g (0,79 mmol) de *p*-toluenossulfonato de prata.

A mistura reacional foi refluxada durante 3 horas, após este período foi resfriada até a temperatura ambiente e então o volume da solução foi reduzido a um terço do volume inicial.

O AgCl (*s*) formado foi filtrado e em seguida adicionou-se lentamente uma solução saturada de NaClO₄, obtendo-se um sólido de coloração marrom filtrado e lavado com 10 mL de água gelada e éter etílico e recristalizado em CH₂Cl₂.

Rendimento: 90% (0,578 g; 0,57 mmol).

FTIR ν (cm⁻¹): 3448 (H₂O e OH fenólico); 2918 e 2738 (bpy e -CH fenol); 1618 e 1436 (C=C e C=N); 1092 (PPh₃); 696 (bpy fora do plano e absorção de -CH).

UV/Vis (λ_{max} , nm): 230 (PhOH); 232 (py); 291 (PPh₃) e 450 (Ru-O).

Análise elementar (calculada para $C_{44}H_{37}N_6RuPO_{10}Cl_2$): C 52,07; H 3,64; N 8,28. Encontrado: C 57,78; H 3,50; N 8,48%.

III.5.3.2. Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂

O complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ foi preparado em três etapas sintéticas, com rendimento total de 58,4%, segundo a metodologia descrita na literatura [75j].

Etapa 1: Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)Cl₂] nH₂O

A um balão de três bocas adaptado com um condensador de refluxo, sob atmosfera de N₂ (g), contendo 15 mL de etilenoglicol, foram adicionados 0,251 g (0,96 mmol) de RuCl₃.nH₂O, 0,378 g (0,96 mmol) do BBAF, 0,15 g (0,96 mmol) de bpy e 1,22 g (0,028 mol) de LiCl.

A mistura reacional foi refluxada durante um período de 5 horas, resfriada até temperatura ambiente e em seguida adicionou-se de 10 mL de água destilada.

A solução permaneceu durante toda noite na geladeira resultando em um sólido de coloração púrpura que foi filtrado a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de água destilada gelada e éter etílico.

A recristalização foi realizada com CH₂Cl₂, seguida pela adição de um excesso de éter etílico.

Rendimento: 92% (0,668 g; 0,879 mmol).

Etapa 2: Preparação do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh₃)Cl](PF₆)

A um balão de três bocas, acoplado com um condensador de refluxo, sob atmosfera de N₂ (g) contendo 20 mL de etanol e 10 mL de água destilada foram adicionados 0,532 g (0,69 mmol) de cis-[Ru(BBAF)(bpy)Cl₂]nH₂O e 0,194 g (0,74 mmol) de PPh₃.

A mistura reacional foi refluxada durante 5 horas, após este período foi resfriada até a temperatura ambiente e o volume reduzido para aproximadamente um terço do volume inicial.

Adicionou-se uma solução saturada de NH_4PF_6 até cessar a formação do precipitado de coloração marrom escuro, que permaneceu durante toda noite na geladeira.

O complexo obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada e éter etílico, em seguida recristalizado em acetona com posterior adição de excesso de éter etílico.

Rendimento: 87% (0,666 g; 0,608 mmol).

Etapa 3: Preparação do complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_2$

A um balão de 3 bocas contendo 150 mL de etanol e 100 mL de água, adaptado com condensador de refluxo, sob atmosfera de N_2 (g) foram adicionados 0,523 g (0,45 mmol) do $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)Cl(PPh}_3\text{)](PF}_6\text{)}$ e 0,188 g (0,188 mmol) de *p*-toluenossulfonato de prata.

A mistura foi refluxada durante 3 horas, após este período foi resfriada, reduziu-se o volume da solução a um terço do volume inicial e em seguida o AgCl (s) formado foi filtrado.

Adicionou-se lentamente uma solução saturada de NaClO_4 , obtendo-se um precipitado de coloração esverdeada que foi filtrado a vácuo, lavado com 10 mL de água gelada e éter etílico e recristalizado com CH_2Cl_2 .

Rendimento: 73% (0,382 g; 0,63 mmol).

Análise elementar (calculada para $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{RuPO}_{11}\text{Cl}_2$): C 53; H 3,6; N 9,89. Encontrado: C 42,5; H 6,06; N 8,74 %.

UV/Vis (λ_{max} , nm): 227 (PhOH); 290-300 (PPh_3); 380 (Ru-OH_2).

III.5.3.3. Preparação do complexo *cis*-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂

O complexo *cis*-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂ foi preparado em três etapas sintéticas, com rendimento total de 51,3%, segundo a metodologia descrita na literatura [75j].

Etapa 1: Preparação do cis-[Ru(dmbpy)₂Cl₂].nH₂O

A um balão de três bocas adaptado com um condensador de refluxo sob atmosfera de N₂ (g) contendo 15 mL de etilenoglicol, foram adicionados 0,251 g (0,96 mmol) de RuCl₃.nH₂O, 0,371 g (2,02 mmol) de dmbpy e 1,335 g (32,2 mmol) de LiCl.

A mistura reacional foi refluxada durante um período de 8 horas, resfriada até temperatura ambiente e em seguida adicionou-se 10 mL de acetona.

O sólido de coloração púrpura obtido permaneceu durante toda noite na geladeira e depois foi filtrado a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de água destilada gelada e de éter etílico.

A recristalização foi realizada com CH₂Cl₂, seguida pela adição de um excesso de éter etílico.

Rendimento: 94% (0,518 g; 0,91 mmol).

Etapa 2: Preparação do cis-[Ru(dmbpy)₂Cl(PPh₃)](PF₆)

A um balão de três bocas acoplado com condensador de refluxo sob atmosfera de N₂ (g), adicionou-se 0,321 g (0,55 mmol) de *cis*-[Ru(dmbpy)₂Cl₂].nH₂O, 0,224 g (0,85 mmol) de PPh₃ em meio a 50 mL de etanol e 15 mL de água destilada.

A mistura reacional foi refluxada durante 5 horas, e após resfriamento, o volume da mistura reacional foi reduzido para aproximadamente um terço do volume inicial e então, adicionou-se uma solução saturada de NH₄PF₆ até cessar a formação do precipitado que permaneceu durante toda noite na geladeira.

Este foi filtrado a vácuo, em um funil de placa sinterizada e lavado com 5 mL de água destilada gelada e com éter etílico.

O complexo obtido como um sólido de coloração alaranjada, purificado em acetona com posterior adição de excesso de éter etílico.

Rendimento: 78% (0,397 g; 0,43 mmol).

Etapa 3: Preparação do $\text{cis-[Ru(dmbpy)}_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$

A um balão de 3 bocas adaptado com condensador de refluxo e sob atmosfera de N_2 (g) contendo 150 mL de etanol e 100 mL de água, foram adicionados 0,523 g (0,57 mmol) do $\text{cis-[Ru(dmbpy)}_2\text{Cl(PPh}_3)](\text{PF}_6)$ e 0,214 g (0,44 mmol) de *p*-toluenossulfonato de prata.

A mistura reacional foi refluxada durante 3 horas, resfriada e o volume da solução reduzido a um terço do inicial.

O AgCl (s) formado foi filtrado e a este filtrado adicionou-se uma solução de fenol (0,269 g; 2,87 mmol) em meio à (0,114 g; 2,87 mmol) de NaOH afim de se formar o correspondente fenolato.

Obteve-se um precipitado de coloração marrom escuro, filtrado a vácuo e lavado com 10 mL de água gelada e éter etílico e recristalizado em CH_2Cl_2 .

Rendimento: 70% (0,389 g; 0,40 mmol).

FTIR ν (cm^{-1}): 3410 (OH), 2922 e 2852 (bpy e -CH do fenol), 1620 e 1436 (C=C e C=N), 1092 (PPh_3) e 646 (bpy fora do plano e absorção de -CH).

UV/Vis (λ_{max} , nm): 228 (PhO^-); 230 (bpy); 279 (PhO^-); 290 (PPh_3); 449 (Ru-O).

Análise elementar (calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{RuPO}_3$): C 70,20; H 4,03; N 4,75. Encontrado: C 77,83; H 6,06; N 4,22%.

III.6. Estudos Eletroquímicos

III.6.1. Estudos de caracterização do ligante azóico (BAF) em ECV

A preparação do filme polimérico foi realizada através da eletropolimerização do monômero BAF (0,034 g; 0,124 mmol) sobre a superfície de ECV em uma cela eletroquímica de 20 mL contendo 15 mL de uma solução de H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e acetonitrila numa (6:4).

Este foi caracterizado por voltametria cíclica, num intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} (Figura 8 A.) e a polimerização foi realizada em um intervalo de potencial de + 0,5 a + 0,9 V (figura 8 C.).

III.6.2. Estudos de caracterização do ligante azóico (BBAF) em ECV

A preparação do filme polimérico foi realizada através da eletropolimerização do monômero BBAF sobre a superfície de ECV, em uma cela de 20 mL, contendo 15 mL de uma solução de H_2SO_4 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) e acetonitrila 6:4, na qual foram adicionados 0,001g ($2,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) do ligante.

Este foi caracterizado por voltametria cíclica num intervalo de potencial de + 1,8 a + 2,6 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} (figura 3), não sendo possível a identificação das ondas de oxidação referentes à polimerização da parte fenólica, nem das transições do rutênio.

III.6.3. Caracterização do filme polimérico do complexo *cis*-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ em ECV (EM-RuBAF)

A preparação do filme polimérico foi realizada através de eletropolimerização do grupamento fenólico do complexo sobre ECV em cela de 50 mL contendo 25 mL de uma solução de PTBA/CH₂Cl₂ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a qual foram adicionados 0,074 g ($0,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) de complexo.

Este foi caracterizado por voltametria cíclica numa faixa de potencial de 0,0 a + 2,0 V vs. Ag/AgCl (figura 10 B.), as ondas redox referentes às transições correspondentes ao metal localizadas em aproximadamente + 1,1 V (transição de

$\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), + 1,51 V (transição de $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$), + 1,3 V (transição $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) e em + 1,0 V (transição $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$), de acordo com a figura 10 B.

O ECV foi revestido pelo filme polimérico através de sucessivas varreduras de potencial a 25 mV.s^{-1} , fixando-se o intervalo de potencial entre + 0,5 a + 0,9 V vs. Ag/AgCl, correspondente à oxidação da parte fenólica, após 5 ciclos voltamétricos (figura 10 A.).

III.6.4. Construção dos EMs pelo filme polimérico do complexo cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ em EBGs e EFC

Uma vez caracterizado o monômero, este foi utilizado para preparação dos EMs em duas superfícies distintas EBGs e EFC. Para isso 0,269 g ($2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$) do monômero foram dissolvidos em 50 mL de uma solução de PTBA/CH₂Cl₂ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($5,33 \text{ mmol.L}^{-1}$) e o procedimento foi feito de acordo com a metodologia descrita no item III.6.3, o intervalos de caracterização (0,0 a + 2,0 V para as duas superfícies) e intervalos de polimerização de + 0,0 a + 0,75 V para EBGs e de + 0,2 V a + 0,7 V para EFC, de acordo com as figuras 11 A., 11 B., 12 A., 12 B., respectivamente.

III.6.5. Preparação e caracterização do filme polimérico do complexo cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ em ECV (EM-RuBBAF)

A preparação do filme polimérico foi realizada através de eletropolimerização do complexo sobre ECV a 25 mV.s^{-1} , em uma cela de 50 mL contendo 25 mL de uma solução de PTBA/CH₂Cl₂ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a qual foram adicionados 0,073 g ($0,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) do complexo. O complexo foi caracterizado por voltametria cíclica numa faixa de potencial de + 1,5 a + 3,5 V vs. Ag/AgCl referente às ondas de oxidação do rutênio (figura 4 A.) e em uma faixa de potencial de + 2,0 a -1,0 V (figura 4 B.) referente às ondas de redução do rutênio .

Assim como para a caracterização do ligante BBAF sua polimerização não pôde ser realizada devido às dificuldades de identificação da onda de oxidação correspondente ao grupo fenólico e das ondas de oxidação referentes às transições do rutênio.

III.6.6. Preparação e caracterização do filme polimérico do complexo cis-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂ em ECV

O complexo (0,053 g; $3,84 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) foi dissolvido em 15 mL de solução de PTBA/CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹) em uma cela eletroquímica de 20 mL. Foram realizadas varreduras de potencial de 0,0 a + 2,0 V vs. Ag/AgCl a 25 mVs⁻¹ (figura 17 B.), ondas redox referentes às transições correspondentes ao metal localizadas em aproximadamente + 1,3 V (transição de Ru^{II}/Ru^{III}), + 1,47 V (transição de Ru^{III}/Ru^{IV}), + 1,41 V (transição Ru^{IV}/Ru^{III}) e em + 1,1 V (transição Ru^{III}/Ru^{II}).

O ECV foi revestido pelo filme polimérico após 8 ciclos voltamétricos, fixando-se o intervalo de potencial entre 0,0 a + 1,0 V vs. Ag/AgCl para a polimerização apenas da parte fenólica do monômero (figura 17 A.).

III.6.7. Construção dos EMs pelo filme polimérico do complexo cis-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂ em EBGs e EFC

Uma vez caracterizado o monômero, este foi utilizado para preparação dos EMs em duas superfícies distintas EBGs e EFC. Para isso 0,246 g ($2,66 \cdot 10^{-4}$ mol) do monômero foram dissolvidos em 50 mL de uma solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ (5,33 mmol.L⁻¹) e o procedimento foi feito de acordo com a metodologia descrita no item III.6.6., o intervalos de caracterização (0,0 a + 2,0 V para as duas superfícies) e intervalos de polimerização de + 0,2 a + 0,7 V para EBGs e de + 0,0 V a + 0,7 V para EFC, de acordo com as figuras 18 A., 18 B., 19 A., 19 B., respectivamente.

III.6.8. Eletrooxidações dos substratos orgânicos em potencial controlado- Estudo cinético

As conversões dos substratos orgânicos estudados em seus correspondentes produtos de oxidação foram realizadas através de eletrólises em potencial controlado, respectivamente utilizando-se + 1,8 V para EM-RuBAF e + 1,6 V para EM-Ru(OPh)₂.

Para isso utilizou-se um célula eletroquímica de 120 mL contendo 100 mL de solução tampão NaH₂PO₄/Na₂HPO₄/H₂O 0,05 mol.L⁻¹, pH 7, utilizando-se, quando necessário, 5 mL de terc-butanol para solubilizar os substratos a serem oxidado (0,1 mol.L⁻¹ de cada substrato).

Os substratos estudados foram fenil etil álcool (1), álcool benzílico (2), ciclo-hexen-2-ol (3), tolueno (4), etil benzeno (5), isosafrol (6) e safrol (7).

Os experimentos foram acompanhados através do decaimento da banda de absorção no UV/Vis. características de cada substrato* até o segundo tempo de meia-vida.

* (1) (250 nm); (2) (310 nm); (3) (230 nm); (4) (233 nm); (5) (246 nm); (6) (312 nm) e (7) (286 nm).

ESPECTROS SELECCIONADOS

IV. ESPECTROS SELECIONADOS

A numeração dos átomos de carbono dos compostos apresentados neste capítulo não segue nenhuma norma ou recomendação oficial.

O objetivo de tal numeração é facilitar a identificação dos átomos de hidrogênio na discussão dos espectros de ^1H RMN, FTIR e UV/Vis.

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) (CDCl_3) da bpy-N-óxido

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,8	H_6	dd	8,1; 0,76
8,6	H_3	dd	4,8; 0,76
8,25	H_6	d	7,8
8,1	H_3	d	6,3
7,75	H_4	ddd	7,8; 4,8; 1,8
7,26	$\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_5'$	m	

(ddd) duplo duplo dubleto (m) multipeto (d) dubleto

Analisando-se o espectro de ^1H RMN deste composto, observa-se em 8,80 ppm um dd atribuído ao próton H_6 que acopla com H_5 e H_3 , com constantes de acoplamento $J_{6,5} = 8,1$ Hz e $J_{6,3} = 0,76$ Hz). Em 8,60 ppm o dd é atribuído ao próton H_3 ($J_{3,4} = 4,8$ Hz e $J_{3,6} = 0,76$ Hz) e em 8,25 ppm há um d correspondente ao próton H_6 ($J_{6,5} = 6,3$ Hz).

Em 8,10 ppm observa-se um d correspondente ao próton H_3 , que acopla com H_4 com constante de acoplamento $J_{3,4} = 7,8$ Hz. Em 7,75 ppm o ddd atribuído ao próton H_4 , devido ao acoplamento com os prótons H_5 , H_3 e H_6 com constantes de acoplamento $J_{4,5} = 7,8$ Hz; $J_{4,3} = 4,8$ Hz e $J_{4,6} = 1,8$ Hz. Os prótons H_4 , H_5 e H_5' aparecem como um multipeto em 7,26 ppm.

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) da bpy-N-óxido

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
1584 e 1442	C=C	deformação axial
1228	NO	deformação axial

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) (CDCl_3) da 4-nitro-bpy-N-óxido

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,0	$\text{H}_{3'}$	d	3,3
8,75	H_3	d	3,3
8,7	$\text{H}_{5'}$	d	7,3
8,6	$\text{H}_{6'}$	d	7,3
7,5-7,3	$\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6$	m	

(d) dubleto (m) multipeto

Analisando-se o espectro de ^1H RMN deste composto, observa-se em 9,0 ppm um d atribuído ao próton $\text{H}_{3'}$ que acopla com o próton H_3 , com constante de acoplamento $J_{3',3} = 3,3$ Hz. O próton H_3 aparece como um d em 8,75 ppm e acopla com $\text{H}_{3'}$ com a mesma constante de acoplamento $J_{3,3'} = 3,3$ Hz. Em 8,7 ppm observa-se um d que corresponde ao próton $\text{H}_{5'}$ que acopla com $\text{H}_{6'}$ com constante de acoplamento $J_{5',6'} = 7,3$ Hz, por sua vez o próton $\text{H}_{6'}$ acopla com $\text{H}_{5'}$ com constante de acoplamento $J_{6',5'} = 7,3$ Hz.

Os prótons H_4 , H_5 e H_6 aparecem como um multipeto na região de 7,5-7,6 ppm.

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) da 4-nitro-bpy-N-óxido

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
1458 e 1382	NO_2	deformação axial
1274	NO	deformação axial

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) da 4-amino-bpy

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
1634	NH_2	deformação axial

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) ($\text{DMSO-}d$) do ligante BAF

Observação: A distinção do padrão de acoplamento, que envolve os desdobramentos dos sinais e as constantes de acoplamento J (Hz) não puderam ser observadas devido à sobreposição dos sinais.

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) do ligante BAF

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
3400	OH	deformação axial
1610	C=C	deformação axial
1600	C=N	deformação axial
1590	N=N	deformação axial

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) em DMSO-*d* da 4,4-dinitro-bpy-N,N-dióxido

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,74	H ₃ e H _{3'}	d	3,0
8,7	H ₆ e H _{6'}	d	7,3
8,64	H ₅ e H _{5'}	d	7,3

(d) dubleto

Analisando-se o espectro de ^1H RMN deste composto, em 8,74 ppm é devido ao acoplamento dos prótons H₃ e H_{3'} que acoplam entre si com constantes de acoplamento $J_{3,3'} = 3,0$ Hz. O d localizado em 8,7 ppm é atribuído aos prótons H₆ e H_{6'} que acoplam com H₅ e H_{5'}, $J_{6,5}$ e $J_{6',5'} = 7,3$ Hz.

Já em 8,64 ppm um d é atribuído aos prótons H₅ e H_{5'}, devido ao acoplamento com os prótons H₆ e H_{6'} respectivamente, com constantes de acoplamento $J_{5,6} = J_{5',6'} = 7,3$ Hz.

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) da 4,4-dinitro-bpy-N,N-dióxido

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
1552	NO_2	deformação axial
1344	NO_2	deformação axial
1290	NO	deformação axial

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) em $\text{DMSO-}d$ da 4,4'-diamino-bpy

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
8,1	H_5 e $\text{H}_{5'}$	d	5,5
7,5	H_3 e $\text{H}_{3'}$	d	2,3
6,4	H_4 e $\text{H}_{4'}$	dd	5,5 ; 2,3
6,0	H_2 do NH_2	s	

(d) dubleto (dd) duplo dubleto (s) singlete

Analisando-se o espectro de ^1H RMN deste composto, observa-se em 8,1 ppm um d atribuído aos prótons H_5 e $\text{H}_{5'}$, devido ao acoplamento com os prótons H_4 e $\text{H}_{4'}$ respectivamente, com constantes de acoplamento $J_{5,4} = J_{5',4} = 5,5$ Hz.

O d localizado em 7,5 ppm é atribuído aos prótons H_3 e $\text{H}_{3'}$ que acoplam entre si, com constante de acoplamento $J_{3,3'} = J_{3',3} = 2,3$ Hz.

Já, o dd observado em 6,4 ppm é devido ao acoplamento dos prótons H_4 e $\text{H}_{4'}$ com H_5 , $\text{H}_{5'}$; H_3 e $\text{H}_{3'}$, com constantes de acoplamento $J_{4,5} = J_{4',5'} = 5,5$ Hz e $J_{4,3} = J_{4',3'} = 2,3$ Hz. O s localizado em 6,0 ppm corresponde aos dois hidrogênios do NH_2 .

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) da 4,4-diamino-bpy

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
1654	NH	deformação axial

Espectro de ^1H RMN (400 MHz) ($\text{DMSO}-d$) do ligante BBAF

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
9,1	H ₁ e H ₄	d	3,0
9,0	H ₂ e H ₅	d	8,1
8,8	H ₃ e H ₆	d	3,0
8,6	H ₇ e H _{7'}	d	7,7
8,2	H ₉ e H _{9'}	dd	7,15; 3,3
8,1	H ₁₀ e H _{10'}	dt	7,15; 1,8
7,6	H ₈ e H _{8'}	ddd	7,7; 4,65; 1,3
3,0	H da OH		

(d) dubleto (dd) duplo dubleto (dt) duplo tripleto (ddd) duplo duplo dubleto

Analisando-se o espectro de ¹H RMN deste composto, observa-se em 9,1 ppm um d atribuído aos prótons H₁ e H₄, devido ao acoplamento entre os prótons H₃ e H₆ respectivamente, com constantes de acoplamento $J_{1,3} = J_{4,6} = 3,0$ Hz.

O d localizado em 9,0 ppm é atribuído aos prótons H₂ e H₅ que acoplam com os prótons H₃ e H₈, respectivamente, com constante de acoplamento $J_{2,3}$ e $J_{5,8} = 8,1$ Hz. Já, o d observado em 8,8 ppm é atribuído aos prótons H₃ e H₆ que acoplam com H₁, e H₄, com constantes de acoplamento $J_{3,1} = J_{6,4} = 3,0$.

Em 8,6 ppm observa-se um d correspondente aos prótons H₇ e H_{7'} que acoplam com H₈ e H_{8'}, com constantes de acoplamento $J_{7,8} = J_{7',8'} = 7,7$ Hz. O dd localizado em 8,2 ppm corresponde aos prótons H₉ e H_{9'} que acoplam com H₁₀ e H₈, com constantes de acoplamento $J_{9,10} = J_{9',10'} = 7,15$ Hz e $J_{9,8} = J_{9',8'} = 3,3$ Hz.

Em 8,1 ppm observa-se um dt que corresponde aos prótons H₁₀ e H_{10'} que acoplam com H₉, H₈ e H₇ com constantes de acoplamento $J_{10,9} = J_{10',9'} = 7,15$ Hz e $J_{10,8} = J_{10',8'} = 1,8$ Hz e $J_{10,7} = J_{10',7'} = 1,8$ Hz. Já em 7,6 ppm observa-se um ddd relativo aos prótons H₈ e H_{8'} que acoplam com H₇, H₉ e H₁₀ com constantes de acoplamento $J_{8,7} = J_{8',7'} = 7,7$ Hz e $J_{8,9} = J_{8',9'} = 4,65$ Hz e $J_{8,10} = J_{8',10'} = 1,3$ Hz.

O sinal referente aos prótons do grupamento OH encontra-se em 3,0 ppm devido à troca com o deutério do solvente utilizado (DMSO-*d*).

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) do ligante BBAF

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
3100	OH	deformação axial
1650	C=C	deformação axial
1600	N=N	deformação axial

Espectro de UV/Vis (nm) do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$

UV/Vis (λ_{max}): 228 (PhO^-); 230 (py); 279 (PhO^-); 290 (PPh_3); 449 (Ru-O).

Concentração do monômero: $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dmbpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{OPh})_2$

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
3410	OH	deformação axial
2922 e 2852	bpy e -CH (fenol)	deformação axial
1620 e 1436	C=C e C=N	deformação axial
1092	PPh_3	deformação axial
646	bpy e -CH	fora do plano

Espectro de UV/Vis (nm) do complexo $\text{cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$

UV/Vis (λ_{max}): 230(PhOH); 232 (py); 291 (PPh_3); 450 (Ru-O).

Concentração do monômero: $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Espectro de FTIR ν (cm^{-1}) do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$

ν (cm^{-1})	grupo	atribuição
3410	OH	deformação axial
2922 e 2852	bpy e -CH (fenol)	deformação axial
1620 e 1436	C=C e C=N	deformação axial
1092	PPh_3	deformação axial
646	bpy e -CH	fora do plano

Espectro de UV/Vis (nm) do complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$

UV/Vis (λ_{max}): 227(PhOH); 290-300 (PPh_3); 380 (Ru-OH_2).

Concentração do monômero: $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

V. Discussão dos Resultados

V.1. Preparação dos ligantes BAF e BBAF

A etapa inicial deste trabalho consistiu na realização das reações envolvidas para obtenção dos ligantes azóicos BAF e BBAF, materiais de partida para a construção dos EMs ligados a filmes polifenólicos, a ser ancorados ao complexo de rutênio *cis*-[Ru(R)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂, onde R= BAF e BBAF.

A estratégia sintética adotada, para obtenção dos ligantes BAF e BBAF, consistiu na funcionalização da bpy em quatro etapas sintéticas (pg 17 e 20, respectivamente), passando por duas etapas principais: a ativação da bpy e acoplamento azóico, segundo os mecanismos 6 e 7 descritos a seguir.

Usualmente a ativação da bpy é realizada utilizando-se H₂O₂/AcOH gerado *in situ*, um agente oxidante não seletivo que promove a oxidação dos dois anéis piridínicos, levando ao derivado N,N'-dióxido preferencialmente [79]. Para obtenção do derivado N-óxido o procedimento pode ser otimizado através da utilização do MCPBA [78,82] que atua como agente oxidante seletivo, promovendo a oxidação de apenas um dos anéis piridínicos.

Estes derivados N-óxidos apresentam um efeito *p*-dirigente em reações de substituição eletrofílica aromática como as de nitração [79], conforme indicado no mecanismo 6:

Mecanismo 6: Ativação dos anéis aromáticos da bpy para reações de substituição eletrofílica aromática.

A etapa da nitração foi realizada em condições drásticas de temperatura e concentração da solução sulfonítrica (com ácido sulfúrico e ácido nítrico fumegante), para obtenção dos dois precursores [79].

Em seguida, realizou-se a redução simultânea dos grupamentos NO_2 e N-óxidos através da utilização de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em meio a Pd/C [80], gerando-se os derivados amino-bpy desejados.

Através da clássica reação de acoplamento entre as amino-bpy obtidas e o fenol [81], foram obtidos os ligantes azóicos BAF e BBAF, de acordo com o mecanismo 7:

Mecanismo 7: Mecanismo da reação de acoplamento azóico para obtenção dos ligantes BAF e BBAF.

A reação consiste em uma substituição eletrofílica aromática na qual o eletrófilo (E^+), o sal de diazônio, é atacado pelo anel aromático do fenol gerando um carbocation como intermediário reativo.

O anel aromático do fenol tem alta densidade eletrônica devido à presença do grupamento OH capaz de ceder elétrons, portanto aumentando sua reatividade frente ao

eletrófilo e normalmente o acoplamento ocorre na posição *p* em relação ao grupo doador de elétrons [83].

De acordo com resultados recentes obtidos em nossos laboratórios [36,77] observa-se que intermediários que possuem um grupamento fenol ativo possibilitam o controle do processo de polimerização, de modo a se obter um filme onde as unidades monoméricas encontram-se ligadas entre si apenas pela porção fenólica, deixando livre o centro de complexação do polímero (bpy) para ligação com metais, como por exemplo, o rutênio.

O ligante BBAF foi obtido mais facilmente e com um melhor rendimento quando comparado ao ligante BAF (pg 17 e 20). Estes ligantes azóicos foram utilizados para preparação dos correspondentes complexos de rutênio: *cis*-[Ru(**BBAF**)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ e *cis*-[Ru(**BAF**)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂, respectivamente, segundo a metodologia descrita na literatura [75 j].

Entretanto, após estudos espectroscópicos (análise elementar e UV/Vis.) e eletroquímicos realizados, verificou-se que o complexo *cis*-[Ru(**BBAF**)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂ obtido não corresponde ao desejado e sim a outro não identificado; fato que inviabilizou sua utilização como estrutura monomérica para construção de um novo EM a ser utilizado em estudos de eletrooxidação dos substratos orgânicos selecionados para este trabalho.

V.2. Caracterização do filme polimérico formado pelo ligante BBAF em ECV

A caracterização eletroquímica do ligante BBAF em ECV foi realizada num intervalo de potencial entre 0,0 a + 2,0 V, de acordo com a figura 3, verificando-se que não foi possível identificar as ondas de oxidação características da parte fenólica nem as da parte piridínica, pois estas estão deslocadas e agrupadas em uma faixa potencial mais alto entre + 1,8 a + 2,6 V, com potencial de pico localizado em + 2,1 V aproximadamente.

Observa-se que logo após o segundo ciclo voltamétrico o eletrodo já está passivado pelo filme.

Figura 3: Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do ligante BBAF em solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ /acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 1,8 a + 2,6 V a 25 mV.s^{-1} .

Após a caracterização do ligante, foi realizada a síntese do complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ e os estudos eletroquímicos visando sua caracterização foram iniciados.

Analisando-se os voltamogramas cíclicos referentes à polimerização deste complexo (figuras 4 A. e 4 B.), observa-se um deslocamento do sinal para uma faixa de potenciais elevados entre + 1,5 a + 3,5 V, não sendo possível distinguir as ondas redox correspondentes às transições do rutênio e nem a onda característica do grupamento fenólico; assim como observado na caracterização eletroquímica do ligante BBAF.

Figura 4: A. Voltamogramas cíclicos do complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ em solução de PTBA/ CH_2Cl_2 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, varreduras de potencial realizadas no intervalo de + 1,5 a + 3,5 V. B. Voltamogramas cíclicos do complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ em solução de PTBA/ CH_2Cl_2 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, varreduras de potencial realizadas no intervalo de potencial referente à redução em + 2,0 a - 1,0 V a 25 mV.s^{-1} .

Baseado nestes resultados, concluiu-se, que para este complexo (monômero A) não é possível realizar a polimerização controlada pela porção fenólica do monômero sem que haja modificações consideráveis no centro redox do complexo.

Isto ocorre porque o ligante BBAF, segundo cálculos computacionais realizados sobre estabilidade de sua conformação, apresenta como conformação mais estável a conformação *trans*, de modo a minimizar o efeito estérico dos substituintes azo fenólicos, conforme observado na figura 5.

Desta forma, este ligante deixa de ter características de ligante bidentado para se complexar com o rutênio como se esperava, a disposição espacial dos substituintes azo fenólicos impossibilitam que o metal se ligue à bpy através dos dois nitrogênios piridínicos; provavelmente o ligante aqua deve ter formado as ligações com o rutênio.

Figura 5: Estrutura tridimensional do ligante **BBAF**.

O complexo obtido apresenta alta deslocalização eletrônica e quando submetido ao alto intervalo de potencial de oxidação aplicado (+ 1,5 a + 3,5 V) apresentou uma reação de desproporcionamento do rutênio [86], caracterizada pela formação de um precipitado de coloração esverdeada (figura 6), que corresponde à espécie $R^{III}-O-Ru^{III}$, reconhecidamente estável, mas sem utilidade para as reações aqui planejadas.

Figura 6: Reações de desproporcionamento do complexo de rutênio.

Devido ao alto potencial de oxidação aplicado, observa-se que a segunda reação de oxidação, relativa à formação da espécie ativa $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ é lenta, ocasionando o acúmulo de Ru^{III} , que ao desidratar, reage se desproporcionando.

A próxima etapa consistiu na caracterização eletroquímica do ligante BAF previamente sintetizado, seguido pela síntese do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (monômero B).

Inicialmente calculou-se sua conformação mais estável e assim como o ligante BBAF este também apresenta como conformação mais estável a conformação *trans* (figura 7). Contudo, observa-se que este ligante é menos estericamente impedido quando comparado ao BBAF, de tal forma com que sua atuação como ligante bidentado para complexação com o rutênio seja facilitada.

Figura 7: Estrutura tridimensional do ligante BAF.

V.3. Caracterização do filme polimérico formado pelo ligante BAF em ECV

A caracterização de BAF foi realizada num intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V em ECV de acordo com a figura 8 A.

Verifica-se uma onda de oxidação correspondente ao grupamento fenólico no intervalo de + 0,5 a + 0,9 V, com potencial de pico de oxidação em + 0,7 V e no intervalo de + 1,0 a + 2,0 V são observadas as ondas características da bpy, com seus centros de complexação com o rutênio localizados em + 1,4 e + 1,75 V.

De acordo com a figura 8 B., destaca-se que a partir da segunda varredura de potencial (ou ciclo voltamétrico) observa-se um brusco decaimento da onda de oxidação característica da parte fenólica, sem que haja importantes alterações na porção piridínica do ligante.

A polimerização do ligante foi realizada no intervalo de potencial de + 0,5 a + 0,9 V, de acordo com a figura 8 C.

Figura 8: A. Voltamogramas cíclicos referentes à caracterização do ligante BAF em solução de H_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹/acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de 0,0 a + 2,0 V a 25 mV.s⁻¹. B. Comparação entre os voltamogramas cíclicos no intervalo de 0,0 a + 2,0 V antes e após a polimerização. C. Polimerização do ligante BAF em solução de H_2SO_4 0,05 mol.L⁻¹/acetonitrila (6:4) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,5 a + 0,9 V a 25 mV.s⁻¹.

De acordo com estes resultados pode-se dizer que este ligante azóico pode atuar como estrutura-chave na construção de novos EMs, sendo o grupo responsável pelo processo de polimerização.

Assim, como dito anteriormente, o complexo redox $\text{cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPH}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita na literatura [75j].

Contudo, antes de serem iniciados os estudos eletroquímicos para caracterização deste monômero (B), realizou-se um estudo em ECV em cada uma das etapas de síntese do complexo, segundo os voltamogramas cíclicos apresentados nas figuras 9 A., 9 B. e 9 C.

Figura 9: A. B. C. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero A em solução de PTBA/ CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,0 a + 2,0 V a 25 mV.s^{-1} em cada uma das etapas de síntese do complexo.

Como já discutido previamente, todos os complexos dessa classe (aqua/oxo) são de interesse, pois seus altos estados de oxidação são capazes de promover uma ampla variedade de reações de oxidação tanto estequiométricas ou catalíticas [11,12].

As propriedades redox dos aqua complexos de rutênio e suas espécies correspondentes com altos estados de oxidação podem ser controladas pela escolha apropriada de ligantes.

Uma vez determinados e elucidados os parâmetros que governam suas propriedades redox e o desempenho do catalisador $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, pode-se preparar e caracterizar um novo aqua-complexo.

Neste trabalho, a escolha de um fenol azo ligante garante que a eletropolimerização do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BAF})(\text{bpy})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (monômero B), possa ser controlada restringindo-se o intervalo de polimerização em uma faixa menos anódica, preservando-se as características eletroquímicas do complexo de rutênio, tanto na sua imobilização sobre superfícies de EBGs quanto em EFC.

Após a realização da caracterização de cada uma das etapas de síntese do complexo, foi realizado um estudo em intervalos restritos e verificou-se que o melhor intervalo para polimerização da parte fenólica deste monômero foi o intervalo de potencial entre + 0,5 a + 0,9 V, segundo os resultados apresentados no item V.4. descrito abaixo.

V.4. Caracterização do filme polimérico formado pelo monômero B, EM-[RuBAF] em ECV

Preparou-se o EM-[RuBAF] sobre superfície de ECV através de eletropolimerizações no intervalo de potencial entre + 0,5 a + 0,9 V, restringindo-se apenas a parte fenólica de modo a se obter um filme (amarelo) com características isolantes após 5 ciclos voltamétricos (figura 10 A.).

Em seguida foram traçadas varreduras de potencial no intervalo de 0,0 a + 2,0 V para identificação das ondas redox referentes às transições correspondentes ao metal, localizadas em aproximadamente + 1,1 V (transição de $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), + 1,51 V (transição de $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$), + 1,3 V (transição $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) e em + 1,0 V (transição $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$), de acordo com a figura 10 B.

Figura 10: A. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero A em solução de PTBA/ CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,5 a + 0,9 V a 25 mV.s^{-1} . B. Voltamogramas cíclicos referentes à identificação das ondas redox do metal de + 1,0 a + 1,51 V em PTBA/ CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre ECV em um intervalo de potencial de 0,0 a + 2,0 V.

V.5. Mecanismo de formação do filme poli-fenol de cis-aqua-(4-bpy-4-ylazo)(piridina)(trifenil-fosfina) rutênio II

A eletrooxidação do fenol e seus derivados formam um filme que isola a superfície do eletrodo [84,85], diminuindo sua atividade. No entanto, este filme apresenta alta aderência e estabilidade mecânica quando imobilizado sobre uma determinada superfície, o que é uma vantagem para a preparação de eletrodos quimicamente modificados.

Desta forma, quando espécies eletroativas estão presentes no filme, este EM pode ser usado em reações eletrocatalíticas como um mediador eletroquímico de fase heterogênea.

Como já discutido anteriormente, sabe-se que o uso de um amplo intervalo de potencial pode alterar as propriedades de algumas funções presentes no monômero.

No entanto, se a oxidação do grupo responsável pela formação do filme ocorrer em um intervalo de potencial menos anódico, pode-se controlar a polimerização, restringindo-se o intervalo de potencial, evitando que os demais grupos sofram alterações de suas propriedades.

Outro fato é que se o monômero apresenta mais de uma função polimerizável, a eletropolimerização pode ocorrer de forma seletiva.

Segundo o mecanismo 8 descrito a seguir, radicais são gerados eletroquimicamente e estes reagem com unidades monoméricas dando origem a núcleos do polímero sobre o eletrodo.

A cada ciclo voltamétrico traçado, ocorre o crescimento do filme até o ponto em que toda a superfície do eletrodo esteja recoberta.

A partir deste ponto, a eletropolimerização começa a ocorrer em menor extensão, pois os radicais gerados passam a encontrar uma quantidade cada vez menor de posições desocupadas dos anéis aromáticos para propagação da cadeia polimérica, além disso, devido ao crescimento do filme, os anéis aromáticos com posições livres para o ataque do radical vão se tornando cada vez mais impedidos. Neste momento, ocorre a estabilização das ondas redox levando a obtenção de um polímero eletricamente ativo, que será utilizado para eletrooxidação de substratos orgânicos.

Mecanismo 8: Preparação do filme poli-fenol de cis-aqua-(4-bpy-4-ylazo)(piridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.

Uma vez caracterizados os intervalos de potenciais referentes às oxidações e reduções do rutênio em suas correspondentes transições de estado de oxidação, bem como o intervalo de potencial referente à polimerização do grupamento fenol construiu-se os EMs em duas superfícies distintas EBGs e EFC.

V.6. Preparação do EM-[RuBAF] em superfícies de EBGs e EFC

A construção do EM-[RuBAF] em superfícies de EBGs e EFC foi realizada segundo a mesma metodologia, restringindo-se o intervalo de polimerização (agora ampliando-se o intervalo de potencial de 0,0 a + 0,75 V) e em seguida fazendo-se varreduras de potencial num amplo intervalo para calcular a área referente às transições do rutênio, obtendo-se um filme (também amarelo) revestindo a superfície dos eletrodos, segundo as figuras 11 A., 11 B e 12 A., 12 B.

Observa-se que as ondas redox do rutênio aparecem bem mais definidas quando é utilizado ECV como sendo o eletrodo de trabalho durante o processo de eletropolimerização.

Isto ocorre porque os centros ativos do complexo de rutênio responsáveis pelo processo de oxidação encontram-se melhor localizados e distribuídos em superfícies com áreas pequenas. Dessa forma a oxidação das moléculas dos substratos orgânicos ocorre numa faixa menor de potencial quando comparadas com superfícies que apresentam áreas maiores, como é o caso dos EBGs e EFC. Nestes eletrodos, os picos de oxidação e redução apresentam-se alargados e as moléculas do complexo (monômero B) se encontram mais dispersas sobre tais superfícies e com ambientes atômicos diferentes entre si e isto faz com que seja necessário um maior intervalo de potencial para que possa ocorrer a oxidação do rutênio as espécies intermediárias, resultando em um alargamento das ondas redox.

Figura 11: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfícies de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 0,75 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfícies de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox.

Figura 12: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de + 0,2 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(BAF)] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox.

Áreas polimerizadas: EBGs = 193,2 mC e EFC = 82,86 mC, restringindo-se o intervalo de potencial referente às transições do Ru^{II}/Ru^{III} e Ru^{III}/Ru^{IV}.

V.7. Eletrooxidações catalíticas com o EM-[RuBAF] imobilizado sobre superfícies de EBGs e EFC

Figura 13: Esquema geral das eletrólises em potencial controlado de + 1,8 V vs. Ag/AgCl.

Estudos cinéticos foram realizados para avaliar a eficiência dos EMs imobilizados sobre as superfícies de EBGs e EFC frente à oxidação de uma série de classes de substratos orgânicos.

Foram realizadas eletrooxidações em potencial controlado de + 1,8 V vs. Ag/AgCl dos seguintes substratos orgânicos: fenil etil álcool, álcool benzílico, ciclohexen-2-ol, tolueno, etilbenzeno, isosafrol e safrol, visando encontrar as constantes de velocidade de cada reação e a natureza dos produtos obtidos.

Este método foi utilizado, pois se mostrou adequado para avaliar a eficiência de EMs por comparação com outros estudos já realizados em nossos laboratórios [87-89].

Os substratos orgânicos escolhidos apresentam bandas de absorção características na região do UV/Vis., que permite que as reações sejam monitoradas por espectroscopia de UV/Vis, através do acompanhamento do decaimento das bandas de absorção em função do tempo, até o segundo tempo de meia-vida.

Para tais experimentos cinéticos assumiu-se que as reações eram de pseudo-primeira ordem, isto é, dependente apenas das concentrações dos substratos envolvidos, devido a ser um processo catalítico.

Através dos valores das absorbâncias obtidos pelo UV/Vis. e do coeficiente de extinção (ϵ) específico para cada um dos substratos orgânicos estudados, considerando-se a concentração utilizada ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), foi possível calcular a concentração dos substratos ao longo da reação. Lembrando-se que os valores de concentração foram encontrados a partir do valor de absorbância no tempo inicial (tempo zero).

Foram traçados, então, os gráficos de $\ln C$ vs. tempo, que nos fornece as constantes de velocidade aparente, com adequados índices de correlação, possibilitando o acompanhamento da conversão dos substratos orgânicos nos correspondentes produtos de oxidação com rendimentos satisfatórios (de acordo com as tabelas 1 e 2).

Segundo a teoria [90], a constante de velocidade (k, min^{-1}) de uma reação é igual à tangente da reta obtida de um gráfico $\ln C$ vs. tempo, para reações de primeira ordem como podemos observar na equação (1) abaixo:

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (1)$$

onde C é a concentração do substrato e C_0 é sua concentração no tempo inicial.

Figura 14: Substratos orgânicos utilizados nas eletrooxidações e seus correspondentes produtos de oxidação.

V.8. Gráficos de $\ln C$ vs. tempo para as eletrólises realizadas em EBGs para o EM-[RuBAF]

Tabela 1: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EBGs para o EM-RuBAF.

<i>Substrato orgânico</i>	<i>k (min⁻¹) 10⁻²</i>	<i>Coulombs (C)</i>	<i>Turnover</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Produto de oxidação</i>
fenil etil álcool	3,6	1708,5	5957,0	67,8	acetofenona
álcool benzílico	1,29	1797,08	7337,7	79,9	benzaldeído
ciclo-hexen-2-ol	5,9	1701,5	8910,89	90,0	ciclo-hexen-2-ona
tolueno	3,5	3763,5	6445,2	52,5	ácido benzóico
etilbenzeno	3,02	3324,7	3547,8	41,7	acetofenona
isosafrol	2,55	2671,1	6918,4	85,7	3-benzo [1,3]dioxol-5-yl- propenal
safrol	1,09	1428,2	7392,6	69,3	piperonal

V.9. Gráficos de $\ln C$ vs. tempo para as eletrólises realizadas em EFC para o EM-[RuBAF]

Tabela 2: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfície de EFC para o EM-[RuBAF].

<i>Substrato orgânico</i>	<i>k (min⁻¹) 10⁻²</i>	<i>Coulombs (C)</i>	<i>Turnover</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Produto de oxidação</i>
fenil etil álcool	0,61	1771,8	11335,2	53	acetofenona
álcool benzílico	0,25	1662,3	12247,2	61	benzaldeído
ciclo-hexen-2-ol	1,8	1900,4	17083,4	74	ciclo-hexen-2-ona
tolueno	0,98	1885,9	11229,2	49	benzaldeído
etilbenzeno	0,95	3714,3	4652,3	20,7	acetofenona
isosafrol	1,07	2644,1	16008,4	79,1	3-benzo [1,3]dioxol-5-yl-propenal
safrol	1,05	1682,7	20376,2	68,6	piperonal

Analisando-se os resultados das tabelas 1 e 2, observa-se que para a oxidação dos substratos orgânicos tanto em superfícies de EBGs quanto EFC, os produtos de oxidação foram quase sempre os mesmos e obtidos com bons rendimentos.

É importante destacar que a eletrooxidação do safrol (produto natural comercial) gerou o piperonal, um aldeído de interesse industrial, num processo que envolve a oxidação de um grupamento metileno vizinho ao anel benzênico, seguido pela clivagem da dupla ligação e perda de 2 carbonos.

Já para o isosafrol, tem-se a oxidação de um grupamento metila, no qual o intermediário carbocation gerado é estabilizado por ressonância, gerando um aldeído. Estes resultados são interessantes, uma vez que o processo de oxidação é seletivo para obtenção de aldeídos (e não de ácidos carboxílicos) como a maioria dos métodos convencionais utilizados para este tipo de conversão.

Destaca-se também a oxidação de alquilarenos (por exemplo: etilbenzeno) que leva à formação de acetofenona (embora com baixos rendimentos nas duas superfícies), neste caso o intermediário reativo, o fenil etil álcool é eletrooxidado a acetofenona, segundo os mecanismos reacionais descritos a partir da página 75.

A oxidação do ciclo-hexen-2-ol mostrou-se mais eficiente e com bom rendimento para a formação de ciclo-hexen-2-ona e o tolueno produziu ácido benzóico em EBGs, enquanto que a oxidação em EFC mostrou-se seletiva para aldeído levando a obtenção de benzaldeído como produto de oxidação.

Uma possível explicação para estes resultados pode estar relacionada ao fato de que em superfície de EBGs o aldeído intermediário formado fica aderido ao filme. Subsequentemente, ele pode mais facilmente sofrer as demais transferências de elétrons levando ao ácido carboxílico. Enquanto para a oxidação em EFC, o aldeído não permanece na superfície do eletrodo, difundindo-se para a solução e não voltando a ser oxidado.

Observou-se que a polimerização do complexo sobre a superfície de EBGs foi mais eficiente que a polimerização sobre a superfície de EFC. Isto está de acordo com os dados experimentais, pois ao analisar as figuras 11.B. e 12.B., pois a área polimerizada em EBGs, restringindo-se o intervalo de potencial relativo as ondas redox do $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{VI}}$, apresenta um número de Coulombs 193,2 mC e isso corresponde a uma massa de Ru adsorvido no eletrodo de $1,011 \cdot 10^{-4}$ g ($1,001 \cdot 10^{-6}$ moles); já para o EFC a área polimerizada corresponde a um número de Coulombs de 82,86 mC ($4,325 \cdot 10^{-5}$ g, $4,298 \cdot 10^{-7}$ moles).

Assim, há uma quantidade maior de espécie eletroativa adsorvida nos eletrodos de BGs promovendo uma catálise mais rápida, como pode ser observado ao compararmos as constantes de velocidade aparente (k min^{-1}) que apresentam valores maiores para a catálise de praticamente a mesma quantidade de moles de substrato nas duas superfícies.

Uma importante vantagem a ser destacada desse catalisador imobilizado em diferentes superfícies, é que este pode ser facilmente removido do meio reacional, uma vez que age como um catalisador heterogêneo, podendo ser completamente reutilizado, ao contrário do que ocorre em catálise homogênea que utilizam complexos de rutênio, onde o complexo precisa ser isolado do meio reacional utilizando métodos convencionais; neste caso, a sua recuperação é geralmente menos eficiente.

Para um melhor entendimento destes resultados é necessário conhecer o processo redox que ocorre na superfície destes EMs durante a eletrooxidação.

No filme polimérico o rutênio se encontra no estado de oxidação II (Ru^{II}) e conforme se aplica um determinado potencial de tal forma a se atingir os potenciais de oxidação de $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$, ocorre a oxidação do ligante aqua (H_2O), através da perda de H^+ , de acordo com a figura 15.

Figura 15: Esquema geral do mecanismo de oxidação de um aqua complexo de rutênio.

Estando o rutênio na forma de oxo ($\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$) no filme polimérico, este, em contato com o substrato orgânico, é capaz de oxidá-lo, portanto reduzindo-se de $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ a $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, em um processo que envolve 2e^- . Assim, o EM age como ânodo, segundo a figura 16:

Figura 16: EM funcionando como ânodo.

De maneira geral, o substrato orgânico, dissolvido em tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{O}$, pH 7, e dissolvido em 5 mL de álcool terc-butanol quando necessário, entra em contato com o catalisador (complexo de Ru) imobilizado sobre a superfície do EM, de tal forma que ocorre a formação de um carbocation após a perda sequencial de prótons e elétrons.

Em seguida ocorre a hidratação, gerando-se os produtos de oxidação, que podem ser álcoois, cetonas, aldeídos ou ácidos carboxílicos.

Segundo os mecanismos de oxidação descritos abaixo, as reações de eletrooxidação catalítica podem ocorrer em uma, duas ou três etapas sucessivas,

envolvendo: 2, 4 ou 6 elétrons, como podemos observar nos mecanismos propostos abaixo:

Mecanismo 9: Oxidação do grupamento -RCH₃ a -RCH₂OH [25]

(Mecanismo que envolve 2e⁻, 2H⁺)

A presença de H₂O é essencial nos mecanismos de oxidação dos grupamentos -CH₃ (metila) a -CH₂OH (álcool primário) e do grupamento -COH (aldeído) a -COOH (ácido carboxílico), uma vez que o grupamento -OH presente na molécula oxidada é proveniente da H₂O.

No caso da oxidação do tolueno a ácido benzóico, o mecanismo envolve a perda de 6e⁻, 6H⁺, onde o grupamento R-CH₃ é oxidado a um álcool, RCH₂OH, segundo o mecanismo 9 descrito acima.

Como descrito a seguir (mecanismo 10), para a oxidação de um álcool primário a um aldeído não é necessária presença de H₂O no meio reacional, pois o grupamento -OH presente no aldeído resultante é proveniente do álcool de partida.

Segundo o mecanismo 10 aqui representado, o álcool primário é convertido a aldeído, RCOH, e este por sua vez é oxidado a ácido carboxílico, segundo o mecanismo 11.

Observa-se também que a oxidação do etilbenzeno produz como produto reacional uma cetona (mecanismo 12), em um mecanismo que apresenta um álcool secundário como intermediário reativo.

Já os mecanismos 12 e 13 descrevem, respectivamente, a oxidação dos grupamentos metileno vizinho ao anel aromático e do grupamento metila vizinho a uma

dupla ligação, de tal forma com que para estes dois substratos têm-se como aldeídos como produtos.

Mecanismo 10: Oxidação do grupamento $\text{—RCH}_2\text{OH}$ a —RCOH [26]

(Mecanismo que envolve 2e^- , 2H^+)

Mecanismo 11: Oxidação do grupamento —RCOH a —RCOOH [42]

(Mecanismo que envolve 2e^- , 2H^+)

Mecanismo 12: Oxidação do grupamento $\text{-RCH}_2\text{CH}_3$ a -RCOCH_3

(Mecanismo que envolve $4e^-$, $4H^+$)

Mecanismo 13: Oxidação do safról

(Mecanismo que envolve $2e^-$, $2H^+$)

Mecanismo 14: Oxidação do isosafrol

(Mecanismo que envolve $4e^-$, $4H^+$)

Após os estudos de eletrooxidação e cinéticos realizados para o EM-[Ru(BAF)] sintetizou-se um novo complexo de rutênio, o monômero C, *cis*-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂ de acordo com a metodologia descrita na literatura [75j], apenas com uma pequena modificação na última etapa, a etapa de precipitação do complexo de rutênio, que neste caso é feita com uma solução do difenol ânion [77], que é o grupamento responsável pela formação do filme polimérico.

Sua atividade catalítica foi testada segundo o mesmo procedimento adotado para o monômero B, como veremos a seguir.

V.10. Caracterização do filme polimérico formado pelo monômero C, EM-[Ru(OPh)₂]em ECV

Preparou-se o EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de ECV através de eletropolimerizações no intervalo de potencial entre + 0,0 a + 1,0 V, restringindo-se apenas o intervalo correspondente à polimerização do ânion difenolato, de modo a se obter um filme com características isolantes após 8 ciclos voltamétricos (figura 17 A.).

Em seguida traçou-se varreduras de potencial em um amplo intervalo de 0,0 a + 2,0 V para identificação das ondas redox referentes às transições correspondentes ao

metal localizadas em aproximadamente + 1,3 V (transição de $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), + 1,47 V (transição de $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$), + 1,41 V (transição $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) e em + 1,1 V (transição $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$), de acordo com a figura 17 B.

Figura 17: A. Voltamogramas cíclicos referentes à polimerização do monômero C em solução de PTBA/ CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre ECV, varreduras de potencial realizadas em um intervalo de + 0,0 a + 1,0 V a 25 mV.s^{-1} . B. Voltamogramas cíclicos referentes à identificação das ondas redox do metal de + 1,1 a + 1,47 V em PTBA/ CH_2Cl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sobre ECV, em um intervalo de potencial de 0,0 + 2,0 V.

Para este monômero em especial, é preciso destacar que o processo de polimerização ocorre pelo contra-íon difenol ânion e analisando-se a figura 17 B. observa-se que não ocorre dissociação do complexo de rutênio (porção positiva) associada ao contra-íon. Isto provavelmente é devido o grande volume do complexo que permanece retido na cadeia polimérica.

O processo de formação da cadeia polimérica é descrito segundo o mecanismo 15 proposto a seguir:

V.11. Mecanismo de formação do filme poli-difenolato de cis-aqua-bis-(2,2'-dimetil-bipiridina)(trifenil-fosfina) rutênio II

Mecanismo 15: Preparação do filme poli-difenolato de cis-aqua-bis-(2,2'-dimetil-bipiridina)(trifenil-fosfina) rutênio II.

A formação do filme polimérico derivado se inicia pela oxidação anódica de uma molécula do monômero gerando um radical e prossegue através de reação química em cadeia, onde este intermediário radical reage com outra molécula do monômero que se encontra em solução formando, portanto, o filme polimérico que fica aderido à superfície do eletrodo [91].

Observa-se neste caso que a polimerização ocorre pelo contra-íon difenol ânion de tal forma que o centro redox do complexo de rutênio fica aderido ao filme polimérico através de forças eletrostáticas.

A principal característica deste filme é justamente a maneira como o filme polimérico é formado. E quando imobilizado sobre as superfícies de EFC e EBGs é capaz de promover reações de eletrooxidação sem que haja alterações na atividade do centro redox do complexo de rutênio ancorado aos EMs.

Assim, como para o monômero B, uma vez caracterizados os intervalos de potenciais referentes às oxidações e reduções do rutênio em suas correspondentes transições de estado de oxidação, bem como o intervalo de potencial referente à polimerização do grupamento difenol ânion, construiu-se os EMs em duas superfícies distintas: EBGs e EFC.

V.12. Preparação do EM-[Ru(OPh)₂] em superfícies de EBGs e EFC

A construção do EM-[Ru(OPh)₂] em superfícies de EBGs e EFC foi realizada segundo a mesma metodologia anteriormente adotada, restringindo-se o intervalo de polimerização (agora ampliando-se o intervalo de potencial de + 0,2 a + 0,7 V para EBGs e de 0,0 a +,75 V para EFC) e em seguida fazendo-se varreduras de potencial num amplo intervalo para calcular a área referente às transições do rutênio, obtendo-se filmes amarelos revestindo a superfície dos dois eletrodos, conforme observado nas figuras 18 A. e 18 B e 19 A. e 19 B.

Figura 18: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de + 0,2 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EBGs, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox.

Figura 19: A. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 0,7 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para polimerização da parte fenólica. B. Voltamogramas cíclicos referentes à construção do EM-[Ru(OPh)₂] sobre superfície de EFC, varreduras de potencial realizadas em intervalo de 0,0 a + 2,0 V, em solução de PTBA/CH₂Cl₂ 0,1 mol.L⁻¹ a 25 mV.s⁻¹, para identificação das ondas redox .

Áreas polimerizadas: EBGs = 216,1 mC ($1,12 \cdot 10^{-6}$ moles, $1,13 \cdot 10^{-4}$ g) e EFC = 159,5 mC ($8,26 \cdot 10^{-7}$ moles, $8,34 \cdot 10^{-5}$ g), restringindo-se o intervalo de potencial correspondente às transições do $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$, referente à passagem de 2 elétrons.

De acordo com estes resultados de área integrada para este filme, conclui-se que existe uma concentração maior de espécie ativa oxidante aderida, quando comparado ao filme polimérico obtido através da polimerização do monômero B.

Assim, é possível compreender os melhores resultados obtidos para estas eletrooxidações catalíticas realizadas com a mesma classe de substratos orgânicos selecionados e compará-los com os resultados obtidos para o EM-[Ru(BAF)]; considerando-se que foram utilizadas as mesmas condições experimentais e metodologia de trabalho como veremos através dos resultados cinéticos e catalíticos apresentados nas tabelas 3 e 4 das pg 85 e 87.

Para realizar as eletrólises com este novo EM como eletrodo de trabalho foi aplicado um potencial controlado de + 1,6 V vs. Ag/AgCl, sempre em um potencial um pouco acima do potencial da transição $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$, de tal forma a ser gerado o intermediário $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, responsável pela abstração de prótons dos substratos orgânicos.

V.13. Gráficos de $\ln C$ vs. tempo para as eletrólises realizadas em EBGs para o EM-[Ru(OPh)₂]

Tabela 3: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EBGs para o EM-[Ru(OPh)₂].

<i>Substrato orgânico</i>	<i>k (min⁻¹) 10⁻²</i>	<i>Coulombs (C)</i>	<i>Turnover</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Produto de oxidação</i>
fenil etil álcool	4,28	1588,39	7348,2	82,3	acetofenona
álcool benzílico	1,66	1376,1	6366,07	71,3	benzaldeído
ciclo-hexen-2-ol	7,34	3443,1	7946,3	89,2	ciclo-hexen-2-ona
tolueno	0,88	1748,6	4044,64	45,3	benzaldeído
etilbenzeno	0,51	1262,2	2919,6	32,7	acetofenona
isosafrol	3,37	3365,9	7785,7	87,2	3-benzo[1,3]dioxol-5-yl-propenal
safrol	3,04	2856,4	6607,1	74,7	piperonal

V.14. Gráficos de $\ln C$ vs. tempo para as eletrólises realizadas em EFC para o EM- $[\text{Ru}(\text{OPh})_2]$

Tabela 4: Parâmetros cinéticos e catalíticos para as eletrooxidações dos substratos orgânicos realizadas em superfícies de EFC para o EM-[Ru(OPh)₂].

<i>Substrato orgânico</i>	<i>k (min⁻¹) 10⁻²</i>	<i>Coulombs (C)</i>	<i>Turnover</i>	<i>Rendimento (%)</i>	<i>Produto de oxidação</i>
fenil etil álcool	1,51	1520,84	9535,6	78,8	acetofenona
álcool benzílico	0,73	1856,6	11632,4	96,0	benzaldeído
ciclo-hexen-2-ol	3,6	3261,7	10217,6	84,3	ciclo-hexen-2-ona
tolueno	0,66	1405,04	4401,4	36,4	benzaldeído
etilbenzeno	0,44	1044,2	3271,1	27,1	acetofenona
isosafrol	3,09	3373,64	10581,1	88,9	3-benzo[1,3]dioxol-5-yl-propenal
safrol	1,21	2314,84	7261,1	60,6	piperonal

Analisando-se os resultados obtidos para este filme, observa-se praticamente a mesma reatividade quanto à classe dos substratos estudados quando comparado aos resultados obtidos com o filme formado pelo monômero B; destacando-se que tanto para EBGs quanto para EFC os produtos de oxidação obtidos foram sempre os mesmos.

Ao contrário do EM-[Ru(BAF)] este novo EM (EM-[Ru(OPh)₂]) mostrou-se seletivo para obtenção de aldeídos como produtos de oxidação quando imobilizado em ambas as superfícies. Estes são resultados interessantes já que quando são empregados agentes oxidantes tradicionais tais como o MnO₄ e/ou CrO₃ são gerados, preferencialmente, ácidos carboxílicos como produtos de oxidação.

Outro resultado interessante é que para a oxidação do etilbenzeno este EM mostrou-se um pouco menos reativo, quando comparado aos resultados obtidos para a oxidação promovida pelo EM-[Ru(BAF)]. Entretanto o produto de oxidação obtido também foi a acetofenona, embora com baixos rendimentos para os dois filmes poliméricos imobilizados em ambas as superfícies (EBGs e EFC). Este é um raro resultado, considerando-se que a oxidação de cadeias alquílicas de compostos aromáticos geram frequentemente, ácido benzóico.

De acordo com estes resultados obtidos foi possível estimar uma ordem de reatividade que pode ser potencialmente utilizada, do ponto de vista sintético, permitindo a obtenção de seletividade para oxidações de determinados grupos funcionais em maior escala.

A ordem de reatividade obtida para os álcoois estudados para o foi: ciclo-hexen-2-ol > fenil etil álcool > álcool benzílico.

De maneira geral pode-se dizer que álcoois alílicos são mais reativos que álcoois secundários e que álcoois primários; verifica-se que estes álcoois estudados foram mais reativos que os alquil arenos, os quais apresentam a seguinte ordem de reatividade: tolueno > etilbenzeno.

Estas observações suportam os mecanismos propostos (mecanismos 9 a 14) que sugerem que o processo de oxidação dos substratos orgânicos pela espécie ativa $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ ocorre através da passagem de um determinado número de elétron para a conversão desejada, seguida da perda de hidretos, de tal forma que um carbono deficiente em elétrons é gerado durante estado de transição do processo e que este é estabilizado por efeito de ressonância e efeito indutivo pelos grupamentos vizinhos ao carbocation.

Quanto aos substratos safrol e isosafrol, os resultados das eletrólises mostraram a eficiente oxidação dos grupos CH_2 alílico e metilênico, gerando os aldeídos correspondentes com bons rendimentos e que estes substratos são tão reativos quanto o ciclo-hexen-2-ol e o fenil etil álcool.

Analisando-se os valores das constantes de velocidade (k , min^{-1}) obtidos para este EM, verifica-se que estas eletrooxidações são mais eficazes quando comparadas ao EM-[RuBAF], tanto em relação à velocidade de conversão dos materiais de partida quanto em relação aos rendimentos dos produtos de oxidação obtidos.

Quanto às superfícies as quais foram imobilizados os filmes poliméricos obtidos pela polimerização dos monômeros B e C, observou-se que os melhores resultados são os do EBGs, isto devido à maior e melhor aderência do filme a esta superfície.

Vale ressaltar que os resultados obtidos em superfície de EFC também foram expressivos, pois se observou que após a construção do EM, parte do complexo se desprendia do eletrodo mesmo antes do início das eletrólises.

É importante destacar que o número de Coulombs apresentado em cada uma das tabelas foi registrado pelo coulômetro acoplado ao programa M 270 durante os experimentos cinéticos até o segundo tempo de meia-vida e que o número de elétrons envolvidos corresponde às conversões realizadas.

Os valores de *turnovers* foram calculados a partir do número de moles do substrato convertido e do número de moles de rutênio (obtido pela integração da área), também de acordo com o número de Coulombs envolvido no processo.

V.15. Comparação dos rendimentos obtidos para os produtos de oxidação dos substratos estudados com catalisadores de rutênio similares

Tabela 5: Comparação entre os rendimentos dos produtos de oxidação de diversos catalisadores de rutênio.

<i>substrato orgânico</i>	<i>produto de oxidação (%)</i> <i>*a</i>	<i>produto de oxidação (%)</i> <i>*b</i>	<i>produto de oxidação (%)</i> <i>*c</i>	<i>produto de oxidação (%)</i> <i>*d</i>	<i>Produto de oxidação (%)</i> <i>*e, *f</i>	<i>Produto de oxidação (%)</i> <i>*g</i>	<i>Produto de oxidação (%)</i> <i>*h</i>
fenil etil álcool	67,8	82,3	82,3	78,8	_____	_____	_____
álcool benzílico	79,9	71,3	71,3	96,0	42 ^e	36 ^g	78 ^h
ciclo-hexen-2-ol	90,0	89,2	89,2	84,3	_____	_____	_____
tolueno	52,5	45,3	45,3	36,4	_____	61 ^g ; 52 ^g	30 ^h
etilbenzeno	41,7	32,7	32,7	27,1	_____	66,5 ^g	69 ^h
isosaftrol	85,7	87,2	87,2	88,9	46 ^e ; 66,2 ^f	54 ^g	_____
safrol	69,3	74,7	74,7	60,6	65,0 ^e	61 ^g	_____

*a EM-RuBAF em EBGs.

*b EM-RuBAF em EFC.

*c EM-Ru(OPh)₂ em EBGs.

*d EM-Ru(OPh)₂ em EFC.

*e com catalisador de rutênio similar em fase homogênea [75 d].

*f com EM pelo filme poli-*p*-benzenossulfonato de cis-aqua-bis-dimetil bipyridina trifenilfosfina rutênio II em EFC [resultados ainda não publicados].

*g com catalisador de rutênio similar em fase homogênea [75 g].

*h com catalisador de rutênio similar aderido em superfície de eletrodo de pasta de carbono [75 j].

A tabela 5 apresentada mostra que os rendimentos obtidos para os substratos estudados neste trabalho são tão bons ou melhores que aqueles obtidos através da

utilização de catalisadores de rutênio similares, tanto em eletrólises realizadas em fase homogênea ou quando o catalisador está suportado em eletrodo de pasta de carbono.

Uma importante vantagem a ser destacada sobre os EMs estudados é que estes são facilmente removidos do meio reacional, removendo-se o eletrodo de trabalho do sistema e os produtos de oxidação são extraídos do modo convencional.

Quando a eletrólise é realizada em meio homogêneo o catalisador deve ser isolado do meio, antes da extração e análise dos produtos de oxidação e isto envolve a dificuldade na recuperação do catalisador.

CONCLUSÕES

VI. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a funcionalização de compostos bipyridínicos com grupamentos azo ligantes contendo o fenol como função polimerizável podem atuar como estruturas-chaves para ancoragem de complexos de rutênio.

O complexo $\text{cis-[Ru(BBAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ (monômero A) desejado não foi obtido, devido à conformação *trans* dos substituintes azo fenólicos, que dificultaram a complexação do rutênio aos centros quelantes da *bpy*. O complexo (não identificado obtido) ao ser submetido aos altos potenciais de oxidação apresentou reações caracterizadas pelo desproporcionamento do metal. Dessa forma tal monômero não pode ser utilizado para preparação do EM-RuBBAF nem pode ser utilizado nas eletrólises em potencial controlado da classe de substratos orgânicos selecionados para este estudo.

Os complexos $\text{cis-[Ru(BAF)(bpy)(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](ClO}_4\text{)}_2$ (monômero B) e $\text{cis-[Ru(dmbpy)}_2\text{(PPh}_3\text{)(OH}_2\text{)](OPh)}_2$ (monômero C) foram sintetizados e caracterizados através de métodos espectroscópicos e eletroquímicos; e se mostraram química e mecanicamente estáveis.

A característica fundamental deste estudo é que o processo de eletropolimerização pode ser controlado e ocorre em um intervalo de potencial menos positivo que o intervalo referente às ondas redox de transição do rutênio, sem que haja modificações significativas na atividade do centro ativo dos complexos redox.

Estes monômeros foram utilizados na construção de novos eletrodos modificados (EMs) e aplicados na eletrooxidação de diversos substratos orgânicos, que incluíram: safrol, isosafrol, álcool benzílico, fenil etil álcool, etil benzeno, tolueno, benzaldeído e ciclo-hexen-2-ol.

A preparação destes novos EMs consistiu no recobrimento de duas superfícies distintas: EBGs e EFC pelos filmes poliméricos correspondentes, nos quais estão ancorados os complexos de rutênio.

Os intervalos de potencial aplicados para a polimerização dos complexos foram àqueles correspondentes, respectivamente, aos potenciais de polimerização do ligante azóico contendo o grupamento fenol e do contra-íon difenol ânion, justamente os grupamentos responsáveis pela formação do filme polimérico. Para o monômero C, em especial, a polimerização se dá pelo contra-íon difenol ânion sem que haja dissociação do centro redox, que permanece aderido ao filme polimérico através de forças eletrostáticas.

Segundo os resultados obtidos, verificou-se que para os dois filmes a ordem de reatividade foi praticamente igual para as duas superfícies.

Para o filme polimérico formado pelo monômero B [EM-Ru(BAF)] a ordem de reatividade para a oxidação dos álcoois estudados foi a seguinte: ciclo-hexen-2-ol > fenil etil álcool > álcool benzílico.

Já para a oxidação dos aquil arenos a ordem de reatividade foi: tolueno > etilbenzeno. E segundo os valores das constantes de velocidade obtidos para estes substratos e dos rendimentos obtidos para os produtos gerados, verifica-se que este filme, tanto em EBGs quanto em EFC mostrou-se mais eficiente para estes substratos quando comparado ao filme formado pelo monômero C.

É importante destacar que no caso da oxidação do tolueno em superfícies de EBGs o produto de oxidação formado foi o ácido benzóico, enquanto a mesma oxidação realizada nas mesmas condições experimentais em superfície de EFC gerou o benzaldeído como produto.

Destacam-se também os resultados obtidos para a oxidação do isosafrol e safrol, (isosafrol mostrou-se ser mais reativo quando comparado ao safrol) que gerou produtos de interesse, isto é, foram formados aldeídos preferencialmente a ácidos carboxílicos.

Quanto à velocidade de reação, verificou-se que em EBGs as eletrooxidações foram mais rápidas e apresentaram produtos de oxidação com melhores rendimentos, isto devido à melhor aderência do filme polimérico a esta superfície.

Analisando-se os resultados obtidos para filme polimérico formado pelo monômero C [EM-Ru(OPh)₂], verifica-se que este filme apresentou a mesma ordem de reatividade para todos os substratos orgânicos que o [EM-Ru(BAF)], contudo as conversões foram mais eficientes e principalmente foram seletivas para obtenção de aldeídos.

De maneira geral, conclui-se que os complexos de rutênio aqui estudados foram utilizados para construção de EMs e atuaram como mediadores eletroquímicos, sendo responsáveis pela eletrooxidação dos substratos orgânicos e promovendo a catálise heterogênea; destacando-se que foram facilmente removidos do meio reacional, completamente recuperados e que não geraram subprodutos tóxicos.

Apresentaram, em alguns casos rendimentos melhores (quanto aos produtos de oxidação gerados) que os obtidos em catálises realizadas em meio heterogêneo utilizando-se eletrodo de pasta de carbono e em meio homogêneo com outros catalisadores de rutênio similares já realizadas em nossos laboratórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tomilov A. P., Turygin V. V., Kaaback L. V. *Russ. J. Electrochem.* 43 (2007) 1106.
- [2] Takeuchi K. J., Thompson M. S., Pipes D. W., Meyer T. J. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1845.
- [3] Andrieux C. P., Dumas-Bouchiat J. M., Savéant J. M. *J. Electroanal. Chem.* 87 (1978) 39.
- [4] Torii S. “*Electro-organic Synthesis*” Part I: Oxidations, Kodansha, Ltda, Tokyo, 1985.
- [5] Kyriacou D. K., Jannakoudakis D. A., “*Electrocatalysis for Organic Synthesis*”, John Willey & Sons, Inc., NY, 1986.
- [6] Ma H. –Zh, Wang B., Liang Y. –Q. *Cat. Commun.* 5 (2004) 617.
- [7] Lindermeier A., Horst C., Hoffmann U. *Ultrasonics Sonochem.* 10 (2003) 223.
- [8] March J. “*Advanced Organic Chemistry*”: Reactions, Mechanisms and Structure, 4th ed., John Willey & Sons, Inc., NY, 1992.
- [9] Moyer B. A., Thompson M. S., Meyer T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2310.
- [10] Mijs W. J., De Jonge C. R. H. I. “*Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*”, Plenum Press., NY, 1986.
- [11] Efimov O. N., Strelets V. V. *Coord. Chem. Rev.* 99 (1990) 15.
- [12] Stekhan E. *Topics in Current Chemistry* 142 (1987) 1.

[13] (a) Thompson M. S., De Giovani W. F., Moyer B. A., Meyer T. J. *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4972 (b) Binstead R. A., Meyer T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3287. (c) de Oliveira S. M., De Giovani W. F., Romero J. R. *J. Braz. Chem. Soc.* 3 (1992) 70. (d) Sinha P. K., Chakravarty S. *Polyhedron* 15 (1996) 2931. (e) Hua X., Shang M., Lappin A. G. *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3735.

[14] Abruña H. *Coord. Chem. Rev.* 86 (1988) 135.

[15] Miller L. L., Van Der Mark M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 322.

[16] Frinche G. H., *Anal. Chem.* 52 (1980) 529R.

[17] Kerry B., Miller L. L., Van Der Mark M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 338.

[18] Wrighton M. S., Pacazzoto M. C., Bocarsby A. B., Bolts J. M., Fischer A. B., Nadjo L. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7264.

[19] Rocklin R. D., Murray R. W. *J. Phys. Chem.* 20 (1981) 518.

[20] Kkhaldun M., Maksimov Yu. M., Podlovchenko B. I. *Elektrokhimiya* 8 (1992) 473.

[21] Abruña H. D., Denisevich P., Umaña M., Meyer T. J., Murray R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1.

[22] Oyama N., Sato K., Anson F. C. *J. Electroanal. Chem.* 115 (1980) 149.

[23] Madja M., Faulkner L. R. *J. Electroanal. Chem.* 169 (1984) 77.

[24] Martin C. R., Rubinstein I., Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4817.

[25] White H. S., Leddy J., Bard J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4811.

-
- [26] Buttry D. A., Anson F. C. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4824.
- [27] Malinauskas A. *Synth. Met.* 107 (1999) 75.
- [28] Murray R. W., in *Molecular Design of Electrodes Surfaces* (Ed. Murray R. W.) New York: Wiley, 1992.
- [29] Van Dam H. T., Ponjce J. J. *J. Electrochem. Soc.* 121 (1978) 1555.
- [30] Yamana M., Kawata T. *J. Chem. Soc. Ind.* 941 (1977).
- [31] Marz A., Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3222.
- [32] Pearce P. J., Bard A. J. *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 97.
- [33] Danm P., Murray R. W. *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 387.
- [34] Facci J., Murray R. W. *Anal. Chem.* 124 (1981) 339.
- [35] Schucider J., Murray R. W. *Anal. Chem.* 54 (1982) 1508.
- [36] Pontólio J.O.S., Ferranti N., Campos M. L. A. M., Romero, J. R. *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 124.
- [37] Brett C. M. A., Fungaro D. A. *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 298.
- [38] Genies F. M., Lapkowski J. M., Tsintavis C. *New J. Chem.* 12 (1988) 181.
- [39] Diaz A. F., Lacroix J. C. *New J. Chem.* 12 (1988) 171.
- [40] Genies F. M., Bidan G., Diaz A. F. *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 101.

-
- [41] Vernitskaya T. V., Efmov O. N. *Russ. Chem. Rev.* 66 (1997) 443.
- [42] Yakovleva A. A. *Elektrokhimiya* 36 (2000) 1441.
- [43] Rodríguez I., Marcos M. L., Gonzalez-Velasco J. *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1181.
- [44] Barendrecht E. *J. Appl. Electrochem.* 22 (1990) 175.
- [45] Dhawan S. R., Trivedi D. S. *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 563.
- [46] Durst R. A., Bäumner A. J., Murray R. W., Buck R. P., Andrieux C. P. *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 1317.
- [47](a) Murray R. W., “Chemically Modified Electrodes”, *Electroanalytical Chemistry*, Vol.13, Bard A. J., ed., Marcel Dekker Inc., NY, 1984. (b) Murray R. W., Ewing, A. G., Durst R. A. *Anal. Chem.* 59 (1987) 379 A. (c) Murray, R. W., “Molecular Design of Electrode Surfaces”, *Techniques of Chemistry*, John Wiley & Sons, NY, 1992.
- [48] Ono S., Hayahi S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 26 (1953) 11.
- [49] Deronzier A., Moutet J-C. *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339.
- [50] Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A. *Pure Appl. Chem.* 36 (1973) 473.
- [51] Clark L.C. *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs* 2 (1956) 41.
- [52] Janata J., Huber R. J., eds., “*Solid State Chemical Sensors*”, Academic press, Orlando, FL, 1985.
- [53] Allara D.L. *Biosens. Bioelectronics* 10 (1995) 771.

-
- [54] (a) Inzelt G., "Mechanism of Charge Transport in Polymer-Modified Electrodes", *Electroanalytical Chemistry*, Vol.18, Bard A. J., ed., Marcel Dekker Inc., NY, 1994.
- [55] Alvarez-Icaza M., Bilitewski U. *Anal. Chem.* 65 (1993) 525.
- [56] Wallace G. G., Smyth, M., Zhao H. *Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 245.
- [57] Garcia C. A. B., Oliveira Neto G., Kubota L. T. *Anal. Chim. Acta* 374 (1998) 201.
- [58] Ratner B. D. *Biosens. Bioelectron* 10 (1995) 797.
- [59] Chen S-M, Song J-L, Thangamuthu R. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) E153.
- [60] Li J., Lin X. *Sensors and Actuators B* 124 (2007) 486.
- [61] Noffsinger J. B., Danielson N. D. *Anal. Chem.* 59 (1987) 865.
- [62] Rubinstein I., Martin C. R., Bard A. J. *Anal. Chem.* 55 (1983) 1580.
- [63] Brune S. N., Bobbit D. R. *Anal. Chem.* 64 (1992) 166.
- [64] Li F., Cui H., Lin X-Q *Anal. Chim. Acta* 471 (2002) 187.
- [65] Bertoncello P., Ciani I., Marenduzzo D., Unwin P. R. *Phys. Chem. C.* 111 (2007) 294.
- [66] Bertoncello P., Dennany L., Forster R. J., Unwin P. R. *Anal. Chem.* 79 (2007) 7549.
- [67] Chardon-Noblat S., Cripps G. H., Deronzier A., Field J. S., Gouws S., Haines R. J., Southway F. *Organometallics* 20 (2001) 1668.

- [68] (a) Curran D., Grimshaw J., Prerea S. D. *Chem Soc. Rev.* 20 (1991) 391. (b) Deronzier A., Moutet J-C. *Coord. Chem. Rev.* 147 (1996) 339.
- [69] Martre A., Laguitton-Pasquier H., Deronzier A., Arriman A. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2684.
- [70] Chardon-Noblat S., Deronzier A., Ziessel R., Zsoldos, D., *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5384.
- [71] Rodríguez M., Romero I., Llobet A. *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4150.
- [72] Chardon-Noblat S., Cripps G. H., Deronzier A., Field J. S., Gouws S., Haines R. J., Southway F. *Organometallics* 20 (2001) 1668.
- [73] Eskelinen E., Haukka, M., Venäläinen T., Pakkanen T. A., Wasberg M., Chardon-Noblat S., Deronzier A. *Organometallics* 19 (2000) 163.
- [74] Languitton-Pasquier H., Martre, Deronzier A. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4801.
- [75] (a) Madurro J. M., Chiericato Jr. G., De Giovani W. F., Romero J. R. *Tetrahedron Letters* 29 (1988) 765. (b) De Giovani W. F., Romero J. R., Madurro J. M. *Química Nova* 11 (1989) 367. (c) Campos J. L., De Giovani W. F., Romero J. R. *Synthesis*, 7 (1990) 597. (d) Navarro M., De Giovani W. F., Romero J. R. *Synthetic Communication*, 20 (1990) 399. (e) [3] (f) Navarro M., De Giovani W. F., Romero J. R., Miller J. J. *Braz. Chem. Soc* 3 (1992) 70. (g) Carrijo R. M. C., Romero J. R. *Synthetic Communications* 24 (1994) 433. (h) Lavagnoli L. V., Navarro M., De Giovani W. F. *Química Nova* 18 (1995) 157. (i) Navarro M., Galembeck S. E., Romero J. R., De Giovani W. F. *Polyhedron* 15 (1996) 1531. (j) Lima E. C., Fenga P. G., Romero J. R., De Giovani W. F. *Polyhedron* 17 (1998) 313.
- [76] Steter J. R., Pontólio J.O.S., Campos M. L. A. M., Romero, J. R. *J. Braz. Chem. Soc* (2008) *impress.*

-
- [77] Steter J. R., Pontólio J. O. S., Costa M. I. C. F., Romero J. R. *Polyhedron* 26 (2007) 996.
- [78] Wenkert D., Woodward R. B. *J. Org. Chem.* 48 (1983) 283.
- [79] Donnici C. L., Filho D. H. M., Moreira L. L. C., Reis G. T., Cordeiro E. S., Oliveira de I. M. F., Carvalho S., Paniago E. B. *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 455.
- [80] Hilton A., Renouard T., Maury O., Le Bozec H., Ledoux I., Zyss J. *Chem. Commun.* (1999) 2521.
- [81] Furniss B. S., Hannaford A. J., Smith P. W. G. “*Vogel Textbook of Practical Organic Chemistry*”, 5th, 1989.
- [82] Newkome G.R., Puckett W. E., Kiefer G. E., Gupta V. K., Xia Y., Coreil M., Hackney M. A. *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4116.
- [83] McMurry J., “*Química Orgânica*”, 4^a edição, volume 1, Brooks/Cole Publishing Company, 1996.
- [84] Gattrell M., Kirl D. W. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2736.
- [85] Gattrell M., Kirl D. W. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 903.
- [86] Bard, A. J., Faulkner L. R., “*Electrochemical Methods*”, John Wiley & Sons, INC., NY, 1980.
- [87] Lofrano R. C. Z., Queiroz J. V., Romero J. R. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 174 (2001) 231.
- [88] Purgato F. L. S., Ferreira M. I. C., Romero J. R. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 161 (2000) 99.

-
- [89] Lofrano R. C. Z., Padovan N., Romero J. R. *Quím. Nova* 25 (2002) 1186.
- [90] Russel J. B., "*Química Geral*", 2^a edição, John Willey & Sons, INC., NY, 1994.
- [91] Tenreiro A. M., Nabais C., Correia J. P., Fernandes F. S. S., Romero J. R., Abrantes L. M. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (2007) 1059.

CURRICULUM VITAE

CURRICULUM VITAE**JULIANA RIBEIRO STETER**jsteter@usp.br e/ou jsteter@hotmail.com

Etore Martinelli 447
Jardim Manoel Meirelles Alves
Tambaú- SP
cep: 13710-000

1. Formação Acadêmica***Graduação***

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas, pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (USP) em 06 de janeiro de 2001.

Licenciatura em Química, pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (USP) em 21 de dezembro de 2004.

Pós-Graduação

Diploma de Mestre em Ciências, área de concentração: Química Orgânica, concedido pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (USP) em 06 de fevereiro de 2004, com a dissertação intitulada “Estudos sintéticos para obtenção de lactonas naturais”.

Premiação

Prêmio Lavousier de melhor aluno no curso de *Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas* de 1996 a 2000 da FFCLRP-USP, concedido pelo Conselho Regional de Química (CRQ).

2. Participações em Congressos

2.1. Participação no 10th Brazilian Meeting on Organic Synthesis (10th BMOS), realizado em São Pedro, São Paulo, de 24 a 28 de agosto de 2003.

2.2. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) maio de 2005, com o trabalho:

Síntese e estudos de eletropolimerização do monômero éter fenil alílico do *p*-(azo-piridil) benzeno.

Juliana Ribeiro Steter (PG), José Olavo S. Pontólio (PG) e José Ricardo Romero (PQ)

2.3. XV SIBEE- Londrina- dezembro de 2005, com o trabalho:

Preparação de um novo eletrodo modificado pelo filme poli-fenol de cis-[Ru(dmbpy)₂(PPh₃)(OH₂)](OPh)₂. Oxidação eletrocatalítica de substratos orgânicos

Juliana Ribeiro Steter (PG), José Olavo S. Pontólio (PG), Maria Isabel de C. F. Costa (PG) e José Ricardo Romero (PQ)

2.4. XIII BMIC- Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - Fortaleza-Ce-setembro de 2006, com o trabalho:

Characterization of modified electrode containing the polymeric film poly-[cis-Ru(2,2'-bpy)(4-(4-hydroxifenilazo)-(2,2'-bpy)(PPh₃)(H₂O)](ClO₄)₂ coating the glassy carbon electrode

Juliana R. Steter (PG), José O. de S. Pontólio (PG) and José R. Romero (PQ)*

2.5. XVI SIBEE- Águas de Lindóia- abril de 2007, com os trabalhos:

1). Utilização do eletrodo modificado pelo filme poli-fenol de cis-[Ru(2,2'-bpy)(4-(4-hidroxifenilazo)-(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂. Oxidação eletrocatalítica de substratos orgânicos

Juliana R. Steter, José Ricardo Romero

2). Preparação do monômero [4-(4-hidroxifenilazo)-2,2' bipyridina] e sua utilização na síntese do filme poli-fenol de cis-[Ru(monômero)(bpy)(PPh₃)(OH₂)](ClO₄)₂.

Juliana R. Steter, José Ricardo Romero

3). Preparação de um novo eletrodo modificado pelo filme poli-[5-(4-hidroxifenilazo)-piridin-2-metóxi.

José Olavo de S. Pontólio (PG), Juliana R. Steter (PG), José Ricardo Romero (PQ)

2.6. VI SBPMAT – Simpósio Brasileiro de Pesquisa em Materiais - Natal (RN) – outubro de 2007, com o trabalho:

Phenol modified electrode containing an anchored ruthenium complex and its use in electrocatalytic oxidation of organic substrates.

3.Trabalhos Publicados

“A new polyphenol modified electrode containing an anchored ruthenium complex and its use in electrocatalytic oxidation of organic substrates”

Steter J. R., Pontólio J. O. S., Costa M. I. C. F., Romero J. R. *Polyhedron* 26 (2006) 996.

“Modified electrodes prepared with polyphenolic film containing ruthenium complex and metal anchored by azo covalent bond”

Steter, J. R., Pontólio, J. O., Campos, M. L. A., Romero, J. R. *J. Braz. Chem. Soc.* (2008), impress.

4. Atividades Extras

Minicurso: “Petróleo e Derivados”, oferecido na XXV Semana da Química, realizada no período de 14 a 18 de outubro de 1996.

Monitoria na disciplina “Química Orgânica Experimental”, realizada no primeiro semestre de 2003, do curso de Bacharelado em Química da Universidade de Ribeirão Preto (USP), ministrada pelos professores Prof. Dr. José Ricardo Romero e Prof. Dr. Antônio Cláudio Tedesco, para alunos do último semestre do curso de Química da FFCLRP-USP.

Participação do *Projeto de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE*, promovido pela Universidade de São Paulo, na disciplina Química Geral, no período de agosto a dezembro de 2006, sob a supervisão do Prof. Dr. Glaico Chericato Jr.

Participação do *Projeto de Aperfeiçoamento de Ensino - PAE*, promovido pela Universidade de São Paulo, na disciplina Fundamentos de Química Experimental, no período de agosto a dezembro de 2007, sob a supervisão do Prof. Dr. José Ricardo Romero e Prof. Dr. Antônio Cláudio Tedesco.

SIICUSP(Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP):

Debatedor(a) do XII SIICUSP - Área de Biológicas-22 e 24 de novembro de 2004.

Debatedor(a) do XIII SIICUSP- Área de Biológicas - 10 e 11 de novembro de 2005.

Debatedor(a) do XIII SIICUSP- Área de Biológicas - 13 e 14 de novembro de 2006.

Debatedor(a) do XIV SIICUSP- Área de Biológicas - 23 de novembro de 2007.

Estágio realizado no “Laboratório de Síntese Orgânica” do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências de Letras da Universidade de São Paulo, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Marcos Donate, durante o período de julho de 1999 a julho de 2001, tendo sido bolsista de Iniciação Científica do CNPq (processo nº 522.962/95-5) de dezembro de 1999 a fevereiro de 2000 e de março a julho de 2001.

Realização do mini-curso “*As Propriedades da Água*”, nos dias 23, 25 a 26 de novembro de 2004, para os alunos da EMEFEM “Dom Luís do Amaral Mousinho” e nos dias 30 de novembro e 02 a 03 de dezembro para os alunos da EE “Cônego Barros”, onde todos os experimentos práticos e discussões teóricas foram realizados na Casa da Ciência “Galileu Galilei”, localizada no Bosque Municipal “Fábio Barreto”, em Ribeirão Preto - SP.

5. Concurso público

Aprovada no concurso público para professor de 2º grau (PEBII) do SESI em maio de 2006.

6. Conhecimentos gerais

Informática: Softwares baseados em ambiente Windows XP: Word, Origin, Power Point, Paintbrush, M 270, ChemWindow, ChemDraw Ultra, 1D WINNMR, IR-FTIR, Internet entre outros.

7. Idiomas

Inglês: avançado

Francês: básico

Espanhol: boa interpretação

Disciplinas cursadas durante o Doutorado

Sigla	Nome da Disciplina	Início	Término	Carga Hor.	Cred.	Freq.	Conc.	Exc.	Sit. Matric.
5935893-2	Métodos Atuais em Análise Química	26/08/2004	08/12/2004	120	8	86.60	A	N	Concluída
5935905-1	Tópicos em Eletroquímica Ambiental	08/03/2005	21/06/2005	90	6	95.00	A	N	Concluída
5935827-3	Voltametria Cíclica	15/04/2005	20/05/2005	45	3	100.00	A	N	Concluída
Atividade do Prog.	Seminários Gerais em Química	10/08/2005	09/11/2005	-	3	100.00	A	-	-

Aprovada no Exame de Qualificação em 23/03/2007.