



# Título

Oxidação de Álcoois com Complexos de Rutênio contendo Aril-Imidazóis

## Autores

Lucas B. Camargo, Crislaine Marcovicz, André L. B. Formiga

## Resumo

Ao estudar o fundamento do processo de fotossíntese, muito utilizado na natureza para o uso da luz solar como fonte de energia, torna-se notável a importância de realizar uma aplicação sintética do processo para um futuro energético sustentável. Um dos desafios na realização de um dispositivo utilizável é o desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e ativos sob condições favoráveis para as demais partes do dispositivo.

Dois complexos de rutênio, com ligantes contendo grupos aril-imidazóis, foram planejados a fim de investigar suas performances catalítica e eletrocatalítica em relação a reações de oxidação frente ao etanol e outros álcoois. Para estudar suas respectivas eficiências, estabilidades a longo prazo e bom custo/benefício, visando a utilização em larga escala, e para entender os mecanismos provenientes das reações de oxidação, foi aplicada uma abordagem teórico-experimental.

## Palavras-chave (3):

Complexos de rutênio, oxidação de álcoois, fontes de energia sustentável.

## Introdução

Atualmente, vivemos em um cenário onde as principais fontes de energia são altamente prejudiciais ao meio ambiente, causando impactos muitas vezes irreversíveis ao nosso planeta e até mesmo à nossa própria saúde, além de não serem fontes de energia renováveis. Assim, a necessidade de uma nova fonte de energia não prejudicial ao meio ambiente cresce a cada dia.

O processo de fotossíntese é muito utilizado na natureza de forma que os organismos que realizam essa atividade utilizam a luz solar como fonte de energia e, resumidamente, armazenam tal energia em ligações químicas através da decomposição da água, sem qualquer prejuízo ambiental. Sendo assim, é extremamente vantajoso estudar tal fundamento objetivando

aplicá-lo sinteticamente na obtenção de energia, tendo importância primordial para um futuro energético sustentável.

Um dos desafios na realização de um dispositivo utilizável é o desenvolvimento de catalisadores eficientes, estáveis e ativos sob condições favoráveis para as demais partes do dispositivo. A catálise de oxidação da água é de extrema importância, como fonte ideal de elétrons e prótons necessários para a conversão de energia solar em energia armazenada em ligações químicas.<sup>1</sup> Dessa forma, podemos aplicar o mesmo conhecimento na oxidação catalítica de outros compostos.

Os álcoois possuem uma grande densidade de energia, produção e distribuição de infraestrutura estabelecidas, além de serem muitas vezes provenientes de recursos renováveis.<sup>2</sup> Aplicando catalisadores ideais na eletrooxidação, é possível atingir caminhos reacionais de mais baixa energia cinética e diminuir o potencial necessário para atingir uma razão satisfatória entre a energia gerada e a consumida na reação.

Os compostos de coordenação baseados em metais de transição como rutênio, cobre e níquel têm sido alvos de frequentes pesquisas na eletrooxidação de álcoois.<sup>3</sup> Dessa forma, é fundamental aprofundar as pesquisas em tais compostos, na busca não somente da catálise, mas que o composto possua desempenho cinético, tempo de vida útil, não degrade facilmente e com um custo/benefício para que possa ser utilizado em larga escala.

Tradicionalmente, a oxidação de álcoois envolve o uso de oxidantes fortes, gerando muitos subprodutos indesejáveis. Entretanto, há um crescente interesse em novos complexos metálicos como substitutos destes oxidantes, devido ao potencial para catálises e relativa facilidade de estudos de seus mecanismos. As unidades metal-oxo têm sido empregadas como espécies reativas em várias metaloenzimas.<sup>4</sup>

Os complexos de rutênio-oxo têm sido largamente estudados na reação química com álcoois (Figura 1). O átomo de oxigênio do grupo  $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$  atua conduzindo a interação eletrônica inicial nos substratos. Também atua como um local de ligação de prótons após a transferência de átomos H, hidretos, ou como fonte de O-2 seguida de transferência de elétrons para o metal. Para que isto seja possível, é necessário que os complexos metálicos tenham um ponto de coordenação livre ou um ligante lábil para acomodar a coordenação do substrato para sua ativação.<sup>4</sup>

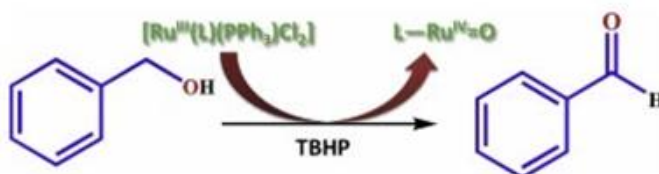


Figura 1. Representação esquemática da oxidação de um álcool através de um complexo de Rutênio.

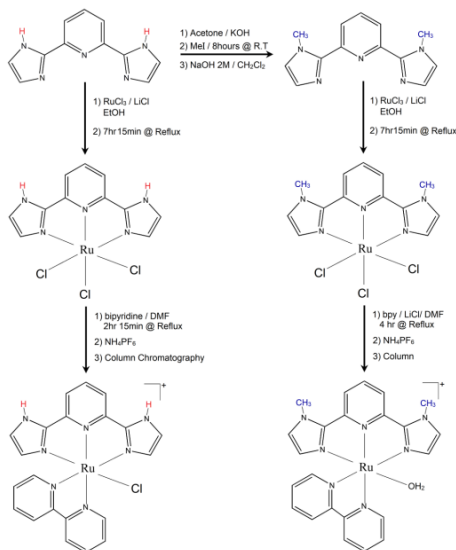
O ligante imidazol está presente nas reações de transferência eletrônica acoplada com prótons em sistemas biológicos, devido ao seu hidrogênio ácido em N-H. No entanto, complexos metálicos contendo ligantes com grupos imidazol se concentram principalmente na modulação do potencial de pares redox de diferentes centros de metais de transição.<sup>5,6</sup> Desta forma, é evidente a importância da aplicação destes ligantes em complexos de rutênio para efetuar a oxidação catalítica de álcoois.

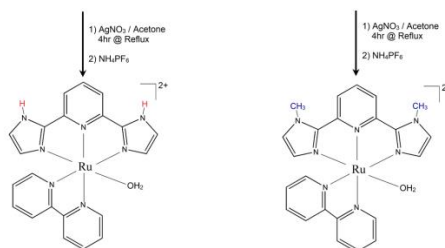
Uma forma de estudar a capacidade de um composto de coordenação promover a eletrooxidação de álcoois é através da utilização de programas computacionais, como o software ORCA, que desempenha cálculos quântico-teóricos, avaliando suas estruturas possíveis em diferentes estados de oxidação, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Assim, é possível obter e estudar o potencial de redução teórico, bem como o pKa de cada um dos complexos, parâmetros estes que são cruciais para a avaliação de sua capacidade em eletrooxidação de álcoois. É possível utilizar o software para diversos fins acadêmicos, visto que há um vasto número de funções disponíveis para cálculo, bem como sua combinação com outros softwares com interfaces gráficas, como o Avogadro e o Jmol, para melhor visualização e estudo de compostos de coordenação.

## Metodologia

A metodologia envolvida no processo de síntese dos complexos de rutênio  $Ru^{II}(H_2dimpy)(bpy)Cl(PF_6)$  e  $Ru^{III}(Me_2dimpy)Cl_3$  foi dividida em duas partes. Na primeira parte, foram sintetizados os ligantes  $H_2dimpy$ , a partir do 2,6-piridinocarbonitrilo em solução metanólica, e  $Me_2dimpy$ , através da metilação do ligante  $H_2dimpy$ , conforme os procedimentos descritos por Guerra *et al.* 2019.<sup>5</sup> Ambos os ligantes  $H_2dimpy$  e  $Me_2dimpy$  foram caracterizados por RMN.

Na segunda parte, os complexos de rutênio são formados em diversas etapas (Figura 2), partindo dos ligantes previamente sintetizados, seguido da formação de complexos de rutênio intermediários aos complexos finais, segundo os procedimentos descritos por Guerra *et al.* 2019.<sup>5</sup>





**Figura 2.** Rota sintética simplificada para a obtenção dos complexos  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ .

## Resultados e Discussão

A síntese do ligante  $\text{H}_2\text{dimpy}$  foi realizada através da reação do 2,6-piridinocarbonitrilo em metanol com metóxido de sódio e da adição de aminoacetaldeído dietilacetal e ácido acético glacial, seguida da adição de metanol e solução aquosa de ácido. Após realizar a lavagem, ajuste de pH e extração, o produto obtido foi um sólido amarelo claro, com rendimento total de 78%.

A síntese do ligante  $\text{Me}_2\text{dimpy}$  foi obtida através do ligante  $\text{H}_2\text{dimpy}$  dissolvido em acetona, seguido da adição de hidróxido de potássio, iodeto de metila e hidróxido de sódio, obtendo um rendimento de 97% após lavagem e extração. Ambos os ligantes foram caracterizados por RMN e os dados obtidos foram compatíveis com os da literatura.<sup>5</sup>

A síntese do complexo  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{dimpy})\text{Cl}_3$  foi iniciada realizando o procedimento descrito por Guerra *et al.* 2019, a partir do cloreto de rutênio(III) e cloreto de lítio em etanol, seguida da adição lenta de solução etanólica contendo o ligante  $\text{H}_2\text{dimpy}$ . O complexo obtido foi um sólido verde, com rendimento de 94%. O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese do complexo  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{dimpy})\text{Cl}_3$ , obtido na forma de precipitado e deixado em dessecador, que devido a pandemia não foi possível calcular o rendimento.

O complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$  foi sintetizado pela adição do precursor  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{dimpy})\text{Cl}_3$ , seguida da adição de bipyridina em DMF. O sólido seco foi dissolvido em metanol, resultando em uma solução metanólica concentrada que foi adicionada gota a gota a uma solução aquosa de  $\text{NH}_4^+\text{PF}_6^-$ . O sólido obtido foi lavado com  $\text{HCl}$  1 mol.L<sup>-1</sup>, água, etanol gelado e  $\text{EtO}_2$ . O produto bruto foi deixado em dessecador para posterior purificação por cromatografia em coluna usando sílica gel como fase estacionária e como fase móvel metanol: clorofórmio (1:10).

Devido a pandemia, não foi possível finalizar a rota sintética como desejado e, conseqüentemente, não foram realizados os testes catalíticos dos complexos frente a oxidação de álcoois. Portanto, foram iniciados estudos teóricos a respeito dos complexos envolvidos no projeto.

# Agradecimentos



# Referências

1. Shaffer, D. W., Xie, Y. & Concepcion, J. J. O–O bond formation in ruthenium catalyzed water oxidation: single-site nucleophilic attack vs. O–O radical coupling. *Chem. Soc. Rev.* 46, 6170-6193 (2017).
2. Brownell, K. R., McCrory, C. C. L., Chidsey, C. E. D., Perry, R. H., Zare, R. N. & Waymouth, R. M. Electrooxidation of alcohols catalyzed by amino alcohol ligated. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 14299-14305 (2013).
3. Waldie, K. M., Flajlslik, K. R., McLoughlin, E., Chidsey, C. E. D. & Waymouth, R. M. Electrocatalytic alcohol oxidation with ruthenium transfer hydrogenation catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 738-748 (2017).
4. Ratnam, A., Kumari, S., Kumar, R., Singh, U. P. & Ghosh, K. Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by ruthenium (III) complexes derived from tridentate mer-ligands having phenolato donor. *J. Organomet. Chem.* 905, 120986-120996 (2020).
5. Guerra, R. B., Huamaní, L. S. C., Tenorio, J. C., Guimarães, W. M., Bonacin, J. A. & Formiga, A. L. B. Analysis of solvent-accessible voids and proton-coupled electron transfer of 2,6-bis-(1H-imidazol-2-yl)pyridine and its hydro-chloride. *Acta Cryst. C* 75, 1359-171 (2019).
6. Stupka, G., Gremaud, L., Bernardinelli, G. & Williams, A. F., Redox state switching of transition metals by deprotonation of the tridentate ligand 2,6-bis(imidazol-2-yl)pyridine. *Dalton Trans.* 3, 407-412 (2004).