

# 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>

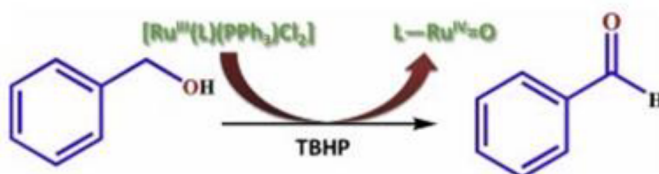


Figura 1. Representação esquemática da oxidação de um álcool através de um complexo de Rutênio.

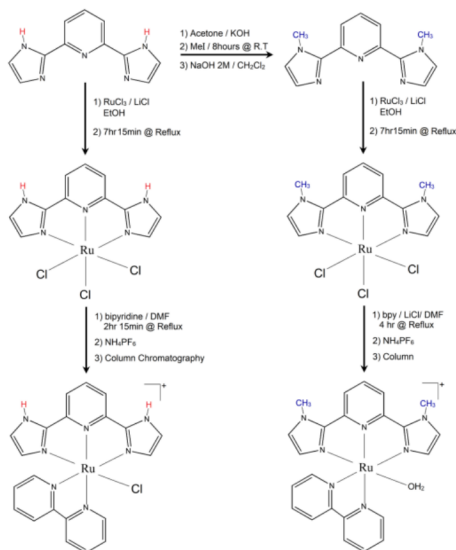
O ligante imidazol está presente nas reações de transferência eletrônica acoplada com prótons em sistemas biológicos, devido ao seu hidrogênio ácido em N-H. No entanto, complexos metálicos contendo ligantes com grupos imidazol se concentram principalmente na modulação do potencial de pares redox de diferentes 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.

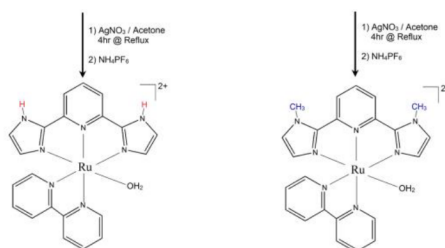
Uma forma de estudar a capacidade de um composto de coordenação promover a eletrooxidação de álcoois é através da utilização de programas computacionais, como o software ORCA, que desempenha cálculos quântico-teóricos, avaliando suas estruturas possíveis em diferentes estados de oxidação, utilizando 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

As sínteses dos complexos de rutênio foram iniciadas realizando os procedimentos descritos por Guerra *et al.* 2019. Ao final de cada etapa, foi medida a massa do complexo obtido, para calcular seu rendimento, bem como avaliado seu espectro de RMN, para confirmar a correta conclusão da reação submetida.

O complexo  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{dimpy})\text{Cl}_3$  foi obtido utilizando o ligante  $\text{H}_2\text{dimpy}$ , sintetizado anteriormente, e o cloreto de rutênio III como precursores, obtendo um sólido verde, com rendimento de 94% ao final desta primeira etapa da síntese. Este foi usado como precursor para a síntese do complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ , o qual seu produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna usando sílica gel como fase estacionária e como fase móvel metanol:clorofórmio (1:10). O rendimento desta etapa foi de 40%. Por fim, o produto purificado obtido na etapa anterior foi utilizado como precursor para a síntese do complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ , o qual, ao final da síntese, foi cristalizado, filtrado e lavado, obtendo-se um sólido marrom com rendimento de 60%.

Utilizando o mesmo procedimento, mas agora com o ligante metilado ( $\text{Me}_2\text{dimpy}$ ), foi obtido o complexo  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Me}_2\text{dimpy})\text{Cl}_3$ , com rendimento de 70%, seguido de sua utilização como precursor para obtenção do complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ , que apresentou rendimento de 30%. Por fim, este foi utilizado na obtenção do  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dimpy})(\text{bpy})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ , que após sua cristalização, filtração e lavagem, apresentou rendimento de 50%.

Devido a pandemia do COVID-19, não foi possível finalizar a rota sintética do ligante dimbipy, bem como o complexo de rutênio contendo tal ligante. Consequentemente, não foram realizados os testes catalíticos dos complexos frente à oxidação de álcoois, visto que o grupo foi afastado do laboratório por um longo período, inviabilizando tais procedimentos. Porém, foram iniciados estudos teóricos a respeito dos complexos envolvidos no projeto e, com o retorno do grupo às atividades presenciais em setembro de 2021, foi possível finalizar a rota sintética dos complexos contendo os ligantes  $\text{H}_2\text{dimpy}$  e  $\text{Me}_2\text{dimpy}$ , ficando em haver apenas a realização de seus testes catalíticos. A realização de tais testes é baseada em técnicas de voltametria e, por isso, foram iniciados estudos práticos de como utilizar destas técnicas para tal finalidade. Assim, toda a montagem de equipamento, métodos e parâmetros necessários para testagem foram estudados e devidamente anotados para a sua correta execução no futuro.

# 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 hydrochloride. *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).
7. Cantillo, D. & Kappe, C. O. Direct preparation of nitriles from carboxylic acids in continuous flow. *J. Org.Chem.* 78, 10567-10571 (2013).
8. Ferreira, R. B., Scheetz, P. M. & Formiga, A. L. B. Synthesis of amine-tagged metal-organic frameworks isostructural to MIL-101(Cr). *RSC Adv.* 3, 10181-10184 (2013).
9. Wang, J. X., Zhou, X. T., Han, Q., Guo, X. X., Liu, X. H., Xue, C. & Ji, H. B. Efficient and selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds at room temperature by a ruthenium complex catalyst and hydrogen peroxide. *New J. Chem.* 43, 19415-19421 (2019).
10. Walid Sharmoukh, W. S., Hassan, W. M. I., Gros, P. C., & Allam, N. K. Design and synthesis of new Ru-complexes as potential photo-sensitizers: experimental and TD-DFT insights. *RSC Advances*, 6(73), 69647–69657 (2016).