

ELETRODOS DE FELTRO DE CARBONO MODIFICADOS COM FILME DIMÉRICO DE RUTÊNIO: APLICAÇÃO EM ELETROOXIDAÇÕES DE ÁLCOOIS

Claudemir Batalini ¹, Wagner Ferraresi De Giovanni ²

¹ UFMT – Universidade Federal de Mato Grosso – ICET/CUA – Pontal do Araguaia (MT).

² USP – Universidade de São Paulo - Departamento de Química - Ribeirão Preto (SP).

* e-mail: pirapotimao@msn.com

Resumo: Foram preparados filmes *poli-[(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)]⁴⁺* (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butyl-2,2'-bipiridina) (*poli-dim.*), em eletrodos de feltro de carbono, por eletropolimerização anódica direta do monômero. Esses eletrodos de feltro de carbono modificados por deposição desses filmes foram utilizados como electrocatalisadores em oxidações de álcoois, a potencial constante de +1,15 V (*vs ECS*), em pHs 1,0 e 6,8. Os álcoois utilizados e seus produtos de oxidação foram: álcool benzílico (benzaldeído), cicloexanol (cicloexanona), 1-feniletanol (acetofenona) e álcool p-metoxibenzílico (p-metoxibenzaldeído). As reações revelaram-se seletivas na obtenção dos produtos, com bons rendimentos.

Palavras-chave: eletrodos modificados, eletrooxidação, rutênio.

FELT CARBON ELECTRODES MODIFIED WITH RUTHENIUM DIMERIC FILM: APPLICATION IN ALCOHOL ELECTROOXIDATIONS

Claudemir Batalini ¹, Wagner Ferraresi De Giovanni ²

¹ UFMT – Universidade Federal de Mato Grosso – ICET/CUA – Pontal do Araguaia (MT).

² USP – Universidade de São Paulo - Departamento de Química - Ribeirão Preto (SP).

* e-mail: pirapotimao@msn.com

Abstract: Modified films were prepared by deposition of *poli-[(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)]⁴⁺* (L=4-methyl-4'-pyrrol-1-yl-buthyl-2,2'-bipyridine) (*poly-dim.*), in felt carbon electrodes, by direct anodic electropolymerization of the monomer. The electrocatalyst activity of these modified carbon-felt carbon electrodes was tested in alcohols oxidations, at constant potential +1.15 V (*vs SCE*), in 1.0 and 6.8 pHs. The started alcohols and the products were: benzyl alcohol (benzaldehyde), cyclohexanol (cyclohexanone), 1-

phenylethanol (acetophenone) and p-methoxybenzyl alcohol (p-methoxybenzaldehyde). The reactions showed very selectivity and good yields were observed to the products.

Key words: modified electrodes, electrooxidation, ruthenium.

INTRODUÇÃO

A preparação de eletrodos com superfícies modificadas surgiu no início da década de 70. Parece ter sido atribuído a *Murray e col.* [1] a introdução do termo “eletrodo quimicamente modificado” no meio eletroquímico, em 1975. A possibilidade de utilização em eletrocatalise [1-3] vem fazendo da preparação de eletrodos modificados uma área de grande interesse de pesquisadores nas três últimas décadas. Em 1979 são descritos na literatura os primeiros trabalhos envolvendo a formação de filmes polipirrólicos condutores e estáveis [4,5], por oxidação anódica do pirrol sobre eletrodo de platina, em acetonitrila.

Um dos mais eficientes e seletivos processos para se incorporar eletrocatalisadores num filme eletroativo é a eletropolimerização de complexos metálicos contendo ligantes substituídos por grupos pirrólicos, onde estudos já mostraram a alta estabilidade destes filmes [6,7]. Embora haja várias funções químicas possíveis de sofrer eletropolimerização, o grupo pirrol parece excepcionalmente conveniente para a modificação de superfícies de eletrodos pela não passivação do eletrodo por filmes poliméricos contendo centros ativos, especialmente complexos de metais de transição [6,8]. Apesar de alguns trabalhos relatarem que ligantes pirrólicos substituídos na posição 3 dão origem a filmes mais condutores que os obtidos a partir de pirróis N-substituídos [7], poucos exemplos de ligantes pirrólicos com a posição 3 substituída são conhecidos na literatura, devido suas preparações envolverem muitas etapas, algumas delas complexas. Para pirróis N-substituídos, geralmente as preparações são mais simples, o que explicaria o volume bem maior de trabalhos com eletrodos modificados empregando esses ligantes.

Pirróis N-substituídos são excelentes monômeros eletropolimerizáveis para a preparação de filmes poliméricos contendo centros ativos. Contudo, a condutividade desses polímeros é menor quando comparada com o polímero não contendo substituição no átomo de nitrogênio, devido a não planaridade das cadeias polipirrólicas, induzidas pelo efeito estérico dos N-substituintes [9]. Apesar disso, a condutividade remanescente da cadeia polimérica é grande o suficiente para permitir o crescimento do filme, sem a ajuda da eletroatividade de alguns grupos redox ligados. Existe na literatura um grande número de trabalhos sobre a eletropolimerização de unidades monoméricas de pirrol N-substituídos com piridina, 2,2''-bipiridina e 2,2':6',2''-tripiridina acoplados a um centro metálico. Dentre eles incluem-se complexos polipiridínicos de rutênio (II) [10], rênio (I) [11,12], cobre (II) [13] e zinco (II) [14], por exemplo. Destes estudos verificou-se que o grupo pirrol, ligado a vários tipos de sistemas redox, permite uma deposição em um grande número de

superfícies: metálicas, óxidos ou carbono, e que a polimerização não requer uma alta concentração do monômero [15]. Geralmente a derivação se inicia pela substituição no átomo de nitrogênio por um ligante apropriado, seguida pela complexação com o metal desejado e a eletropolimerização do complexo resultante. Uma grande variedade de complexos tem sido imobilizados via esta estratégia, dentre os quais, o apresentado neste trabalho.

Buscando combinar as propriedades oxidantes de sistemas aqua/oxocomplexos de rutênio com as vantagens oferecidas pelos eletrodos modificados, foram preparados filmes *poli-[(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)⁴⁺ (poli-dim.)* (figura 1), em eletrodos de feltro de carbono, para aplicação como potenciais electrocatalisadores em reações de oxidação de álcoois em fase aquosa.

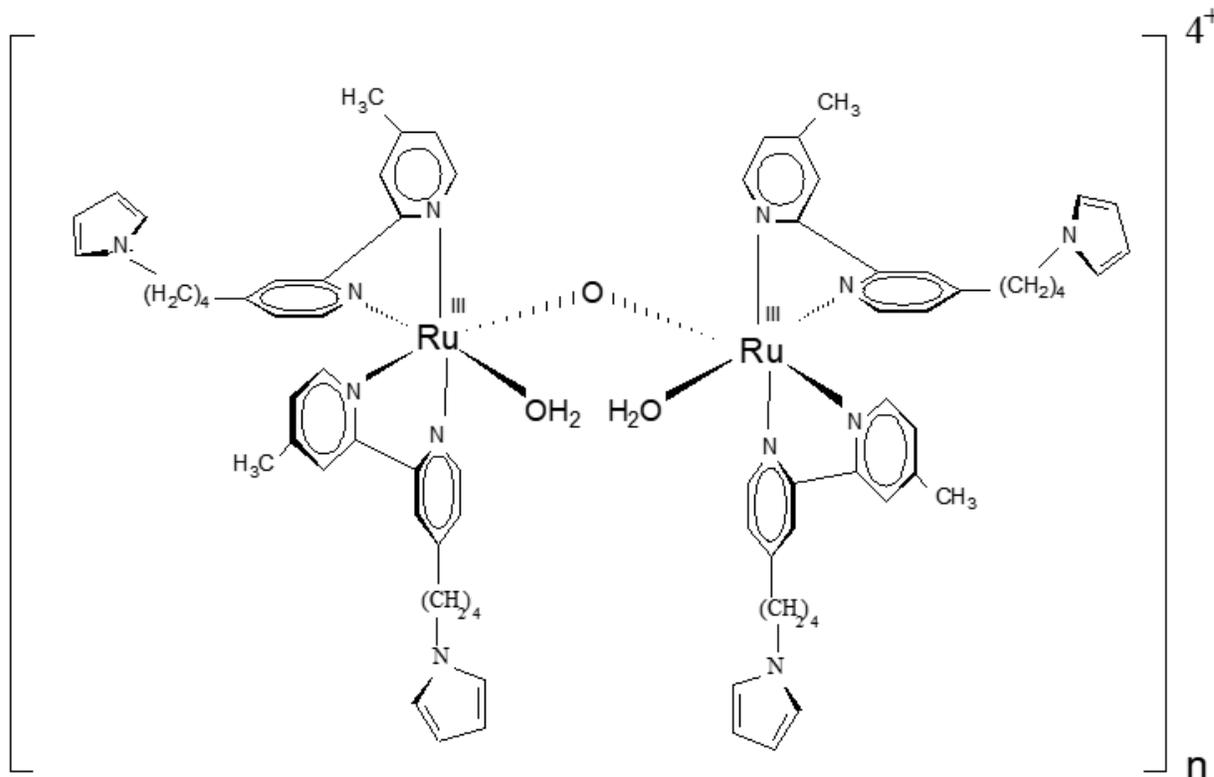


Figura 1. Estrutura química do dímero *poli-[(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)⁴⁺ (poli-dim.)*.

MATERIAL E MÉTODOS

- Preparação dos eletrodos modificados:

Empregou-se aparelho potenciostato/galvanostato EG&G PAR 273-A, acoplado a um registrador X-Y 100 record da Houston Instruments, numa célula eletroquímica contendo eletrodo de calomelano saturado como referência e duas placas de platina (área 1,00 cm², espessura 0,20 cm) como eletrodo auxiliar, dispostas uma de cada lado do eletrodo de trabalho. Utilizou-se feltros de carbono com área de 1,00 cm² e espessura de 0,60 cm, realizando-se 35 varreduras sucessivas para as eletropolimerizações. Os experimentos de eletrooxidação foram realizados à temperatura e pressão atmosféricas, em aparelho potenciostato/galvanostato FAC-200 A, acoplado a um registrador de corrente Intralab. Foi usada uma célula eletroquímica de dois compartimentos, contendo calomelano saturado como eletrodo de referência, placa de platina (área 1,00 cm², espessura 0,20 cm) como eletrodo auxiliar, dentro de um tubo de vidro sinterizado. Como eletrodo de trabalho usou-se o próprio feltro de carbono modificado com o complexo polimérico depositado. Espectros no visível foram obtidos em aparelho Hewlett Packard modelo 8452, em células de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. Para as análises por cromatografia gasosa foi usado aparelho Varian 3400 com detector de ionização de chama, usando as colunas metálicas OV-17 W-HP (3% em Cromosorb W, 80-100 mesh) e Carbowax 20M (10% em Cromosorb W, 80-100 mesh), ambas de 2,00 m de comprimento e 3,00 mm de diâmetro.

- Método geral das eletrooxidações:

Para cada experimento de eletrooxidação foi usado um único eletrodo de feltro de carbono modificado como eletrodo de trabalho. Antes de cada oxidação, manteve-se o eletrodo preparado mergulhado em solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de CF₃SO₃H, sem agitação, à temperatura ambiente por uma noite. A estabilidade de cada eletrodo preparado foi investigada por voltametria cíclica antes e depois de cada experimento, também em meio ácido, observando-se que os filmes não perderam suas características após o uso. Nas eletrooxidações foram empregados 50,00 mmol L⁻¹ do substrato. O potencial aplicado foi de +1,15 V vs ECS, potencial próximo ou acima onde se assume o rutênio no seu estado de oxidação mais alto. Inicialmente mediu-se a carga do eletrodo modificado, ciclando a 0,05 V s⁻¹ entre 0,00 e +1,00 V, num ciclo de oxidação, em solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de CF₃SO₃H (*C_i*). Logo após, com a solução sob agitação, adicionou-se o substrato e deixou-se passar um determinado número de coulombs, representado nas tabelas 1 e 2 a seguir como porcentagem de carga. Após cessada a eletrooxidação, fez-se a medida da carga do eletrodo (*C_f*) como comentado anteriormente para a carga inicial. Para toda extração da fase orgânica, repetiu-se o procedimento cinco vezes com porções de 5 mL de éter etílico e os extratos etéreos reunidos foram secos com MgSO₄. As extrações dos produtos das eletrólises do cicloexanol e 1-feniletanol foram efetuadas no mesmo meio reacional dos experimentos, enquanto as extrações dos produtos das eletrólises do álcool benzílico e álcool p-metoxibenzílico foram primeiramente realizadas em pH~10 (pela adição de solução 1,00 mol L⁻¹ de NaOH) e a seguir, suas fases aquosas restantes foram acidificadas com ácido clorídrico fumegante até pH~2,0 para investigação de possível presença de ácido benzóico e ácido p-metoxibenzóico no processo. Após evaporação

do solvente, calculou-se o rendimento das reações através de cromatografia gasosa, empregando quantidade conhecida de cicloexanol como padrão interno para todas as eletrólises, com exceção da eletrólise do cicloexanol, onde foi empregado álcool benzílico. Para a determinação dos produtos das eletrólises do álcool benzílico e cicloexanol, foi usado coluna OV-17 W-HP e para a determinação dos produtos das eletrólises de 1-feniletanol e álcool p-metoxibenzílico empregou-se coluna Carbowax 20M.

- Sínteses:

Síntese do complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina) [16]:

O complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ foi preparado a partir de cis-[Ru(L)₂Cl₂], cuja síntese é descrita na literatura [17].

0,07g (0,09 mmol) de cis-[Ru(L)₂Cl₂], fornecidos pelo *Laboratoire d'Electrochimie Organique et Photochimie Rédox, Université Joseph Fourier, Grenoble (França)*, foram dissolvidos em 2,5 mL de DMF desaerado com N₂. Adicionou-se 27 mL de água bidestilada e a solução resultante foi mantida em refluxo por 2 horas sob atmosfera de N₂. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada. À solução vermelha restante adicionou-se 3 mL de solução saturada de NH₄PF₆, havendo precipitação instantânea de cristais vermelhos que foram então filtrados, lavados com várias porções de 5 mL de água bidestilada e secos em dessecador. O mesmo procedimento foi repetido, refluxando por 30 minutos, para evitar a possível presença de impurezas de complexo monoclora. O complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ foi mantido em dessecador na geladeira.

Síntese do dímero [(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)](PF₆)₄ (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina) [18]:

0,06 g (0,06 mmol) de cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂, preparado anteriormente, foram dissolvidos em 15 mL de CH₂Cl₂ desaerado com N₂ e rapidamente adicionados sobre uma solução aquosa (usou-se água mili-Q) de AgNO₃ 2%. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 5 horas. A seguir, a fase orgânica foi separada, filtrada e concentrada até ~2 mL e foram adicionados 100 mL de éter etílico, precipitando imediatamente cristais verdes. O dímero [(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)](PF₆)₄ foi então filtrado e mantido em dessecador na geladeira.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Síntese do complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina):

Obteve-se 0,07 g do complexo (rendimento reacional de 74%). A caracterização foi feita em diclorometano, por voltametria cíclica e espectroscopia no visível, com os dados a seguir:

◆ **Voltametria cíclica:** $E_{1/2} = +0,70$ V, referente ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ (*figura 2*).

◆ **Espectroscopia no visível:** $\lambda_{\text{máx.}} = 344$ nm ($\epsilon = 13500$ mol⁻¹.L.cm⁻¹) e $\lambda_{\text{máx.}} = 490$ nm ($\epsilon = 11400$ mol⁻¹.L.cm⁻¹) (*figura 3*).

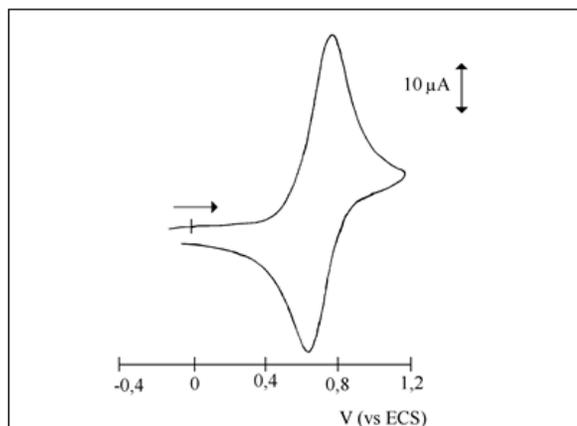


Figura 2. Voltamograma cíclico do complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ (1,00 mmol L⁻¹), em CH₂Cl₂ + 0,10 mol L⁻¹ Bu₄NClO₄, a 0,10 V s⁻¹, eletrodo de carbono vítreo.

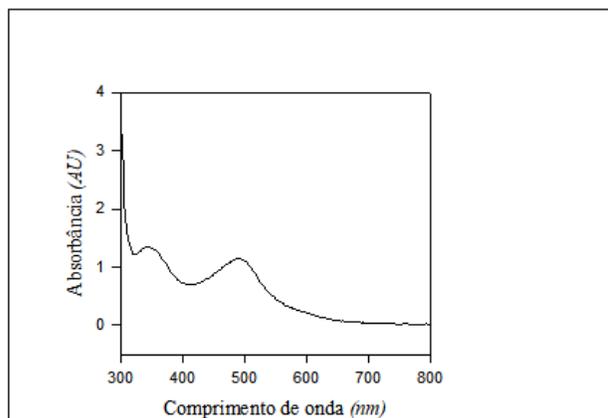


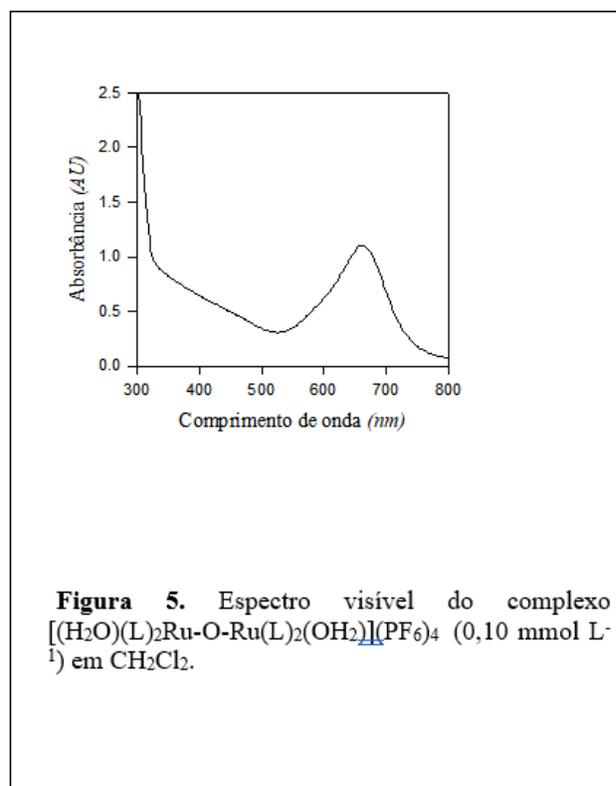
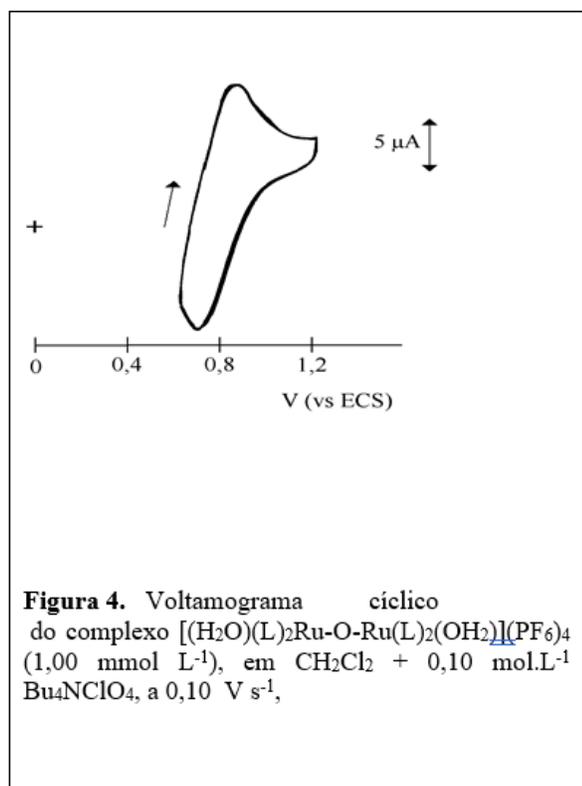
Figura 3. Espectro visível do complexo cis-[Ru(L)₂(OH₂)₂](PF₆)₂ (0,10 mmol L⁻¹) em CH₂Cl₂.

- Síntese do dímero [(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)](PF₆)₄ (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina):

Obteve-se 0,03g do complexo dimérico (rendimento reacional de 24%). O baixo rendimento pode ser justificado por polimerização parcial do dímero, já observado anteriormente [18]. A caracterização foi feita em diclorometano, por voltametria cíclica e espectroscopia no visível, com os dados a seguir:

◆ **Voltametria cíclica:** $E_{1/2} = +0,86$ V, referente ao sistema $\text{Ru}^{\text{IV/III}}\text{-O-Ru}^{\text{III/III}}$ (*figura 4*).

◆ **Espectroscopia no visível:** $\lambda_{\text{máx.}} = 658$ nm ($\epsilon = 11000$ mol⁻¹.L.cm⁻¹) (*figura 5*).



- Filmes $poli-[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$ ($L=4\text{-metil-4'}$ -pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina) ($poli\text{-}dim.$):

A eletrodeposição do dímero ($poli\text{-}dim.$) em eletrodo de feltro de carbono foi obtida ciclando entre +0,60 e +1,20 V, em CH_2Cl_2 sob atmosfera de N_2 , observando um crescimento contínuo e regular do par redox $Ru^{IV/III}\text{-}O\text{-}Ru^{III/III}$ (*figura 6A*). O potencial inicial foi mantido a +0,60 V para evitar a redução irreversível do dímero para diaquacomplexo durante a sua eletrodeposição. As propriedades reversíveis do filme obtido foram observadas em CH_2Cl_2 ($E_{1/2} = +0,85 \text{ V}$, referente ao sistema $Ru^{IV/III}\text{-}O\text{-}Ru^{III/III}$, *figura 6B*) e em meio aquoso ácido ($E_{1/2} = +0,68 \text{ V}$, referente ao sistema $Ru^{IV/III}\text{-}O\text{-}Ru^{III/III}$, *figura 6C*).

- Eletrooxidações de álcoois usando filmes $poli-[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$ ($poli\text{-}dim.$):

Os filmes $poli-[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$ ($poli\text{-}dim.$) foram empregados como eletrocatalisadores heterogêneos em oxidações de álcoois, em meio ácido e neutro. Os resultados aparecem, respectivamente, nas tabelas 1 e 2 que seguem.

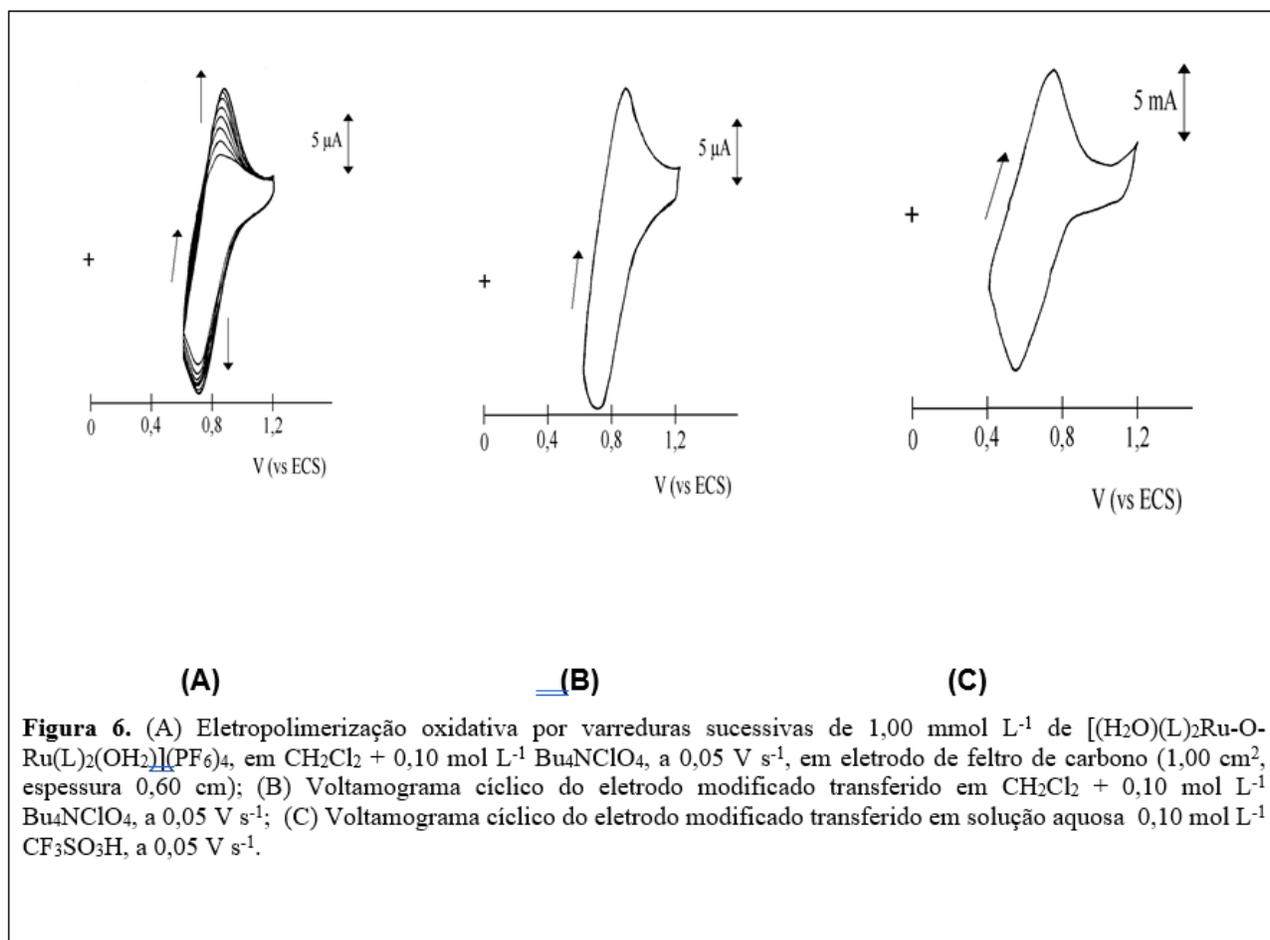


Tabela 1. Eletrooxidações de álcoois em solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ de CF₃SO₃H, usando eletrodo de feltro de carbono (1,00 cm², espessura 0,60 cm), modificado pelo dímero [(H₂O)(L)₂Ru-O-Ru(L)₂(OH₂)](PF₆)₄.

ÁLCOOL	C _i / C _f (mC)	τ · 10 ⁸ (moles. cm ⁻²) ¹	I _i / I _f (mA)	TEMPO (h)	% CARGA PASSADA ²	PRODUTO	REND. (%) ³	"TURN- OVER" ⁴
álcool benzílico	120/70	62	16/0,3	30	10,7	benzal- deído	48	250
ciclo- exanol	60/50	31	30/0,4	24	23,3	ciclo- exanona	50	2810

1-fenil-etanol	70/50	36	15/0,4	22	30,1	acetofe-nona	71	2580
álcool p-metoxi-benzílico	70/45	36	13/0,7	18	21	p-metoxi-benzal-deído	100	2030

¹ Relação entre o número de moles do complexo $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$ eletrodepositado e a área do eletrodo.

² Porcentagem de coulombs para um processo envolvendo dois elétrons.

³ Rendimento calculado baseado no número de coulombs passados (rendimento elétrico).

⁴ Relação entre o número de moles do produto formado e o número de moles do complexo $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$ consumido na reação.

Tabela 2. Eletrooxidações de álcoois em solução tampão fosfato pH 6,8, usando eletrodo de feltro de carbono ($1,00\text{ cm}^2$, espessura $0,60\text{ cm}$), modificado pelo dímero $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$.

ÁLCOOL	C_i / C_f (mC)	$\tau \cdot 10^8$ (moles. cm^{-2}) ¹	i_i / I_f (mA)	TEMPO (h)	% CARGA PASSADA ²	PRODUTO	REND. (%) ³	"TURN-OVER" ⁴
álcool benzílico	70/60	36	15/1,5	18	35,5	benzal-deído	34	2900
ciclo-exanol	50/40	26	18/3,1	13,5	55,7	ciclo-exanona	19	2550
1-fenil-etanol	100/70	52	15/3,7	10,5	30,1	acetofe-nona	63	1520
álcool p-metoxi-benzílico	80/60	41	15/0,8	15,5	21	p-metoxi-benzal-deído	97	2460

¹ Relação entre o número de moles do complexo $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$ eletrodepositado e a área do eletrodo.

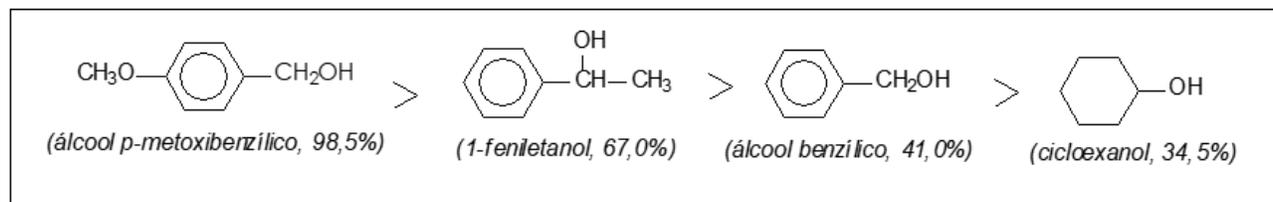
² Porcentagem de coulombs para um processo envolvendo dois elétrons.

³ Rendimento calculado baseado no número de coulombs passados (rendimento elétrico).

⁴ Relação entre o número de moles do produto formado e o número de moles do complexo $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)](PF_6)_4$ consumido na reação.

Os eletrodos de feltro de carbono modificados com o dímero $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$ (*poli-dim.*) apresentaram, quase na totalidade, os maiores valores encontrados de quantidade de complexo eletrodepositado (τ), comparado com os filmes poli-cis- $[Ru(L)_2(OH_2)_2]^{2+}$, verificado anteriormente [19]. Seletividade também foi observada nessas eletrooxidações catalisadas por filmes de poli- $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$, levando à formação de um único produto nas reações estudadas. Com exceção da eletrooxidação do cicloexanol em meio neutro – pH 6,8 (tabela 2), o rendimento na obtenção dos produtos pode ser considerado bom. Rendimentos baixos foram observados, de modo geral, com álcoois secundários em eletrooxidações com outros aquacomplexos de rutênio, em meio aquoso homogêneo [20].

De acordo com a média individual de todos os rendimentos apresentados nas tabelas 1 e 2, a reatividade dos diferentes álcoois frente aos diferentes filmes do dímero (*poli-dim.*) usados como eletrocatalisadores, obedece a seguinte ordem:



Essa mesma ordem de reatividade foi obtida em trabalho da literatura [20], utilizando oxocomplexos polipiridínicos de rutênio.

CONCLUSÕES

Uma das vantagens encontradas ao imobilizar o complexo $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$ (*poli-dim.*) em eletrodos de carbono é a estabilidade encontrada para os filmes poliméricos, mesmo após varreduras sucessivas de potencial, sem perda de ligante, como observado em alguns casos em fase aquosa homogênea com o complexo $cis-[Ru(bpy)_2(OH_2)_2]^{2+}$, com perda de ligante bipyridina [21]. Outra vantagem é que essa forma de confinar e concentrar esses catalisadores na vizinhança da fonte de elétrons reduz consideravelmente a quantidade de catalisador utilizado, comparado com a eletrocatalise em meio homogêneo.

Em todos os experimentos de eletrooxidação realizados com os filmes (*poli-dim.*), observou-se seletividade nas diferentes reações orgânicas estudadas, levando a um único produto, com bons rendimentos para os produtos, revelando assim a importância que esses mediadores incorporados em eletrodos representam quando utilizados como eletrocatalisadores na transformação de substâncias orgânicas.

REFERÊNCIAS

- [1] R. W. Murray, P. R. Moses, L. Wier, *Anal. Chem.*, 47 (1975), 1882.
- [2] R. W. Murray, *Electroanalytical Chemistry*, v. 13, New York: A. J. Bard ed., 1984, 191.
- [3] H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988), 135.
- [4] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 635.
- [5] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 854.
- [6] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989), 249.
- [7] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, 147 (1996), 339.

- [8] D. Curran, J. Grimshaw, S. D. Perera, *Chem. Soc. Rev.*, 20 (1991), 391.
- [9] A. F. Diaz, *Chem. Scr.*, 17 (1981), 145.
- [10] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 193 (1985), 193.
- [11] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 207 (1986), 315.
- [12] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *New J. Chem.*, 45 (1990), 831.
- [13] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynck, C. B. Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986), 309.
- [14] G. Bidan, B. D. Blohorn, M. Lapkowski, J. M. Kern, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 5986.
- [15] M. Kaneko, D. Worchle, *Advances in Polymer Sciences*, Berlin: Springer Verlag, v. 84, 1988, 141.
- [16] M. N. C. Dunand-Sauthier, A. Deronzier, H. Le Bozec, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.*, 410 (1996), 21.
- [17] W. F. De Giovani, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1461.
- [18] M. N. C. Dunand-Sauthier, A. Deronzier, M. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18 (1996), 2165.
- [19] C. Batalini. Síntese de aquacomplexos de rutênio e aplicação em eletrooxidações de compostos orgânicos, em fases homogênea e heterogênea (eletrodos modificados). 95 f. Tese de doutorado, Ribeirão Preto: FFCL/USP, 1998.
- [20] M. Navarro, W. F. De Giovani, J. R. Romero, *Synth. Commun.*, 20 (1990), 399.
- [21] J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988), 3283.