

### ELETRODOS DE FELTRO DE CARBONO MODIFICADOS COM FILME DIMÉRICO DE RUTÊNIO: APLICAÇÃO EM OXIDAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE ÁLCOOIS

Claudemir Batalini <sup>1</sup>, Wagner Ferraresi De Giovanni <sup>2</sup>

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

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

\* e-mail: pirapotimao@msn.com

**Resumo:** Foram preparados filmes poli- $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$  (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butyl-2,2'-bipiridina) (poli-dim.), sobre 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 eletrocatalisadores em oxidações de álcoois, a potencial constante de +1,15 V (vs ECS), em pH 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, oxidação eletroquímica, rutênio.

### FELT CARBON ELECTRODES MODIFIED WITH RUTHENIUM DIMERIC FILM: APPLICATION IN ALCOHOL ELECTROCHEMICAL OXIDATIONS

Claudemir Batalini <sup>1</sup>, Wagner Ferraresi De Giovanni <sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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- $[(H_2O)(L)_2Ru-O-Ru(L)_2(OH_2)]^{4+}$  (L=4-methyl-4'-pyrrol-1-yl-buthyl-2,2'-bipyridine) (poly-dim.), on 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 pH. The started alcohols and the products were: benzyl alcohol (benzaldehyde), cycloexanol (cyclohexanone), 1-

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

**Keywords:** modified electrodes, electrochemical oxidations, 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. A catálise heterogênea tem importância na indústria química que em grande parte de seus processos envolve uma etapa catalítica heterogênea [4]. Em 1979 são descritos na literatura os primeiros trabalhos envolvendo a formação de filmes polipirrólicos condutores e estáveis [5,6], 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 [7-10]. 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 [6,11]. 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 [8], 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 [12]. 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) [13, 14], rênio (I) [14-16], cobre (II) [14, 17] e zinco (II) [14, 18] 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 [19]. 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.

Oxidação eletrocatalítica de álcoois é um tópico importante devido, em parte, à sua relação com célula a combustível e à pesquisa em geração de energia. Oxidação seletiva de álcoois à aldeídos é de grande importância na química sintética [10, 14]; os processos eletrocatalíticos apresentam, geralmente, melhores seletividade e eficiência quando comparados com outros métodos de oxidação [20-24].

Buscando combinar as propriedades oxidantes de sistemas aqua/oxocomplexos de rutênio com as vantagens oferecidas pelos eletrodos modificados, foram preparados filmes poli- $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)]^{4+}$  (poli-dim.) (figura 1), em eletrodos de feltro de carbono, para aplicação como potenciais eletrocatalisadores em reações de oxidação de álcoois em fase aquosa.

**Figura 1.** Estrutura química do dímero poli- $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)]^{4+}$  (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 cm<sup>2</sup>, espessura 0,20 cm) como eletrodo auxiliar, dispostas uma de cada lado do eletrodo de trabalho. Utilizaram-se feltros de carbono com área de 1,00 cm<sup>2</sup> e espessura de 0,60 cm, realizando-se 35 varreduras sucessivas a 0,05 V s<sup>-1</sup> para as eletropolimerizações (figura 6). Os experimentos de oxidação eletroquímica 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 cm<sup>2</sup>, espessura 0,20 cm) como eletrodo auxiliar, que foi colocada 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, munido de 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 oxidações eletroquímicas:**

Para cada experimento de oxidação eletroquímica 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  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 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 oxidações eletroquímicas foram empregados  $50,00 \text{ mmol L}^{-1}$  do substrato. O potencial aplicado foi de  $+1,15 \text{ V}$  vs ECS, potencial próximo ou acima do valor onde se assume o rutênio esteja no seu estado de oxidação mais alto. Inicialmente mediu-se a carga do eletrodo modificado, ciclando a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  entre  $0,00$  e  $+1,00 \text{ V}$ , num ciclo de oxidação, em solução aquosa  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  ( $C_i$ ). 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 oxidação eletroquímica, 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  $5 \text{ mL}$  de éter etílico e os extratos etéreos reunidos foram secos com  $\text{MgSO}_4$ . 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 em torno de 10 (pela adição de solução  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$ ) e a seguir, suas fases aquosas restantes foram acidificadas com ácido clorídrico fumegante até pH em torno de 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)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butyl-2,2'-bipiridina) [25]:**

O complexo cis-[Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> foi preparado a partir de cis-[Ru(L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], cuja síntese é descrita na literatura [26].

0,07g (0,09 mmol) de cis-[Ru(L)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], fornecidos pelo Laboratoire d'Electrochimie Organique et Photochimie Rédox, Université Joseph Fourier, Grenoble (França), foram dissolvidos em 2,5 mL de dimetilformamida (DMF) desaerado com N<sub>2</sub>. Adicionou-se 27 mL de água bidestilada e a solução resultante foi mantida em refluxo por 2 horas sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada. À solução vermelha restante adicionou-se 3 mL de solução saturada de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, 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 monocloro. O complexo cis-[Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> foi mantido em dessecador na geladeira.

### Síntese do dímero [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina) [27]:

0,06 g (0,06 mmol) de cis-[Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> preparado anteriormente foram dissolvidos em 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> desaerado com N<sub>2</sub> e rapidamente adicionados sobre uma solução aquosa (usou-se água mili-Q) de AgNO<sub>3</sub> 2%. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 5 horas. A seguir a fase orgânica foi separada, filtrada e concentrada até em torno de 2 mL e foram adicionados 100 mL de éter etílico, precipitando imediatamente cristais verdes. O dímero [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> foi então filtrado e mantido em dessecador na geladeira.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### - Síntese do complexo cis-[Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina):

Obteve-se 0,07g do complexo (rendimento reacional de 74%, cristais de tonalidade vermelha). A caracterização foi feita em diclorometano, por voltametria cíclica e espectroscopia no visível, e os dados apresentados a seguir tiveram boa correlação quando comparados aos da literatura [25, 26]:

◆ **Voltametria cíclica:** E<sub>1/2</sub> = +0,70 V, referente ao par Ru<sup>III/II</sup> (figura 2).

◆ **Espectroscopia no visível:** λ<sub>máx.</sub> = 344 nm (ε = 13500 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) e λ<sub>máx.</sub> = 490 nm (ε = 11400 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) (figura 3).

Figura 2. Voltamograma cíclico do...

Figura 3. Espectro visível do...

**- Síntese do dímero [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina):**

Obteve-se 0,03g do complexo dimérico (rendimento reacional de 24%, cristais com tonalidade verde). O baixo rendimento pode ser justificado por polimerização parcial do dímero, já observado anteriormente [27]. A caracterização foi feita em diclorometano, por voltametria cíclica e espectroscopia no visível, com os dados a seguir. Comparados aos dados da literatura [27], percebeu-se boa correlação:

◆ **Voltametria cíclica:** E<sub>1/2</sub> = +0,86V, referente ao sistema Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup> (figura 4).

◆ **Espectroscopia no visível:** λ<sub>máx.</sub> = 658 nm (ε = 11000 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) (figura 5).

**Figura 4.** Voltamograma cíclico do...

**Figura 5.** Espectro visível do...

**- Filmes poli-[(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup> (L=4-metil-4'-pirrol-1-il-butil-2,2'-bipiridina) (poli-dim.):**

A eletrodeposição do dímero (poli-dim.) em eletrodo de feltro de carbono foi obtida ciclando entre +0,60 e +1,20 V, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sob atmosfera de N<sub>2</sub>, observando um crescimento contínuo e regular do par redox Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup> (figura 6A). O potencial inicial foi mantido a +0,60 V para evitar a redução irreversível do dímero para diaquacomplexo durante a sua eletrodeposição, já verificada anteriormente quando o potencial aplicado foi mantido a +0,30 V [28]. As propriedades reversíveis do filme obtido foram observadas em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (E<sub>1/2</sub> = +0,85 V, referente ao sistema Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup>, figura 6B) e em meio aquoso ácido (E<sub>1/2</sub> = +0,68 V, referente ao sistema Ru<sup>IV/III</sup>-O-Ru<sup>III/III</sup>, figura 6C).

**(A)** **(B)** **(C)**  
**Figura 6.**

**- Oxidações eletroquímicas de álcoois usando filmes poli-[(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup> (poli-dim.):**

Os filmes poli-[(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>4+</sup> (poli-dim.) foram empregados como electrocatalisadores heterogêneos em oxidações de álcoois, em meio ácido e neutro. Os resultados aparecem, respectivamente, nas tabelas 1 e 2 que seguem:

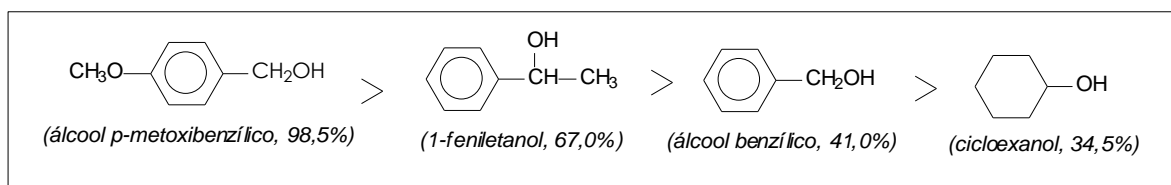
**Tabela 1.**

**Tabela 2.**

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 ( $\tau$ ), comparado com os filmes poli-cis- $[Ru(L)_2(OH_2)_2]^{2+}$ , verificado anteriormente [28]. Seletividade também foi observada nessas oxidações eletroquímicas 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 oxidação eletroquímica do cicloexanol em meio neutro – pH 6,8 (tabela 2), o rendimento na obtenção dos produtos pode ser considerado de bom a excelente. Rendimentos baixos foram observados, de modo geral, com álcoois secundários em oxidações eletroquímicas com outros aquacomplexos de rutênio em meio aquoso homogêneo [29].

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 [30]. 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.

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 [29], utilizando oxocomplexos polipiridínicos de rutênio. Álcoois aromáticos revelaram-se mais fáceis de serem oxidados que o cicloexanol. A presença do grupo metóxi no álcool p-metoxibenzílico intensifica ainda mais o caráter oxidativo, devido a possibilidade de ressonância dos pares de elétrons livres do oxigênio com o anel benzênico.

## CONCLUSÕES

Observou-se com esse estudo boas vantagens de se utilizar filmes poliméricos incorporados em feltro de carbono quando comparados com a catálise homogênea, que vão desde à alta estabilidade desses filmes à possibilidade de redução da quantidade de catalisador empregado no processo.

Em todos os experimentos de oxidação eletroquímica realizados com os filmes (poli-dim.) observou-se seletividade nas diferentes reações orgânicas estudadas, levando a um único produto, com bons

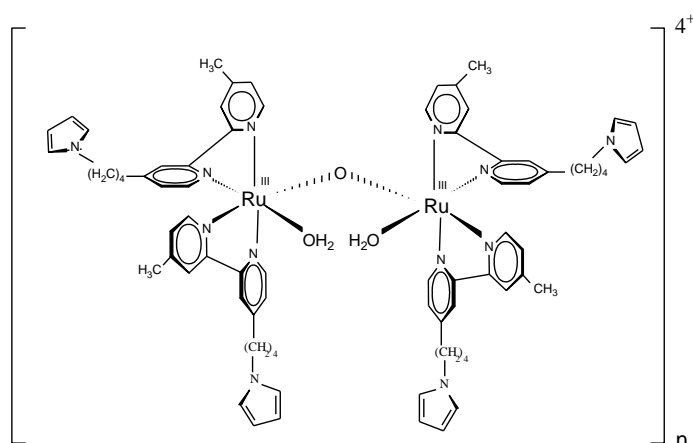
rendimentos para os produtos, revelando assim a importância que esses mediadores incorporados em eletrodos representam quando utilizados como eletrocatalisadores na transformação de substâncias orgânicas.

## REFERÊNCIAS

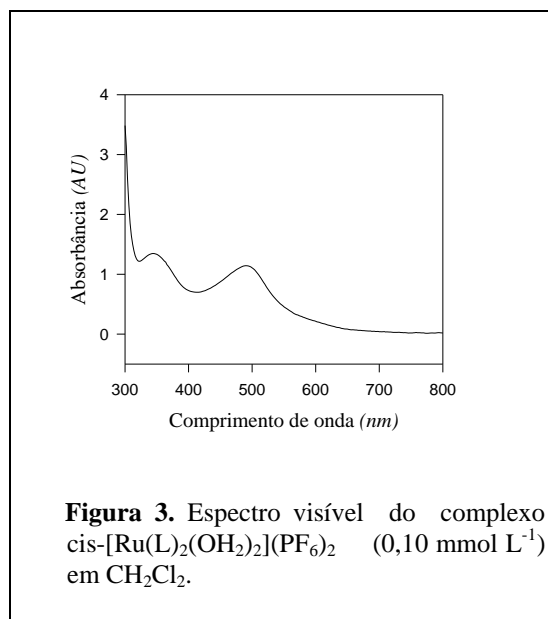
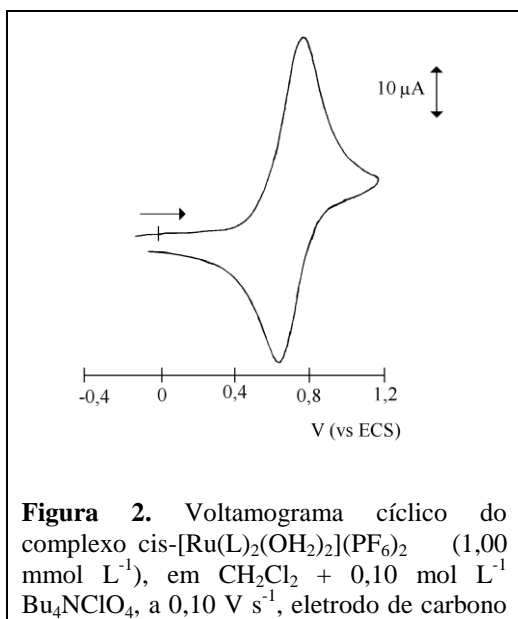
- [1] R. W. Murray, P. R. Moses, L. Wier, *Anal. Chem.*, 47 (1975), 1882.
- [2] R. W. Murray, *Electroanalytical Chemistry*, v. 13, New York: A. J. Bard ed., 1984, 191.
- [3] H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988), 135.
- [4] (a) Z. Ma, F. Zaera, *em Heterogeneous Catalysis by Metals. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2011; (b) C. N. Satterfield, *em Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Krieger Publishing, Malabar, 1996.
- [5] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 635.
- [6] 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.
- [7] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989), 249.
- [8] A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, 147 (1996), 339.
- [9] M. Dakkach, X. Fontrodona, T. Parella, A. Atlamsani, I. Romero, M. Rodríguez, *Dalton Trans.*, 43 (2014), 9916.
- [10] J. R. Steter, A. J. Motheo, J. R. Romero, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014), E142.
- [11] D. Curran, J. Grimshaw, S. D. Perera, *Chem. Soc. Rev.*, 20 (1991), 391.
- [12] A. F. Diaz, *Chem. Scr.*, 17 (1981), 145.
- [13] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 193 (1985), 193.
- [14] K-C. Cheung, W-L. Wong, Di-L. Ma, T-S. Lai, K-Y. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 251 (2007), 2367.
- [15] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, 207 (1986), 315.
- [16] S. Cosnier, A. Deronzier, J. C. Moutet, *New J. Chem.*, 45 (1990), 831.
- [17] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynck, C. B. Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986), 309.
- [18] G. Bidan, B. D. Blohorn, M. Lapkowski, J. M. Kern, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 5986.
- [19] M. Kaneko, D. Worhle, *Advances in Polymer Sciences*, Berlin: Springer Verlag, v. 84, 1988, 141.
- [20] W. X. Qian, E. L. Jin, W. L. Bao, Y. M. Zhang, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005), 952.
- [21] G. D. Du, L. K. Woo, *J. Porphyr. and Phthalocyan.*, 9 (2005) 206.
- [22] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, S. Narayanan, S. K. Jesudoss, L. J. Kennedy, *Cer. Int.*, 41 (2015), 2069.
- [23] A. Heidarneshad, F. Zamani, *Cat. Commun.*, 60 (2015) 105.
- [24] C. Lavenn, A. Demessence, A. Tuel, *J. Cat.*, 322 (2015) 130.
- [25] M. N. C. Dunand-Sauthier, A. Deronzier, H. Le Bozec, M. Navarro, *J. Electroanal. Chem.*, 410 (1996), 21.
- [26] W. F. De Giovanni, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992), 1461.



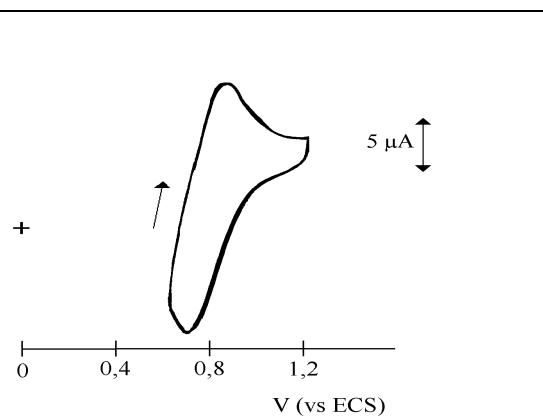
- [27] M. N. C. Dunand-Sauthier, A. Deronzier, M. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18 (1996), 2165.
- [28] C. Batalini. Síntese de aquacomplexos de rutênio e aplicação em eletrooxidações de compostos orgânicos, em fases homogênea e heterogênea (eletrodos modificados). 95 f. Tese de doutorado, Ribeirão Preto: FFCL/USP, 1998.
- [29] M. Navarro, W. F. De Giovani, J. R. Romero, *Synth. Commun.*, 20 (1990), 399.
- [30] J. C. Dobson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988), 3283.



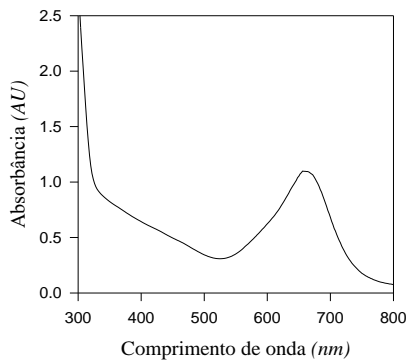
**Figura 1.** Estrutura química do complexo dimérico poli- $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)]^{4+}$  (poli-dim.).



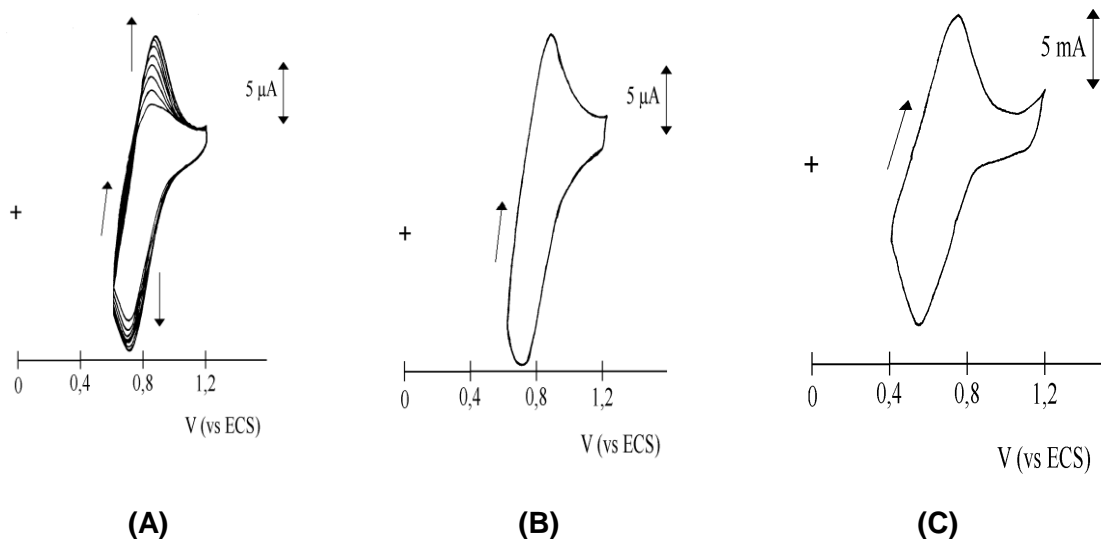
vítreo.



**Figura 4.** Voltamograma cíclico do complexo dimérico  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_4$  ( $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ , a  $0,10 \text{ V s}^{-1}$ , eletrodo de carbono vítreo.



**Figura 5.** Espectro visível do complexo dimérico  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_4$  ( $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 6.** (A) Eletropolimerização oxidativa por varreduras sucessivas de  $1,00 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{L})_2\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{L})_2(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_4$ , em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ , a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ , em eletrodo de feltro de carbono ( $1,00 \text{ cm}^2$ , espessura  $0,60 \text{ cm}$ ); (B) Voltamograma cíclico do eletrodo modificado transferido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NClO}_4$ , a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ ; (C) Voltamograma cíclico do eletrodo modificado transferido em solução aquosa  $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , a  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

**Tabela 1.** Oxidações eletroquímicas de álcoois em solução aquosa 0,10 mol L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, usando eletrodo de feltro de carbono (1,00 cm<sup>2</sup>, espessura 0,60 cm), modificado pelo complexo dimérico [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.

ÁLCOO L	C <sub>i</sub> / C <sub>f</sub> (mC)	$\tau \cdot 10^8$ (moles. cm <sup>-2</sup> ) <sup>1</sup>	I <sub>i</sub> / I <sub>f</sub> (mA)	TEMPO (h)	% CARGA PASSADA <sup>2</sup>	PRODUTO	REND. (%) <sup>3</sup>	"TURN- OVER" <sup>4</sup>
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

<sup>1</sup> Relação entre o número de moles do complexo [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> eletrodepositado e a área do eletrodo.

<sup>2</sup> Porcentagem de Coulombs para um processo envolvendo dois elétrons.

<sup>3</sup> Rendimento calculado baseado no número de Coulombs passados (rendimento elétrico).

<sup>4</sup> Relação entre o número de moles do produto formado e o número de moles do complexo [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> consumido na reação.

**Tabela 2.** Oxidações eletroquímicas de álcoois em solução tampão fosfato pH 6,8, usando eletrodo de feltro de carbono (1,00 cm<sup>2</sup>, espessura 0,60 cm), modificado pelo complexo dimérico [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.

ÁLCOO L	C <sub>i</sub> / C <sub>f</sub> (mC)	$\tau \cdot 10^8$ (moles. cm <sup>-2</sup> ) <sup>1</sup>	I <sub>i</sub> / I <sub>f</sub> (mA)	TEMPO (h)	% CARGA PASSADA <sup>2</sup>	PRODUTO	REND. (%) <sup>3</sup>	"TURN- OVER" <sup>4</sup>
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

<sup>1</sup> Relação entre o número de moles do complexo [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> eletrodepositado e a área do eletrodo.

<sup>2</sup> Porcentagem de Coulombs para um processo envolvendo dois elétrons.

<sup>3</sup> Rendimento calculado baseado no número de Coulombs passados (rendimento elétrico).

<sup>4</sup> Relação entre o número de moles do produto formado e o número de moles do complexo [(H<sub>2</sub>O)(L)<sub>2</sub>Ru-O-Ru(L)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> consumido na reação.