



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL



CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

ELLEN CAROLINE GUIMARÃES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE  
HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*-  
 $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$

ITUIUTABA

2022

**ELLEN CAROLINE GUIMARÃES**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE  
HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*-  
[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(N-N)]**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

**ITUIUTABA**

**2022**

# ELLEN CAROLINE GUIMARÃES

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*- [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(N-N)]

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

### DATA DA APROVAÇÃO

### COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Rodrigo Barroso Panatieri – ICENP/UFU

---

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli – ICENP/UFU

---

Prof. Dr. André Luiz Bogado (Orientador) – ICENP/UFU

***“To the stars who listen and the dreams that are answered.”***

***A Court of Thorns and Roses (2015), Sarah J. Maas***

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas bênçãos que me foi concedido e por me permitir concluir esta etapa de minha vida.

A minha mãe que sempre esteve do meu lado me ouvindo, me aconselhando e entendendo sempre o meu lado e por seu amor incondicional.

Ao meu pai, que me deu tudo que estava ao seu alcance. Foi quem me levou para o meu primeiro dia de aula na faculdade, que deu início a tudo. Obrigada por me levar ao meu sonho todos os dias, enquanto podia. O caminho era mais divertido ao teu lado.

A minha avó que esteve comigo em todo esse percurso, e nunca me deixou desistir. Aos meus irmãos que sempre pude contar. Aos meus padrinhos que sempre me acolheram e me ajudaram nesses anos.

Aos meus amigos do coração: Georgina (Ge Lightwood), Priscila (Pri Amidala), Sanderson (San Bates) e Tiago (Windows 7) (mesmo que o Ti ache agradecimentos uma palhaçada). Enfrentamos juntos as batalhas diárias, apesar de cada um estar em um lugar diferente no país. Luan obrigada por me acompanhar todos esses anos, por me dar o suporte diário de continuar na luta, de não me deixar desistir, e sempre torcer por mim. Amo vocês demais. Ao Gabriel Montresor por me fazer companhia todas as noites que precisei ficar até de madrugada para estudar e por me fazer rir quando o silêncio não era uma opção.

Aos meus amigos que criei na faculdade: Thais, Igor, Isa, Matheus, Evelin, Bruno, Maycon, Ana, Larissa, João Victor, Matheus G., e Laila, vocês foram os maiores! E a todos que me ajudaram e caminharam comigo. À minha turma de 2016: Allana, Ana Clara, Diego, Felipe, Jonathan, Leticia e Renan. Ao grupo de pesquisa do LCI, principalmente Lucas e Mirela, por todo o suporte que me deram e a amizade de vocês. Sem vocês eu não estaria aqui.

Aos professores pelos quais tive o prazer de conhecer e ter a oportunidade de aprender um pouquinho a cada dia.

Ao meu orientador, André Bogado, por todos esses anos de suporte e amizade.

Espero um dia poder retribuir pelo menos um pouquinho do que todos vocês me deram.

## RESUMO

Inicialmente foram sintetizados e caracterizados três ligantes diimínicos, sendo eles: (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina **(1)**; (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina **(2)**; (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina **(3)** a partir de reação de condensação entre anilinas *orto-* ou *para-* substituídas e glioxal. Os complexos de rutênio foram sintetizados a partir de reações de substituição utilizando o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu_2\text{-}(\text{dppb})$  como precursor e os três ligantes diimínicos previamente sintetizados. Os complexos sintetizados foram: *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  **(4)**; *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  **(5)**; *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  **(6)**. Os ligantes e complexos foram caracterizados a partir de técnicas de análise elementar (CHN), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta (UV/vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

**Palavras-chave:** Complexos de rutênio, reações de transferência hidrogênio, catálise homogênea, bifosfinas, diiminas.

## ABSTRACT

Initially, three diimine ligands were synthesized and characterized, namely: (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimethylphenyl)ethane-1,2-diimine (1); (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimethylphenyl)ethane-1,2-diimine (2); (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethane-1,2-diimine (3) from condensation reaction between ortho- or para-substituted anilines and glyoxal. The ruthenium complexes were synthesized from substitution reactions using the complex  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu_2\text{-}(\text{-dppb})$  as precursor and the three previously synthesized diimine ligands. The synthesized complexes were: *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  (4); *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$  (5); *Trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  (6). The ligands and complexes were characterized using elemental analysis techniques (CHN), electron spectroscopy in the ultraviolet region (UV/vis), vibrational spectroscopy in the infrared region (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ .

**Keywords:** ruthenium complexes; hydrogenation reactions, homogeneous catalyses, biphosphines, diimines

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> — Síntese de formação de imina .....	15
<b>Figura 2</b> — Ciclo catalítico da hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson. ....	17
<b>Figura 3</b> — Representação da reação de síntese do ligante 2,4-dimetilfenil.....	21
<b>Figura 4</b> - Representação da reação de síntese do ligante 2,6-dimetilfenil. ....	22
<b>Figura 5</b> - Representação da reação de síntese do ligante 2,4,6-trimetilfenil.....	23
<b>Figura 6</b> - Representação da reação de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .....	24
<b>Figura 7</b> - Representação da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$ . ....	25
<b>Figura 8</b> - Estrutura do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$ .....	26
<b>Figura 9</b> - Estrutura do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$ .....	27
<b>Figura 10</b> - Estrutura do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .....	28
<b>Figura 11</b> - Curva de calibração para o Cicloexano. ....	31
<b>Figura 12</b> - Curva de calibração para o Cicloexeno. ....	32
<b>Figura 13</b> - Espectro na região do infravermelho para o ligante (1). ....	34
<b>Figura 14</b> - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (1) em acetonitrila na concentração $4,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	35
<b>Figura 15</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (1).....	36
<b>Figura 16</b> - Ampliação do espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (1). ....	37
<b>Figura 17</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (1).....	38
<b>Figura 18</b> - Espectro na região do infravermelho para o ligante (2). ....	40
<b>Figura 19</b> - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (2) em acetonitrila na concentração $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	41
<b>Figura 20</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (2).....	42
<b>Figura 21</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (2).....	43
<b>Figura 22</b> - Espectro na região do infravermelho para o ligante (3). ....	44
<b>Figura 23</b> - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (3) em acetonitrila na concentração $4,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	45
<b>Figura 24</b> - Espectro de RMN $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (3).....	46
<b>Figura 25</b> - Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (3).....	47
<b>Figura 26</b> - Espectro na região do infravermelho para o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$ .....	49



<b>Figura 27</b> - Espectro na região do infravermelho para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] sobreposto ao ligante (1). .....	50
<b>Figura 28</b> - Espectro de absorção UV/vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] em diclorometano na concentração 5,83x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> sobreposta com o ligante (1). .....	51
<b>Figura 29</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ; 500,13 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]. .....	52
<b>Figura 30</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ; 125.75 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]. .....	53
<b>Figura 31</b> - Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (CDCl <sub>3</sub> ; 202.45 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]. .....	55
<b>Figura 32</b> - Espectro na região do infravermelho para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] sobreposto com o ligante (2). .....	56
<b>Figura 33</b> - Espectro de absorção na região do UV/vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] em diclorometano na concentração 6,12x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> sobreposto com o ligante (2). .....	57
<b>Figura 34</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ; 500,13 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]. .....	58
<b>Figura 35</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ; 125.75 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]. .....	59
<b>Figura 36</b> - Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (CDCl <sub>3</sub> ; 202.45 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]. .....	61
<b>Figura 37</b> - Espectro na região do infravermelho para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] .....	62
<b>Figura 38</b> - Espectro de absorção na região do UV/vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] em diclorometano na concentração 5,4x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> sobreposto com o ligante (3). .....	63
<b>Figura 39</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ; 500,13 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]. .....	64
<b>Figura 40</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ; 125.75 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]. .....	65
<b>Figura 41</b> - Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (CDCl <sub>3</sub> ; 202,45 MHz) do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]. .....	66
<b>Figura 42</b> - Reação de transferência de hidrogênio para o cicloexeno (mol/L) em função do tempo (h) utilizando o catalisador trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]. .....	69

<b>Figura 43</b> - Reação de transferência de hidrogênio para o In de cicloexeno (mol/L) em função do tempo (h) utilizando o catalisador trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)].....	70
<b>Figura 44</b> - trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] sobreposto ao ligante (1). .....	76
<b>Figura 45</b> - Ampliação do espectro na região do infravermelho para o complexo Trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] sobreposto ao ligante (2). .....	76
<b>Figura 46</b> - Ampliação do espectro na região do infravermelho para o complexo Trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] sobreposto ao ligante (3). .....	77
<b>Figura 47</b> - Espectros de RMN <sup>1</sup> H com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]......	77
<b>Figura 48</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]......	78
<b>Figura 49</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]......	79
<b>Figura 50</b> - Espectro de RMN <sup>13</sup> C com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]......	79
<b>Figura 51</b> - Espectros de RMN <sup>1</sup> H com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]......	80
<b>Figura 52</b> - Espectros de RMN <sup>13</sup> C com ampliação para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]......	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Lista de ligantes diimicos com suas respectivas abreviações e fórmulas estruturais. .....	23
<b>Tabela 2</b> - Lista dos complexos com suas respectivas fórmulas estruturais.....	29
<b>Tabela 3:</b> Valores de concentrações para a construção da curva de calibração para o substrato/produto cicloexeno/cicloexano. ....	30
<b>Tabela 4</b> - Dados de análises elementares dos ligantes diimínicos. ....	33
<b>Tabela 5</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (1) em acetonitrila.....	35
<b>Tabela 6</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para o ligante (1) pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> . ....	38
<b>Tabela 7</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (1) pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . ....	39
<b>Tabela 8</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (2) em acetonitrila.....	41
<b>Tabela 9</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (2) pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> . ....	42
<b>Tabela 10</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (2) pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . ....	43
<b>Tabela 11</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (3). ....	45
<b>Tabela 12</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para o ligante (2) pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> . ....	46
<b>Tabela 13</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (3) pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . ....	47
<b>Tabela 14</b> - Dados de análises elementares dos complexos diimínicos.....	48
<b>Tabela 15</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] .....	51
<b>Tabela 16</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> .....	53
<b>Tabela 17</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . ....	54

<b>Tabela 18</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]. .....	58
<b>Tabela 19</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> .....	59
<b>Tabela 20</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . .....	60
<b>Tabela 21</b> - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] .....	63
<b>Tabela 22</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> .....	65
<b>Tabela 23</b> - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>13</sup> C em CDCl <sub>3</sub> . .....	66
<b>Tabela 24</b> - Tempos de retenção obtidos para o cicloexano, cicloexeno e o hexadecano. ....	67
<b>Tabela 25</b> - Conversão do cicloexeno em 20h de análise para os três complexos. ....	68
<b>Tabela 26</b> - Dados do tempo em hora e a concentração em mol/L do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]. .....	68

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN $^1\text{H}$	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio-1
RMN $^{13}\text{C}$	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo-31 Desacoplado de Hidrogênio
CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
UV/Vis	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-visível
IL	Transições Inter e Intra Ligante
TCML	Transferência de Carga Metal - Ligante
$\delta$	Deslocamento químico
ppm	Partes por milhão
dppb	1,4bis(difenilfosfina)butano

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>4</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>5</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>7</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>12</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>13</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 Rutênio.....	14
1.2 Ligantes Fosfínicos .....	14
1.3 Ligantes Imínicos.....	15
1.4 Catálise.....	15
1.4.1. Catálise Homogênea .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
3.1 Obtenção da atmosfera inerte .....	19
3.2 Solventes.....	19
3.3 Reagente químicos.....	19
3.4 Instrumentação .....	19
3.4.1 Análise elementar (CHN).....	19
3.4.2 Cromatografia Gasosa .....	20
3.4.3 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	20
3.4.4 Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) .....	20
3.4.5 Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis) .....	21
3.5 Sínteses dos ligantes diimínicos .....	21
3.5.1 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (1) .....	21
3.5.2 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (2) .....	22
3.5.3 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina (3).....	22
3.6 Precursor .....	24
3.6.1 Complexo de Wilkinson [(RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] .....	24
3.6.2 [RuCl <sub>2</sub> (dppb)] <sub>2</sub> -μ-(dppb).....	24
3.7 Complexos bi fosfínicos contendo ligantes diimínicos .....	25

3.7.1 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] .....	25
3.7.2 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] .....	26
3.7.3 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] .....	27
3.8 Reação de Hidrogenação de Alcenos.....	29
3.9 Curva de calibração .....	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
4.1 Caracterização dos ligantes.....	33
4.1.1 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina .....	33
4.1.2 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina.....	39
4.1.3 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina .....	44
4.2 Caracterização dos complexos.....	48
4.2.1 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] .....	48
4.2.2 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)] .....	55
4.2.3 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)] .....	61
4.3 Ensaio Catalítico .....	67
4.3.1 Complexo <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)] .....	67
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>
<b>APÊNDICE A: Espectros de Infravermelho ampliados em 1400 a 200 cm<sup>-1</sup>. .....</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE B: Ampliação dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos complexos. ....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Rutênio

Através dos anos, o metal rutênio vem crescendo em pesquisas e nas indústrias, por ter propriedades de alta seletividade, reatividade, capacidade de transferência de elétrons, sendo utilizada em reações de hidrogenação.<sup>1</sup>

O rutênio comporta-se como  $\sigma$  e  $\pi$  acceptor, podendo formar complexos com vários grupos ligantes como CO,  $PR_3$ , arenos, dienos, carbenos, ligantes N-N doadores, dentre outros. Alguns complexos com esse metal podem ser sintetizados especialmente se conter cloretos como ligantes em sua esfera de coordenação, por conta de serem lábeis, sendo assim sofrem efeito da influência *trans*, sendo responsável pela troca de ligantes mais facilmente, pois o ligante enfraquece a ligação contrária a ele.<sup>1-6</sup>

### 1.2 Ligantes Fosfínicos

Os estudos sobre os compostos de coordenação e organometálicos estão aumentando gradativamente com sínteses de complexos com mistura de ligantes coordenados ao Rutênio (II), como os halogêneos, carbonos, fósforos, enxofres, oxigênios, entre outros. Esses complexos tem uma ótima estabilidade para reações catalíticas.<sup>5</sup>

As fosfinas têm um par de elétrons, sendo um composto básico e nucleofílico. Elas possuem orbitais  $d\pi$  vazios e  $\sigma^*$  da ligação P-Ru, sendo suscetíveis à retrodoação. Isso ocorre quando o metal possui orbitais preenchidos ou semi-preenchidos, com isso a densidade eletrônica será igualmente compartilhada entre o ligante-metal, e ocorrendo também em metal-ligante.<sup>1</sup>

Pelo fato de ser uma base mole, ela consegue estabilizar complexos de metais de transição do bloco d em baixo estado de oxidação. Por isso, um fator muito importante para as fosfinas é que a mudança dos substituintes ligados a elas pode favorecer os estudos dos efeitos da labilidade dos ligantes coordenados ao metal.<sup>1</sup> Outro fator significativo é o impedimento estérico, que ao aumentar ou diminuir o tamanho dos ligantes substituintes, varia os ângulos e com isso pode aumentar ou diminuir a distância entre as ligações do Metal. Por conta dessas propriedades das fosfinas, é que a torna tão importante para o estudo de catálise homogênea.<sup>5</sup>



Além das fosfinas serem o principal composto para tais estudos, as pesquisas onde são usadas bifosfinas quirais está sendo estudadas, por conta da enantiosseletividade que elas podem induzir nas reações catalíticas.<sup>1,2</sup>

### 1.3 Ligantes Imínicos

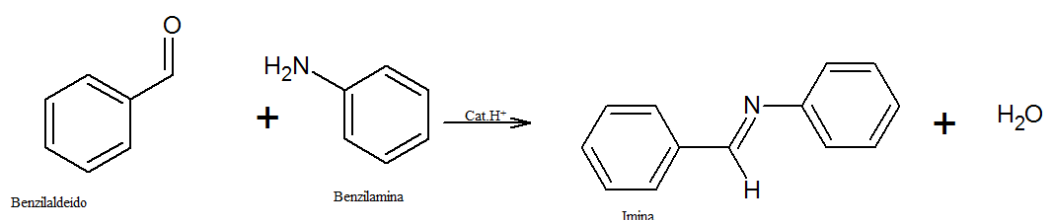
As iminas, que são conhecidas como base de Schiff, ou azadienos, são compostos orgânicos que contém a unidade  $-C=N-$  e o átomo de nitrogênio possui hibridização  $sp^2$ . Por possuir orbitais  $\pi^*$  vazios, ela é suscetível à retroligação. A síntese das iminas é a partir da condensação de um aldeído com uma amina em diferentes condições reacionais.<sup>7,8</sup>

Na Química de Coordenação, essas bases são significativas, pois formam complexos estáveis com alguns metais. Esses metais, se em estado de oxidação baixo, ao se ligar a um ligante imínico, há um aumento em sua estabilização pelo fato de as iminas serem cabíveis à retroligação, e ainda possuem pares de elétrons que podem formar fortes ligações sigmas.<sup>1,10</sup>

A 2,2'-bipiridina é uma diimina que contém dois nitrogênios imínicos, e é uma das mais estudadas e uma das mais importantes por sua habilidade de formar complexos metálicos com a maioria dos metais mesmo de alta ou baixa estabilidade. Por conta de sua rotação, a sua estrutura possibilita apenas um modo de coordenação, na qual forma anéis quelatos de 5 membros.<sup>9,10</sup>

Na Figura 1, apresenta-se a reação de formação da imina.

**Figura 1** – Síntese de formação de imina



**Fonte:** Adaptação da Literatura<sup>9</sup>

### 1.4 Catálise

Reações catalíticas são de grande interesse industrial, seja de sistemas catalíticos heterogêneos ou de sistemas catalíticos homogêneos.<sup>11</sup> Historicamente, os sistemas catalíticos heterogêneos eram mais comuns, a separação dos produtos do complexo catalítico é uma vantagem em comparação ao sistema catalítico homogêneo.<sup>12</sup>

### 1.4.1. Catálise Homogênea

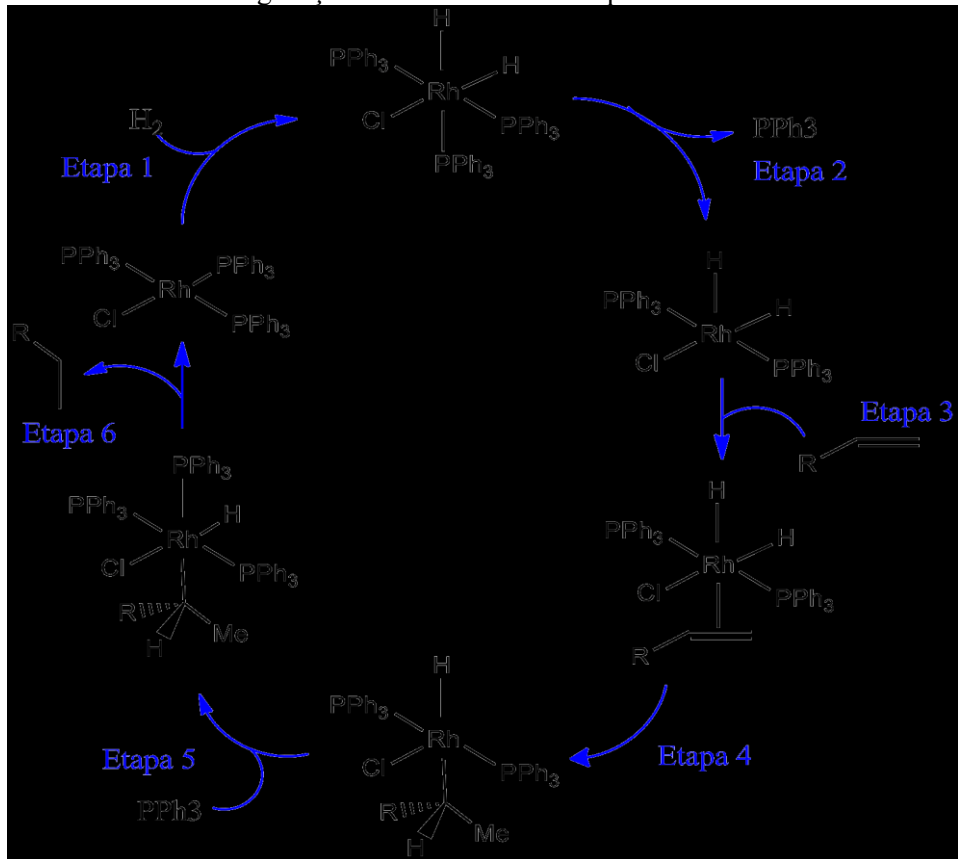
A catálise homogênea possui vantagens relacionadas por ter uma alta seletividade de formação do produto desejado, por isso industrialmente ela é a mais procurada. As reações catalíticas homogêneas possuem condições da reação de modo suave, e possuem uma alta atividade. A possibilidade de determinação de propriedade estéricas e eletrônicas do catalisador são grandes e também é mais fácil a determinação do mecanismo, em comparação as reações catalíticas heterogêneas.<sup>2,11</sup>

Algumas desvantagens dessa reação são pelo fato de ser mais difícil a separação dos produtos e a recuperação dos catalisadores, sendo conseqüentemente mais cara nesse aspecto. A estabilidade termina é baixa, também em comparação as reações catalíticas heterogêneas.<sup>11</sup>

### 1.4.2. Reações de Hidrogenação

O clorotris(trifenilfosfina)ródio (I), ou mais conhecido como catalisador de Wilkinson (1965) (ou  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ), foi o primeiro catalisador de hidrogenação em solução homogênea, onde conseguiu promover a hidrogenação de alcenos e alquinos em temperatura ambiente sob pressão normal.<sup>13</sup> Esse catalisador é muito utilizado em trabalhos que citam complexos de ródio, por conta de o catalisador apresentar uma alta seletividade e atividade para ligações insaturadas de carbono em reações de hidrogenação, mesmo que esteja na presença de algum outro grupo funcional. Um estudo mecanístico do sistema catalisador de Wilkinson foi realizado por Halpern (1976).<sup>14</sup> A reação ocorre de acordo com o ciclo simplificado apresentado pela Figura 2.

**Figura 2** – Ciclo catalítico da hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson.



Fonte: Adaptação da Literatura.<sup>14</sup>

Nesse processo de hidrogenação, tem-se como fonte de hidrogênio a molécula de  $\text{H}_2$ , que faz com que a ativação destes ocorra através de um sistema de clivagem heterolítica ou pela adição oxidativa da ligação H-H.<sup>14</sup>

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo:

- Sintetizar complexos de Rutênio II com fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(N-N)] na qual N-N: diiminas, a partir do precursor: [RuCl<sub>2</sub>(dppb)<sub>2</sub>](μ<sub>2</sub>-dppb).
- Caracterizar os complexos realizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis), análise elementar (CHN) e ressonância magnética nuclear RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}.
- Aplicar os complexos como pré-catalisadores na hidrogenação de alcenos.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Obtenção da atmosfera inerte**

As sínteses e experimentos catalíticos aqui apresentados foram feitos sob atmosfera inerte, na qual foi obtida através da passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas de vidro contendo ácido sulfúrico, sílica gel azul (4-8 mm), cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS – Sigma Aldrich, na qual o catalisador, para poder permanecer ativo é preciso manter a 60 °C. Todo esse processo é realizado para desoxigenar e secar o gás comercial 99,999 % de procedência da Indústria Brasileira de Gases (IBG).

#### **3.2 Solventes**

Todos os solventes foram submetidos a processos de purificação como tratamento de pré-secagem, secagem e destilação fracionada. Os solventes utilizados foram diclorometano, hexano, isopropanol, metanol e tolueno.

#### **3.3 Reagente químicos**

Todos os compostos que foram utilizados nas sínteses dos ligantes e complexos foram utilizados conforme recebidos, sendo todos da marca Ardrich. Os reagentes químicos utilizados foram: Tricloreto de Rutênio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); 1,4 – bis(difenilfosfina)butano (dppb) e glioxal.

#### **3.4 Instrumentação**

##### **3.4.1 Análise elementar (CHN)**

Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foi realizadas em um analisador CHNS-O Thermo Scientific de modelo FLASH 2000 acoplado a uma ultramicro balança Mettler Toledo Modelo XP6 com precisão de  $\pm 0,000001$  g, do Laboratório de Compostos Inorgânicas (LCI) da Universidade Federal de Uberlândia, *campus* Pontal.

### 3.4.2 Cromatografia Gasosa

Para a realização dos rendimentos dos experimentos foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu-17A acoplado a um detector de ionização em chamas (FID). Foi utilizada uma coluna capilar do tipo NST-100 com fase estacionária polar com dimensões: comprimento 30 m, diâmetro interno 0,25 mm e diâmetro externo 0,25 mm. Para as melhores condições operacionais para a separação dos compostos foram utilizados os seguintes parâmetros: temperatura do injetor: 220 °C do tipo Split; temperatura de forno: 250 °C; temperatura do detector: 220 °C com fluxo de gás de arraste de 15 mL min<sup>-1</sup> com um tempo de análise total de 14 minutos. O cromatógrafo a gás pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) da Universidade Federal de Uberlândia, *campus* Pontal.

### 3.4.3 Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Bruker Avance III 500 operado a 11,75 Teslas; <sup>1</sup>H foi observado a 500,13 MHz, <sup>13</sup>C a 125,75 MHz e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a 202,45 MHz, utilizando-se uma sonda de observação de banda larga (BBO) a 25 °C, em solução de CDCl<sub>3</sub>. O TMS foi utilizado como referência interna para <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C; os sinais foram registrados como s = singlete, d = dublete, t = tripleto, q = quarteto, sept = septeto e m = multiplete. O instrumento pertence ao laboratório de RMN do Departamento de Química da UFG - Goiânia.

### 3.4.4 Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Para a obtenção dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos a partir de um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer na região compreendida entre 4000 a 220 cm<sup>-1</sup>. As análises das amostras foram feitas no estado sólido com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos (GMIT) nas dependências do Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do instituto de Química da UFU (IQ-UFU).

### 3.4.5 Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis)

Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1800 acoplado a um controlador de temperatura TCC-100, a 25 °C, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, varrendo-se o intervalo de 800 a 200 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) da Universidade Federal de Uberlândia, *campus* Pontal.

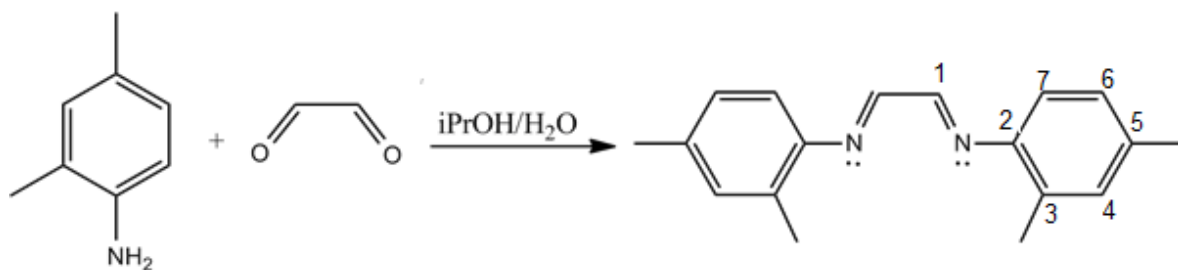
## 3.5 Sínteses dos ligantes diimínicos

### 3.5.1 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (1)

Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 15 mL de isopropanol destilado previamente, juntamente com a 2,4-dimetilanilina (30 mmol). Prepararam-se uma solução de 5 mL de isopropanol, 5 mL de água destilada e glicoxal (38 mmol) em erlenmeyer, e o juntou ao balão de fundo redondo. Deixou-se sob agitação por 24 horas. Depois de filtrado, foi obtido precipitado amarelo. A Figura 3 apresenta a reação para a formação do ligante.

A solução foi saturada com etanol e aqueceu-se até a solubilização da solução. Posteriormente aguardou-se até que a solução estivesse em temperatura ambiente, e então manteve em banho de gelo, na qual foram obtidos cristais amarelos. Rendimento: 2,587 g (65,24 %). **CHN calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%):** calc. (exp.) C 81.78 (81.88) %, H 7.63 (7.86) %, N 10.60 (10.39) %; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500.13 MHz) ppm:** 8.31 (*s*, H-1); 7.07 (*s*, H-4); 7.02 (*d*, *J* = 8.07 Hz, H-6); 6.09 (*d*, *J* = 8.07 Hz, H-7); 2.37 (*s*, CH<sub>3</sub>-3); 2.33 (*s*, CH<sub>3</sub>-5); **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 125.75 MHz) ppm:** 159.20 (C-1); 147.20 (C-2); 137.33 (C-5); 133.13 (C-3); 131.42 (C-4); 127.37 (C-6); 117.13 (C-7); 21.04 (CH<sub>3</sub>-5); 17.77 (CH<sub>3</sub>-3).

Figura 3 — Representação da reação de síntese do ligante 2,4-dimetilfenil.



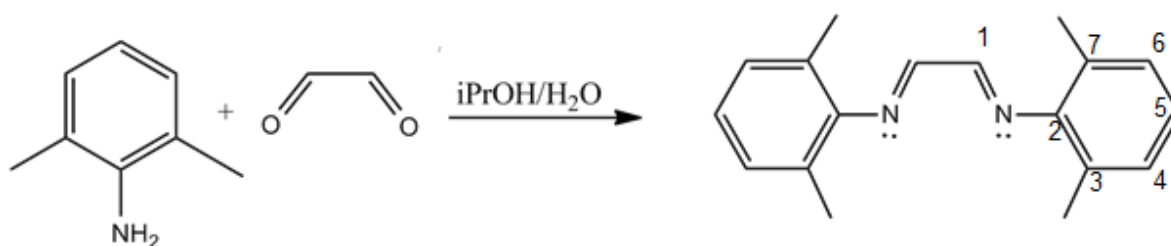
Fonte: Própria autoria.

### 3.5.2 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (2)

Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 15 mL de isopropanol destilado previamente, juntamente com a 2,6-dimetilanilina (30 mmol). Prepararam-se uma solução de 5 mL de isopropanol, 5 mL de água destilada e glioxal (38 mmol) em erlenmeyer, e o juntou ao balão de fundo redondo. Deixou-se sob agitação por 24 horas. A Figura 4 apresenta a reação para a formação do ligante.

A solução foi saturada com etanol e a aqueceu até a solubilização da solução. Posteriormente aguardou-se até que a solução estivesse em temperatura ambiente, e então manteve em banho de gelo, na qual foram obtidos cristais amarelos. Rendimento: 2,2631 g (57,07 %). **CHN calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%):** calc. (exp.) C 81.78 (81.67), H 7.63 (7.82), N 10.60 (10.31) **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500.13 MHz) ppm:** 8.17 (*s*, H-1); 7.13 (*d*, *J* = 7.50 Hz, H-4, H-6); 7.04 (*t*, *J* = 7.50 Hz, H-5); 2.23 (*s*, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7); **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 125.75 MHz) ppm:** 163.45 (C-1); 149.88 (C-2); 128.30 (C-3, C-7); 126.42 (C-4, C-6); 124.78 (C-5); 18.25 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

Figura 4 - Representação da reação de síntese do ligante 2,6-dimetilfenil.



Fonte: Própria autoria.

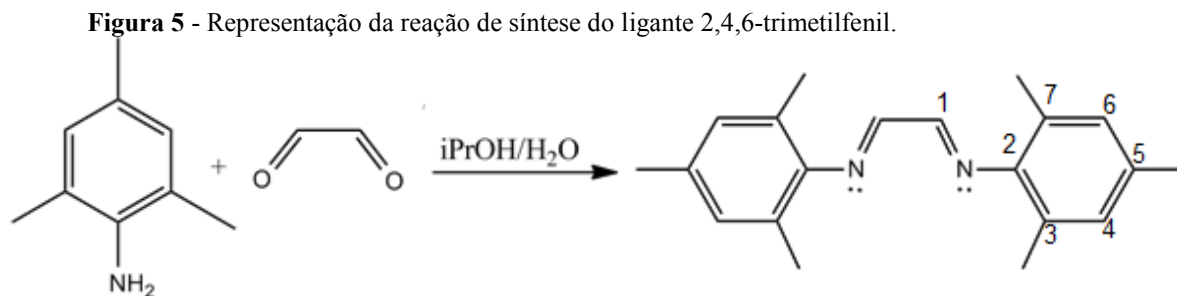
### 3.5.3 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina (3)

Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 15 mL de isopropanol destilado previamente, juntamente com a 2,4,6-trimetilanilina (30 mmol), seguida do gotejamento da solução de glioxal (38 mmol). Deixou-se sob agitação por 24 horas. A Figura 5 apresenta a reação para a formação do ligante.

A solução foi saturada com etanol e a aqueceu até a solubilização da solução. Posteriormente aguardou-se até que a solução estivesse em temperatura ambiente, e então manteve em banho de gelo, na qual foram obtidos cristais amarelos. Rendimento: 3,836 g (80,19 %) **CHN calculado para C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (%):** calc. (exp.) C 81.78 (82.15) %, H 7.63 (8.27) %, N 10.60 (9.58) %; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500.13 MHz) ppm:** 8.13 (*s*, H-1); 6.94; (*s*, *J* = 7.50 Hz, H-4, H-6); 2.32 (*s*, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7); 2.19 (*s*, CH<sub>3</sub>-5) **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 125.75 MHz)**



ppm: 163.50 (C-1); 147.46 (C-2); 134.27 (C-5); 129.01 (C-4, C-6); 126.57 (C-3, C-7); 20.80 (CH<sub>3</sub>-5); 18.24 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).



Fonte: Própria autoria.

Os ligantes diimínicos utilizados estão apresentados e descritos na Tabela 1, juntamente com suas abreviações e devidas fórmulas estruturais.

**Tabela 1** - Lista de ligantes diimínicos com suas respectivas abreviações e fórmulas estruturais.

Nome do ligante	Abreviatura	Estrutura
(1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina	2,4-dimetilfenil (1)	
(1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina	2,6-dimetilfenil (2)	
(1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina	2,4,6-trimetilfenil (3)	

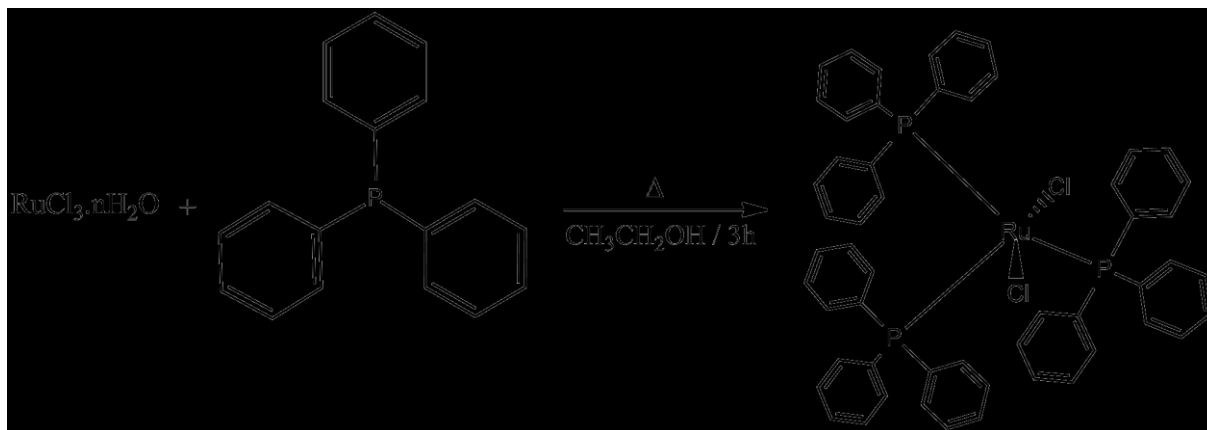
Fonte: Própria autoria.

### 3.6 Precursor

#### 3.6.1 Complexo de Wilkinson $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo apresentado pela Figura 6 foi sintetizado conforme descrito por Wilkinson e Stepheson<sup>13</sup> e exemplificado na Figura 2. Em um balão de fundo redondo, adicionou-se  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (7,6 mmol) em 100 mL de metanol que foi refluxado por 15 minutos. Em seguida, resfriou-se a solução e acrescentou-se trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) (45,1 mmol), colocando-se na sequência a mistura resultante em refluxo por 3 horas. Observou-se a formação de um produto marrom escuro durante o resfriamento, o qual foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com metanol e seco sob vácuo.

**Figura 6** - Representação da reação de síntese do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

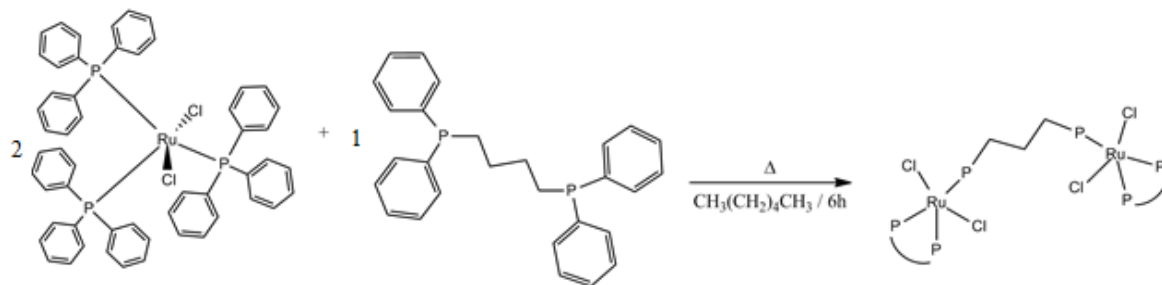


Fonte: Própria autoria.

#### 3.6.2 $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$

O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$  foi sintetizado segundo o procedimento descrito por Bressan e Rigo<sup>8</sup>. Em um tubo de Shlenk, adicionou-se o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (2,1 mmol) e 1,4-bis(difenilfosfina)butano (4,3 mmol) em 100 mL de hexano, deixando-se a solução sob agitação constante e refluxo por 6 horas. Logo em seguida, filtrou-se o sólido verde resultante em um funil de placa porosa, lavou-o com hexano, e secou-o sob vácuo. A Figura 7 apresenta a reação para a formação do complexo.

**Figura 7-** Representação da síntese do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$ .



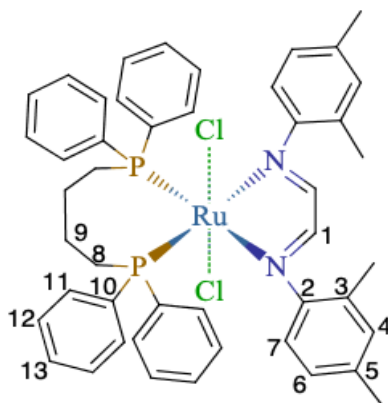
Fonte: Própria autoria.

### 3.7 Complexos bi fosfínicos contendo ligantes diimínicos

#### 3.7.1 Complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$

O complexo foi sintetizado a partir de 0,046 mmol de  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$  e 0,097 mmol do ligante (1) dissolvidos em 5 mL de tolueno, previamente destilado, na proporção 1:2 (precursor:ligante), sob argônio, e a solução resultante foi deixada sob refluxo por 20 horas à 111 °C. Após o tempo de espera, foram adicionados 10 mL de hexano, previamente destilado, formando um precipitado de coloração roxa, no qual este foi filtrado por cânula. O sólido resultante foi lavado com hexano (3x5 mL), filtrado por cânula e seco sob vácuo. A Figura 8 apresenta a estrutura do complexo formado. Rendimento: 0,0172 g (70,18 %). **CHN calculado para  $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$  (%): calc. (exp.)** C 64.03 (64.67) %, H 5.60 (5.31) %, N 3.24 (6.19) %; **RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$  202.45 MHz) ppm:** 32.81 ppm (s, 2P – dppb); **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  500.13 MHz) ppm:** 7.51 (s, H-1); 7.70 (br, H-4, H-6, H-7); 7.45 (br, H-10, H-11, H-12, H-13) 2.27 (br, H-8 e H-9); 1.74 (br,  $\text{CH}_3$ -3,  $\text{CH}_3$ -5). **RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$  125.75 MHz) ppm:** 132.75 (C-1); 131.95 – 131.87 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7); 130.81 (C-10); 130.73 (C-11); 128.78 (C-12); 128.68 (C-13); 29.50 (C-8); 28.92 (C-9); 22.89 ( $\text{CH}_3$ -5); 22.78 ( $\text{CH}_3$ -3).

**Figura 8** - Estrutura do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].



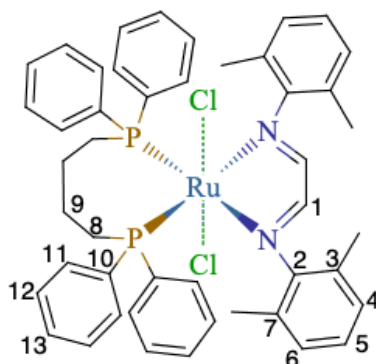
Fonte: Própria autoria.

### 3.7.2 Complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)]

O complexo foi sintetizado a partir de 0,046 mmol de [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>-μ-(dppb) e 0,097 mmol do ligante (2) dissolvidos em 5 mL de tolueno, previamente destilado, na proporção 1:2 (precursor:ligante), sob argônio, e a solução resultante foi deixada sob refluxo por 20 horas à 111 °C. Após o tempo de espera, foram adicionados 10 mL de hexano, previamente destilado, formando um precipitado escuro, no qual este foi filtrado por cânula. O sólido resultante foi lavado com hexano (3x5 mL), filtrado por cânula e seco sob vácuo. Rendimento: 0,0156 g (63,65 %). A Figura 9 apresenta a estrutura do complexo formado.

**CHN calculado para C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru(%):** calc. (exp.) C 64.03 (64.27) %, H 5.60 (5.47) %, N 3.24 (7.18) %; **RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub> 202.45 MHz) ppm:** 32.25 ppm (*s*, 2P – dppb); **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500.13 MHz) ppm:** 7.70 (*s*, H-1); 7.69 (*br*, H-4, H-5, H-6); 7.45 (*br*, H-10, H-11, H-12, H-13) 2.26 (*br* H-8 e H-9); 1.73 (*br*, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7); **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 125.75 MHz) ppm:** 133.00 (C-1); 132.21 – 131.83 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7); 130.86 (C-10); 130.79 (C-11); 128.80 (C-12); 128.70 (C13); 29.78 (C-8); 29.21 (C-9); 23.03 (CH-5); 22.92 (CH<sub>3</sub>-3).

**Figura 9** - Estrutura do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)].

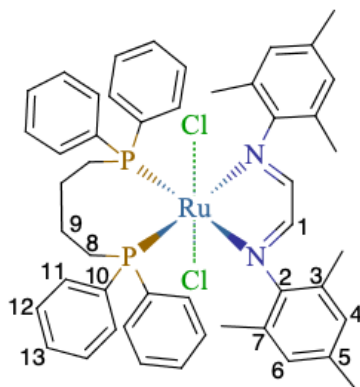


Fonte: Própria autoria.

### 3.7.3 Complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)]

O complexo foi sintetizado a partir de 0,046 mmol de [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>-μ-(dppb) e 0,097 mmol do ligante (3) dissolvidos em 5 mL de tolueno, previamente destilado, na proporção 1:2 (precursor:ligante), sob argônio, e a solução resultante foi deixada sob refluxo por 20 horas à 111 °C. Após o tempo de espera, foram adicionados 10 mL de hexano, previamente destilado, formando um precipitado escuro, no qual este foi filtrado por cânula. O sólido resultante foi lavado com hexano (3x5 mL), filtrado por cânula e seco sob vácuo. Rendimento: 0,0190 g (70,09 %). A Figura 10 apresenta a estrutura do complexo formado. **CHN calculado para C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru (%)**: calc. (exp.) C 64.71 (64.66) %, H 5.88 (5.58) %, N 3.14 (6.18) %; **RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub> 202.45 MHz) ppm**: 32.25 ppm (*s*, 2P – dppb); **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500.13 MHz) ppm**: 7.51 (*s*, H-1); 7.70 (*br*, H-4, H-6, H-7); 7.45 (*br*, H-10, H-11, H-12, H-13) 2.27 (*br*, H-8 e H-9); 1.73 (*br*, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7). **RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub> 125.75 MHz) ppm**: 132.82 (C-1); 131.84 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7); 130.81 (C-10); 130.73 (C-11); 128.76 (C-12); 128.67 (C-13); 29.54 (C-8); 28.97 (C-9); 22.92 (CH<sub>3</sub>-5); 22.77 (CH<sub>3</sub>-3).

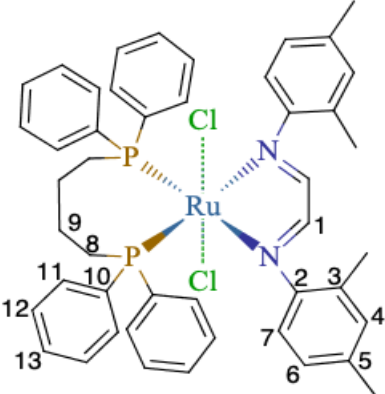
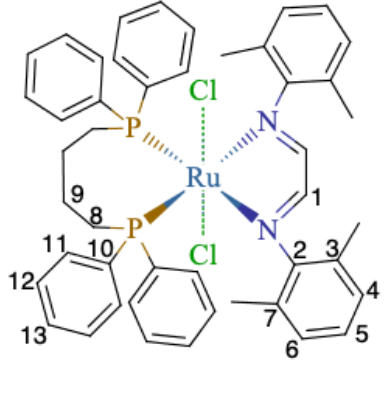
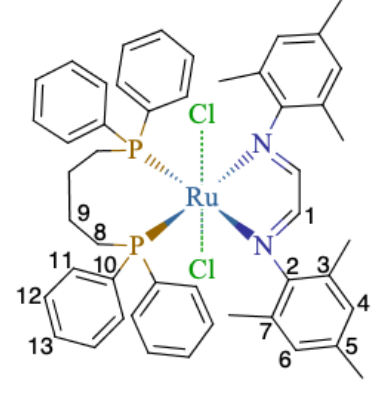
**Figura 10** - Estrutura do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)].



**Fonte:** Própria autoria.

Os complexos sintetizados estão apresentados e descritos na Tabela 2, juntamente com suas abreviações e devidas fórmulas estruturais.

**Tabela 2** - Lista dos complexos com suas respectivas fórmulas estruturais.

Nome do complexo	Estrutura
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]	 <p>The structure shows a central Ruthenium (Ru) atom coordinated to two chlorine (Cl) atoms in a trans configuration. It is also coordinated to a 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppb) ligand, which consists of two phosphorus (P) atoms bridged by an ethylene group. The dppb ligand is numbered 8, 9, 10, and 11. The two phenyl rings of the dppb ligand are numbered 12-13 and 11-10. The Ru atom is also coordinated to a 2,4-dimethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diamine (2,4Me-NN) ligand, which is numbered 1 through 7.</p>
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]	 <p>The structure is similar to the one above, but the NN ligand is 2,6-dimethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diamine (2,6Me-NN), with the methyl groups at the 2 and 6 positions of the biphenyl rings.</p>
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]	 <p>The structure is similar to the one above, but the NN ligand is 2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diamine (2,4,6Me-NN), with methyl groups at the 2, 4, and 6 positions of the biphenyl rings.</p>

Fonte: Própria autoria.

### 3.8 Reação de Hidrogenação de Alcenos

Em um reator de aço inoxidável da Parr, modelo 4482, com capacidade de 100 mL adicionaram-se metanol (20 mL), 7,1 mmol do cicloexeno e 7,1 μmol do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)<sub>2</sub>(N-N)] previamente sintetizado e caracterizado. Logo após o reator foi pressurizado com hidrogênio molecular, com pressão de 15 bar e aquecido até a temperatura

de 80 °C. A evolução da reação foi acompanhada por cromatografia gasosa, retirando-se alíquotas para análise e utilizando padrão interno (n-hexadecano) para quantificação do produto hidrogenado.

### 3.9 Curva de calibração

As conversões obtidas nos experimentos de transferência de hidrogênio são determinadas cromatografia gasosa utilizando-se da técnica de padrão interno. É utilizada esta técnica quando é desconhecida a quantidade de cada componente de uma mistura, exceto a quantidade de padrão interno pré-estabelecida. Para que o método tenha êxito, é preciso que haja uma relação linear entre a concentração e área do pico.<sup>15</sup>

Para isso, foram preparadas seis soluções de concentrações conhecidas do substrato cicloexeno e do produto cicloexano em uma faixa de concentração  $1 \times 10^{-2}$  e  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e como padrão interno, o hexadecano, por ser um composto solúvel no meio reacional e é pouco reativo.

Na Tabela 3 está apresentado os valores de concentrações do cicloexeno, cicloexano e hexadecano que foram utilizados para a construção da curva de calibração.

**Tabela 3:** Valores de concentrações para a construção da curva de calibração para o substrato/produto cicloexeno/cicloexano.

<b>Solução</b>	<b>Concentração de cicloexeno (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de cicloexano (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração de hexadecano (mol L<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	0,02	0,02	0,001
<b>2</b>	0,005	0,005	0,001
<b>3</b>	0,002	0,002	0,001
<b>4</b>	0,001	0,001	0,001
<b>5</b>	0,0005	0,0005	0,001
<b>6</b>	0,0001	0,0001	0,001

**Fonte:** Própria autoria.

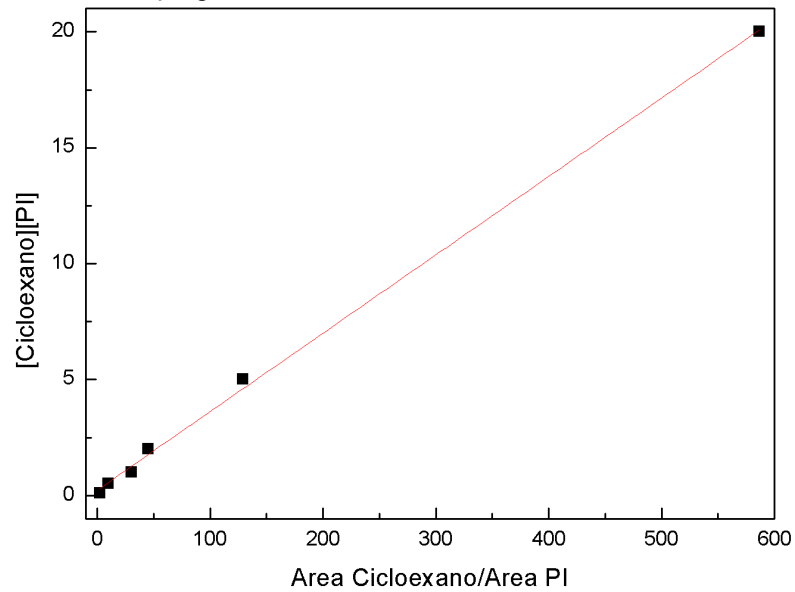
Mantendo fixa a concentração do padrão interno (PI) em todas as soluções padrões, pode-se obter um gráfico na qual a linearidade de resposta foi obtida através dos dados da área do cicloexano ou cicloexeno/área do padrão interno vs concentração do cicloexano ou



cicloexeno/concentração do padrão interno, sendo todos os dados obtidos experimentalmente através das injeções realizadas no cromatógrafo.

Com os dados obtidos, foi possível a construção de dois gráficos referentes às curvas de calibração para o cicloexano e para o cicloexeno, sendo apresentadas pelas Figuras 11 e 12.

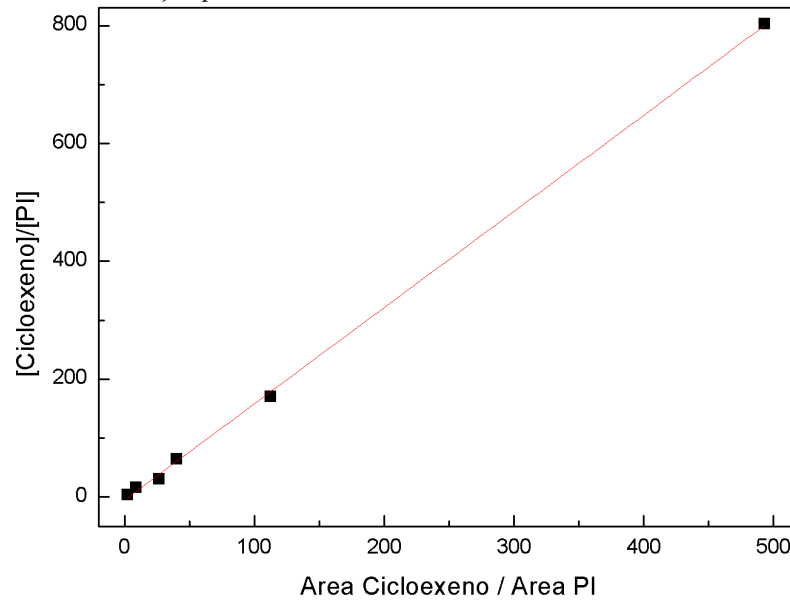
**Figura 11** - Curva de calibração para o Cicloexano.



**Fonte:** Própria autoria.

Equação da reta para o cicloexano:  $y = 0,9977x + 0,1153$ , com coeficiente de correlação linear igual a 1;

**Figura 12** - Curva de calibração para o Cicloexeno.



**Fonte:** Própria autoria.

Equação da reta para o cicloexeno:  $y = 0,9977x + 0,0986$ , com coeficiente de correlação linear igual a 1;

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos ligantes

A primeira caracterização realizada para os ligantes foi a de análise elementar (CHN) para poder-se confirmar a pureza dos compostos, e os dados obtidos estão apresentados pela Tabela 4.

**Tabela 4** - Dados de análises elementares dos ligantes diimínicos.

Ligante	%C*	%H*	%N*
<b>2,4-dimetilfenil (1)</b>	81,88 (81,78)	7,86 (7,63)	10,39 (10,60)
<b>2,6-dimetilfenil (2)</b>	81,67 (81,78)	7,82 (7,63)	10,31 (10,60)
<b>2,4,6-trimetilfenil (3)</b>	81,87 (82,15)	8,43 (8,27)	9,29 (9,58)

\*Valores teóricos entre parênteses.

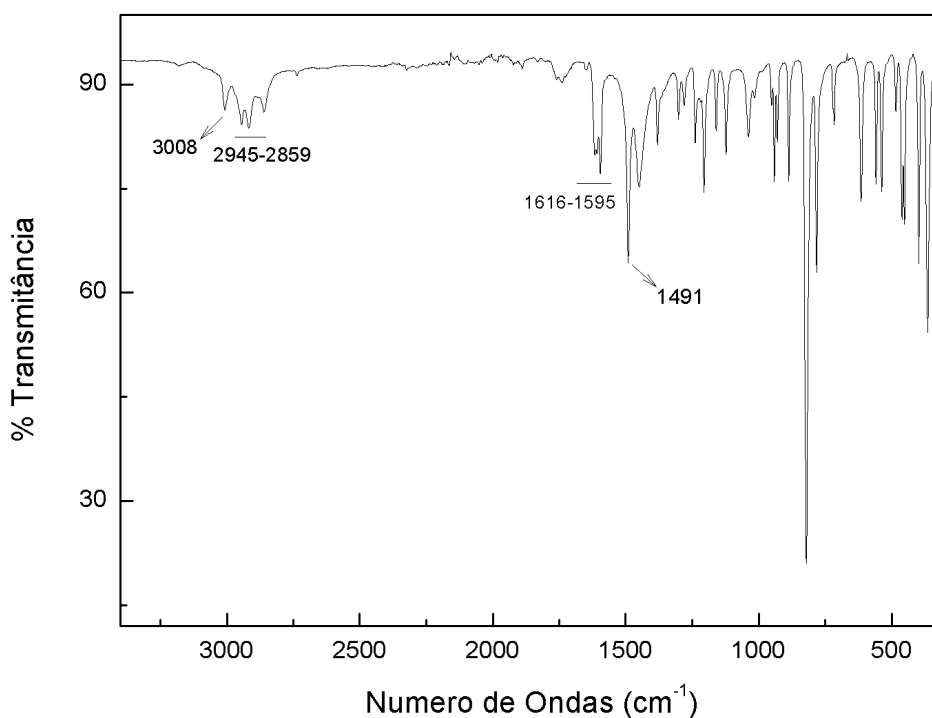
Pela Tabela 4 pode-se afirmar que os valores obtidos experimentalmente para os três ligantes estão condizentes com os valores teóricos. Os resultados mostram que a fórmula molecular proposta está coerente. Com esses valores, prosseguiram-se com as outras análises para os três ligantes diimínicos.

#### 4.1.1 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina

O ligante (1) foi obtido como um sólido na coloração amarelada. Pela técnica da espectroscopia vibracional, foi possível a observação e identificação de grupos funcionais pelas frequências de estiramentos, deformações angulares assimétricas dentro e fora do plano.

Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $220\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 13, está apresentado o espectro na região do infravermelho do ligante (1).

**Figura 13** - Espectro na região do infravermelho para o ligante (1).

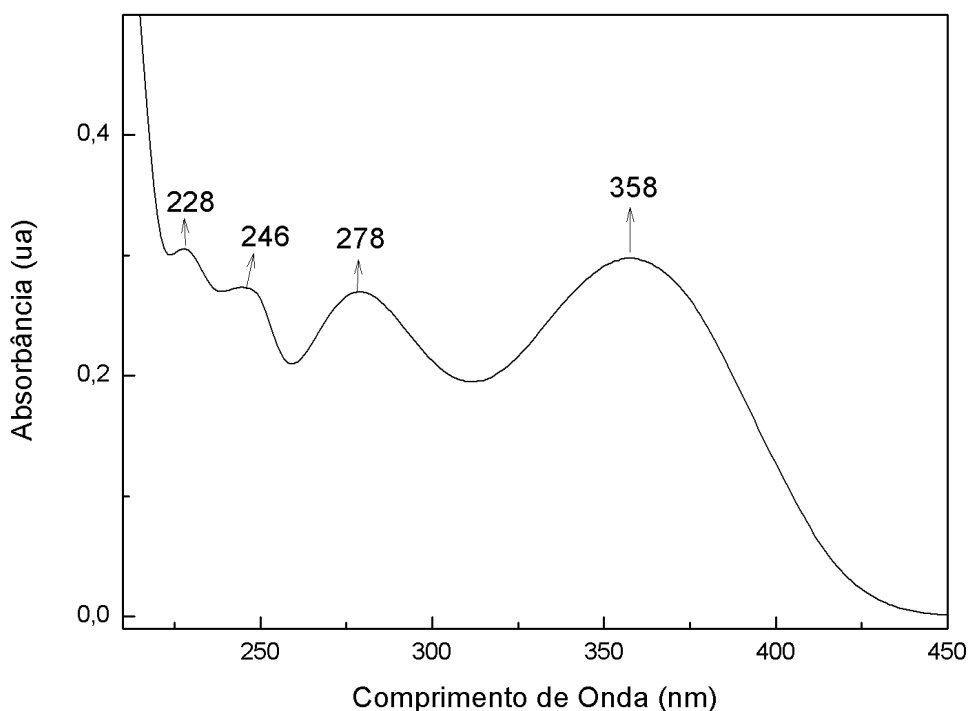


**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 13 a banda de estiramento presente em  $1616\text{ cm}^{-1}$  de intensidade média pode ser atribuída às ligações carbono-nitrogênio ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). Em  $1595\text{ cm}^{-1}$  e  $1491\text{ cm}^{-1}$  observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ). As bandas presentes em  $2945\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^3$  ( $\nu\text{C-H}$ ), e a ligação em  $3008\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^2$  ( $\nu\text{C-H}$ ).<sup>16</sup>

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o ligante em acetonitrila. Na Figura 14 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o ligante (1) na concentração  $4,24 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila.

**Figura 14** - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (1) em acetonitrila na concentração  $4,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Fonte:** Própria autoria.

Pela Figura 14 observam-se as transições do tipo intra-ligante (IL), que são as que envolvem os elétrons  $\pi$  do anel e da ligação C=N. Na Tabela 5 apresenta os dados de comprimento de onda ( $\lambda$ ) e os valores de logaritmo do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 14.<sup>17</sup>

**Tabela 5** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (1) em acetonitrila.

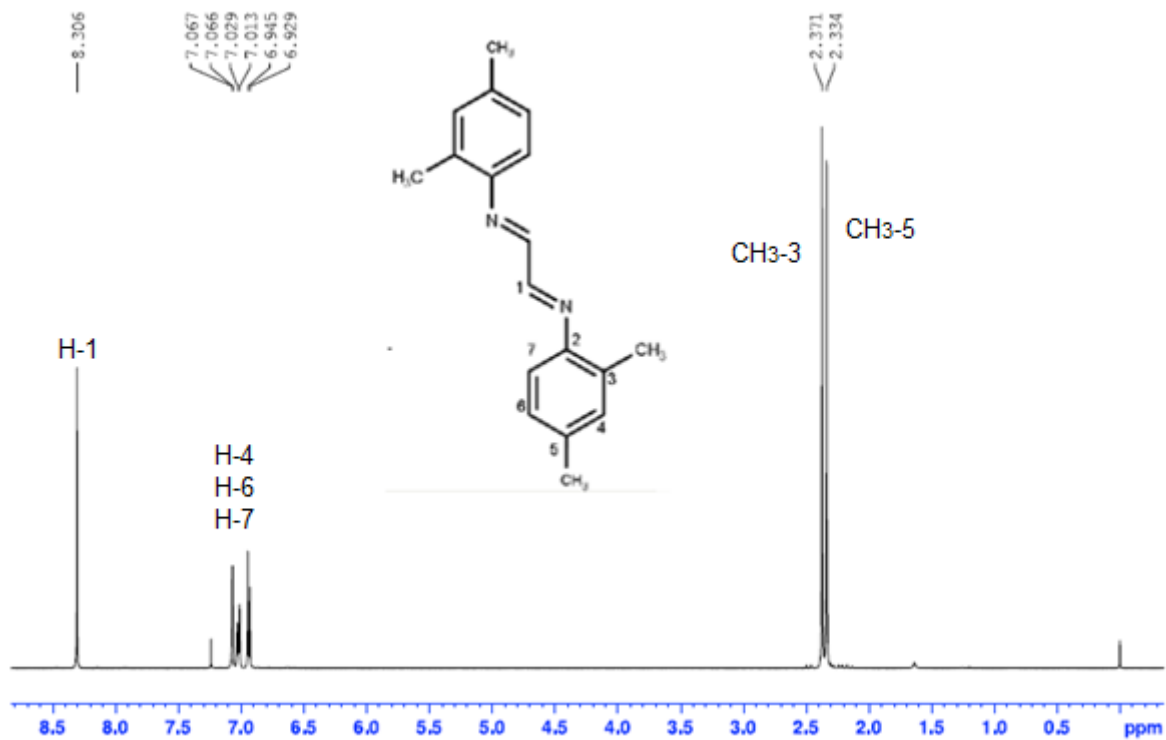
$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Log $\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Transição observada
357	0,30	7075,47	3,85	$\text{IL}_{\text{C=N}}(n \rightarrow \pi^*)$
279	0,28	6603,77	3,82	$\text{IL}_{\text{C=N}}(\pi \rightarrow \pi^*)$
245	0,27	6367,92	3,80	$\text{IL}_{\text{C=C}}(\pi \rightarrow \pi^*)$
228	0,31	7311,32	3,86	$\text{IL}_{\text{C=C}}(\pi \rightarrow \pi^*)$

**Fonte:** Dados experimentais

Pela Figura 14 e os dados obtidos na Tabela 5 observa-se que as bandas 228 e 245 nm são ligações referente à transferência de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A banda presente em 279 nm é atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  referente a ligação C=N e em 357 nm consiste em uma transição  $n \rightarrow \pi^*$  dos pares de elétrons livres.<sup>17,18</sup>

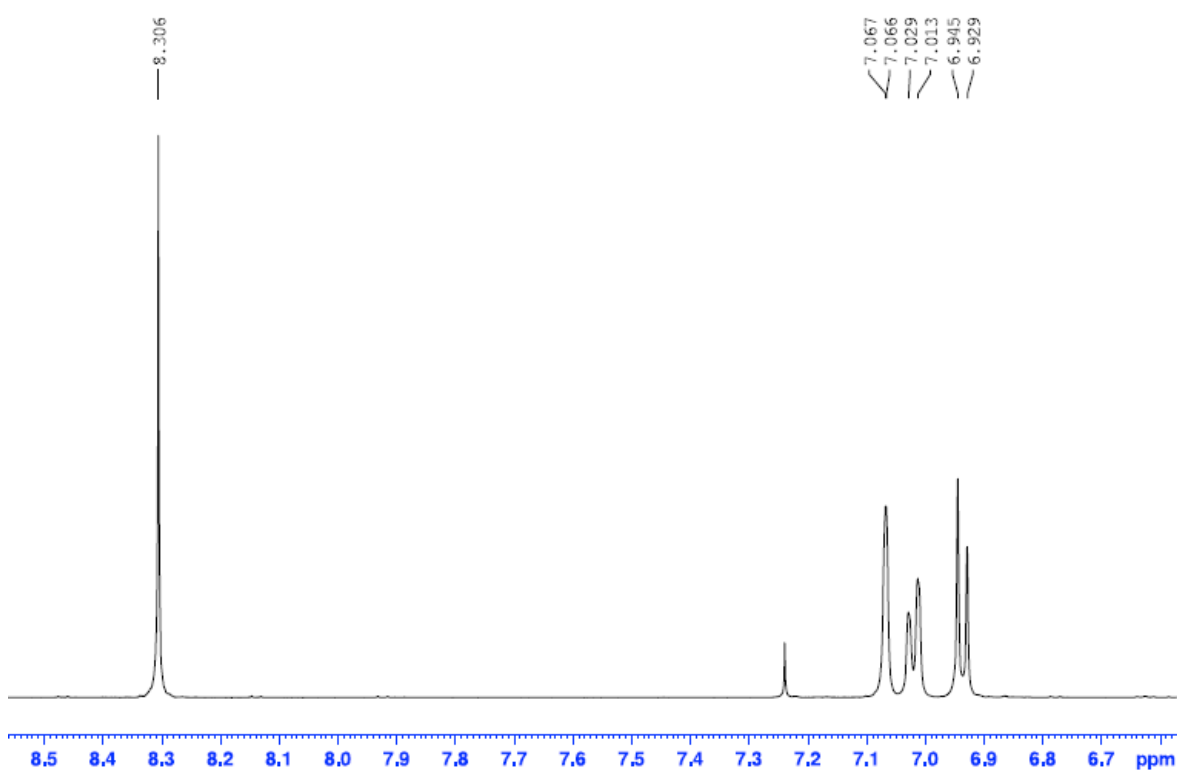
Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos ligantes foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. A Figura 15 apresenta o espectro para o ligante (1) e a Figura 16 apresenta a ampliação desse espectro na faixa de 7.5 a 6.5 ppm.

**Figura 15** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (1).



Fonte: Própria autoria.

**Figura 16** - Ampliação do espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (1).



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pelas Figuras 15 e 16 o deslocamento químico para o H-1 em 8,31 ppm sendo representado por um singlete. Esse hidrogênio está ligado ao átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo que atrai os elétrons da ligação C-H para si, e assim desblindando o átomo de hidrogênio e aumentando seu deslocamento químico. Os hidrogênios do anel aromático se encontra entre 7.07 e 6.93 ppm. Em 2.37 ppm observa-se um singlete referente ao hidrogênio da metila na posição *orto*, e em 2.33 ppm ou singlete referente ao hidrogênio da metila na posição *para*.<sup>16,19</sup>

As atribuições de deslocamento químico e suas multiplicidades para os hidrogênios determinados para o ligante (1) estão apresentadas na Tabela 6.

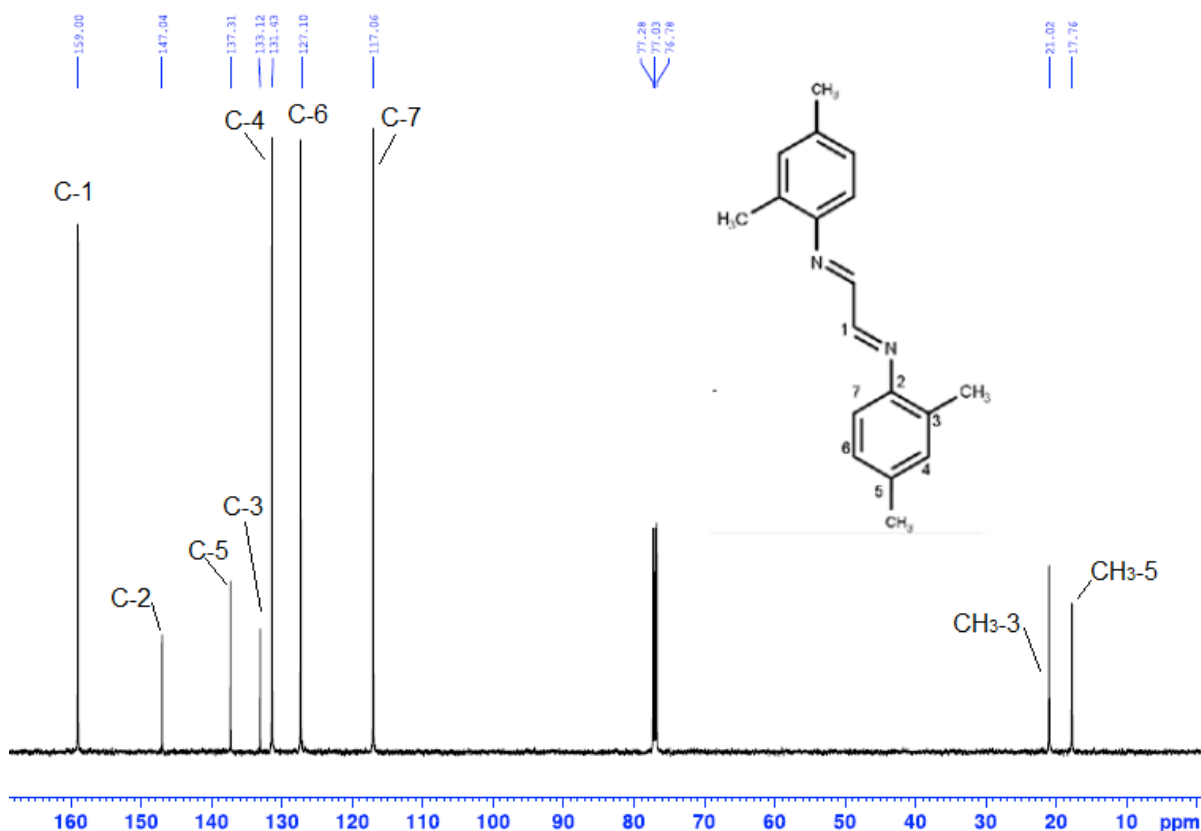
**Tabela 6** - Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para o ligante (1) pela análise de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	8.31
4	7.07
6	7.02
7	6.09
3 ( $\text{CH}_3$ )	2.37
5 ( $\text{CH}_3$ )	2.33

Fonte: Dados experimentais.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do ligante foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Na Figura 17 está apresentado o espectro para o ligante (1).

**Figura 17** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (1).



Fonte: Própria autoria.

Observa-se pela Figura 17 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 159.00 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático (C-2; C-3; C-4; C-5; C-6; C-7) entre 147.07 e 117.06 ppm. Em 21.01 ppm encontra-se um sinal referente



à metila na posição *orto*, e em 17.76 ppm outro sinal referente à metila da posição *para* do anel aromático.<sup>16</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o ligante (1) estão apresentados na Tabela 7. A ampliação do espectro está apresentada no apêndice B.

**Tabela 7** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (1) pela análise de RMN <sup>13</sup>C em CDCl<sub>3</sub>.

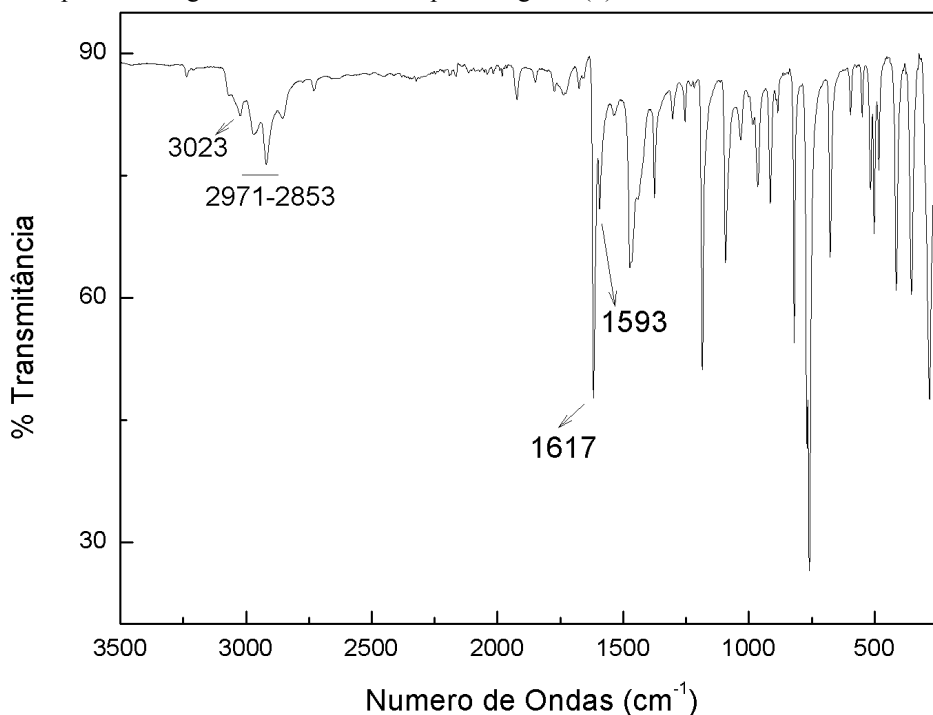
<b>Carbono</b>	<b>δ (ppm)</b>
1	159.00
2	147.04
3	133.11
4	131.43
5	137.31
6	127.35
7	117.06
CH <sub>3</sub> -3	21.01
CH <sub>3</sub> -5	17.76

**Fonte:** Dados experimentais.

#### 4.1.2 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina

O ligante (2) foi obtido na forma sólida de cor amarela. Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos na região entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 220 cm<sup>-1</sup>. Na Figura 18, está apresentado o espectro na região do infravermelho do ligante (2).

**Figura 18** - Espectro na região do infravermelho para o ligante (2).

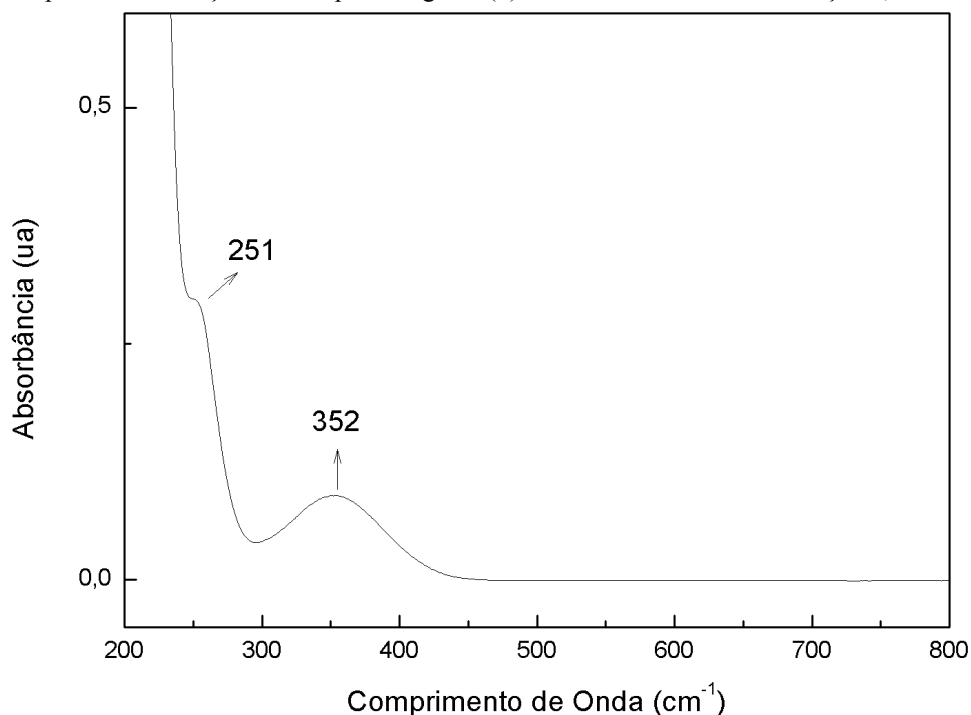


**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 18 a banda de estiramento presente em  $1617\text{ cm}^{-1}$  de intensidade média pode ser atribuída às ligações carbono-nitrogênio ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). Em  $1593\text{ cm}^{-1}$  observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ). As bandas presentes entre  $2971\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^3$  ( $\nu\text{C-H}$ ), e a ligação em  $3023\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^2$  ( $\nu\text{C-H}$ ).<sup>16</sup>

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o ligante em acetonitrila. Na Figura 19 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o ligante (2) na concentração  $4,00 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila.

**Figura 19** - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (2) em acetonitrila na concentração  $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Fonte:** Própria autoria.

Pela Figura 19 observou-se as transições do tipo intra-ligante (IL), que são as que envolvem os elétrons  $\pi$  do anel e da ligação C=N. Na Tabela 8 apresenta os dados de comprimento de onda ( $\gamma$ ) e os valores de logaritmo do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 19.<sup>17</sup>

**Tabela 8** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (2) em acetonitrila.

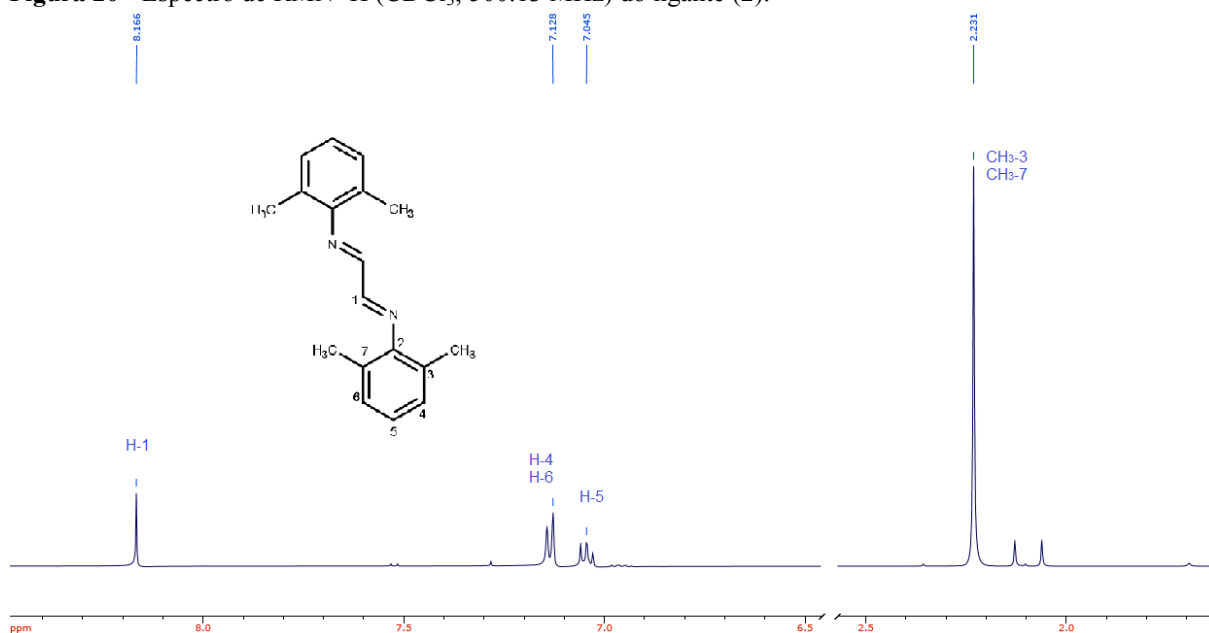
$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Log $\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Transição observada
352	0,09	2250,00	3,35	$\text{IL}_{\text{C=N}}(n \rightarrow \pi^*)$
251	0,30	7500,00	3,88	$\text{IL}_{\text{C=C}}(\pi \rightarrow \pi^*)$

**Fonte:** Dados experimentais

Pela Figura 19 e os dados obtidos na Tabela 8 observa-se que a banda 352 nm é referente à transferência de carga intraligante (IL)  $n \rightarrow \pi^*$  da ligação C=N. A banda em 251 nm é atribuída à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  referente a ligação C=C.<sup>17,18</sup>

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. A Figura 20 apresenta o espectro para o ligante (2).

**Figura 20** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (2).



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 20 o deslocamento químico para o H-1 em 8,17 ppm sendo representado por um singlete. Esse hidrogênio está ligado ao átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo que atrai os elétrons da ligação C-H para si, e assim desblindando o átomo de hidrogênio e aumentando seu deslocamento químico. Os hidrogênios do anel aromático se encontra entre 7,13 e 7,04 ppm. Em 2,23 ppm observa-se um singlete referente aos hidrogênios das metilas na posição *orto*.<sup>16,19</sup>

As atribuições de deslocamento químico e suas multiplicidades para os hidrogênios determinados para o ligante (2) estão apresentados na Tabela 9.

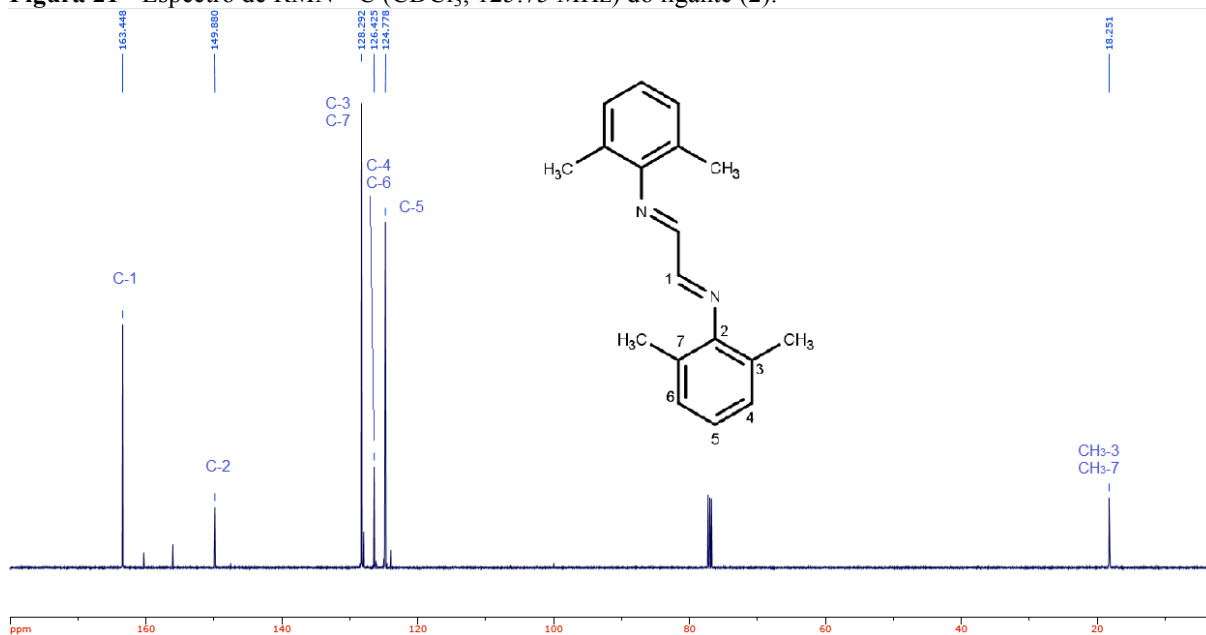
**Tabela 9** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (2) pela análise de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	8.17
4; 6	7.13
5	7.04
3 ( $\text{CH}_3$ ); 5 ( $\text{CH}_3$ )	2.23

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do complexo foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Na Figura 21 está apresentado o espectro para o ligante (2).

**Figura 21** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (2).



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 21 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 163.45 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático (C-2; C-3; C-4; C-5; C-6; C-7) entre 149.88 e 124.78 ppm. Em 18.25 ppm encontra-se um sinal referente às metilas na posição *orto*.<sup>16</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o ligante (2) estão apresentados na Tabela 10. A ampliação do espectro está apresentada no apêndice B.

**Tabela 10** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (2) pela análise de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

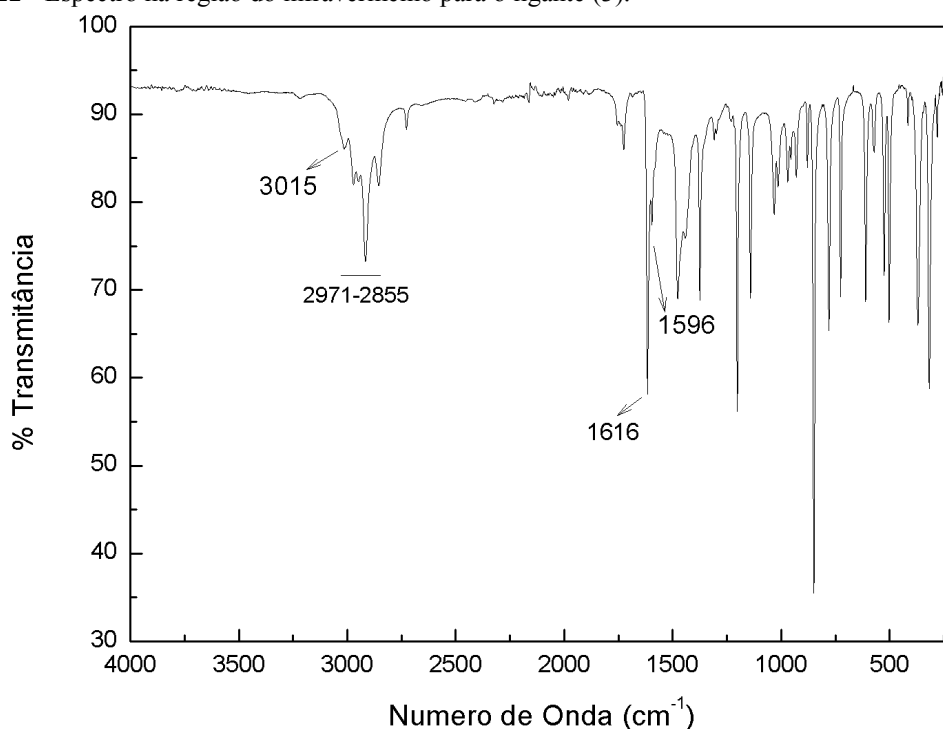
Carbono	$\delta$ (ppm)
1	163.45
2	149.88
3; 7	128.30
4; 6	126.42
5	124.78
$\text{CH}_3$ -3; $\text{CH}_3$ -5	18.25

**Fonte:** Dados experimentais.

#### 4.1.3 (1Z,2Z)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina

O ligante (3) foi obtido na forma de coloração amarela. Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $220\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 22, está apresentado o espectro na região do infravermelho do ligante (3).

**Figura 22** - Espectro na região do infravermelho para o ligante (3).

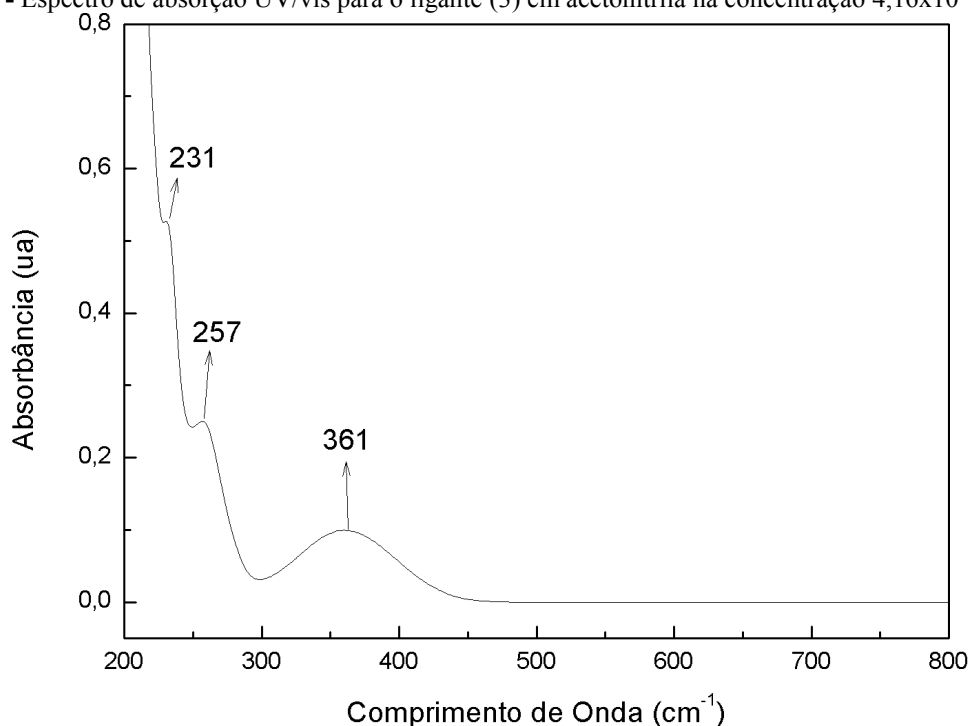


**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 22 a banda de estiramento presente em  $1616\text{ cm}^{-1}$  de intensidade média pode ser atribuída as ligações carbono-nitrogênio ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ). Em  $1596\text{ cm}^{-1}$  observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ). As bandas presentes entre  $2971\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^3$  ( $\nu\text{C-H}$ ), e a ligação em  $3015\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação carbono  $\text{sp}^2$  ( $\nu\text{C-H}$ ).<sup>16</sup>

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o ligante em acetonitrila. Na Figura 23 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o ligante (3) na concentração  $4,00 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila.

**Figura 23** - Espectro de absorção UV/vis para o ligante (3) em acetonitrila na concentração  $4,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Fonte:** Própria autoria.

Pela Figura 23 observam-se as transições do tipo intra-ligante (IL), que são as que envolvem os elétrons  $\pi$  do anel e da ligação C=N. Na Tabela 11 apresenta os dados de comprimento de onda ( $\lambda$ ) e os valores de logaritmo do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 23.<sup>17</sup>

**Tabela 11** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o ligante (3).

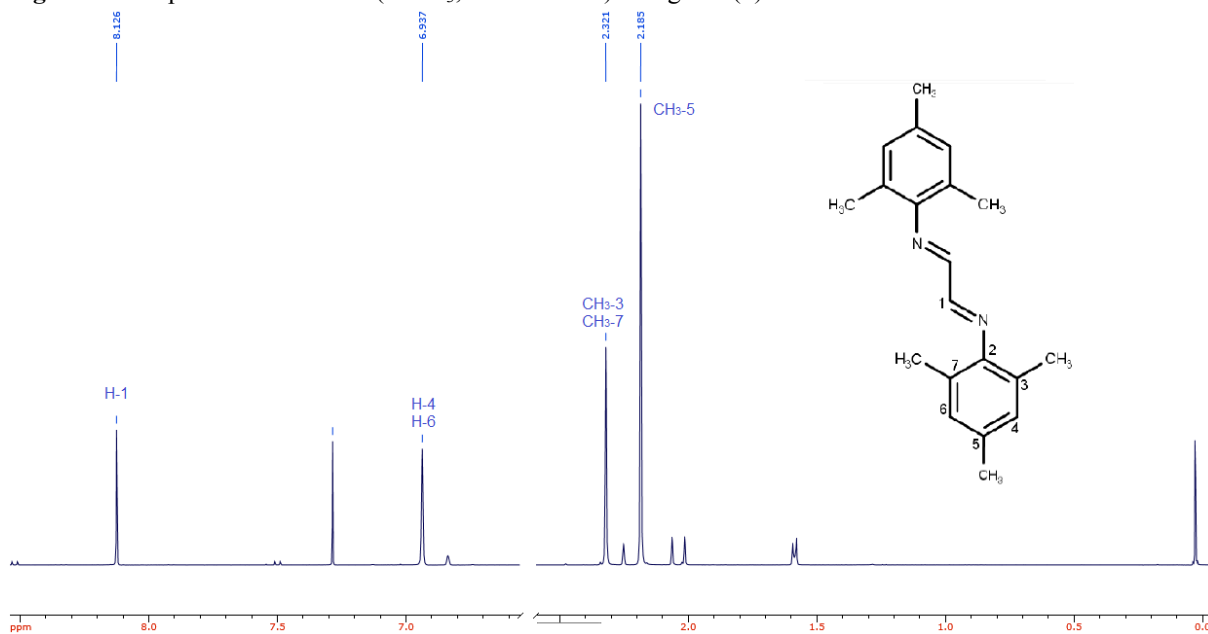
$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Log $\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Transição observada
361	0,10	2403,85	3,38	$\text{IL}_{\text{C=N}}(n \rightarrow \pi^*)$
257	0,25	6009,61	3,78	$\text{IL}_{\text{C=C}}(\pi \rightarrow \pi^*)$
231	0,53	12740,38	4,10	$\text{IL}_{\text{C=C}}(\pi \rightarrow \pi^*)$

**Fonte:** Dados experimentais

Pela Figura 23 e os dados obtidos na Tabela 11 observa-se que a banda 361 nm é referente à transferência de carga intraligante (IL)  $n \rightarrow \pi^*$  referente à ligação C=N. As bandas em 257 e 231 nm são atribuídas às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  referente à ligação C=C.<sup>17,18</sup>

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. A Figura 24 apresenta o espectro para o ligante (3).

**Figura 24** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500.13 MHz) do ligante (3).



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 24 o deslocamento químico para o H-1 em 8.13 ppm representado por um singlete. Esse hidrogênio está ligado ao átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo que atrai os elétrons da ligação C-H para si, e assim desblindando o átomo de hidrogênio e aumentando seu deslocamento químico. Em 6.94 ppm se encontra os hidrogênios do anel aromático. Os hidrogênios referentes às metilas na posição *orto* são observados em 2.32 ppm e na posição *para* em 2.19 ppm.<sup>19</sup>

As atribuições de deslocamento químico e suas multiplicidades para os hidrogênios determinados para o ligante (3) estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para o ligante (2) pela análise de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

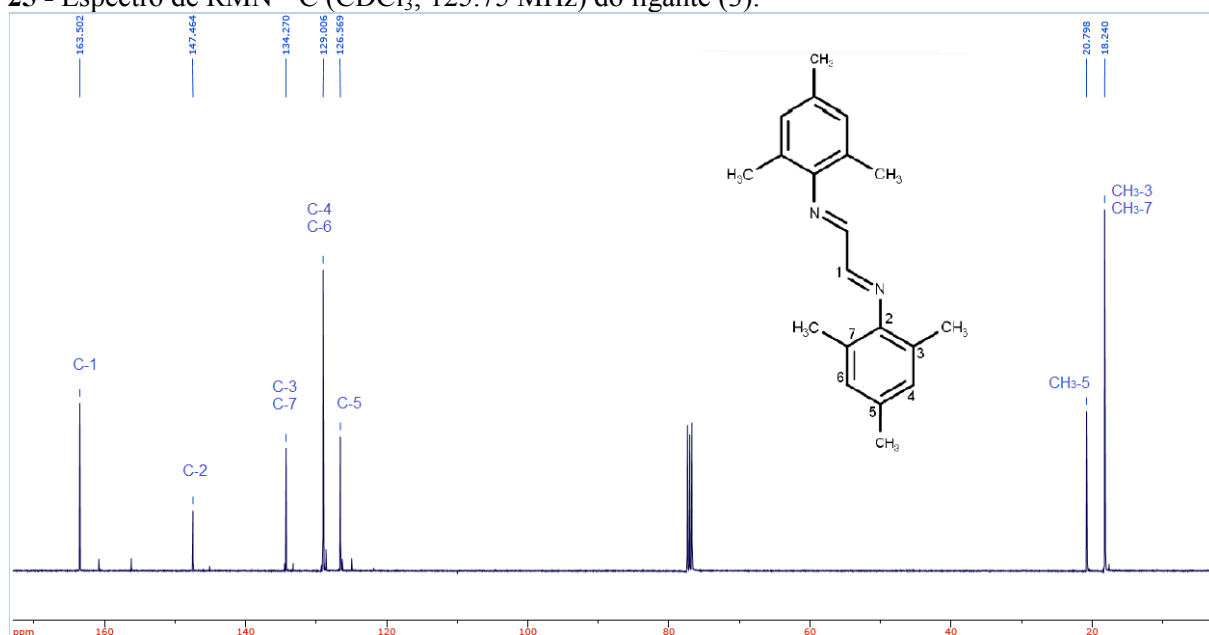
Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	8.13
4; 6	6.94
5 (CH <sub>3</sub> )	2.19
3 (CH <sub>3</sub> ); 7 (CH <sub>3</sub> )	2.32

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do complexo foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Na Figura 25 está apresentado o espectro para o ligante (3).



**Figura 25** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do ligante (3).



Fonte: Própria autoria.

Observa-se pela Figura 25 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 163.50 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático (C-2; C-3; C-4; C-5; C-6; C-7) entre 147.46 e 126.57 ppm. Em 20.80 ppm encontra-se um sinal referente às metilas na posição *para* e em 18.24 um sinal referentes aos hidrogênios das metilas na posição *orto*.<sup>16</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o ligante (3) estão apresentados na Tabela 13. A ampliação do espectro está apresentada no apêndice B.

**Tabela 13** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o ligante (3) pela análise de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Carbono	$\delta$ (ppm)
1	163.50
2	147.46
3; 7	126.57
4; 6	129.01
5	134.27
$\text{CH}_3$ -3; $\text{CH}_3$ -5	18.25
$\text{CH}_3$ -5	20.80

Fonte: Dados experimentais.

## 4.2 Caracterização dos complexos

A primeira caracterização realizada para os complexos foi a de análise elementar de carbono e hidrogênio para poder-se confirmar a pureza dos compostos, e os dados obtidos estão apresentados pela Tabela 14.

**Tabela 14** - Dados de análises elementares dos complexos diimínicos.

<b>Complexo</b>	<b>%C*</b>	<b>%H*</b>
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]	64.67 (64.03)	5.31 (5.50)
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]	64.27 (64.03)	5.47 (5.50)
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]	64.66 (64.71)	5.58 (5.88)

\*Valores teóricos entre parênteses.

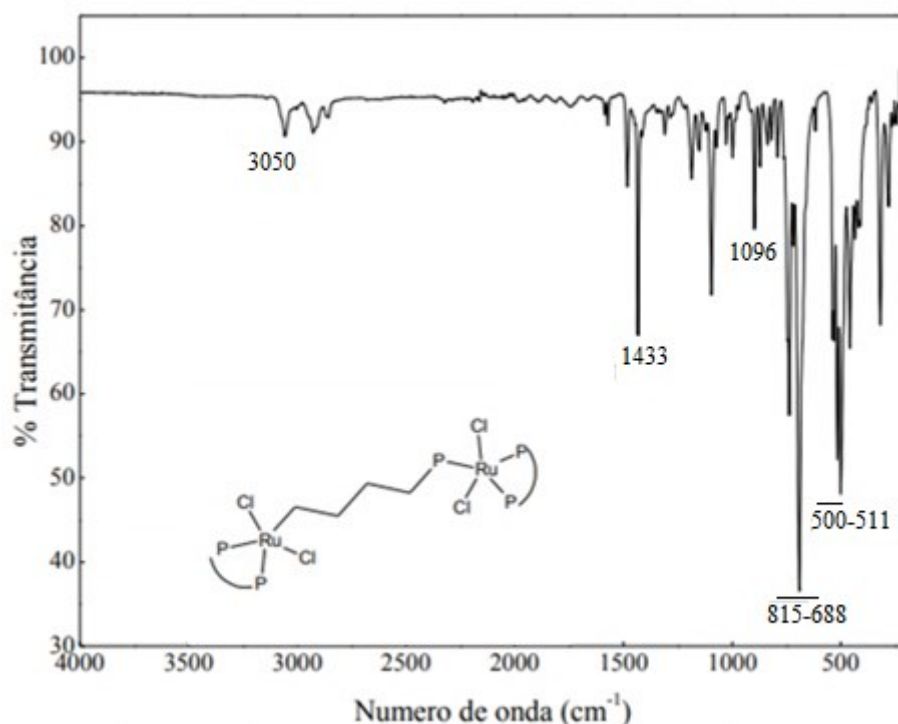
Analisando os resultados obtidos pela análise elementar, observa-se que houve uma coerência da fórmula molecular experimental com o teórico, e com isso pode-se também confirmar a pureza dos complexos. Com esses valores, prosseguiram-se as outras análises para os três complexos diimínicos.

### 4.2.1 Complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)]

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] foi obtido como um sólido de coloração roxa, pela coordenação de diimina ao centro metálico. Pela técnica da espectroscopia vibracional, foi possível a observação e identificação de grupos funcionais pelas frequências de estiramentos, deformações angulares assimétricas dentro e fora do plano.

Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos na região entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 220 cm<sup>-1</sup>. Na Figura 26, está apresentado o espectro na região do infravermelho do complexo precursor [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>-μ-(dppb), que foi obtido na forma de pó na coloração verde.

**Figura 26** - Espectro na região do infravermelho para o complexo precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$ .

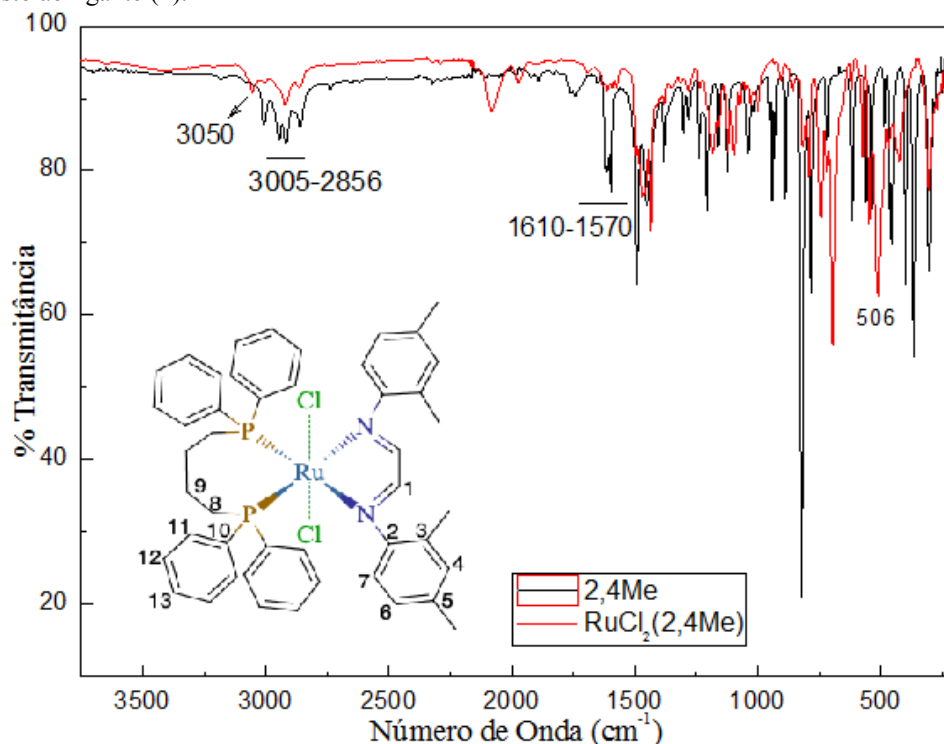


**Fonte:** Própria autoria.

Pode-se observar as bandas de estiramento da ligação fósforo e carbono ( $\nu\text{P-C}$ ) na região em  $1096\text{ cm}^{-1}$ , e na faixa de  $500\text{-}511\text{ cm}^{-1}$  observa-se as bandas de estiramento das ligações rutênio e fósforo ( $\nu\text{Ru-P}$ ). Aproximadamente em  $1433\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda com sinal forte referente à deformação da ligação C-H ( $\nu\text{C-H}$ ) e na faixa de  $815$  e  $688\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar as bandas referentes ao  $\delta$  anel (deformação angular assimétrica no plano) e  $\gamma$  (C-H) (deformação angular assimétrica fora do plano), respectivamente. Em aproximadamente  $3050\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar as bandas a ser atribuída ao estiramento da ligação ( $\nu\text{C-H}$ ) do aromático do ligante bifosfínico.<sup>16,19,20</sup>

A Figura 27 apresenta o espectro na região do infravermelho do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  sobreposto ao seu respectivo ligante.

**Figura 27** - Espectro na região do infravermelho para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] sobreposto ao ligante (1).

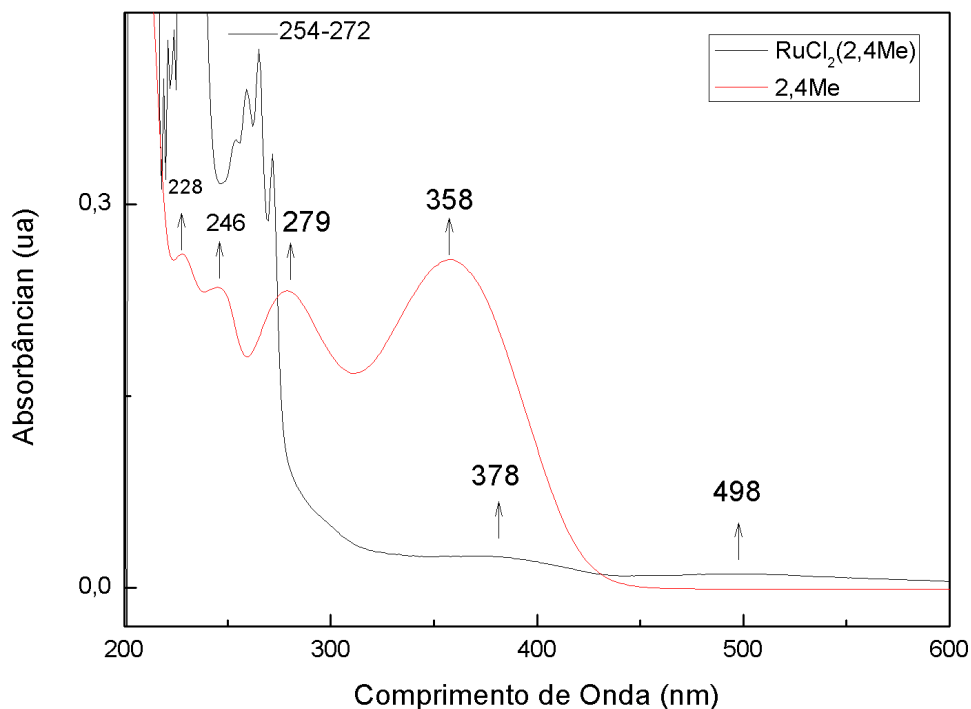


**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 27 a banda de estiramento presente em 1610 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída as ligações carbono-nitrogênio ( $\nu_{C=N}$ ), nota-se que há uma diminuição nessa banda se comparada ao ligante, isso acontece pela coordenação do ligante ao metal, na qual ocorre a mudança de simetria do composto. Em 506 cm<sup>-1</sup> se encontra o estiramento da ligação rutênio-fósforo ( $\nu_{Ru-P}$ ). Na região 1585-1570 cm<sup>-1</sup> observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu_{C=C}$ ). As bandas presentes em 2950-2856 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento da ligação carbono sp<sup>3</sup> ( $\nu_{C-H}$ ), e a ligação em 3005 cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento da ligação carbono sp<sup>2</sup> ( $\nu_{C-H}$ ). Em 3050 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda referente ao estiramento da ligação ( $\nu_{C-H}$ ) do aromático do precursor.<sup>16,20,21</sup> Uma ampliação do espectro está apresentada no Apêndice A.

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o complexo em diclorometano. Na Figura 28 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] na concentração 5,83x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em diclorometano sobreposta com seu respectivo ligante.

**Figura 28** - Espectro de absorção UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] em diclorometano na concentração  $5,83 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobreposta com o ligante (1).



Fonte: Própria autoria.

Pela Figura 28 observam-se os deslocamentos de banda previstos para o complexo nas regiões entre 200 e 400 nm. No comprimento de onda em 378 nm observa-se que houve um deslocamento batocrômico em comparação ao ligante em 358 nm. Na região abaixo de 300 nm, com exceção do comprimento de onda em 272 nm, ocorreu um deslocamento para energia mais baixa.<sup>21</sup>

Na Tabela 15 apresenta os dados obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 28.

**Tabela 15** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)]

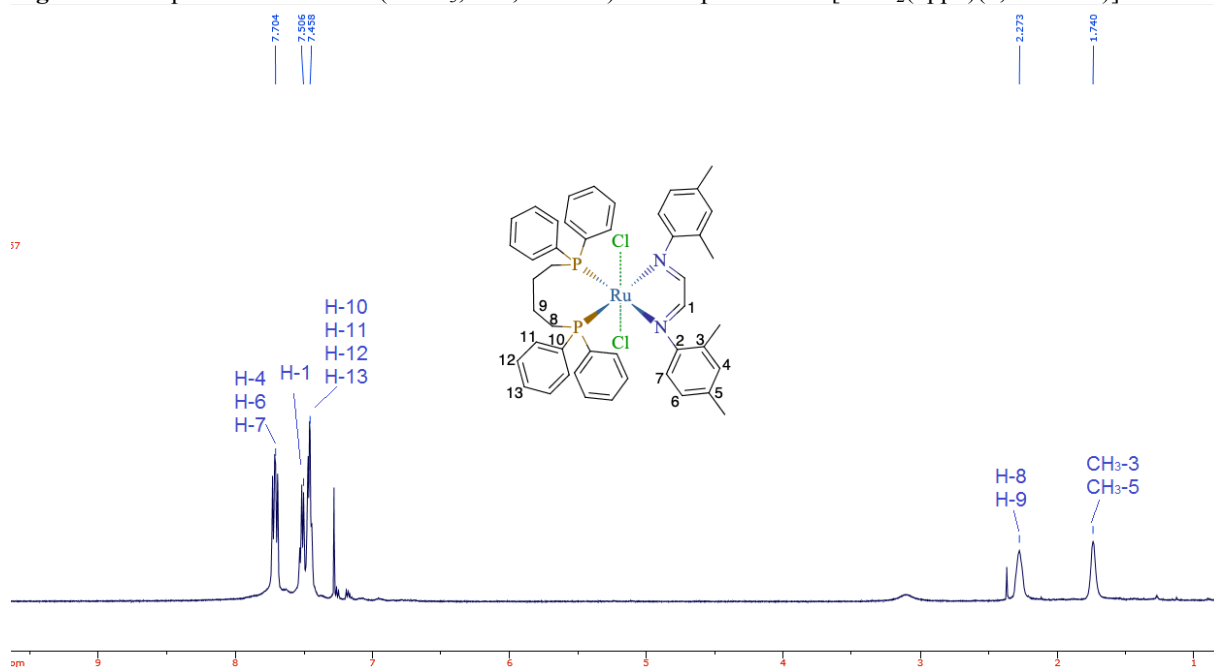
$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	$\text{Log } \epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Transição observada
254	0,35	6001,4	3,78	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
259	0,39	6687,2	3,82	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
265	0,42	7201,6	3,86	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
272	0,34	5829,9	3,77	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
378	0,025	428,7	2,63	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
498	0,011	188,6	2,28	(TCML) ( $d\pi \rightarrow \pi^*$ )

Fonte: Dados experimentais

Pela Figura 28 e os dados obtidos na Tabela 15 observa-se que as bandas 254, 259, 265, 272 e 378 nm do complexo são ligações correspondentes à transferência de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante, por ser um ligante insaturado. A banda observada em 498 nm pode ser atribuída à transferência de carga metal ligante (TCML)  $d\pi \rightarrow \pi^*$ , pelo fato dos ligantes possuírem orbitais  $\pi^*$  de baixa energia, e ser característicos de complexos com Rutênio (II).<sup>18,19,21</sup>

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. A Figura 29 apresenta o espectro para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$ .

**Figura 29** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500,13 MHz) do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$ .



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 29 o deslocamento químico para o H-1 em 7,71 ppm. Os sinais dos hidrogênios referente ao anel aromático do ligante são encontrados em 7,70 ppm e ao anel aromático do ligante bifosfínico em 7,45 ppm. Os hidrogênios referentes às metilas *orto* e *para* do anel do ligante são representadas pelo singlete em 1,74. O singlete em 2,27 ppm é referente aos hidrogênios da ligação C-C do complexo.<sup>20,21</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os hidrogênios determinados para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  estão apresentados na Tabela 16. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

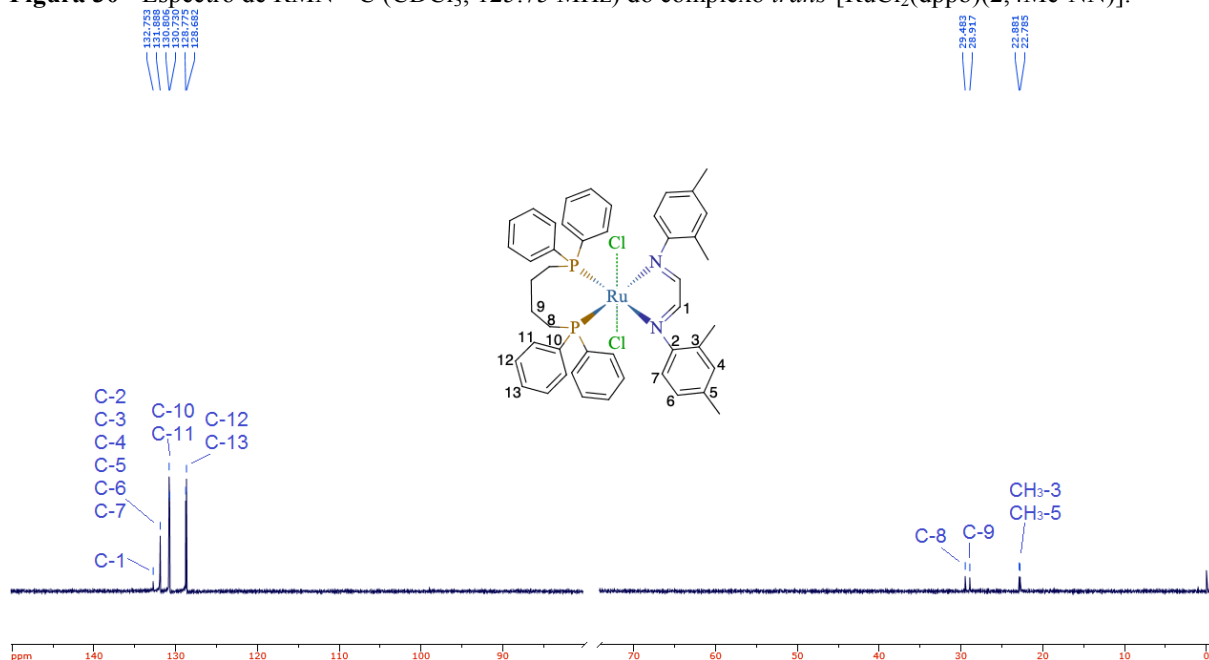
**Tabela 16** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] pela análise de RMN <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>.

Hidrogênio	δ (ppm)
1	7.51
4; 6; 7	7.70
8; 9	2.27
10; 11; 12; 13	7.45
3 (CH <sub>3</sub> ); 5 (CH <sub>3</sub> )	1.74

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C do complexo foi obtido em CDCl<sub>3</sub> como solvente. Na Figura 30 está apresentado o espectro para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].

**Figura 30** - Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125.75 MHz) do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 30 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 132.75 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático (C-2; C-4 – C-7) entre 131.95 e 131.87 ppm. Entre 130.81 a 128.68 se encontra os deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático referente ao ligante bifosfínico. Em 29.50 ppm e em 28.92 ppm são sinais referentes aos carbono da ligação C-C do complexo.<sup>19,20</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] estão apresentados na Tabela 17. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

**Tabela 17** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] pela análise de RMN <sup>13</sup>C em CDCl<sub>3</sub>.

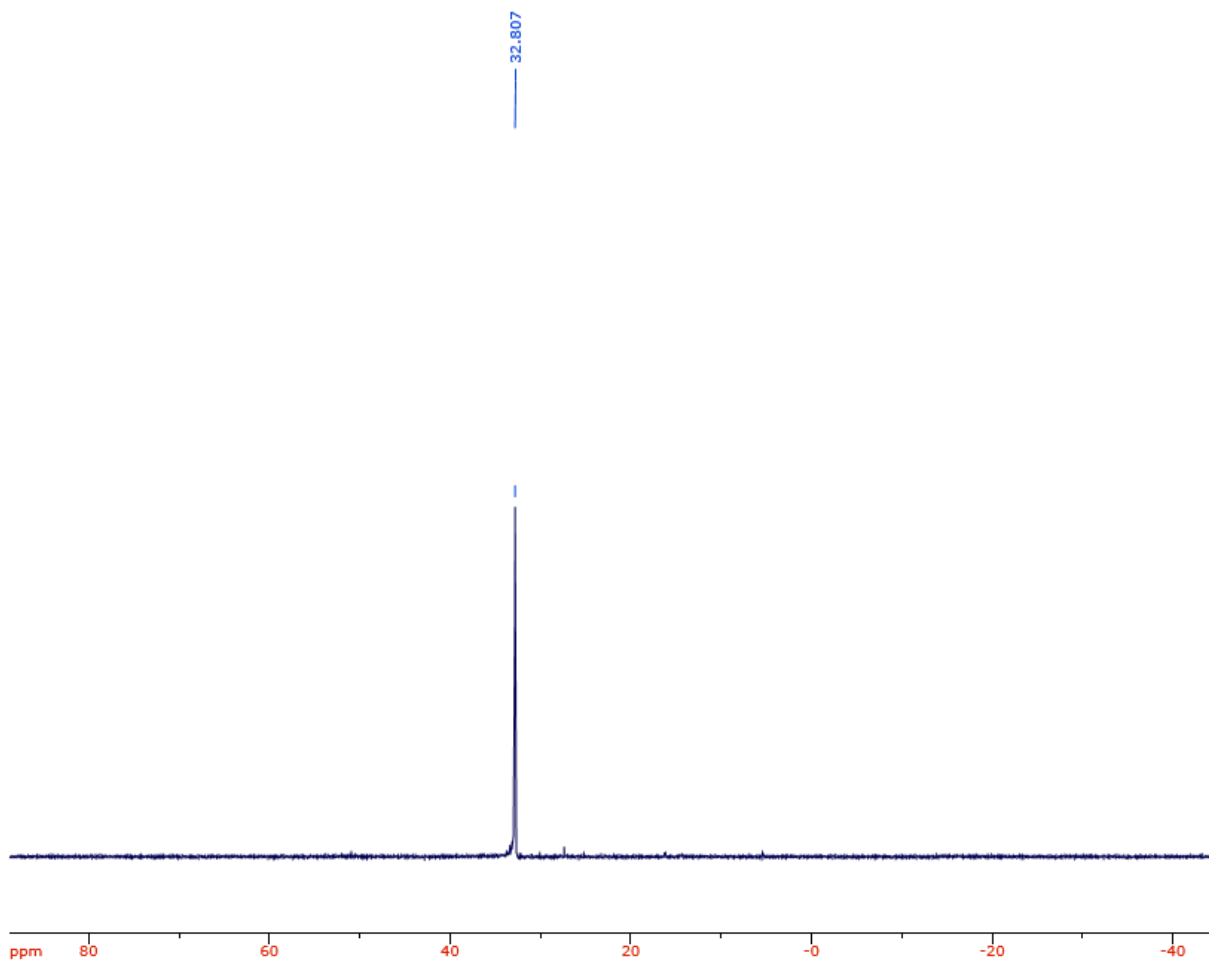
<b>Carbono</b>	<b>δ (ppm)</b>
1	132.75
2; 3; 4; 5; 6; 7	131.95-131.87
10	130.81
11	130.73
12	128.78
13	128.68
8	29.50
9	28.92
CH <sub>3</sub> -3	22.89
CH <sub>3</sub> -5	22.78

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo foi obtido em CDCl<sub>3</sub> como solvente. Na Figura 31 está apresentado o espectro para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].



**Figura 31** - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 202.45 MHz) do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$ .



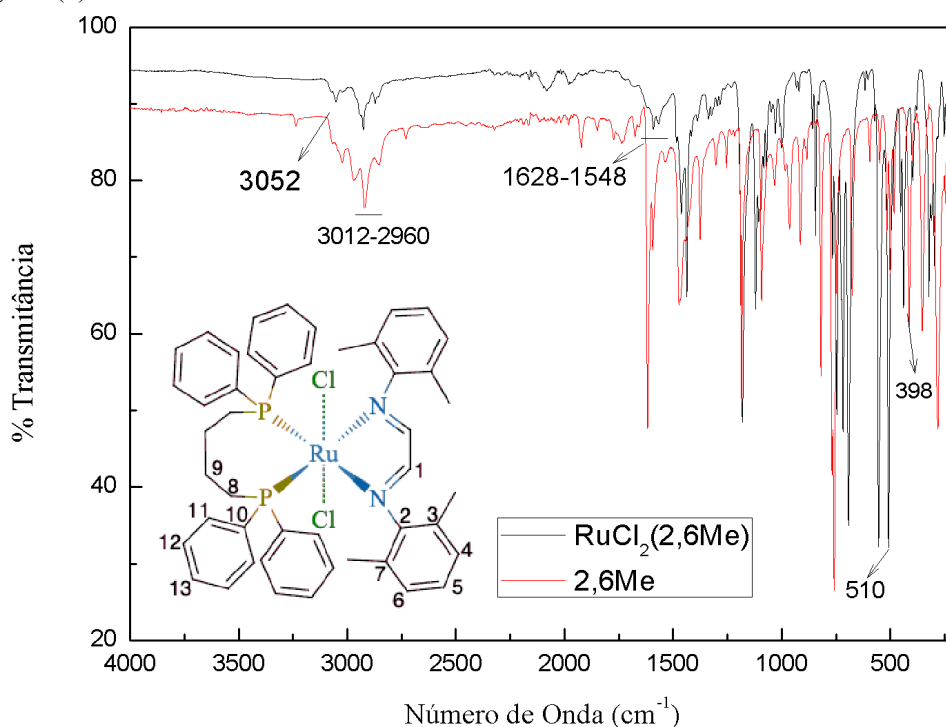
**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 31 que o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$  teve apenas um sinal, sendo ele um singlete com deslocamento químico de 32.81 ppm que mostra a equivalência magnética entre os átomos de fósforo do ligante bifosfínico. Esse singlete também implica que o ligante bifosfínico e o ligante diimínico estão no mesmo plano, ou seja, é uma confirmação do isômero *trans*.<sup>19</sup>

#### 4.2.2 Complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$

O complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$  foi obtido como um sólido de coloração escura, pela coordenação de diimina ao centro metálico. Pela técnica da espectroscopia vibracional, foi possível a observação e identificação de grupos funcionais pelas frequências de estiramentos, deformações angulares assimétricas dentro e fora do plano. A Figura 32 apresenta o espectro na região do infravermelho para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$  sobreposto ao ligante (2).

**Figura 32** - Espectro na região do infravermelho para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] sobreposto com o ligante (2).

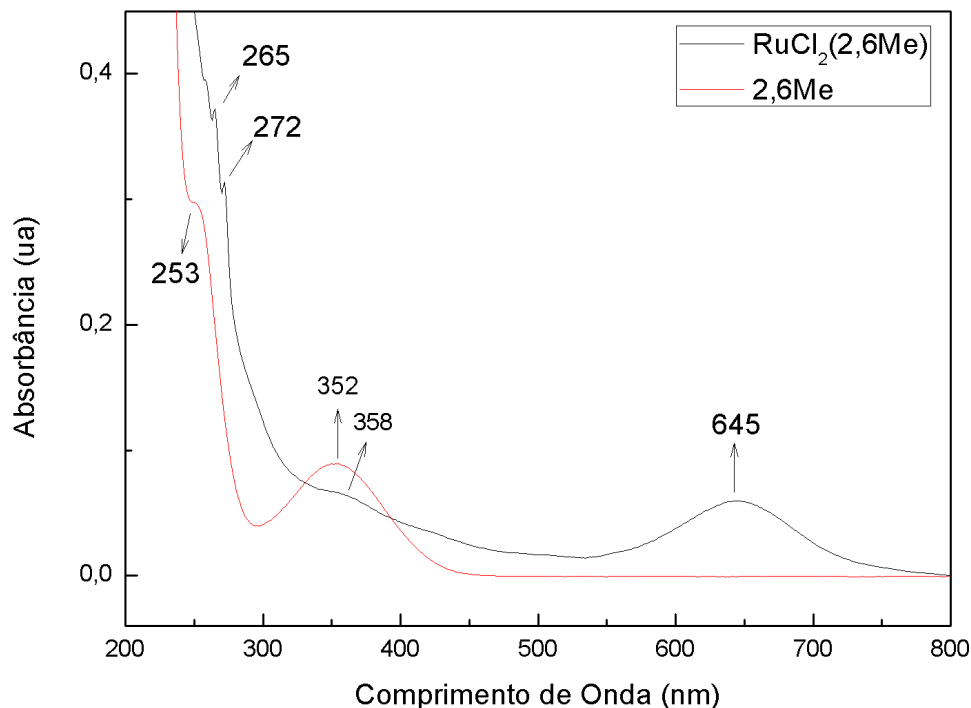


**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 32 a banda de estiramento da ligação fósforo-carbono ( $\nu$ -P-C) aproximadamente na frequência vibracional de 398 cm<sup>-1</sup>. As bandas referentes ao estiramento da ligação rutênio-fósforo ( $\nu$ Ru-P) pode ser observado na frequência 510 cm<sup>-1</sup>. A banda presente em 1618 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída as ligações carbono-nitrogênio ( $\nu$ C=N) e na região 1591-1566 cm<sup>-1</sup> observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu$ C=C). As bandas presentes em 2960-2860 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento da ligação carbono sp<sup>3</sup> ( $\nu$ C-H), e a ligação em 3012 cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento da ligação carbono sp<sup>2</sup> ( $\nu$ C-H). Em 3052 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda referente ao estiramento da ligação ( $\nu$ C-H) do aromático do precursor<sup>16,20,21</sup>. A ampliação desse espectro está apresentada no apêndice A.

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o complexo em diclorometano. Na Figura 33 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] na concentração 6,12x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em diclorometano sobreposto com seu respectivo ligante.

**Figura 33** - Espectro de absorção na região do UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] em diclorometano na concentração  $6,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sobreposto com o ligante (2).



Fonte: Própria autoria.

Pela Figura 33 podem-se observar o leve deslocamento batocrômico que a banda em 352 nm sofre em relação à banda do ligante em 358 nm. Também se observa esse efeito do deslocamento nas bandas 265 e 272 nm do complexo em relação à banda 253 nm do ligante. Houve um aparecimento esperado da banda do complexo 645 nm relacionado à transferência de carga do tipo metal-ligante pelo fato do ligante bifosfínico ser propício à retrodoação por possuir par de elétrons que são capazes de formar ligações  $\sigma$  e orbitais híbridos  $3p\sigma^*d\pi$  vazios sendo capaz de receber densidade eletrônica  $\pi$ .<sup>19,21</sup>

Na Tabela 18 apresenta os dados obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 33.

**Tabela 18** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)].

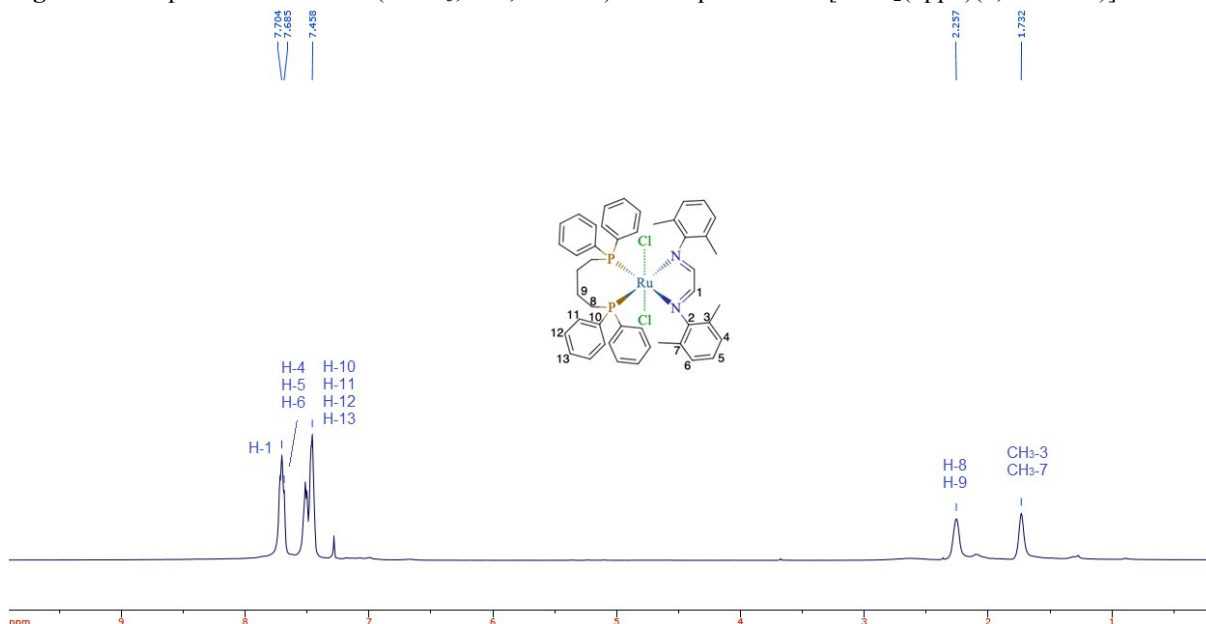
$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup> )	Log $\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> L <sup>-1</sup> )	Transição observada
265	0,37	6056,4	3,78	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
272	0,32	5238,0	3,72	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
358	0,065	1064,0	3,03	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
645	0,059	965,8	2,98	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$

Fonte: Dados experimentais.

Pela Figura 33 e os dados da Tabela 18 pode-se observar que as bandas abaixo de 265, 272, 358 nm do complexo são ligações correspondentes à transferência de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante, por ser um ligante insaturado. A banda observada em 645 nm é atribuída à transferência de carga do tipo metal ligante (TCML)  $d\pi \rightarrow \pi^*$ , pelo fato dos ligantes possuírem orbitais  $\pi^*$  de baixa energia, e ser característicos de complexos com Rutênio (II).<sup>18,19,21</sup>

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos complexos foram obtidos em CDCl<sub>3</sub> como solvente. A Figura 34 apresenta o espectro para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)].

**Figura 34** - Espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz) do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)]



Fonte: Própria autoria.

Observa-se pela Figura 34 o deslocamento químico para o H-1 em 7,70 ppm. Os sinais dos hidrogênios referente ao anel aromático do ligante são encontrados em 7.69 ppm e ao anel aromático do ligante bifosfinico em 7.45 ppm. Os hidrogênios referentes às metilas nas

posições *orto* do anel do ligante são representadas pelo singlete em 1.73 ppm. O singlete em 2.26 ppm é referente aos hidrogênios da ligação C-C do complexo.<sup>20,21</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os hidrogênios determinados para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] estão apresentados na Tabela 19. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

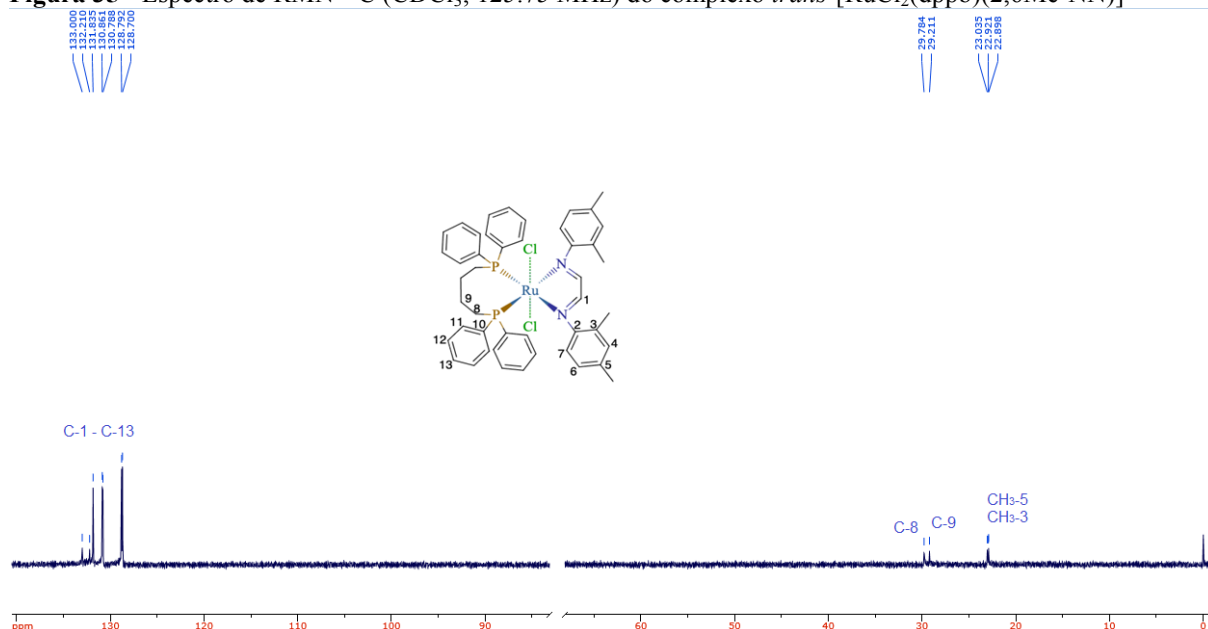
**Tabela 19** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>.

Hidrogênio	δ (ppm)
1	7.70
4; 5; 6	7.69
10; 11; 12; 13	7.45
H-8; H-9	2.26
3 (CH <sub>3</sub> ); 7 (CH <sub>3</sub> )	1.73

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN <sup>13</sup>C do complexo foi obtido em CDCl<sub>3</sub> como solvente. Na Figura 35 está apresentado o espectro para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)]

**Figura 35** - Espectro de RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125.75 MHz) do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)]



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 35 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 133.00 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático do ligante (C-2; C-3; C-4; C-5; C-6; C-7) entre 131.21 e 131.83 ppm. Entre 130.86 e 128.78 ppm se

encontra os deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático referente ao ligante bifosfínico. Em 29.78 ppm e em 28.21 ppm são sinais referentes aos carbonos da ligação C-C do complexo<sup>19,20</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] estão apresentados na Tabela 20. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

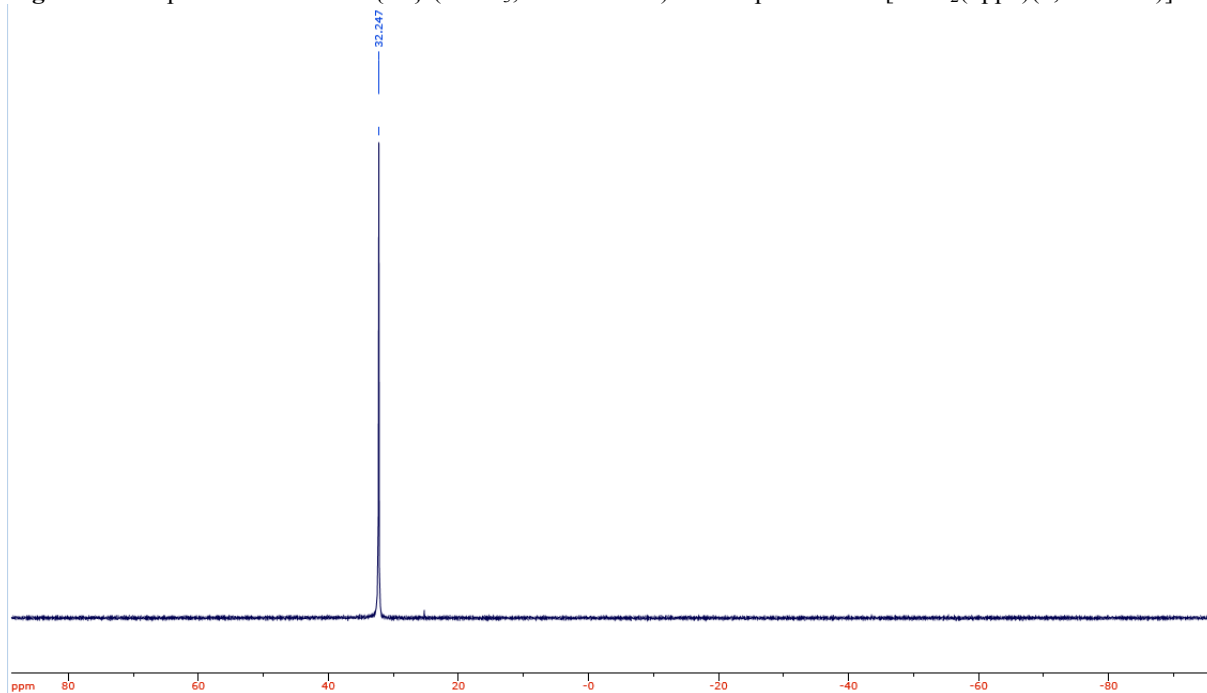
**Tabela 20** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] pela análise de RMN <sup>13</sup>C em CDCl<sub>3</sub>.

Carbono	δ (ppm)
1	132.21
2; 3; 4; 5; 6; 7	132.21-131.83
10	130.86
11	130.79
12	128.80
13	128.70
8	29.78
9	29.21
CH <sub>3</sub> -3	22.92
CH <sub>3</sub> -5	23.03

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo foi obtido em CDCl<sub>3</sub> como solvente. Na Figura 36 está apresentado o espectro para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)].

**Figura 36** - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 202.45 MHz) do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$



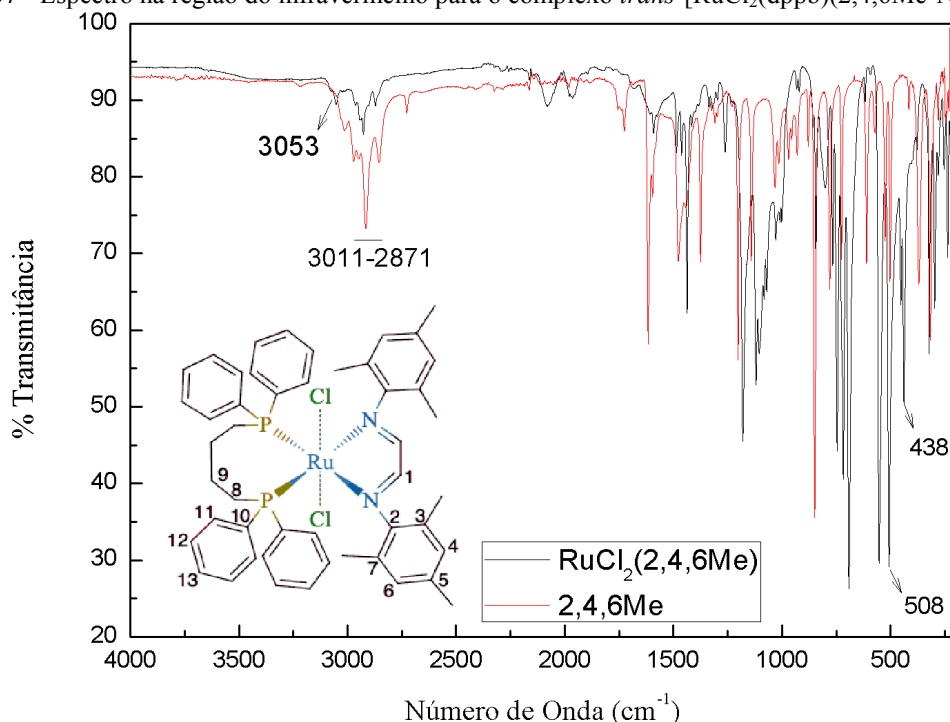
**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 36 que o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$  teve apenas um sinal, sendo ele um singlete com deslocamento químico de 32,25 ppm que mostra a equivalência magnética entre os átomos de fósforo do ligante bifosfínico. Esse singlete também implica que o ligante bifosfínico e o ligante diimínico estão no mesmo plano, ou seja, é uma confirmação do isômero *trans*.<sup>19</sup>

#### 4.2.3 Complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$

O complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  foi obtido como um sólido de coloração escura, pela coordenação da diimina ao centro metálico. Pela técnica da espectroscopia vibracional, foi possível a observação e identificação de grupos funcionais pelas frequências de estiramentos, deformações angulares assimétricas dentro e fora do plano. A Figura 37 apresenta o espectro na região do infravermelho para o complexo.

**Figura 37** - Espectro na região do infravermelho para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)]



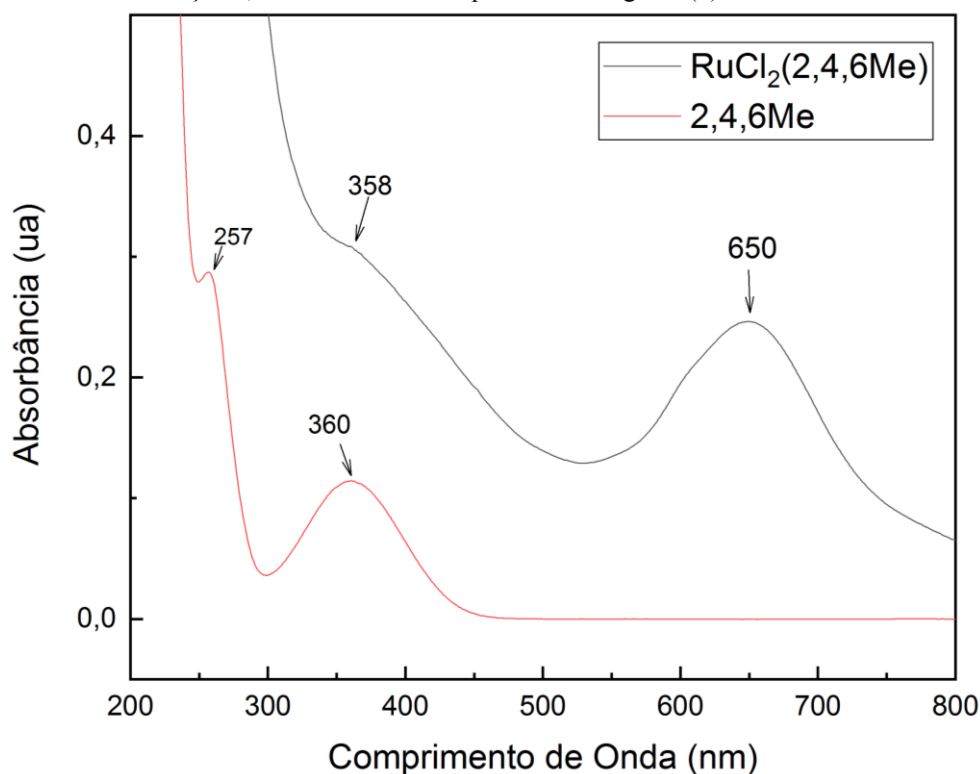
**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 37 a banda de estiramento da ligação fósforo-carbono ( $\nu$ -P-C) aproximadamente na frequência vibracional de 438 cm<sup>-1</sup>. A banda referente ao estiramento da ligação rutênio-fósforo ( $\nu$ Ru-P) pode ser observado na frequência 508 cm<sup>-1</sup>. A banda presente em 1609 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída as ligações carbono-nitrogênio ( $\nu$ C=N) e na região 1592-1574 cm<sup>-1</sup> observa-se as ligações referentes à carbono-carbono ( $\nu$ C=C). As bandas presentes em 2964-2871 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento da ligação carbono sp<sup>3</sup> ( $\nu$ C-H), e a ligação em 3011 cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento da ligação carbono sp<sup>2</sup> ( $\nu$ C-H). Em 3053 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda referente ao estiramento da ligação ( $\nu$ C-H) do aromático do precursor<sup>16,20,21</sup>. A ampliação desse espectro está apresentada no apêndice A.

Pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta/visível foi possível obter o espectro de absorção para o complexo em diclorometano. Na Figura 38 está apresentado o espectro de absorção UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)] na concentração 5,4x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> em diclorometano sobreposto com seu respectivo ligante.



**Figura 38** - Espectro de absorção na região do UV/vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)] em diclorometano na concentração  $5,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobreposto com o ligante (3).



**Fonte:** Própria autoria.

Pela Figura 38 podem-se observar o leve deslocamento hipsocrômico que a banda em 360 nm sofre em relação à banda do complexo em 358 nm. Também se observa esse efeito do deslocamento na banda 257 nm para um comprimento de onda em que não se observa. Houve um aparecimento esperado da banda do complexo 650 nm relacionado à transferência de carga TCLM que corresponde à coordenação do ligante diimínico ao metal.<sup>21</sup>

Na Tabela 21 apresenta os dados obtidos a partir do espectro de ultravioleta na Figura 38.

**Tabela 21** - Dados obtidos e calculados a partir do espectro de absorção UV-vis para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)]

$\lambda$ (nm)	Abs.	$\epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	$\text{Log } \epsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )	Transição observada
650	0,25	462,96	2,67	d→d*
358	0,31	574,07	2,76	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

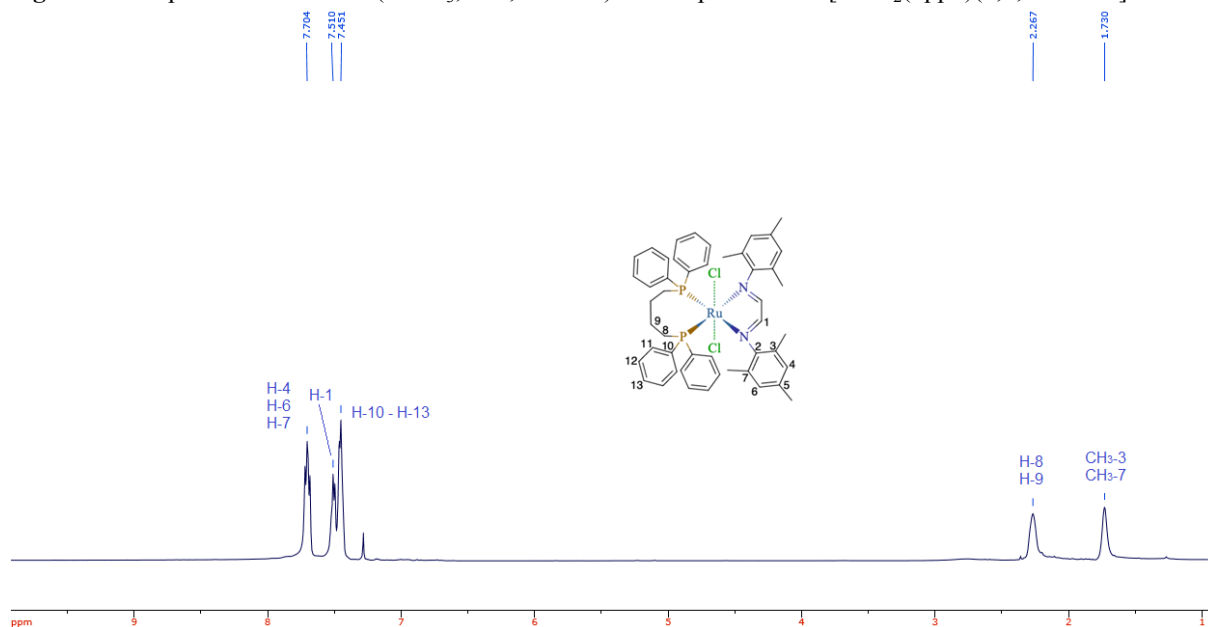
**Fonte:** Dados experimentais.

Pela Figura 31 e os dados da Tabela 21 pode-se observar que a banda 358 nm do complexo corresponde à transferência de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante, por ser

um ligante insaturado. A banda observada em 650 nm é atribuída à transição eletrônica do metal do tipo  $d \rightarrow d^*$ , pelo valor de absorvidade molar ser baixo.<sup>18,19,21</sup>

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos complexos foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. A Figura 39 apresenta o espectro para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$

**Figura 39** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500,13 MHz) do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 39 o deslocamento químico para o H-1 em 7,51 ppm. Os sinais dos hidrogênios referente ao anel aromático do ligante são encontrados em 7.70 ppm e ao anel aromático do ligante bifosfínico em 7.45 ppm. Os hidrogênios referentes às metilas do anel do ligante são representados pelo singleto em 1.74 ppm. O singleto em 2.27 ppm é referente aos hidrogênios da ligação C-C do complexo.<sup>20,21</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os hidrogênios determinados para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  estão apresentados na Tabela 22. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

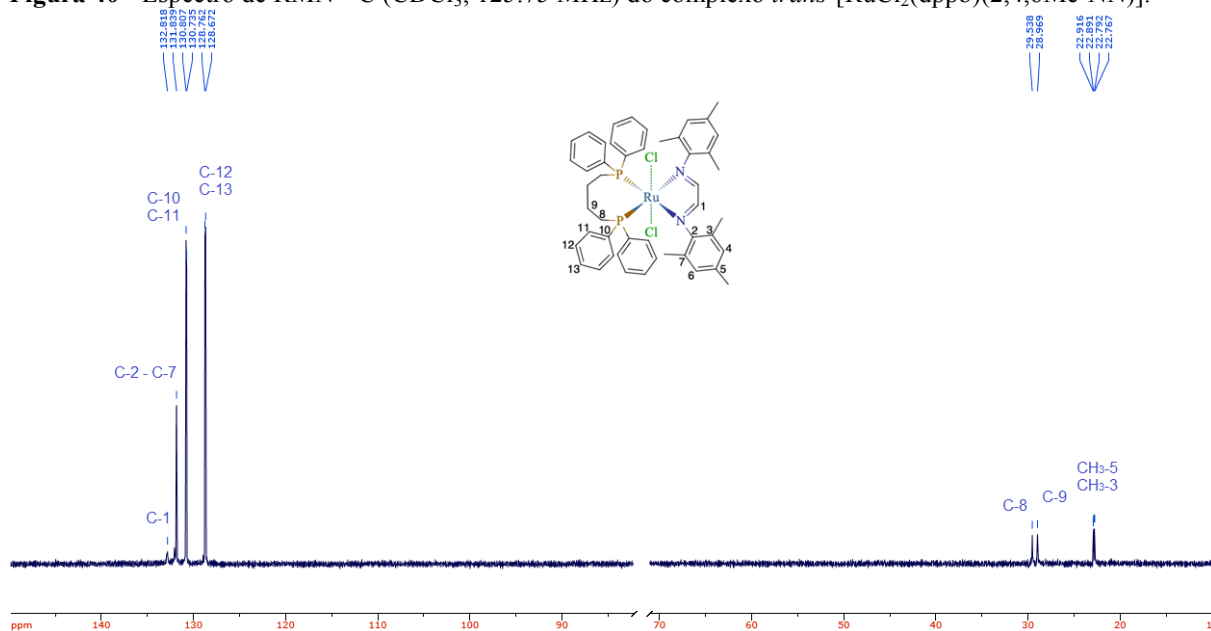
**Tabela 22** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  pela análise de RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Hidrogênio	$\delta$ (ppm)
1	7.51
4; 6; 7	7.70
8; 9	2.27
10; 11; 12; 13	7.45
3 ( $\text{CH}_3$ ); 5 ( $\text{CH}_3$ )	1.74

Fonte: Dados experimentais.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do complexo foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Na Figura 40 está apresentado o espectro para o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$

**Figura 40** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125.75 MHz) do complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .



Fonte: Própria autoria.

Observa-se pela Figura 40 o deslocamento químico para os carbonos imínicos, C-1, o sinal foi em 132.82 ppm, e aos carbonos referentes aos carbonos do anel aromático (C-2; C-4 – C-7) em 131.84 ppm. Entre 130.81 a 128.67 se encontra os deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático referente ao ligante bifosfínico. Entre 29.54 e 28.97 ppm são sinais referentes aos carbonos da ligação C-C do ligante bifosfínico.<sup>19,20</sup>

As atribuições de deslocamento químico para os carbonos determinados para o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  estão apresentados na Tabela 23. A ampliação do espectro está apresentada no Apêndice B.

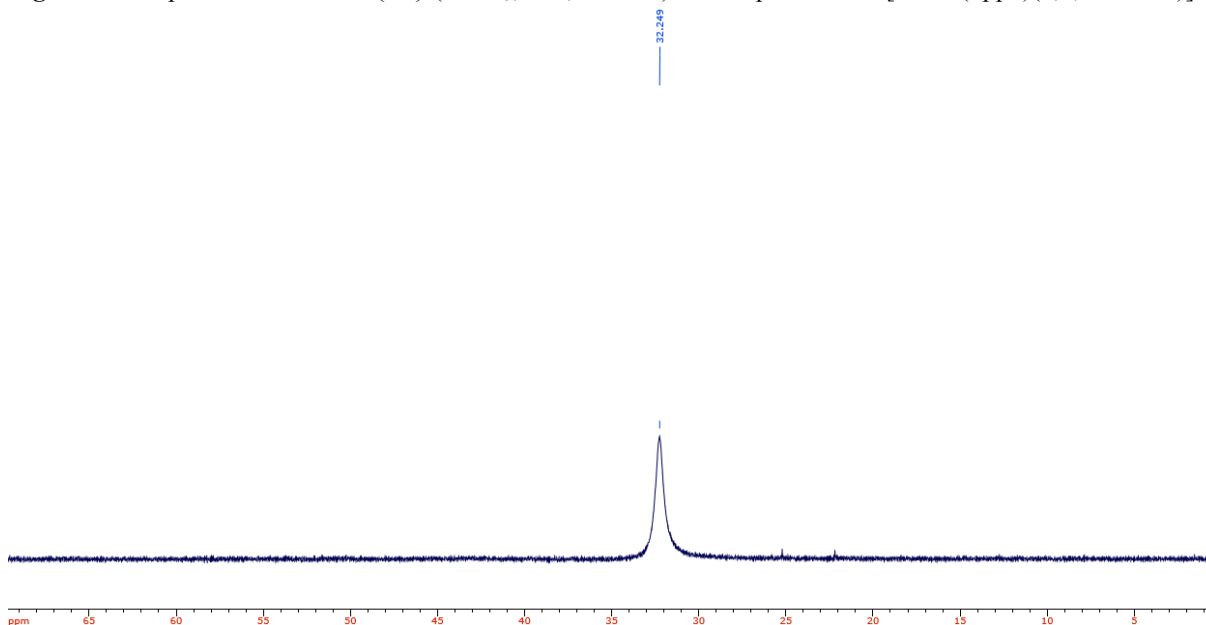
**Tabela 23** - Valores de deslocamento químico (ppm) para o complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  pela análise de RMN  $^{13}\text{C}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Carbono	$\delta$ (ppm)
1	132.82
2; 3; 4; 5; 6; 7	131.84
10	130.81
11	130.73
12	128.76
13	128.67
8	29.54
9	28.97
$\text{CH}_3\text{-3; CH}_3\text{-7}$	22.77
$\text{CH}_3\text{-5}$	22.92

**Fonte:** Dados experimentais.

O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Na Figura 41 está apresentado o espectro para o complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .

**Figura 41** - Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 202,45 MHz) do complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$



**Fonte:** Própria autoria.

Observa-se pela Figura 41 que o complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$  teve apenas um sinal, sendo ele um singlete com deslocamento químico de 32.81 ppm que mostra a equivalência magnética entre os átomos de fósforo do ligante bifosfínico. Esse singlete

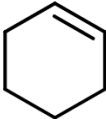
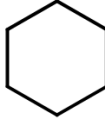
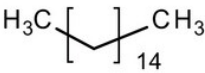
também implica que o ligante bifosfínico e o ligante diimínicos estão no mesmo plano, ou seja, é uma confirmação do isômero *trans*.<sup>19</sup>

### 4.3 Ensaios Catalíticos

#### 4.3.1 Complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)]

Pelo procedimento descrito no item 3.6, pode-se obter cromatogramas para o produto obtido a partir do cicloexeno. Foi utilizado o hexadecano como padrão interno com a concentração de 0,001 mol L<sup>-1</sup>. Na Tabela 24 está apresentado os tempos de retenções para o cicloexano e o cicloexeno e o padrão interno.

**Tabela 24** - Tempos de retenção obtidos para o cicloexano, cicloexeno e o hexadecano.

Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)
Cicloexeno		2.9
Cicloexano		2.7
Hexadecano		7.8

**Fonte:** Própria autoria.

Pela cromatografia gasosa foi feito análises para os três complexos de Ru (II) sintetizados na conversão do alceno selecionado, sendo ele o cicloexeno. Na Tabela 25 apresenta os dados de temperatura em °C, rotação por minuto, pressão em psi, o tempo de análise em hora, a porcentagem de conversão e os valores calculados de TON (Timer on Delay) e TOF (Timer Off Delay).

**Tabela 25** - Conversão do cicloexeno em 20h de análise para os três complexos.

Complexo	Temperatura (°C)	Pressão (psi)	Tempo (h)	Conversão (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4Me-NN)]		215				
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,6Me-NN)]	80	218	20	100	1000	50
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(2,4,6Me-NN)]		216				

TON = número de mols do produto/número de mol do precursor; TOF = TON/h

**Fonte:** Própria autoria.

Pela Tabela 25 observa-se que para os três complexos a conversão do cicloexeno teve máxima conversão para cicloexano, por isso foram realizados análises em menores tempos para observar o comportamento do complexo na hidrogenação. Foram realizadas análises em menos tempo para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] na situação de temperatura em 25-80 °C e a pressão de 15 barr de H<sub>2</sub>. Foram retiradas alíquotas em intervalo de 15 minutos durante 3 horas, totalizando 13 amostras. Os dados obtidos nas análises foram convertidos em concentração a partir dos dados da curva de calibração e estão apresentadas na Tabela 26 e o gráfico da concentração do cicloexeno em mol por litro versus o tempo em hora está apresentado na Figura 42.

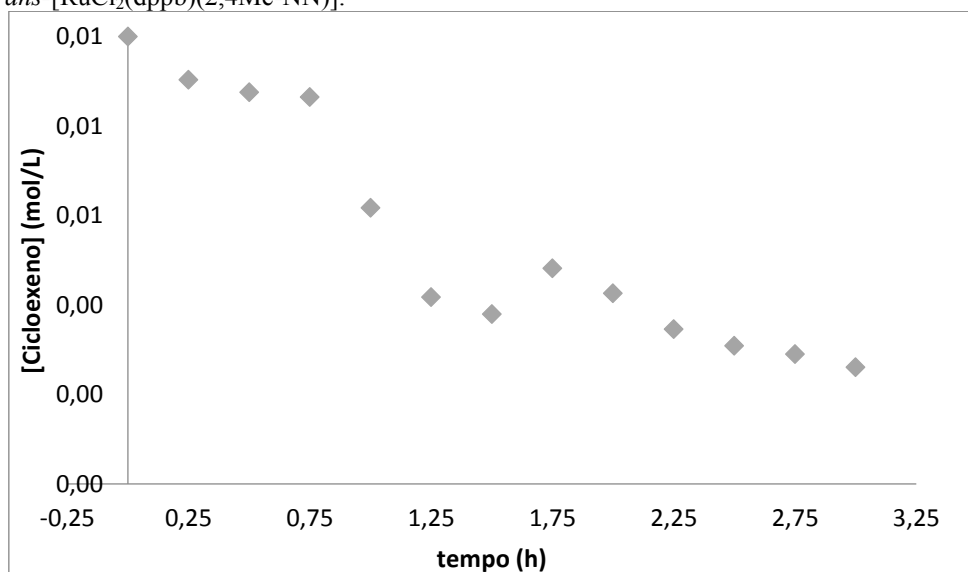
**Tabela 26** - Dados do tempo em hora e a concentração em mol/L do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].

Balões	Tempo (h)	Concentração (mol/L)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	0h	0,01000	1000	
2	15min	0,00904		
3	30min	0,00876		
4	45min	0,00865		
5	1h	0,00617	380	380
6	1h15min	0,00418		
7	1h30min	0,00380		
8	1h45min	0,00482		
9	2h	0,00426	574	287
10	2h15min	0,00346		
11	2h30min	0,00309		
12	2h45min	0,00291		
13	3h	0,00261	739	246

TON = número de mols do produto/número de mol do precursor; TOF = TON/h

**Fonte:** Própria autoria.

**Figura 42** - Reação de transferência de hidrogênio para o cicloexeno (mol/L) em função do tempo (h) utilizando o catalisador *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].



**Fonte:** Própria autoria.

Na Figura 42 é possível observar um decréscimo exponencial da concentração do cicloexeno em função do tempo. Isso pode ser um indicativo que a reação de transferência de hidrogênio seja de primeira ordem como o esperado por se tratar de apenas um substrato na reação. Também é observado em 0,75h e em 1,75h um aumento na concentração, o que pode ser explicado pelo fato que a rotação não foi parada na obtenção das alíquotas.

A equação de primeira ordem pode ser reescrita como descrito em Equação 1 na qual  $[A]$  é a concentração do substrato,  $k$  é a constante cinética da reação.<sup>22</sup>

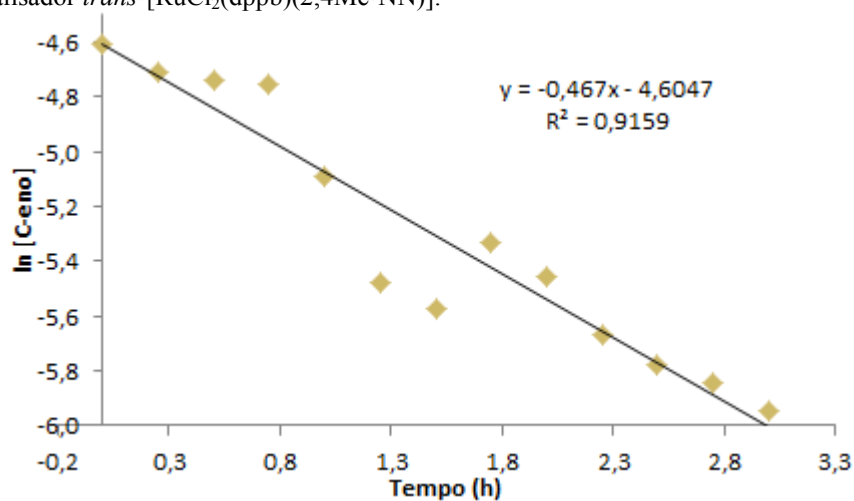
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (1)$$

Ao integrar a Equação 1 considerando o tempo em 0 tem-se a Equação 2 na qual observa-se que o coeficiente angular é  $-k$ .<sup>22</sup>

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad (2)$$

Com a Equação 2 foi possível a construção do gráfico de  $\ln [A]$  em função do tempo (h) como apresentado na Figura 43. A constante de velocidade da reação é dada pelo coeficiente angular é  $-k$ .<sup>23</sup>

**Figura 43** - Reação de transferência de hidrogênio para o *ln* de cicloexeno (mol/L) em função do tempo (h) utilizando o catalisador *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].



Fonte: Própria autoria.

Como previsto anteriormente, com a Figura 43 foi possível a confirmação de que a reação de transferência de hidrogênio foi de pseudo-primeira ordem com o coeficiente angular negativo. O valor de  $k$  obtido foi obtido através da equação  $[\text{cicloexeno}] = -0,467t - 4,6047$  sendo o valor de  $-0,467 \text{ h}^{-1}$ .



## 5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram realizadas as sínteses de três ligantes e caracterizados com técnicas como análise elementar (CHN), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia de absorção na região de ultravioleta-visível e espectroscopia na região do infravermelho (IV). O CHN dos ligantes foi constatado algumas impurezas, porém dentro do esperado para eles. A técnica de infravermelho (IV) foi eficaz para identificar os grupos funcionais presentes nas estruturas e a técnica de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível permitiu-se observar as transições eletrônicas de carga intraligante e a ligação contendo o átomo de nitrogênio. As técnicas de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  foram essenciais para a comprovação das estruturas.

Os complexos foram realizados a partir dos três ligantes sintetizados. Os complexos e os ligantes foram caracterizados pelas mesmas técnicas. Na técnica de análise elementar para o carbono e o hidrogênio obtiveram-se resultados condizentes com o esperado e pode-se através de confirmar a estrutura proposta. Foi observado as bandas referentes às ligações C=N pela análise de espectroscopia na região do infravermelho e o deslocamento de bandas. Pela análise de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  foram observados que os três complexos são isômeros *trans* por terem apenas um singlete.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfinas, aminas, iminas e hidretos.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. 2010, 101p
- <sup>2</sup> NASCIMENTO, R. D.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; DEFLON, V. M.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. **Mixed diphosphine/diamine ruthenium (II) isomers: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones.** Journal of Molecular Structure. 2018, v. 1152, 277-285p
- <sup>3</sup> REZAYEE, N. M.; HUFF, C. A.; SANFORD, M. S. **Tandem Amine and Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol.** J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (3), 1028–1031p
- <sup>4</sup> SABATER, S.; MULLER-BUNZ, H.; ALBRECHT, M. **Carboxylate-Functionalized Mesoionic Carbene Precursors: Decarboxylation, Ruthenium Bonding, and Catalytic Activity in Hydrogen Transfer Reactions.** Organometallics, 2016, 35 (13), 2256–2266p
- <sup>5</sup> RODRIGUES, C.; DELOLO, F. G.; FERREIRA, L. M.; MAIA, P. S., DEFLON, V. M.; REBEAH, J.; BRÜCKNER, A.; NORINDER, J.; BÖRNER, A.; BOGADO, A. L.; BATISTA, A. A. **Ruthenium(III)/phosphine/pyridine complexes applied in the hydrogenation reactions of polar and apolar double bonds.** Journal of Molecular Structure, 2016, 1111, 84-89p
- <sup>6</sup> MURAHASHI, S.I; NAKAE, T; KOMIYA, N. **“Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cyanation of Tertiary Amines with Molecular Oxygen or Hydrogen Peroxide and Sodium Cyanide: sp<sub>3</sub> C-H Bond Activation and Carbon-Carbon Bond Formation”.** J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 11005–11012p

- <sup>7</sup> NORINDER, J.; RODRIGUES, C.; BORNER, A. **Tandem hydroformylation-acetalization with a ruthenium catalyst immobilized in ionic liquids**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014, v. 391, 139-149p
- <sup>8</sup> BRESSAN, M.; RIGO, P. **Five-coordinate complexes of ruthenium (II) with di(tertiary phosphines)**. *Inorganic Chemistry*. 1975, 14 (9), 2286-288p
- <sup>9</sup> WIETHAUS, G. **Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear. Dissertação de Mestrado**. Departamento de Química Orgânica do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2010, 163p
- <sup>10</sup> SANTOS, E. J. **Preparação, Caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004, 124p
- <sup>11</sup> DUPONT, Jairton. **A CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 25 ANOS: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO**. *Quim. Nova*, [s. l.], v. 25, p. 12-13, 2002.
- <sup>12</sup> BADHURI, S.; MUKESH, D. **Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications**. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 239 p.
- <sup>13</sup> STEPHESON, T.A & WILKINSON, G. **“New complexes of ruthenium(II) and ruthenium(III) with diphenylphosphine, triphenylarzne, trichlorostannate, pyridine and other ligands”**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28: 945, 1966.

<sup>14</sup> HALPERN, J. Mechanistic Aspects of Homogeneous Catalytic Hydrogenation and Related Processes. **Inorganica Chimica Acta**, 50, p. 11-19, 1981.

<sup>15</sup> RAMOS, T. S. **Síntese e Caracterização de Complexos Organometálicos de Rutênio (II) Contendo Ligantes N-N Doadores Aplicados em Catálise Homogênea**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia - Minas Gerais, 2017. 95p.

<sup>16</sup> PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

<sup>17</sup> MAIA, D. O. **Síntese e caracterização de complexos de Base de Schiff com níquel (II) ancorados no material mesoporoso SBA-15**. 2015. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. p. 93.

<sup>18</sup> SANTOS, L. S. **Síntese e caracterização de complexos fosfínicos/diimínicos de rutênio II**. 2020. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2020. p. 100.

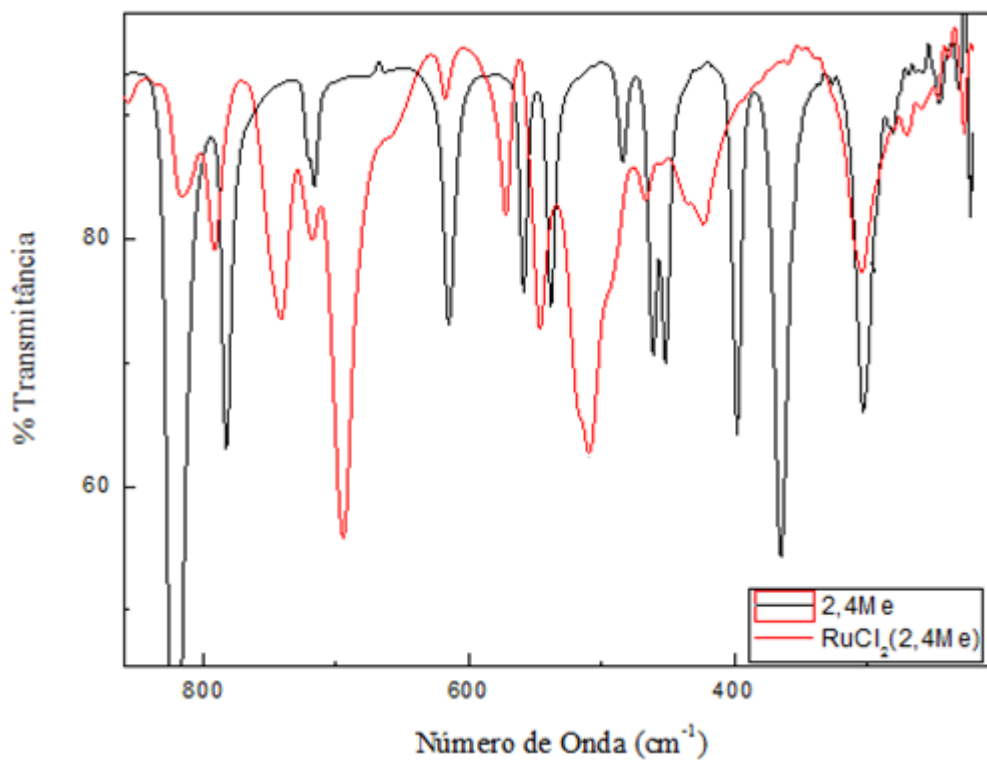
<sup>19</sup> NASCIMENTO, R. D. **Síntese, caracterização e atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio dos complexos de fórmula geral *cis/trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-P)(N-N)]**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2017. p. 81.

<sup>20</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. [S. l.]: LTC, 2006. 530 p.

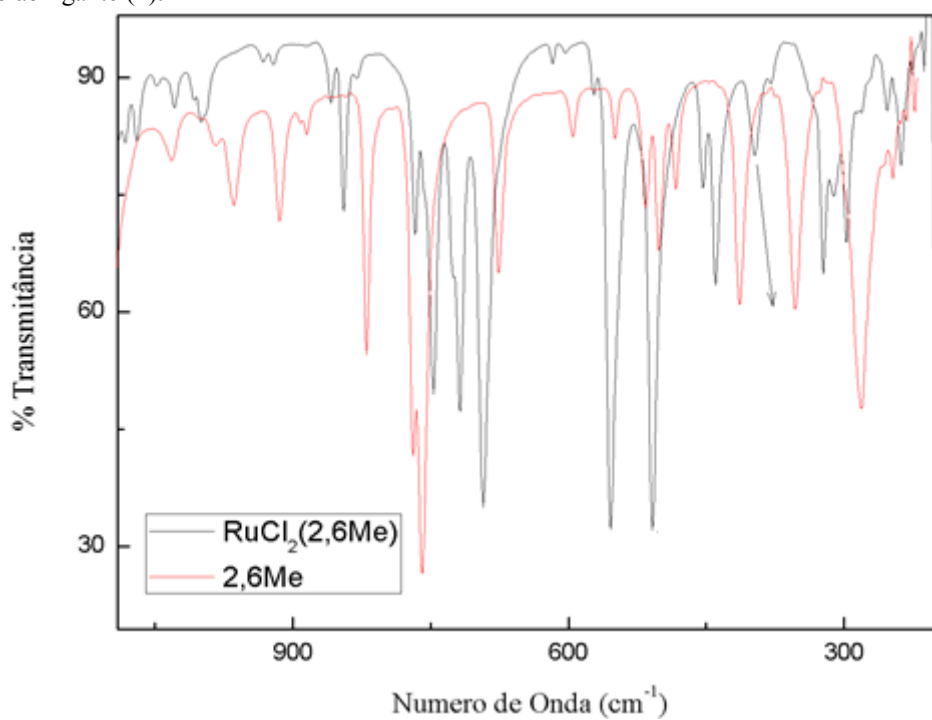
<sup>21</sup> WARAD, I.; AL-HUSSAIN, H.; AL-FAR, R.; MAHFOUZ, R.; HAMMOUTI, B.; HADDA, T. B.. **Synthesis, spectral, thermal, X-ray single crystal of new RuCl<sub>2</sub>(dppb)diamine complexes and their application in hydrogenation of Cinnamic aldehyde.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [s. l.], ano 95, p. 374-381, 12 abr. 2012.

<sup>22</sup> MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. **Química Inorgânica.** 5 ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

<sup>23</sup> RAMOS, T. S. **Síntese e Caracterização de Complexos Organometálicos de Rutênio (II) Contendo Ligantes N-N Doadores Aplicados em Catálise Homogênea.** Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia - Minas Gerais, 2017. 95p.

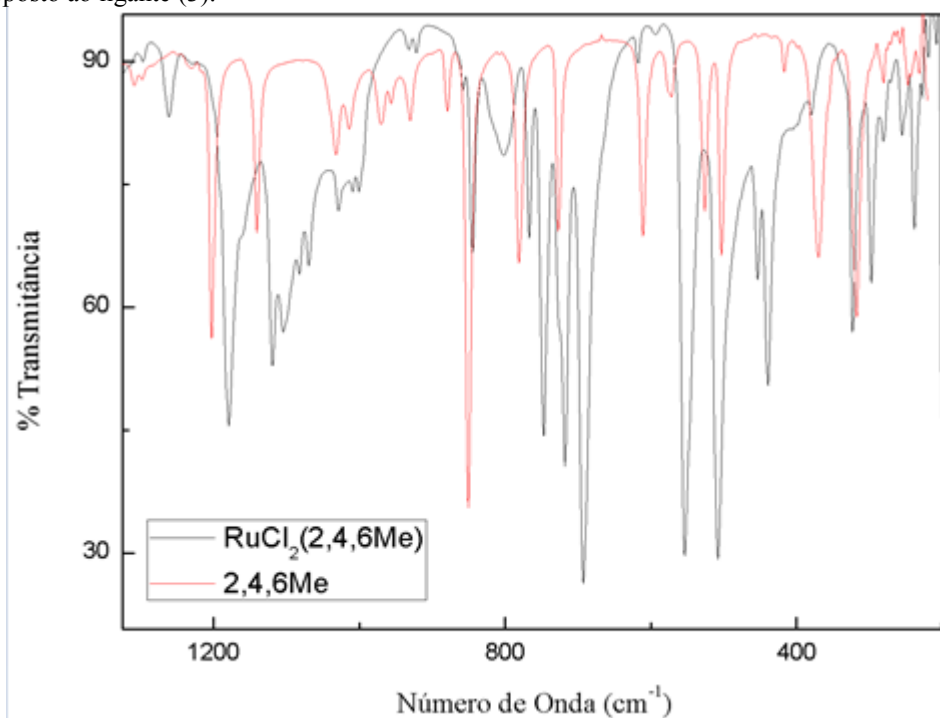
**APÊNDICE A: Espectros de Infravermelho ampliados em 1400 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .****Figura 44** - *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)] sobreposto ao ligante (1).

Fonte: Própria autoria.

**Figura 45** - Ampliação do espectro na região do infravermelho para o complexo *Trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,6Me-NN)] sobreposto ao ligante (2).

Fonte: Própria autoria.

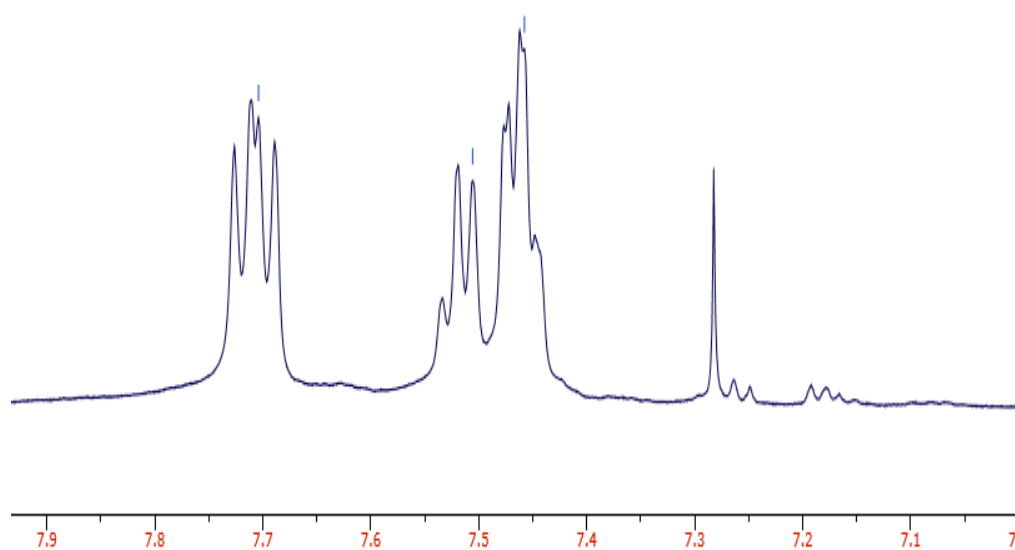
**Figura 46** - Ampliação do espectro na região do infravermelho para o complexo *Trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4,6Me-NN)] sobreposto ao ligante (3).

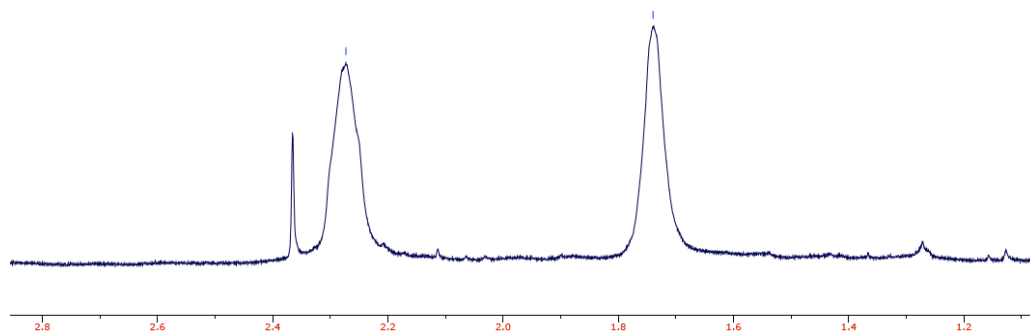


Fonte: Própria autoria.

## APÊNDICE B: Ampliação dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C dos complexos.

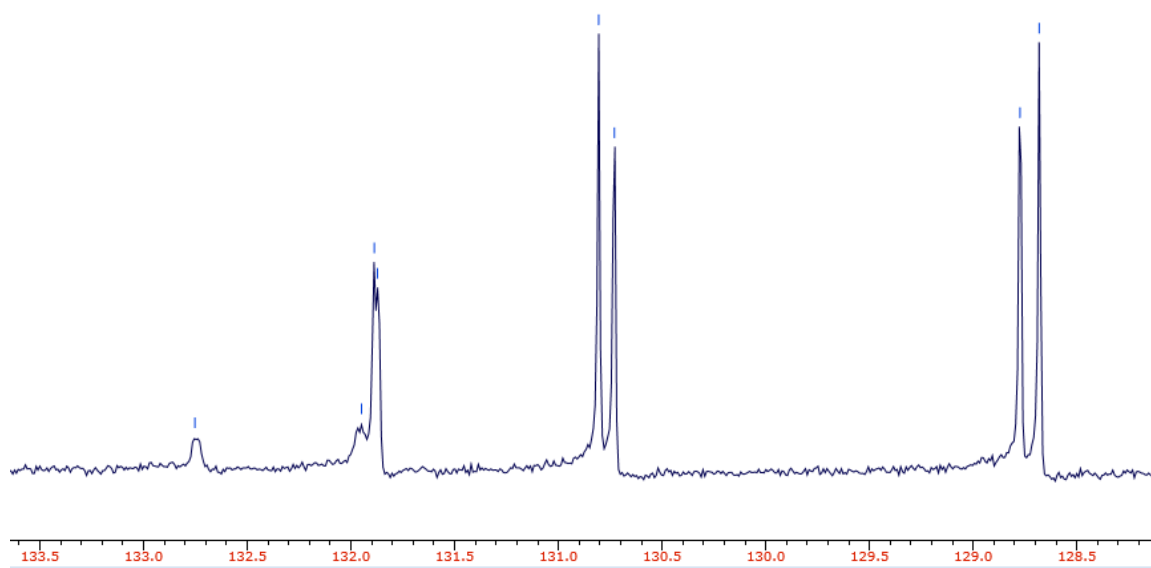
**Figura 47** - Espectros de RMN <sup>1</sup>H com ampliação para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,4Me-NN)].





Fonte: Própria autoria.

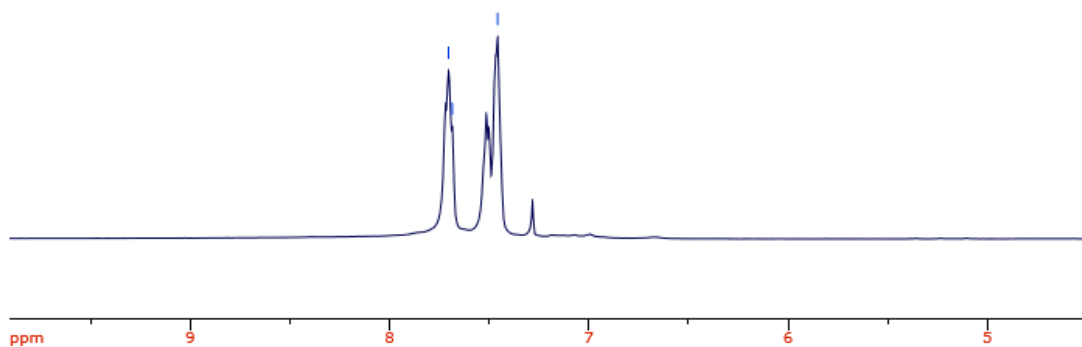
Figura 48 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  com ampliação para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4\text{Me-NN})]$ .



Fonte: Própria autoria.

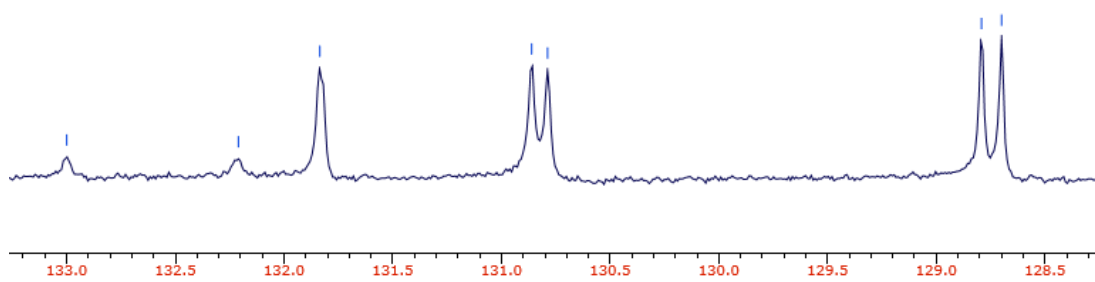


**Figura 49** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  com ampliação para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$ .



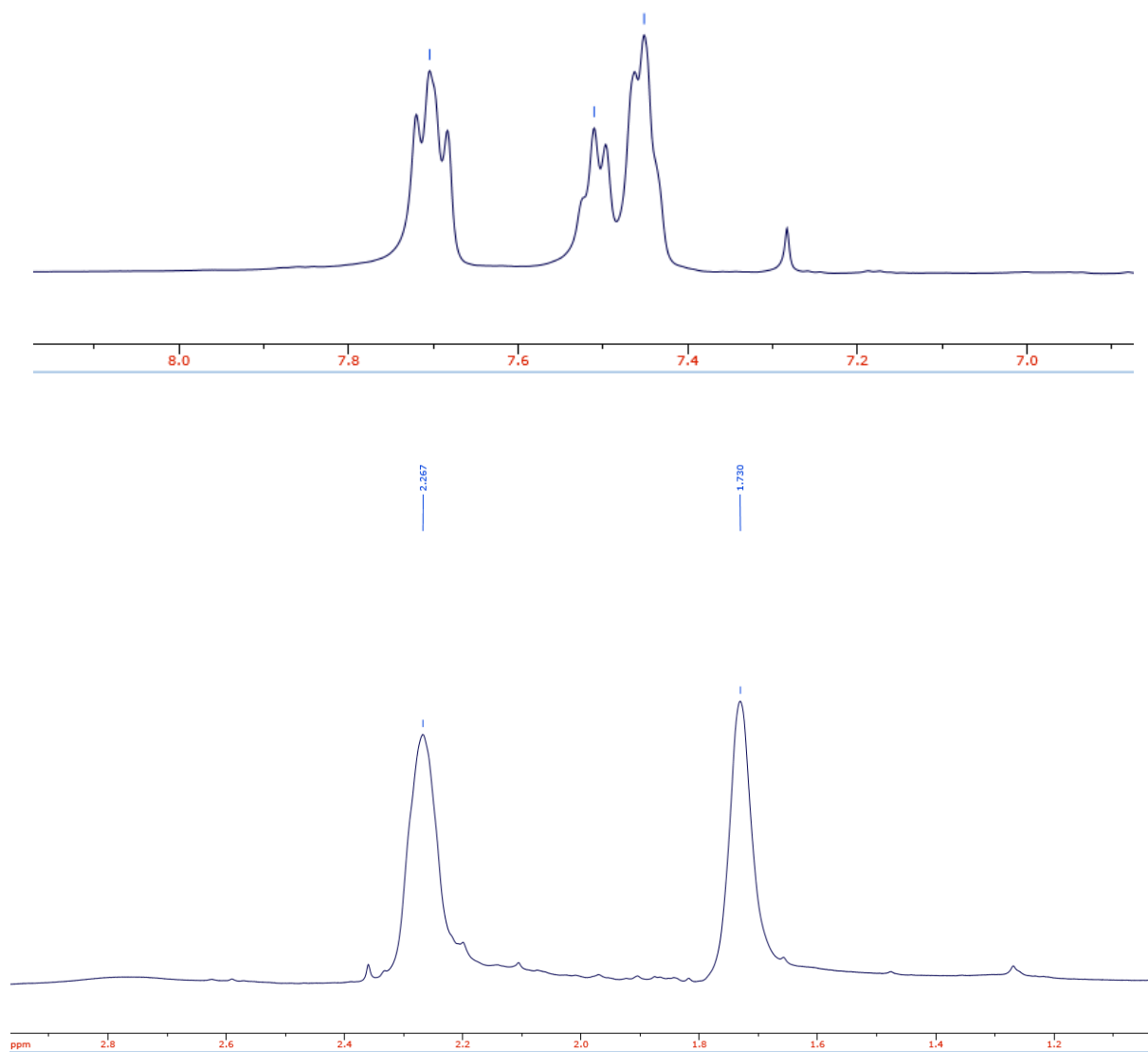
Fonte: Própria autoria.

**Figura 50** - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  com ampliação para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,6\text{Me-NN})]$ .



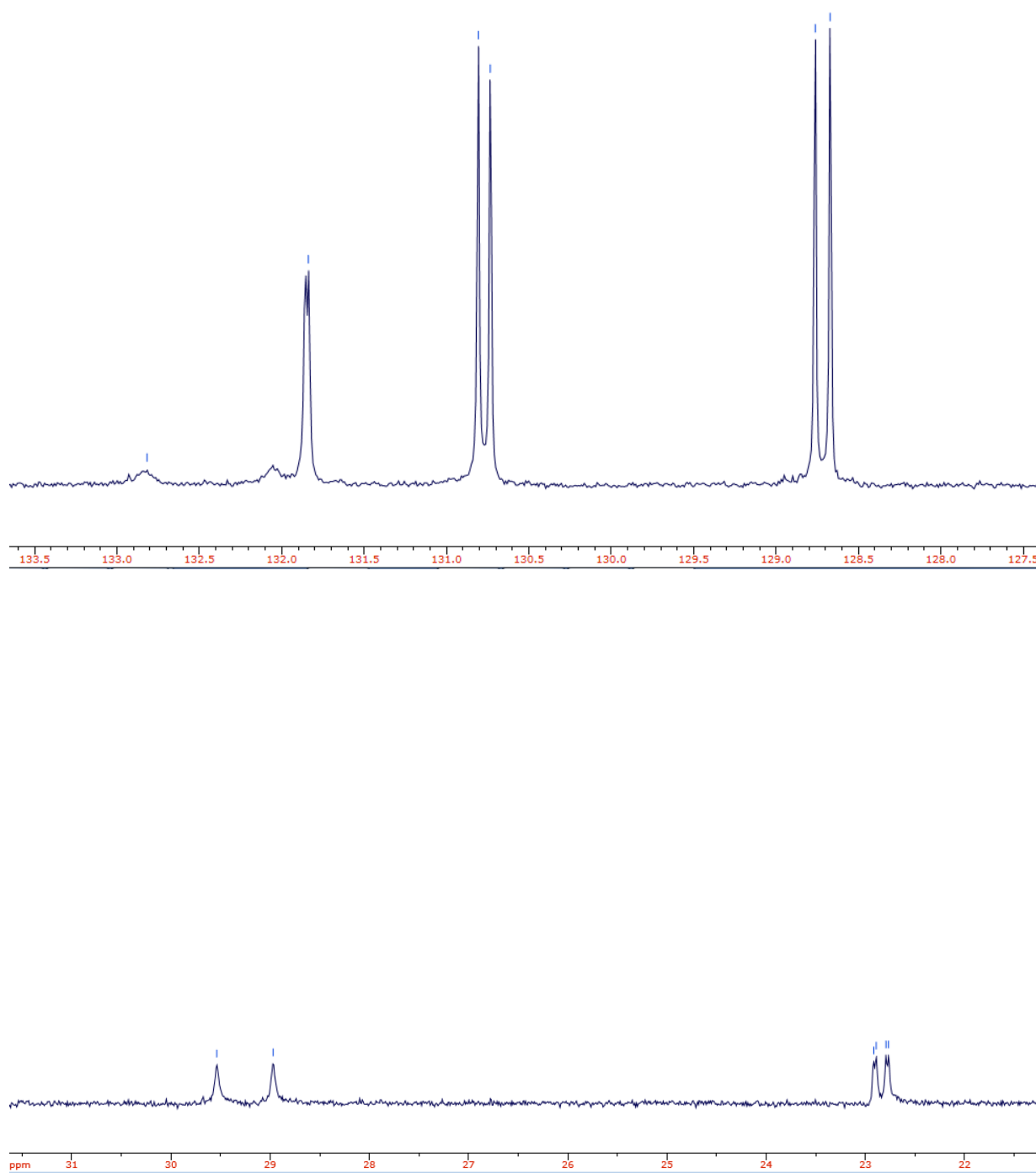
Fonte: Própria autoria.

**Figura 51** - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  com ampliação para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .



**Fonte:** Própria autoria.

**Figura 52** - Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  com ampliação para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,4,6\text{Me-NN})]$ .



**Fonte:** Própria autoria.