



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**THIAGO DOS SANTOS RAMOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO  
LIGANTES N-N DOADORES APLICADOS NA  
HIDROGENAÇÃO DE ARILCETONAS.**

Uberlândia (MG), Junho de 2017

THIAGO DOS SANTOS RAMOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS  
ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO  
LIGANTES N-N DOADORES APLICADOS NA  
HIDROGENAÇÃO DE ARILCETONAS.**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Uberlândia como  
requisito à obtenção do grau de Mestre em  
Química.

**Orientador:** Prof. Dr. André Luiz Bogado

Uberlândia (MG), Junho de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

R175s  
2017      Ramos, Thiago dos Santos, 1990-  
            Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio  
(II) contendo ligantes N-N doadores aplicados na hidrogenação de  
arilcetonas. / Thiago dos Santos Ramos. - 2017.  
            117 f. : il.

            Orientador: André Luiz Bogado.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
            Inclui bibliografia.

            1. Química - Teses. 2. Rutênio - Teses. 3. Catalise homogênea -  
Teses. 4. Hidrogenação - Teses. I. Bogado, André Luiz. II. Universidade  
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

CDU: 54

---



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 256/PPQUI.

DATA: 02/06/2017

DISCENTE: Thiago dos Santos Ramos

MATRÍCULA: 11512QMI014

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e Caracterização de Complexos Organometálicos de Rutênio (II) Contendo Ligantes N-N Doadores Aplicados na Hidrogenação de Arilcetonas

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciências dos Materiais: Química de do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Interação de Nanopartículas de Ouro com Complexos de Rutenio e Aplicação em Catálise Homogenea (CNPq 44799/2014-1)

Às quatorze horas do dia dois de junho do ano dois mil e dezessete, no Auditório III no Campus da FACIP/UFU em Ituiutaba, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Márcio Perez de Araujo, da Universidade Federal do Paraná, Gustavo Von Poelhsitz do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU) e André Luiz Bogado, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo  
UFPR

Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz – UFU

Orientador(a): Prof Dr. André Luiz Bogado – FACIP-UFU

*A meu pai Marco Antônio Ramos que sempre esteve olhando por mim, dedico esta  
dissertação a você pai.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, eu sou muito grato a ti Senhor por este presente maravilhoso que é a vida! Agradeço também pelas pessoas que o Senhor colocou em meu caminho. Algumas delas me inspiram, me ajudam, me desafiam e me encorajam a ser cada dia melhor.

Ao Prof. Dr. André Luiz Bogado, pela estrutura de trabalho oferecida, pela orientação desde a iniciação científica, dedicação, amizade, cuidado e todo apoio durante este trabalho.

Aos meus pais, por me terem dado educação, valores e por me terem ensinado a andar sempre em frente. A meu pai (in memoriam), que onde quer que esteja, nunca deixou de me amar, nem de confiar em mim. Pai, meu amor eterno. À minha mãe, amor incondicional. Mãe, você que me gerou e me alfabetizou, ensinando-me a ler, viu como aprendi direitinho? A vocês que, muitas vezes, renunciaram aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

A minha noiva Luana por todo amor e carinho, te amo!

A minha Vó, Francisca, por todos os conselhos e orações. A minha irmã Lauane, meu tio Sérgio e demais familiares por completarem minha vida com muito amor, união e alegria.

Aos eternos amigos Marcos V. (Marco Vêi), Lorena (lolo), Adryelly, Patrícia, Sidney, Lorraine L. (loh), Allyson L., Rebecca D. (fubeca) e Carlão pelo companheirismo há mais de 5 anos e a dedicação, sempre ao meu lado nos melhores e piores momentos.

Aos amigos do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) e do Bloco A2: Cassio, Diego, Lais A., Lauro, Dielli, Luana V, Giselle, Matheus S., Wilson Y., Wilson T., Leandro, Luiz, Scarlet, Marcela K., Andréia e Júlia pela amizade.

A capes pela concessão da bolsa de mestrado.

A Rede Mineira de Química e FAPEMIG e FINEP pelo suporte financeiro durante este trabalho

Ao Prof. Dr. Luís R. Dinelli pela amizade e apoio em vários momentos de discussões sobre o trabalho.

Aos Profs. André L. dos Santos e Prof<sup>a</sup>. Regina M. Takeuchi pela análise e tratamento dos dados eletroquímicos.

Ao Prof. Dr. Victor Deflon (IQSC-USP), pela resolução da estrutura cristalográfica.

Ao Prof. Dr. Luciano M. Lião (IQ-UFG Campus Samambaia) e a aluna de doutorado Andressa Kuhnem Silva, pela resolução da ressonância magnética nuclear.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT).

A todos agradeço pela contribuição dada a este trabalho seja ela direta ou indiretamente.

*“É mais fácil obter o que se deseja com um sorriso do que à ponta da espada. ”*  
*William Shakespeare*

*“A felicidade às vezes é uma bênção - mas geralmente é uma conquista. ”*  
*Paulo Coelho*

## Resumo

Complexos rutênio-arenos são amplamente estudados como catalisadores homogêneos ao longo dos últimos anos, principalmente com aplicações em reações de hidrogenação de ligações polares. Estes complexos são promissores na redução de ligações polares do tipo C=O de arilcetonas. Como consequência destes estudos o objetivo do trabalho foi aplicar uma série de complexos rutênio-areno coordenados a ligantes iminopiridínicos na redução de cetonas. Inicialmente foram sintetizados e caracterizados seis ligantes iminopiridínicos N-N doadores {*N*-(piridina-2-metileno)anilina (Amp); 4-cloro-*N*-(piridina-2-metileno)anilina (Clmp); 4-metil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina (Memp); 4-*terc*-butil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina (Tbmp); 2,6-dietil-*N*-(piridina-2 metileno)anilina (Diemp); 2,6-diisopropil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina (Diipmp)} a partir de uma reação de condensação entre a anilinas *orto*- ou *para*- substituída e a 2-piridinocarboxialdeído, na presença de ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador. O complexo binuclear de Ru(II) [RuCl( $\mu$ -Cl)(*p*-cym)]<sub>2</sub> {onde *p*-cym = *para*-cimeno} foi utilizado como precursor de síntese para preparar seis complexos com fórmula geral [RuCl(*p*-cym)(N-N)]PF<sub>6</sub>. As caracterizações dos ligantes e complexos foram realizadas através das técnicas de análise elementar, condutividade molar iônica, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta, espectroscopia vibracional na região infravermelho, voltametria cíclica e RMN <sup>1</sup>H. As estruturas dos complexos [RuCl(*p*-cym)(Diipmp)]PF<sub>6</sub> e [RuCl(*p*-cym)(Memp)]PF<sub>6</sub> foram determinadas por difração de raios X de monocristal. A análise elementar dos ligantes e dos complexos estão de acordo com a estrutura química sugerida. A condutividade molar iônica para os complexos em solução de acetonitrila e diclorometano confirmam que estes são eletrólito 1:1. Os complexos apresentaram processo anódico próximo a 1,80 V, processo irreversível, que proporciona a descoordenação do ligante *p*-cym e consequente formação in situ de solvatos complexos de formula geral [RuCl(N-N)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> os quais apresentam valores de *E*<sub>1/2</sub> próximos a 1,1 V. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H para os ligantes livres apresentaram sinais próximos de 8,15-8,30 ppm e 8,50-8,73 ppm para a série de ligantes N-N, que são referentes aos núcleos de hidrogênios ligados a carbonos adjacentes aos nitrogênios imínicos e piridínicos. Para os complexos foram observados a presença de deslocamentos químicos mais desblindados, confirmando a coordenação dos ligantes N-N ao centro metálico. A presença do ligante *p*-cym foi confirmada a partir dos deslocamentos químicos do núcleo de hidrogeno isopropílico, o qual gera um dubleto próximo a 0,98-1,30 ppm e septeto próximo a 2,30-3,15 ppm, que é referente ao acoplamento das metilas com o hidrogênio isopropílico. Os complexos

apresentaram uma boa atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio para redução dos substratos analisados utilizando isopropanol como doador de hidrogênio e solvente, destacando aos complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$  que apresentaram conversões acima de 80% e o menor valor de desvio padrão relativo para os dois substratos. Utilizando estes complexos, foi realizado o estudo cinético das reações de transferências de hidrogênio onde foi possível verificar a dependência da conversão do substrato em relação à mudança de temperatura. Também foram determinados os parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ), correlacionando-os com o comportamento reacional de cada complexo.

**Palavras-chave:** Rutênio(II), Catálise homogênea, Hidrogenação.

## Abstract

Ruthenium-arene complexes are widely studied as homogeneous catalysts over the last years, especially in applications with polar bonds hydrogenation reactions. These ruthenium-arene complexes are promising in the reduction of polar C=O type bonds of arylketones. As a consequence of these studies the objective of this work was to apply a series of coordinated ruthenium-arene complexes to iminopyridine ligands in the reduction of ketones. Initially were synthesized and characterized six iminopyridines ligands N-N donor {*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Amp); 4-chloro-*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Clmp); 4-methyl-*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Memp); 4-tert-butyl-*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Tbmp); 2,6-diethyl-*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Diemp); 2,6-diisopropyl-*N*-(pyridine-2-methylene)aniline (Diipmp)} by the condensation reaction between an aniline *ortho*- or *para*-substituted and 2-pyridinecarboxaldehyde in the presence of p-toluenesulfonic acid as catalyst. The binuclear ruthenium(II) complexes  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$  { *p*-cym = *para*-cymene} was using as the synthesis precursor to prepare six complexes of general formula  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{N-N})]\text{PF}_6$ . The ligands and complexes characterizations were performed using  $^1\text{H}$  NMR, cyclic voltammetry, infrared vibrational spectroscopy, ultraviolet and visible electron spectroscopy, elemental analysis and molar conductivity. The structure of the complexes  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Dipimp})]\text{PF}_6$  and  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$  were determined by single-crystal X-ray diffraction. The elemental analysis of the ligands and the complexes are according to the suggested chemical structure. The ionic molar conductivity for the solution complexes of acetonitrile and dichloromethane confirm that these are 1:1 electrolyte. The complexes presented an anode process close to 1.80 V, an irreversible process, which leads to the incoordination of the *p*-cym ligand and consequent in situ formation of complex solvates of the general formula  $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  which have values of  $E_{1/2}$  near 1.1 V.  $^1\text{H}$  NMR spectra for the free ligands showed singlets and doublets close to 8.15-8.30 ppm and 8.50-8.73 ppm for the ligands series N-N, these chemical shifts are due to the carbon-bonded hydrogen core adjacent to the imine e pyridine nitrogens. The complexes also showed the presence of theses chemical shifts a little more deshielding, confirming the ligands N-N coordination. The presence of the *p*-cym ligand was confirmed by the chemical shifts of the hydrogen core of the isopropyl radical, which yields doublets close to 0.98-1.30 ppm and septets close to 2.30-3.15 ppm, which is related to the coupling of methyl with isopropyl hydrogen. The complexes presented good catalytic activity in hydrogen transfer reactions to reduce the substrates analyzed using isopropanol as a source of hydrogen and solvent,

emphasizing the complexes  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$  and  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$  which showed conversions above 80% and the lowest relative standard deviation value for the two substrates. Using these complexes, a kinetic study of the hydrogen transfer reactions was carried out, where it was possible to verify the dependence of the substrate conversion on the temperature change. It was also determined the thermodynamic parameters such as the free energy of Gibbs of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ), enthalpy of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) and entropy of activation ( $\Delta S^\ddagger$ ), correlating them with the reaction behavior of each complex.

**Keywords:** Ruthenium(II), Homogeneous Catalysis, Hydrogenation.

## Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de energia entre uma reação na presença e na ausência de catalisador. ....	24
Figura 2. Esquema geral de hidrogenação de olefinas. ....	26
Figura 3. Mecanismo de hidrogenação de alcenos utilizando o catalisador de Wilkinson. ....	27
Figura 4. Mecanismo de uma reação de transferência de hidrogênio utilizando complexos de rutênio e isopropanol como fonte de hidrogênio. ....	28
Figura 5. Transferência de hidrogênio ao substrato via mecanismos de esfera interna e externa. ....	29
Figura 6. Estrutura "sanduíche" do ferroceno. ....	31
Figura 7. Exemplos de complexos de rutênio-arenos utilizados como catalisadores. ....	32
Figura 8. Representação da transferência assimétrica de hidrogênio, estudada por Noyori e Ikariya na década de 1990, onde, moléculas orgânicas atuam como doadores de hidrogênio. ....	34
Figura 9. Representação da reação de transferência de hidrogênio para compostos carbonílicos aromáticos e acetilênicos, onde são obtidos produtos de elevada pureza enantiomérica. ....	35
Figura 10. Transferência de hidrogênio para compostos carbonílicos, utilizando o 2-propanol como fonte de hidrogênio. ....	36
Figura 11. Estrutura do ligante Amp. ....	45
Figura 12. Estrutura do ligante Clmp. ....	45
Figura 13. Estrutura do ligante Memp. ....	46
Figura 14. Estrutura do ligante Tbump. ....	46
Figura 15. Estrutura do ligante Diemp. ....	47
Figura 16. Estrutura do ligante Diipmp. ....	47
Figura 17. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Amp})]\text{PF}_6$ . ....	49
Figura 18. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$ . ....	50
Figura 19. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ . ....	51
Figura 20. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$ . ....	51
Figura 21. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diemp})]\text{PF}_6$ . ....	52
Figura 22. Estrutura proposta para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ . ....	53
Figura 23. Espectro UV-Vis para os complexos $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ e $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ obtidos em acetonitrila, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . ....	56
Figura 24. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo. ....	58
Figura 25. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de 2000 a $3750 \text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo. ....	58
Figura 26. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de 1300 a $1680 \text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo. ....	59

Figura 27. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de 500 a 1000 $\text{cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo.....	60
Figura 28. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	62
Figura 29. Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	63
Figura 30. Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	64
Figura 31. Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	65
Figura 32. Voltamograma cíclico registrado para o complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	66
Figura 33. Voltamograma cíclico registrado para o ligante livre Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ de HTBA a 100 $\text{mV s}^{-1}$ .....	66
Figura 34. Espectro RMN $^1\text{H}$ do ligante livre Diipmp em $\text{CHCl}_3$ (capilar de $\text{CDCl}_3$ ).....	68
Figura 35. Espectro RMN $^1\text{H}$ do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diipmp}]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	69
Figura 36. Visualização POV ray da estrutura cristalina para o $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ .....	72
Figura 37. Visualização POV ray da estrutura cristalina para o $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ .....	72
Figura 38. Cromatograma para acetofenona. ....	77
Figura 39. Cromatograma para 4-metilacetofenona. ....	78
Figura 40. Curva de calibração para acetofenona. ....	78
Figura 41. Curva de calibração para feniletanol.....	79
Figura 42. Curva de calibração para 4-metilacetofenona.....	79
Figura 43. Mecanismo proposto por Gichumbi e colaboradores para a transferência de hidrogênio a substratos cetonas, catalisada por complexos de Ru(II). ....	83
Figura 44. Gráfico de $[\text{acetofenona}] \text{ mol L}^{-1}$ vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diipmp.....	84
Figura 45. Gráfico de $[\text{acetofenona}] \text{ mol L}^{-1}$ vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp. ....	85
Figura 46. Gráfico de % de Feniletanol vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diipmp.....	86
Figura 47. Gráfico de % de Feniletanol vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp. ....	86
Figura 48. Gráficos de $\ln [A]$ vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diipmp. ....	88

Figura 49. Gráficos de $\ln [A]$ vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp. ....	89
Figura 50. Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ , da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diimp. ....	91
Figura 51. Gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ , da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp. ....	92
Figura 52. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Amp e seu respectivo complexo. ....	104
Figura 53. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Clmp e seu respectivo complexo.....	105
Figura 54. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Memp e seu respectivo complexo. ....	105
Figura 55. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Tbump e seu respectivo complexo.....	106
Figura 56. Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Diemp e seu respectivo complexo.....	106
Figura 57. Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Amp, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	107
Figura 58. Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Clmp, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	107
Figura 59. Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Memp, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ..	108
Figura 60. Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Tbump, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ..	108
Figura 61. Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Diemp, obtido em acetonitrila, $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ....	109
Figura 62. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Amp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	110
Figura 63. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Clmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	111
Figura 64. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Memp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	111
Figura 65. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Tbump com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	112
Figura 66. Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Diemp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s <sup>-1</sup> . ....	112
Figura 67. Espectro RMN <sup>1</sup> H do ligante livre Amp em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (capilar de CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). ....	113
Figura 68. Espectro RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl( <i>p</i> -cym)Amp]PF <sub>6</sub> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (capilar de CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). ..	113
Figura 69. Espectro RMN <sup>1</sup> H do ligante livre Clmp em MeOH (capilar de MeOD). ....	114
Figura 70. Espectro RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl( <i>p</i> -cym)Clmp]PF <sub>6</sub> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (capilar de CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). ....	114
Figura 71. Espectro RMN <sup>1</sup> H do ligante livre Memp em MeOH (capilar de MeOD). ....	115

Figura 72. Espectro RMN $^1\text{H}$ do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Memp}]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	115
Figura 73. Espectro RMN $^1\text{H}$ do ligante livre Tbump em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	116
Figura 74. Espectro RMN $^1\text{H}$ do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Tbump}]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	116
Figura 75. Espectro RMN $^1\text{H}$ do ligante livre Diemp em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	117
Figura 76. Espectro RMN $^1\text{H}$ do complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diemp}]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (capilar de $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). .....	117

## Lista de Esquemas

Esquema 1. Síntese dos ligantes N-N.....	44
Esquema 2. Síntese do complexo (1). ....	48
Esquema 3. Síntese dos complexos de Ru (II). ....	49
Esquema 4. Redução catalítica da acetofenona por complexos de Ru(II). ....	80

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Transferência de hidrogênio para cicloexanona catalisada pelos complexos 1a-d e 2a-d em isopropanol (Subst./Cat/Base razão de 10/0,005/4). .....	37
Tabela 2. Transferência de hidrogênio para cetonas catalisada pelo complexo 1d. ....	38
Tabela 3. Valores de concentrações utilizados nas construções das curvas de calibração. ....	42
Tabela 4. Dados de análise elementar para os ligantes iminopiridínicos. ....	54
Tabela 5. Dados de análise elementar para os complexos de Ru(II). ....	55
Tabela 6. Valores de condutividade e proporção de eletrólito determinados para os complexos de Ru(II), $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> a 27° C. ....	55
Tabela 7. Dados de espectroscopia na região do UV-vis, em acetonitrila, para os complexos de Ru(II). ....	57
Tabela 8. Dados de espectroscopia na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para os ligantes iminopiridínicos e seus respectivos complexos de Ru (II). ....	61
Tabela 9. Valores de potencial de meia onda para os complexos gerados em situ, determinados com eletrodo de carbono vítreo vs Ag/AgCl, HTBA (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) em acetonitrila. ....	67
Tabela 10. Valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas constantes de acoplamento para o ligante livre Diipmp. ....	68
Tabela 11. Valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas constantes de acoplamento para o [RuC( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub> . ....	70
Tabela 12. Valores de deslocamento químico $\delta$ , multiplicidade e integral para os ligantes iminopiridínicos e seus respectivos complexos. ....	71
Tabela 13. Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub> e [RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub> . ....	73
Tabela 14. Valores de distância de ligação para os complexos [RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub> e [RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub> obtidos por cristalografia de raios X monocristal. ....	74
Tabela 15. Ângulos de ligação selecionados para o complexo [RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub> . ....	75
Tabela 16. Ângulos de ligação selecionados para o complexo [RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub> . ....	76
Tabela 17. Tempos de retenção dos componentes da amostra. ....	77
Tabela 18. Hidrogenação da acetofenona utilizando diferentes complexos de rutênio. ....	81
Tabela 19. Hidrogenação da 4-metilacetofenona utilizando diferentes complexos de rutênio. ....	81
Tabela 20. Valores de $k$ (s <sup>-1</sup> ) obtidos a partir dos gráficos de $\ln k$ vs tempo para os complexos Ru-Clmp e Ru-Diipmp. ....	90
Tabela 21. Valores de $t_{1/2}$ calculados em diferentes temperaturas para os complexos Ru-Clmp e Ru-Diipmp. ....	90
Tabela 22. Valores de energia de ativação determinados para a reação de transferência de hidrogênio. ....	92

Tabela 23. Valores de energia de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ). .....	93
--	----

## Lista de Abreviaturas

TMS –Tetrametilsilano

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

$\delta$  – Deslocamento químico em ppm.

$^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio.

$J$  – Constante de acoplamento.

N-N – Ligante bidentado genérico com dois átomos de nitrogênio.

HTBA – Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio.

$E_{1/2}$  – Potencial de meia onda.

TON – “*Turnover number*” – Produtividade do catalisador (mols do produto / mols do catalisador).

TOF – “*Turnover frequency*” – frequência de turnover – (mols do produto / mols do catalisador/unidade de tempo).

IL – Transições inter e intra ligantes.

TCML – Transferência de carga metal – ligante.

$R$  – Constante dos gases ideais.

$k$  – Constante de velocidade.

$t$  – Tempo.

$A$  – Fator pré-exponencial.

$\Delta G^\ddagger$  – Energia livre de Gibbs de ativação.

$\Delta H^\ddagger$  – Entalpia de ativação.

$\Delta S^\ddagger$  – Entropia de ativação.

## Sumário

1	Introdução .....	23
1.1	Catalise .....	23
1.2	Hidrogenação .....	26
1.3	Complexos Organometálicos .....	30
1.4	Rutênio .....	31
2	Objetivos .....	39
3	Parte Experimental .....	40
3.1	Considerações Gerais .....	40
3.1.1	Obtenção da atmosfera inerte de Argônio .....	40
3.1.2	Solventes .....	40
3.1.3	Reagentes e químicos em geral .....	40
3.1.4	Reações de transferência de hidrogênio .....	40
3.1.5	Reações de transferência de hidrogênio no reator .....	41
3.1.6	Análise Cromatográfica.....	41
3.1.7	Reator para hidrogenação .....	41
3.1.8	Curvas de Calibração .....	42
3.1.9	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) .....	42
3.1.10	Ressonância magnética nuclear de RMN- <sup>1</sup> H .....	42
3.1.11	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	43
3.1.12	Condutimetria.....	43
3.1.13	Difração de raios X por monocristal .....	43
4	Síntese dos ligantes .....	44
4.1	<i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Amp).....	45
4.2	4-cloro- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Clmp).....	45
4.3	4-metil- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Memp) .....	46
4.4	4- <i>terc</i> -butil- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Tbump).....	46
4.5	2,6-dietil- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Diemp).....	47
4.6	2,6-diisopropil- <i>N</i> -(piridina-2-metileno)anilina, (Diipmp).....	47

5	Síntese dos complexos .....	48
5.1	di- $\mu$ -cloro-bis[cloro( $\eta^6$ -1- <i>isopropil</i> -4-metilbenzeno)rutênio(II)], [RuCl( $\mu$ -Cl)( <i>p</i> -cym)] <sub>2</sub> (1) .....	48
5.2	Síntese dos complexos de Ru(II) contendo os ligantes iminopiridínicos.....	48
5.3	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Amp)]PF <sub>6</sub> (2).....	49
5.4	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub> (3) .....	49
5.5	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub> (4) .....	50
5.6	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Tbump)]PF <sub>6</sub> (5) .....	51
5.7	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diemp)]PF <sub>6</sub> (6).....	52
5.8	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub> (7).....	52
6	Resultados e Discussão .....	54
6.1	Análise Elementar .....	54
6.2	Análise de Condutimetria.....	55
6.3	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	55
6.4	Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	57
6.5	Voltametria Cíclica .....	61
6.6	Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN <sup>1</sup> H.....	67
6.7	Difração de raios X por monocristal .....	71
6.8	Resultados de Catalise.....	76
6.9	Estudo Cinético .....	84
7	Conclusão.....	95
8	Referências Bibliográficas .....	97
9	Anexo A .....	104
10	Anexo B .....	107
11	Anexo C .....	110
12	Anexo D .....	113

## 1 Introdução

---

### 1.1 Catalise

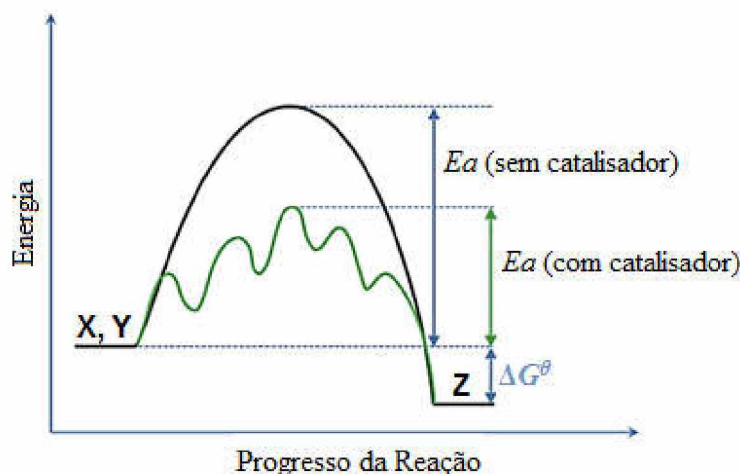
O termo catalisador foi introduzido já em 1836 por Berzelius, a fim de explicar várias reações de decomposição e transformação. Segundo ele os catalisadores possuíam poderes especiais que podiam influenciar na afinidade das substâncias químicas [1].

Uma definição que ainda é válida nos dias atuais é a de Ostwald, em 1895: “um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição do equilíbrio”. Ele reconheceu a catálise como um fenômeno ubíquo que deveria ser explicado em termos das leis da físico-química [1].

Portanto, catálise é considerado um processo no qual ocorre um aumento da velocidade de uma reação, devido à adição de uma substância, o catalisador. A catálise pode ser simplesmente definida como a ação do catalisador sobre uma determinada reação [1, 2]. Existem dois tipos de catálise: a homogênea, na qual o catalisador se encontra totalmente dissolvido no meio em que ocorre a reação (não há mudança de fase); e a heterogênea, que ocorre próximo ou na superfície entre duas fases formadas entre o catalisador e o meio reacional, ou por intermédio de uma interface, pois se observa durante a reação a existência de duas fases [1, 2].

Em uma reação catalisada a obtenção de produtos ocorre mais rápida do que em uma reação não catalisada. Pois o papel do catalisador é gerar um caminho alternativo para a reação, com energia de ativação menor. O catalisador muda o mecanismo da reação através da formação de diversos intermediários, os quais apresentam máximos de energia de ativação ( $E_a$ ) abaixo das energias observadas para uma reação não catalisada. Um fato importante, é que estes intermediários catalíticos não devem ser estáveis e nem lábeis, fazendo com que o produto final da reação seja liberado em uma etapa termodinamicamente favorável. A Figura 1 apresenta um diagrama de energia que mostra a diferença de  $E_a$  entre uma reação catalisada e uma não catalisada [2].

**Figura 1.** Diagrama de energia entre uma reação na presença e na ausência de catalisador.



**Fonte:** Literatura [2].

Os processos químicos de síntese que utilizam reações catalisadas, além de serem mais seletivos, podem reduzir o número de passos necessários numa determinada síntese. Deste modo, contribuem, não só para uma diminuição da quantidade de solventes e de subprodutos, mas também reduzir consideravelmente a energia global consumida durante a reação. Portanto é compreensível que, desde a década passada, cerca de 90% dos produtos químicos, disponíveis comercialmente tenham, no seu processo de síntese, pelo menos uma etapa catalisada [3].

A catálise é uma área de grande importância na química, principalmente pela sua contribuição em relação à síntese orgânica. A descoberta das várias utilidades de compostos metálicos usados para a catálise, inicialmente com os metais da primeira série de transição, e em seguida da segunda série de transição, impulsionou o estudo da química destes complexos em catálise homogênea, em especial, o rutênio [4].

Desde o início da década passada, a importância dos catalisadores de rutênio, sejam eles aplicados em catálise homogênea ou heterogênea, pode ser considerada igual à do paládio, ou até maior, principalmente pela aplicação destes compostos em escala industrial, como em indústrias de química fina, alimentícia, perfumaria e farmacêutica [5].

Devido a sua alta seletividade a catalise homogênea é bastante atrativa, pois, é possível obter o produto desejado com elevado grau de pureza. Em processos industriais, realizados grandes escalas, os catalisadores homogêneos são preferencialmente escolhidos para reações exotérmicas porque é mais fácil dissipar calor em uma solução do que na

interface sólida de um catalisador heterogêneo. Na catálise homogênea, todas as moléculas do catalisador em solução, devem estar acessíveis aos reagentes, elevando assim atividade do processo catalítico. Sua maior desvantagem é a necessidade de uma etapa de separação do produto, ao final da reação [6].

Quando se faz a avaliação de um bom catalisador, deve-se levar em consideração dentre suas propriedades: a seletividade, atividade, sua estabilidade, a regenerabilidade e suas propriedades mecânicas e térmicas [1, 7, 8]. A seletividade é a capacidade de converter um reagente específico e/ou direcionar a conversão deste, a um produto específico de elevada pureza. A seletividade do catalisador pode ser de diferentes tipos: Quimiosseletiva, regioseletiva e estereosseletiva [1]. Em alguns casos, uma alta seletividade pode ter mais importância do que uma elevada atividade, tal como as enzimas [8].

A atividade do catalisador é determinada pelo efeito do mesmo sobre a velocidade de uma dada reação. De uma forma mais simplificada esta atividade pode ser expressa pela comparação da velocidade relativa da reação química catalisada com a velocidade da reação não catalisada. Também pode ser determinada por outro parâmetro, tal como a temperatura necessária para realizar uma determinada conversão num tempo “x” e em condições específicas [8]. Quando o objetivo é comparar as atividades de vários catalisadores frente a uma dada reação, as velocidades de conversão devem ser determinadas nas mesmas condições de temperatura e concentração [7].

Existem alguns aspectos que definem a eficiência de um catalisador. Para isso, usa-se o *número de turnover* – produtividade do catalisador - (TON) e *frequência de turnover* – atividade do catalisador - (TOF). Neste ponto, um bom catalisador deve apresentar um alto valor de TON (quantidade em mol do produto formado por mol de catalisador) e um alto TOF (frequência de rotação, TON/h). Os valores são muito úteis para a definição e comparação das atividades dos complexos frente às reações catalíticas, e possibilitam uma análise de acordo com a escala industrial que esses catalisadores podem ser utilizados [9].

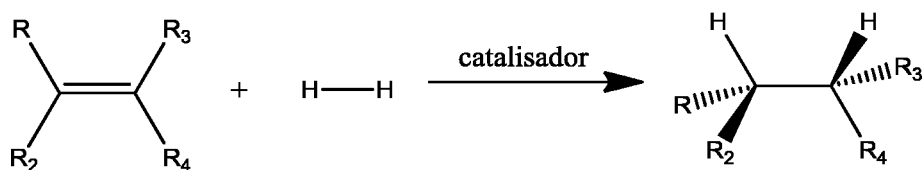
Outra importante característica de um bom catalisador é sua estabilidade química, térmica e mecânica. Geralmente os catalisadores perdem atividade e seletividade com o uso prolongado, o que pode levar à sua decomposição ou contaminação. Alguns pesquisadores usam o termo envenenamento do catalisador. Sua estabilidade está diretamente relacionada com sua capacidade de regeneração ao final do ciclo catalítico. A atividade e/ou seletividade

deste catalisador será restaurada através dos processos de regeneração, dando assim continuidade ao processo cíclico de conversão de reagente em produto [1, 8].

## 1.2 Hidrogenação

A hidrogenação é uma das transformações químicas mais básicas que existe e utiliza a menor molécula existente, a molécula de  $H_2$ , que é transferida para uma segunda molécula que apresente uma ligação dupla ou tripla (Figura 2). O que chama a atenção, é que esta reação é extremamente econômica e ocorre devido a presença de um catalisador. Para a indústria química a hidrogenação é um dos processos mais importantes. Em particular, a hidrogenação enantiosseletiva de enaminas, que leva a obtenção de derivados de aminoácidos quirais, os quais são extremamente valiosos para a síntese de fármacos, agroquímicos e produtos naturais [10].

**Figura 2.** Esquema geral de hidrogenação de olefinas.



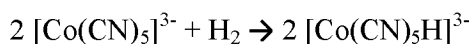
**Fonte:** Adaptação da literatura [10].

A hidrogenação é um processo que possui um grande destaque dentro da catálise homogênea. Uma reação catalítica de hidrogenação apresenta a molécula de  $H_2(g)$  como fonte de hidrogênio, e os mecanismos que envolvem a ativação desta molécula são a clivagem heterolítica, clivagem homolítica e adição oxidativa da ligação H-H ao centro metálico dos complexos. As equações químicas a seguir representam estes três tipos de mecanismos de ativação [11].

- Clivagem heterolítica:



- Clivagem homolítica:

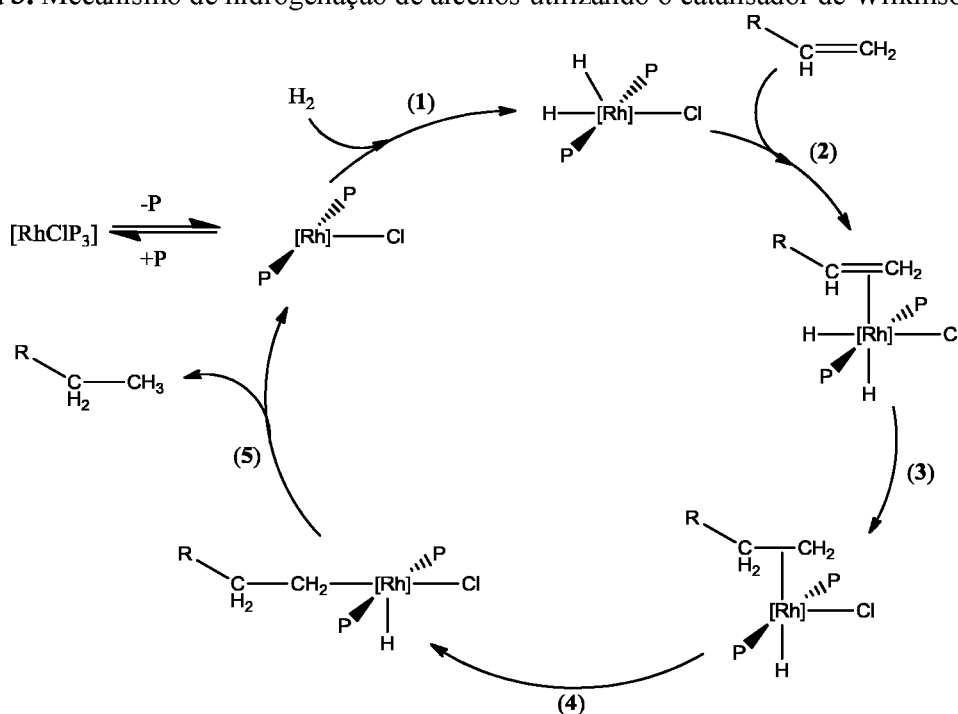


- Adição oxidativa:



Um dos primeiros catalisadores de reações de hidrogenação foi o complexo  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , conhecido como catalisador de Wilkinson (1965). A ativação da molécula de  $\text{H}_2$  para este complexo ocorre via mecanismo de adição oxidativa, permitindo assim, a hidrogenação de alkenos e alcinos a  $25^\circ\text{C}$  sob pressão normal [11]. A adição do di-hidrogênio ao substrato ocorre estritamente quando este esteja numa orientação *cis* à ligação metal-hidreto. Um estudo mecanístico completo do sistema catalisador de Wilkinson foi realizado por Halpern (1976). A reação prossegue de acordo com o ciclo (simplificado) apresentado na Figura 3 [11]:

**Figura 3.** Mecanismo de hidrogenação de alkenos utilizando o catalisador de Wilkinson.

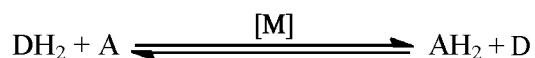


**Fonte:** Adaptação da literatura [11].

No mecanismo da Figura 3, a ativação de  $\text{H}_2$  via adição oxidativa (1) e a coordenação do alceno (2) são seguidas pela inserção do hidreto (3) e pelo rearranjo *trans*→*cis* (4). Os passos (3) e (4) podem ser considerados um passo concertado, e são determinantes para o progresso da reação. A eliminação redutiva em (5) libera o produto da hidrogenação e regenera as espécies cataliticamente ativas. Um estudo químico-quântico do ciclo catalítico feito por Morokuma (1988) permitiu obter informações sobre cada passo do processo. Segundo Morokuma, os passos (1) e (2) são exotérmicos e não requerem quase nenhuma energia de ativação. Passos (3) e (4) são coletivamente exotérmicas e possuem uma barreira de ativação de aproximadamente  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , este valor é plausível, uma vez que a inserção do

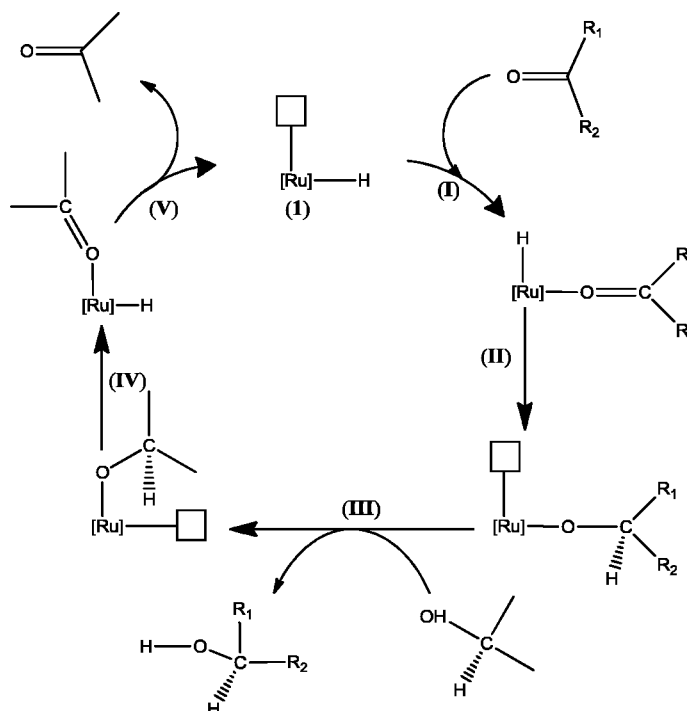
hidreto ao substrato requer a clivagem de uma ligação Rh-H, cuja força resulta do efeito *trans* fraco gerado pelo ligante cloreto. Morokuma ainda observou que o intermediário *trans* formado entre os passos (3) e (4) tem evidentemente uma baixa estabilidade, e pode ser considerado termodinamicamente neutro e este ainda está sujeito a uma baixa barreira energética [11].

O que diferencia uma reação de hidrogenação para uma reação de transferência de hidrogênio (TH) é a fonte de hidrogênio, enquanto na hidrogenação a fonte de hidrogênio é a molécula de H<sub>2</sub>, na transferência temos uma espécie doadora de hidrogênio (DH<sub>2</sub>), como apresentado da reação a seguir [12]:



A espécie doadora de hidrogênio geralmente é uma molécula orgânica, os dadores de hidrogênio mais utilizados são os álcoois, aldeídos, ácido fórmico e aminas, alguns também podem ser usados diretamente como solventes da reação [12]. O mecanismo de transferência de hidrogênio para substratos cetonas, usando complexos de Ru(II) como catalisador, apresentado resumidamente na Figura 4, utiliza o isopropanol como fonte de hidrogênio e solvente da reação.

**Figura 4.** Mecanismo de uma reação de transferência de hidrogênio utilizando complexos de rutênio e isopropanol como fonte de hidrogênio.



Fonte: Adaptação da literatura [4].

No mecanismo apresentado na Figura 4, observa-se que para a inserção do hidreto ao substrato, é necessário que haja a formação de um complexo metal-hidreto (1) e que este apresente um sítio de coordenação vazio, na posição *cis* à ligação M-H, para que o substrato se coordene ao metal, passo (I). A partir da coordenação do substrato insaturado no passo (I) tem-se a adição do hidreto à posição beta no passo (II). No passo (III) a espécie doadora de hidrogênio, isopropanol, perde um hidrogênio para a formação e liberação do produto e consequente formação de um complexo intermediário de rutênio-alcóxido que no passo (IV) fornece um hidreto para o metal por  $\beta$ -eliminação. A eliminação do doador de hidrogênio oxidado no passo (V) completa o ciclo, restituindo a espécie catalítica ativa (1).

Reações de hidrogenação e transferência de hidrogênio são bastante atrativas devido a suas facilidades operacionais, baixo impacto ambiental e baixo custo. A redução de substratos insaturados em ambas as reações é dependem da formação de um complexo metal-hidreto, e, a transferência do hidreto para o substrato pode ocorrer por dois mecanismos: esfera interna ou esfera externa [4]. A Figura 5 representa tais mecanismos.

**Figura 5.** Transferência de hidrogênio ao substrato via mecanismos de esfera interna e externa.

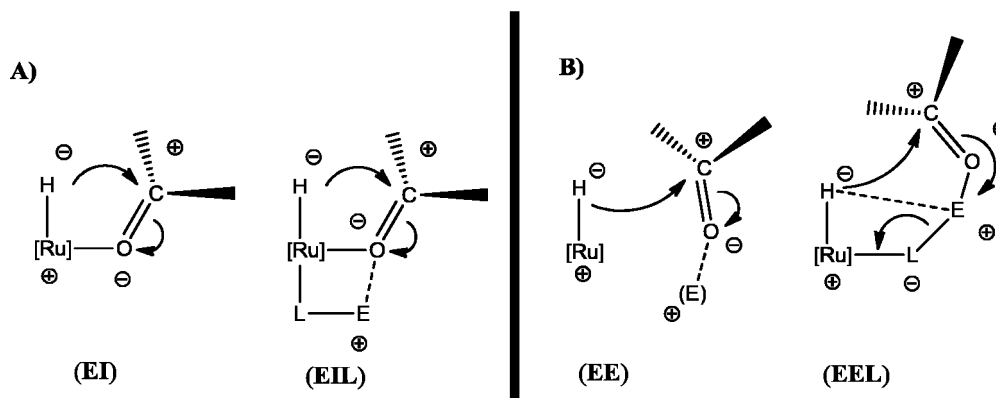


Figura 5-A)-(EI) transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação via mecanismo de esfera interna. Figura 5-A)-(EIL) transferência do hidreto usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação  $C=O$ . Figura 5-B)-(EE) transferência do hidreto em uma reação de hidrogenação via mecanismo de esfera externa. Figura 5-B)-(EEL) transferência do hidreto usando um ligante auxiliar com um átomo eletrofílico para ativar a ligação  $C=O$ . **Fonte:** Adaptação da literatura [4].

Em mecanismos de esfera interna, propõe-se que a transferência do hidrogênio para o substrato ocorra enquanto o mesmo esteja coordenado ao centro metálico. Portanto é de suma importância que o complexo apresente um sítio livre durante a reação para a coordenação do substrato (geralmente ele está ocupado por um ligante fraco). Também é de grande

importância que este sítio livre esteja em posição *cis* ao hidreto para que ocorra a ativação eletrofílica do carbono do C=O e consequentemente a transferência do hidrogênio para o substrato, a Figura 5-A)-(EI) exemplifica como se dá uma reação por esfera interna. A reação por esfera interna também pode ocorrer com o auxílio de um ligante, Figura 5-A)-(EIL), porém é necessário que este ligante apresente em sua estrutura um átomo que se comporte como um eletrófilo para auxiliar na ativação da ligação C=O [4, 13].

A inserção de hidrogênio ao substrato pode acontecer sem que o substrato se coordene ao metal, via um mecanismo de esfera externa, onde é necessária somente uma aproximação do substrato ao centro metálico. A Figura 5-B)-(EE) ilustra esse mecanismo. Neste caso como o substrato possui baixa afinidade pelo hidreto, é necessária a presença de um eletrófilo (E) para a ativação da ligação C=O do substrato [4, 13]. O mecanismo de transferência via esfera externa também pode ocorrer utilizando um ligante auxiliar, Figura 5-B)-(EEL). Aqui o ligante L coordenado ao metal também deve apresentar um átomo com característica de um eletrófilo (usualmente hidrogênio) que auxilia na ativação do substrato, este tipo de reação é também denominada de catálise bifuncional metal-ligante [4, 13].

Essa transferência do hidreto pelo mecanismo apresentado na Figura 5 seria passo mais importante e onde se tem o maior gasto de energia. Energia esta que deve ser suficiente para ativação da ligação C=O, devido à baixa afinidade do carbono da ligação C=O pelo hidreto [4].

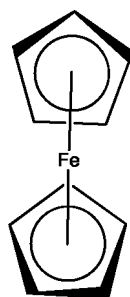
Os substratos mais comuns nos estudos são cetonas, em especial a acetofenona, pois somente uma pequena quantidade de catalisadores metálicos são eficientes na redução da ligação C=O de cetonas simples, como demonstrado no Esquema 2, ao contrário de substratos que apresentam ligação C=C. Os catalisadores metálicos que mais se destacam nesta redução são os complexos de rutênio e ródio [14].

### 1.3 Complexos Organometálicos

No século XIX, apenas poucos compostos organometálicos do bloco d foram sintetizados e parcialmente caracterizados. O primeiro deles, era um complexo de platina(II) com o ligante eteno, o qual foi sintetizado por W. C. Zeise em 1827, e as duas primeiras carbonilas metálicas,  $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]$  e  $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ , foram relatadas por P. Schützengerger em 1868 [2].

Complexos organometálicos de ferro desempenharam um papel central na química dos organometálicos desde a descoberta em 1951 de um novo composto organometálico excepcionalmente estável, um complexo de ferro com um derivado de hidrocarboneto, chamado di- $\pi$ -ciclopentadienilferro, o ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), Figura 6. A estrutura “sanduíche” do ferroceno foi deduzida a partir da análise por infravermelho e ressonância magnética nuclear e depois determinada detalhadamente pela cristalografia de raios X, por volta de 1954 [2, 15].

**Figura 6.** Estrutura "sanduíche" do ferroceno.



**Fonte:** Adaptação da literatura [2].

Complexos organometálicos do grupo do ferro, em especial os complexos de rutênio, que possuem monóxido de carbono, ciclopentadienila, fosfinas terciárias e iminopiridínicos atuando como ligantes têm sido amplamente investigados frente as suas aplicações na área de catálise. Uma vez que os materiais de partida utilizados para se preparar complexos organometálicos destes grupos são mais acessíveis e apresentam baixo custo quando comparados a metais como ródio e paládio. O complexo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e os sais inorgânicos  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  são os matérias mais importantes utilizados como precursores para organocomplexos de ferro e de rutênio [15].

Entre os diferentes compostos de rutênio, os compostos de rutênio-areno pertencem a uma família bem estabelecida de moléculas metal-orgânicas, e têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento da química organometálica. Estes compostos são de grande interesse devido aos seus potenciais catalíticos em uma ampla gama de reações orgânicas, além exibirem uma atividade anticancerígena promissora [16].

#### 1.4 Rutênio

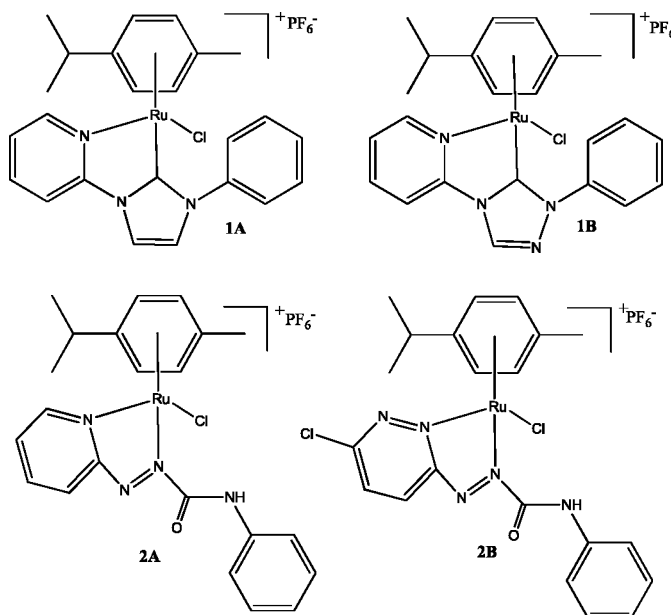
O rutênio do latim *Ruthenia* é um elemento de transição pouco abundante, encontrado em minas de platina. Uma das principais características deste metal é a variedade de estados

de oxidação que ele apresenta, podendo ir de  $-II(d10)$  até  $+VIII(d0)$ , sendo os mais comuns  $+II$ ,  $+III$  e  $+IV$ . Como consequência, tem-se uma variação na estabilidade dos estados de oxidação, tornando mais fácil a obtenção do metal a partir dos seus minérios, bem como a facilidade em manuseá-lo em laboratório [2].

Este metal apresenta uma diversidade de aplicações, porém, desde a última década houve um crescimento no número de trabalhos publicados, utilizando complexos de rutênio, em sistemas catalíticos<sup>2</sup> e recentemente como fármacos inorgânicos [17].

Sua forma comercial mais comum é o  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , particularmente muito solúvel em água, metanol e etanol. Em diversos trabalhos descritos na literatura este metal é utilizado como o principal precursor para a síntese de complexos. Entre os ligantes utilizados, pode-se citar ligantes monodentados e quelantes, tais como: carbonilos, fosfinas terciárias, ciclopentadienilas, arenos, bases de shiff, dienos, e carbenos [5]. A Figura 7 apresenta algumas estruturas de complexos de rutênio-areno utilizadas como catalisadores homogêneos em diversos sistemas catalíticos [18, 19, 20].

**Figura 7.** Exemplos de complexos de rutênio-arenos utilizados como catalisadores.



Complexos 1A e 1B são utilizados em reações de transferência de hidrogênio; Complexos 2A e 2B são utilizados em reações de oxidação de olefinas. **Fonte:** Adaptação da literatura [19, 20].

A química dos complexos de rutênio tem atraído muita atenção devido à grande variedade de estruturas e reatividades apresentadas pelos compostos desse metal. Desde

algumas décadas atrás, estudos têm sido realizados no intuito de avaliar a importância de efeitos estéreos e eletrônicos destes complexos com uma infinidade de ligantes [21, 22, 23, 24, 25].

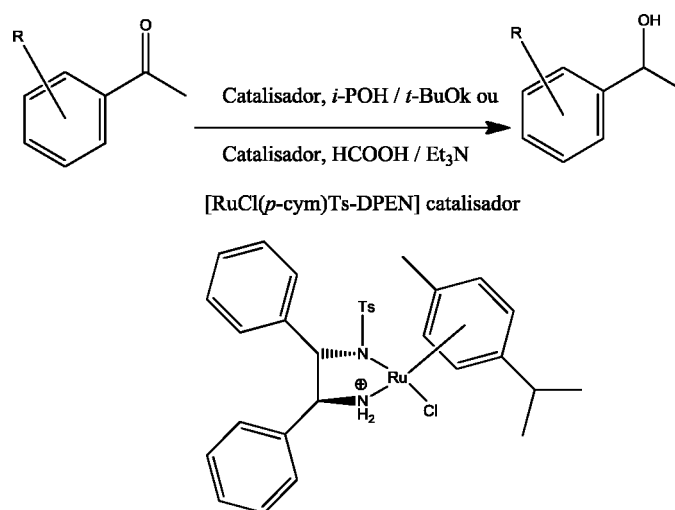
Os compostos de rutênio se destacam em função de suas aplicações em catálise homogênea. Apesar dos sistemas heterogêneos dominarem a maioria das aplicações industriais, há um avanço considerável de aplicações destes compostos em escala industrial via processos homogêneos, principalmente devido a algumas vantagens, tais como: alta atividade, uso de condições reacionais mais brandas, alta seletividade, estereoespecificidade, reprodutibilidade, modelagem dos ligantes para alteração de propriedades e estudos sobre mecanismos de ocorrência durante a catálise [13].

Os catalisadores de rutênio têm se destacado em relação a metais bem conceituados na área de catálise, como: paládio e ródio, devido a seu menor valor comercial e as diversas geometrias e configurações eletrônicas possíveis. Seus estados de oxidação mais estudados são 0, II e III, e as possíveis geometrias nestes casos são a bipirâmide trigonal (0 e II) e octaédrica (II e III) [26].

Um fator importante que impulsionou o estudo na área de catálise, com foco em reações de redução de ligações polares, foi o estudo de R. Noyori<sup>18</sup>, que resultou no prêmio Nobel de química de 2001, através do desenvolvimento de catalisadores de rutênio utilizados em reações de hidrogenação [27].

Segundo Noyori [14] os ligantes com grupos  $\text{NH}_2$  como *N*-(*p*-toluenossulfonil)-1,2-difeniletilenodiamina (TsDPEN), formam complexos metálicos de rutênio como o  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})\text{TsDPEN}]$  e provaram ser altamente eficientes em reações catalíticas de transferência de hidrogênio utilizando cetonas como substratos [14]. A Figura 8 representa a transferência assimétrica de hidrogênio, estudada por Noyori e Ikariya.

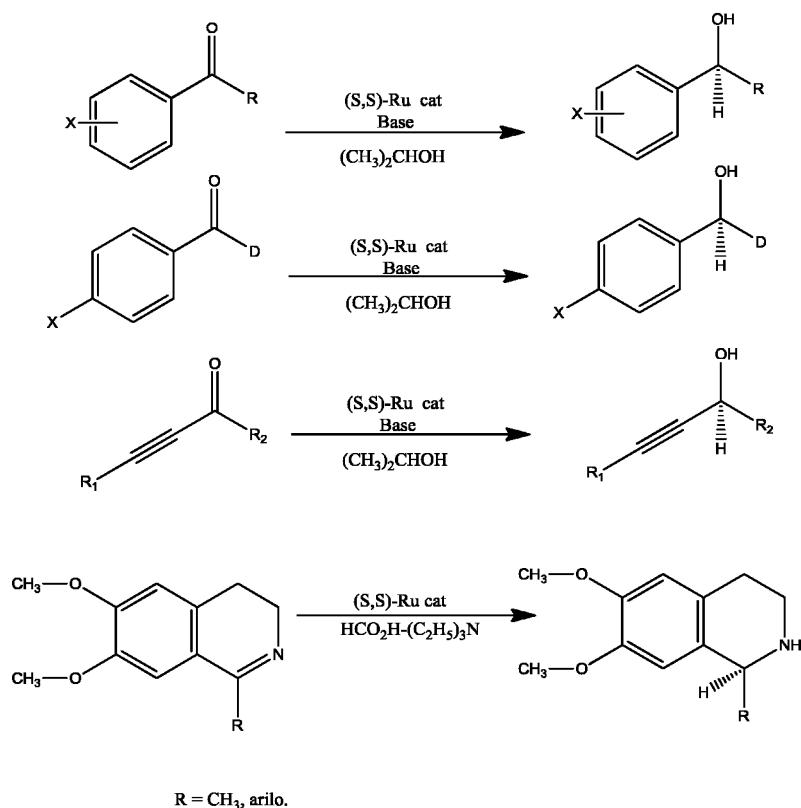
**Figura 8.** Representação da transferência assimétrica de hidrogênio, estudada por Noyori e Ikariya na década de 1990, onde, moléculas orgânicas atuam como doadores de hidrogênio.



**Fonte:** Adaptado da literatura [28].

O efeito de NH é comum ao mecanismo de catálise assimétrica de Ru na hidrogenação por transferência de hidrogênio [28]. Recentemente, verificou-se que [RuCl((*S,S*)YCH-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>)( $\eta^6$ -areno)] ,onde Y = O, NTs, ou os seus análogos, catalisam reações de hidrogenação via transferência assimétrica de hidrogênios a compostos carbonílicos aromáticos e acetilênicos, utilizando um sistema de base 2-propanol/alcalino para se obter álcoois quirais *S* de elevada pureza enantiomérica, (Figura 9) [29, 30, 31]. Determinadas iminas são também reduzidas enantiosseletivamente por este método, porém utilizando uma mistura de ácido fórmico/trietilamina como um agente redutor.

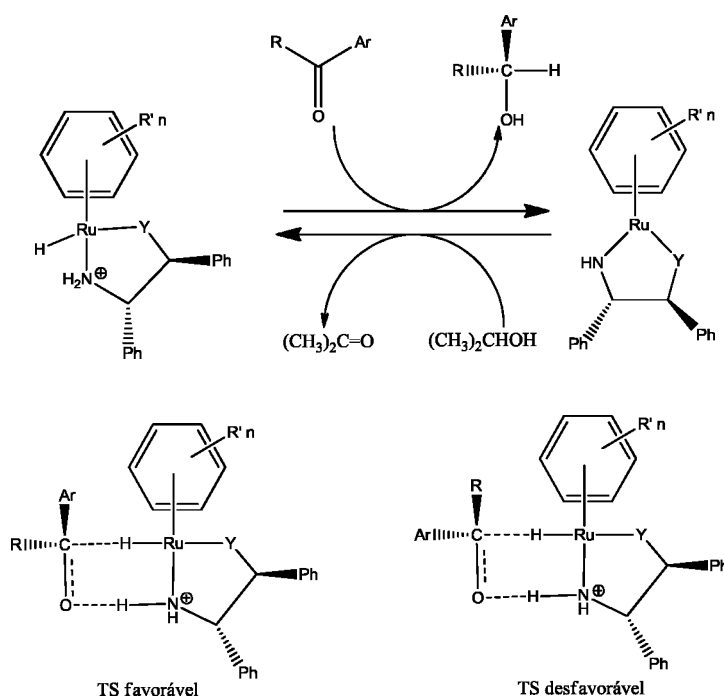
**Figura 9.** Representação da reação de transferência de hidrogênio para compostos carbonílicos aromáticos e acetilênicos, onde são obtidos produtos de elevada pureza enantiomérica.



**Fonte:** Literatura [29, 30, 31].

As análises experimentais detalhadas e teóricas realizadas por Noyori [32, 33] e colaboradores revelaram que a transferência de hidrogênio para compostos carbonílicos, utilizando o 2-propanol como fonte de hidrogênio, decorre via formação de um complexo saturado de 18 e,  $[\text{RuH}((S, S)\text{-YCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2)(\eta^6\text{-areno})]$ , como ilustrado na Figura 10. O mecanismo bifuncional metal-ligante permite a administração simultânea dos hidrogênios Ru-H e N-H à função C=O, através de uma transposição pericíclica sigmatrópica de seis membros, obtendo assim um álcool S e o complexo  $[\text{Ru}((S,S)\text{-YCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH})(\eta^6\text{-areno})]$ . O último complexo de 16 e **retira hidrogênio** do 2-propanol para regenerar as espécies catalisadoras Ru-H e N-H e dar continuidade ao ciclo catalítico [28, 34].

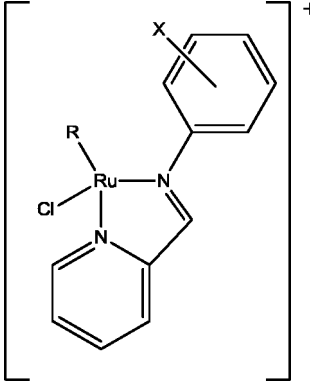
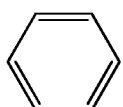
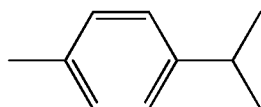
**Figura 10.** Transferência de hidrogênio para compostos carbonílicos, utilizando o 2-propanol como fonte de hidrogênio.



**Fonte:** Adaptado da literatura [28, 34].

Em estudo recente realizado por Gichumbi e colaboradores [35], complexos rutênio-areno de estrutura semelhante aos utilizados neste trabalho foram sintetizados e utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação de cetonas. Os complexos sintetizados por Gichumbi apresentaram uma boa atividade na hidrogenação de cetonas por transferência de hidrogênio utilizando NaOH como base. Eles mostraram alta conversão e rendimento dos respectivos álcoois. Na tabela abaixo (Tabela 1), estão listados, dentre outros, os valores de conversão, TON e TOF para cada um dos complexos analisados por Gichumbi.

**Tabela 1.** Transferência de hidrogênio para cicloexanona catalisada pelos complexos **1a-d** e **2a-d** em isopropanol (Subst./Cat/Base razão de 10/0,005/4).

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div> <p>R =  </p> <p>X = 3,5-dimetil (<b>a</b>); 2,3-dimetil (<b>b</b>); 2,5-dimetil (<b>c</b>); 3,4-dimetil (<b>d</b>).</p> </div> </div>					
Catalisador	Substrato	% Conversão <sup>a</sup>	Tempo (h)	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup>
<b>1a</b>	Cicloexanona	98	2	1941	971
<b>1b</b>	Cicloexanona	99	3	1900	633
<b>1c</b>	Cicloexanona	99	3	1927	642
<b>1d</b>	Cicloexanona	98	2	1965	982
<b>2a</b>	Cicloexanona	97	2	1890	945
<b>2b</b>	Cicloexanona	99	3	1927	642
<b>2c</b>	Cicloexanona	98	3	1921	640
<b>2d</b>	Cicloexanona	99	2	1920	960


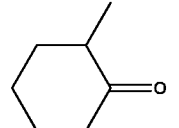
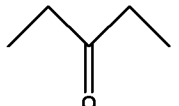
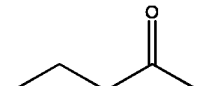
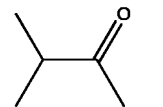
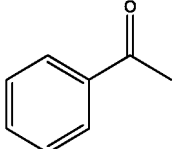
<sup>a</sup> A conversão foi determinada por análise CG utilizando o método do padrão interno. <sup>b</sup> O turnover = mol de produto/mol de catalisador. <sup>c</sup> A frequência de turnover = mol de produto/mol de catalisador/hora (Calculado quando a reação é considerada completa). **Fonte:** literatura [35].

Após a otimização do sistema catalítico, Gichumbi [35] e colaboradores escolheram o complexo **1d**, aplicando-o na conversão de uma variedade de cetonas cíclicas, alifáticas e aromáticas a fim de compreender o âmbito e a generalidade de seu sistema catalítico. Os resultados são dispostos na Tabela 2.

Gichumbi [35] observou que as cetonas alifáticas cíclicas apresentaram uma conversão mais elevada e em menor tempo do que as cetonas acíclicas. Ele atribui que esta tendência pode ser devido ao impedimento estérico que bloqueia o acesso a ligado C=O. Além disso, também foi observado e correlacionado com o impedimento estérico, o efeito da localização dos substituintes da posição 2 para 4 (entradas 1 e 2 na Tabela 2) da cicloexanona resultou num aumento significativo da atividade catalítica. Este comportamento também foi abordado por outros pesquisadores [36]. As cetonas de cadeia acíclicas levaram um tempo maior para serem convertidas em produto, o autor atribui este fato à acessibilidade da ligação C=O em compostos cíclicos rígidos ser mais favorável que em comparação com os compostos

acíclicos maleáveis o que impede o acesso ao sítio reativo do substrato, levando assim a uma conversão mais lenta.

**Tabela 2.** Transferência de hidrogênio para cetonas catalisada pelo complexo **1d**.

Entrada	Substrato	% conversão	% rendimento	Tempo (h)	TON	TOF
1		99	93	2	1852	926
2		56	52	9	1031	114
3		99	90	20	1790	90
4		98	88	16	1768	110
5		90	88	18	1810	100
6		93	84	4	1660	415

**Fonte:** Adaptado da literatura [35].

Isso mostra que os fatores, como o impedimento estérico, que influenciam diretamente interações no catalisador e o sítio ativo dos substratos são dominantes para que ocorra a transferência de hidrogênio. Este trabalho ira abordar um estudo utilizando complexos rutênio-areno coordenados a ligantes iminopiridínicos em reações de transferência de hidrogênio para cetonas aromáticas. Observando o efeito causado pela variação de substituintes, nos ligantes iminopiridínicos.

## 2 Objetivos

---

Este trabalho tem por objetivo principal a síntese e caracterização de complexos organometálicos de rutênio(II) contendo grupos iminopiridínicos em suas esferas de coordenação, os quais serão aplicados como precursores catalíticos de reações de hidrogenação de ligações polares do tipo C=O.

Para alcançar o objetivo descrito, foram realizadas as seguintes etapas:

- Síntese de uma série de ligantes iminopiridínicos, a partir da condensação da 2-piridinacarboxialdeído e anilinas meta e para substituídas;
- Caracterização dos ligantes iminopiridínicos pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia de IV e RMN de  $^1\text{H}$ ;
- Síntese e caracterização de complexos organometálicos catiônicos de rutênio(II) contendo os ligantes iminopiridínicos, utilizando como precursor o complexo  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ ;
- Estudos catalíticos destes complexos em reações de transferência de hidrogênio, na hidrogenação de aril-cetonas;
- Estudos sobre a cinética das reações de transferência de hidrogênio com os complexos que apresentaram os melhores resultados nos ensaios catalíticos.

### 3 Parte Experimental

---

#### 3.1 Considerações Gerais

##### 3.1.1 Obtenção da atmosfera inerte de Argônio

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio, assim como todos os experimentos catalíticos. Esta foi obtida através da passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: ácido sulfúrico concentrado, sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS, a coluna com catalisador é mantida a 60°C para que o catalisador permaneça ativo. Este procedimento é adotado para secar o gás comercial 99,999 % de procedência da Indústria Brasileira de Gases – IBG ou White Martins.

##### 3.1.2 Solventes

Todos os solventes utilizados nas sínteses dos ligantes e seus respectivos complexos passaram por processos de purificação segundo os métodos usuais da literatura [37]. Os principais solventes utilizados neste trabalho foram: acetona, diclorometano, éter dietílico, etanol, metanol, isopropanol e hexano.

##### 3.1.3 Reagentes e químicos em geral

Os reagentes químicos: tricloreto de rutênio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 2-piridinacetaldeído, anilina, 4-cloroanilina, 4-metilanilina, 4-*tert*-butilanilina, 2,6-dietilanilina e 2,6-diisopropilanilina. Os substratos utilizados nos experimentos catalíticos: hexadecano, acetofenona, 4-metilacetofenona, 4-aminoacetofenona, 4-nitroacetofenona e 2-hidroxiacetofenona de procedência SIGMA-ALDRICH®.

##### 3.1.4 Reações de transferência de hidrogênio

Em um béquer de 10 mL foram dissolvidos 10  $\mu\text{mol}$  do complexo catiônico de rutênio (precursor catalítico na hidrogenação de arilcetonas) em 2 mL de isopropanol na presença de 1 mL de KOH (0,2 M em isopropanol). A um tubo Schlenk, a 80 °C sob atmosfera de argônio, foram adicionados 10 mmol do substrato dissolvidos em 3 mL de isopropanol. A solução contida no tubo Schlenk foi mantida sob agitação e aquecimento durante aproximadamente 10 minutos até entrar em intenso refluxo. Após a solução no tubo Schlenk entrar em refluxo foi adicionada ao todo a solução contida no béquer de 10 mL. A mistura reacional foi mantida sob agitação e refluxo durante 3 horas e em seguida, uma alíquota de

35  $\mu\text{L}$  da reação foi transferida para um balão de 5 mL, o qual continha 14,6  $\mu\text{L}$  de Hexadecano. As alíquotas de foram neutralizadas com 1,2  $\mu\text{L}$  HCl e o volume do balão completado com isopropanol. Todas as reações foram realizadas em triplicada. Relação molar: catalisador/ substrato/ KOH = 1 / 1000 / 20.

### 3.1.5 Reações de transferência de hidrogênio no reator

. Os experimentos catalíticos foram realizados conforme o seguinte procedimento. Foi preparada uma solução contendo os precursores catalíticos (10 mmol) em KOH (1 mL de uma solução 0.2 M em isopropanol), acetofenona (10 mmol) dissolvidos em isopropanol (iPrOH, 58 mL). A mistura resultante foi transferida para um reator Parr 4842 conectado em uma linha de argônio e hidrogênio, então a atmosfera do reator foi evacuada e preenchida com argônio (três vezes), posteriormente o argônio foi removido e adicionou-se hidrogênio (10 atm). As reações foram realizadas nas temperaturas de 60, 65, 70, 75, 80 °C, sob agitação (450 rpm) durante 120 minutos. A conversão de acetofenona para feniletanol foi monitorada obtendo-se alíquotas a de 5 em 5 minutos até o tempo de 20 minutos, e a partir dos 20 minutos foram retiradas alíquotas de 10 em 10 minutos. Relação molar: catalisador/ substrato/ KOH = 1 / 1000 / 20.

### 3.1.6 Análise Cromatográfica

Os rendimentos foram determinados por cromatografia em fase gasosa, a partir de um cromatógrafo a gás de marca Thermo Scientific e modelo Focus acoplado a um detector de ionização em chamas (FID). As condições operacionais foram otimizadas em uma isoterma para a separação dos produtos da reação obtendo-se os seguintes parâmetros: temperatura do forno de 170 °C, temperatura detector 250 °C, temperatura injetor 220 °C, fluxo de gás de 2,50 mL min<sup>-1</sup> constante e tempo de análise de 2 min. Características da coluna utilizada: coluna capilar para cromatografia gasosa, fase polar (Polietileno Glicol – PEG), dimensões: comprimento 30 m; diâmetro interno 0,25 mm; espessura de filme 0,25 $\mu\text{m}$ .

### 3.1.7 Reator para hidrogenação

Utilizou-se um reator Parr modelo 4842, que possui volume de 100 mL e capacidade de pressão de até 250 atm, conectado a um módulo de controle de temperatura, rotação e manômetro digital de pressão. O reator é conectado a uma linha de argônio e uma linha de alta pressão de hidrogênio.

### 3.1.8 Curvas de Calibração

As curvas de calibrações para analisar conversão de substrato em produto foram construídas a partir de diluições realizadas de soluções padrões das mesmas, com concentrações estoques de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em um balão volumétrico de 25 mL utilizando isopropanol como solvente. Todas as diluições foram realizadas para balões volumétricos de 5 mL na faixa de concentração de  $1,0 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A Tabela 3 apresenta os valores de concentrações de acetofenona, feniletanol, 4-metilacetofenona e padrão hexadecano para cada ponto da curva.

**Tabela 3.** Valores de concentrações utilizados nas construções das curvas de calibração.

Solução	Acetofenona ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Feniletanol ( $\text{mol L}^{-1}$ )	4-metilacetofenona ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Hexadecano ( $\text{mol L}^{-1}$ )
1	0,02	0,02	0,02	0,001
2	0,005	0,005	0,005	0,001
3	0,002	0,002	0,002	0,001
4	0,001	0,001	0,001	0,001
5	0,0005	0,0005	0,0005	0,001
6	0,0001	0,0001	0,0001	0,001

### 3.1.9 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

As análises foram feitas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 300 a 800 nm.

### 3.1.10 Ressonância magnética nuclear de RMN- $^1\text{H}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos de rutênio (II) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER (AVANCE III), 11,75 TESLA (500,13 MHz para  $^1\text{H}$ ) no laboratório de RMN do Departamento de Química da UFG - Goiânia. Todos os deslocamentos químicos no RMN  $^1\text{H}$  são reportados em relação ao tetrametilsilano (TMS). As amostras foram solubilizadas nos solventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) e MeOH (capilar de MeOD).

### 3.1.11 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro JASCO FT-IR4000. As amostras analisadas foram trituradas com KBr e analisadas em forma de pastilhas.

### 3.1.12 Condutimetria

A análise condutividade molar iônica foi realizada utilizando um condutivímetro METLER TOLEDO, modelo Conductivity meter FE30, utilizando um eletrodo platina, METLER TOLEDO modelo inLab® 710; com constante de célula de  $0,55 \text{ cm}^{-1}$  e sonda de temperatura. Os solventes diclorometano e acetonitrila foram utilizados para preparar uma solução com concentração conhecida dos sais de rutênio ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

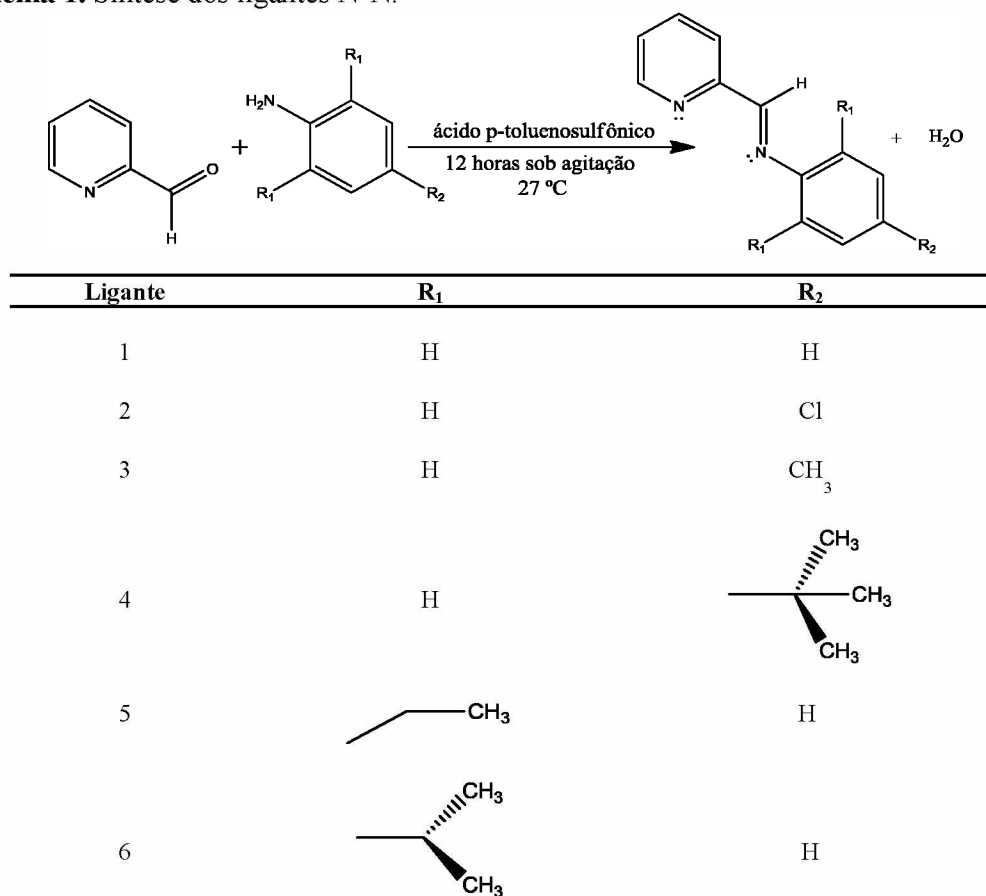
### 3.1.13 Difração de raios X por monocristal

Cristais amarelos dos complexos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$  e  $\text{RuCl}_2(p\text{-cym})(\text{Memp})\text{PF}_6$  foram obtidos pela evaporação lenta de uma solução de acetona e hexano em uma temperatura de aproximadamente  $27^\circ\text{C}$ . Os monocristais tiveram as suas estruturas resolvidas pelo professor Dr. Victor Deflon na Universidade de São Paulo (USP) no Grupo de Química Inorgânica Estrutural e biológica (GQIEB), utilizando o equipamento BRUKER APEX II Duo em um difratômetro Mo-K radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Foram aplicados procedimentos padrão para a redução de dados e correção de absorção. Os átomos de hidrogênio foram calculados em posições idealizadas usando a “riding model” de SHELXL97.

#### 4 Síntese dos ligantes

A rota sintética geral para a síntese dos ligantes N-N doadores é descrita como se segue: as anilinas *orto* ou *para* substituídas (10 mmol) foram dissolvidas em 15 ml de éter dietílico e em seguida foi adicionado uma mistura contendo 10 mmol de 2-piridinocarboxialdeído dissolvida em 15 ml de éter dietílico, na presença de 10% em mol do ácido p-toluenosulfônico, esta mistura foi previamente mantida sob agitação por 10 minutos. A solução resultante foi mantida por 12 horas sob agitação a temperatura ambiente, 27 °C. Após este período observou-se uma mudança na coloração da solução de bege para amarelo e em alguns casos a formação de cristais amarelos. Para os casos onde obteve cristais, os mesmos foram filtrados e lavados com éter dietílico gelado. Os produtos obtidos na forma de líquidos também foram filtrados por cânula, seguido da evaporação do solvente por vácuo até a obtenção de um óleo de coloração marrom escuro [38, 39].

**Esquema 1.** Síntese dos ligantes N-N.

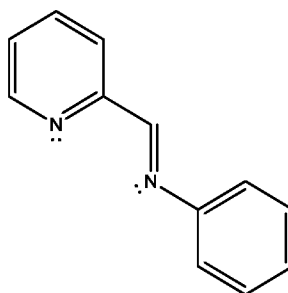


Fonte: O autor.

#### 4.1 *N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Amp)

Obtido na forma de um óleo avermelhado. Rendimento 80-85% ( $m = 1,72$  g). **CHN calculado para  $C_{12}H_{10}N_2$  (%):** calc. (exp.) C 79,09 (75,68) %; H 5,53 (5,61) %; N 15,37 (15,03) %; **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 500,13 MHz):  $\delta$  (ppm)** 7,20 (*t*,  $J = 7,6$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,23 (*d*,  $J = 7,8$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,27 (*m*, 1  $H_{arm.}$ ); 7,35 (*t*,  $J = 7,6$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,71 (*t*,  $J = 7,6$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,15 (*d*,  $J = 7,7$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,56 (*s*, 1H); 8,61 (*d*,  $J = 4,71$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1633 ( $\nu_{C=N}$  piridina), 1568 ( $\nu_{C=N}$  imina).

**Figura 11.** Estrutura do ligante Amp.

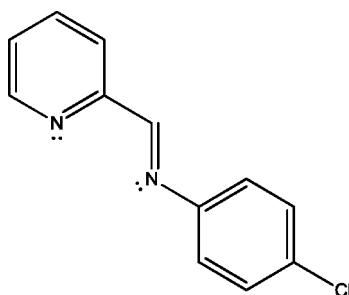


Fonte: O autor.

#### 4.2 4-cloro-*N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Clmp)

Obtido na forma de um pó amarelo. Rendimento 80-85% ( $m = 1,85$  g). **CHN calculado para  $C_{12}H_9ClN_2$  (%):** calc. (exp.) C 66,52 (66,36) %, H 4,18 (3,95) %, N 12,92 (12,93) %; **RMN  $^1H$  (MeOD, 500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 6,69-6,98 (*d,d*,  $J = 8,79$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,14-7,26 (*d,d*,  $J = 8,70$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,36 (*t*,  $J = 7,91$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,73-7,80 (*t,t*,  $J = 7,89$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,49-8,03 (*d,d*,  $J =$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,43 (*s*, 1H); 8,53 (*d*,  $J = 4,78$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1626 ( $\nu_{C=N}$  piridina) , 1565( $\nu_{C=N}$  imina).

**Figura 12.** Estrutura do ligante Clmp.

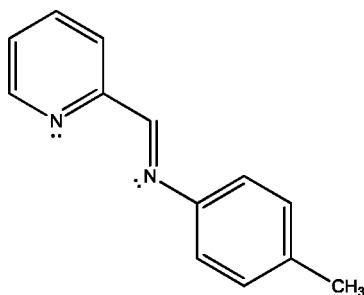


Fonte: O autor.

### 4.3 4-metil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Memp)

Obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento 80-85% (m = 1,83 g). **CHN calculado para  $C_{13}H_{12}N_2$  (%):** calc. (exp) C 79,56 (79,40) %, H 6,16 (6,10) %, N 14,27 (14,35) %; **RMN  $^1H$  (MeOD 500,13 MHZ)  $\delta$  (ppm):** 2,15 (s, 3 H); 7,03 (s, 4  $H_{arm.}$ ); 7,27 (t, t,  $J = 4,9$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,71 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,97 (d,  $J = 7,9$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,38 (s, 1 H); 8,45 (d,  $J = 4,9$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1627 ( $\nu_{C=N}$  imina), 1565 ( $\nu_{C=N}$  piridina).

**Figura 13.** Estrutura do ligante Memp.

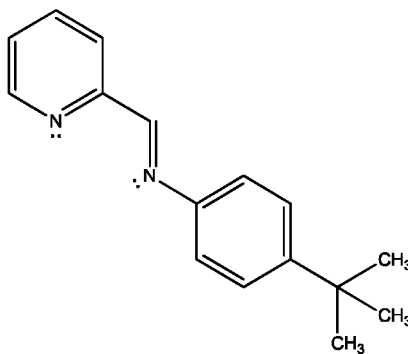


Fonte: O autor.

### 4.4 4-*tert*-butil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Tbump)

Obtido na forma de um óleo avermelhado. Rendimento 70-80% (m = 1,44 g). **CHN calculado para  $C_{16}H_{18}N_2$  (%):** calc. (exp.) C 80,63 (77,42) %, H 7,61 (7,62) %, N 11,75 (11,99) %; **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 500,13 MHZ)  $\delta$  (ppm):** 1,20 (s, 9 H); 7,12 (d,  $J = 8,47$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,18 (t,  $J = 5,6$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,30 (d,  $J = 8,47$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,63 (t,  $J = 7,91$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,06 (d,  $J = 7,93$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,48 (s, 1 H); 8,52 (d,  $J = 4,82$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1627 ( $\nu_{C=N}$  piridina), 1566 ( $\nu_{C=N}$  imina).

**Figura 14.** Estrutura do ligante Tbump.

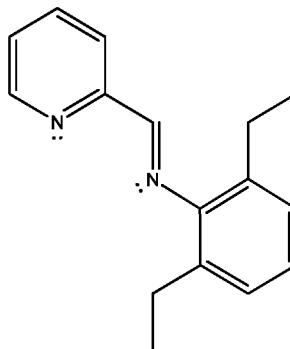


Fonte: O autor.

#### 4.5 2,6-dietil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Diemp)

Obtido na forma de um pó amarelo. Rendimento 80-85 (m = 1,89 g). **CHN calculado para  $C_{16}H_{18}N_2$  (%):** calc. (exp.) C 80,63 (80,15) %, H 7,61 (7,62) %, N 11,75 (11,99) %; **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 1,01 (*t*,  $J = 7,61$  Hz, 6 H); 2,39 (*q*,  $J = 7,61$  Hz, 4 H); 6,92 (*m*,  $J = 7,73$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 6,98 (*d*,  $J = 7,58$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 7,27 (*t*,  $J = 4,95$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 7,71 (*t*,  $J = 7,61$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,15 (*d*,  $J = 7,90$  Hz 1  $H_{arm.}$ ); ); 8,20 (*s*, 1 H); 8,57 (*d*,  $J = 7,90$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1642  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$  piridina), 1565  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$  imina).

**Figura 15.** Estrutura do ligante Diemp.

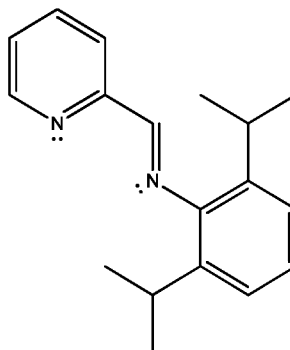


Fonte: O autor.

#### 4.6 2,6-diisopropil-*N*-(piridina-2-metileno)anilina, (Diipmp)

Obtido nas formas de cristais e pó amarelo. Rendimento 90-95% (m = 1,98 g). **CHN calculado para  $C_{18}H_{22}N_2$  (%):** calc. (exp.) C 81,77 (80,28) %, H 7,62 (8,33) %, N 10,60 (10,88) %; **RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 1,17 (*d*,  $J = 6,77$  Hz, 6 HiPr.); 2,97 (*sept*,  $J = 6,48$  Hz, 2 HiPr.); 7,1-7,25 (*m*, 2  $H_{arm.}$ ); 7,41(*m*, 1  $H_{arm.}$ ); 7,84 (*t,t*,  $J = 7,6$  Hz, 2  $H_{arm.}$ ); 8,26 (*d*,  $J = 7,8$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); 8,30 (*s*, 1 H); 8,73 (*d*,  $J = 4,90$  Hz, 1  $H_{arm.}$ ); **IV (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 1633 ( $\nu_{C=N}$  piridina), 1565 ( $\nu_{C=N}$  imina).

**Figura 16.** Estrutura do ligante Diipmp.



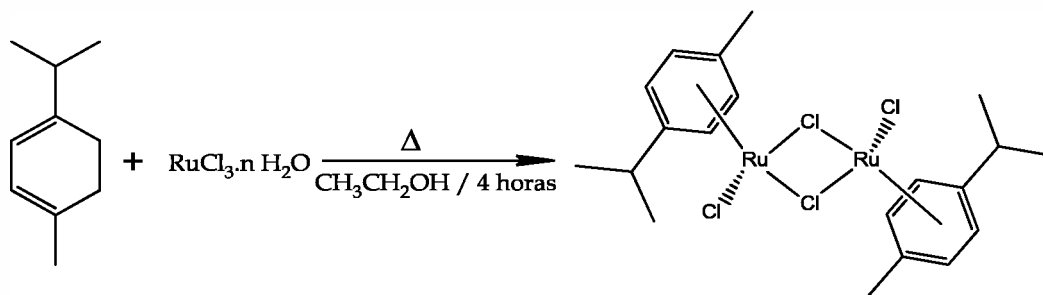
Fonte: O autor.

## 5 Síntese dos complexos

### 5.1 di- $\mu$ -cloro-bis[cloro( $\eta^6$ -1-*isopropil*-4-metilbenzeno)rutênio(II)], [RuCl( $\mu$ -Cl)(*p*-cym)]<sub>2</sub> (1)

Segundo método descrito por WINKHAUS e SINGER [40], a uma solução de tricloreto de rutênio trihidratada (RuCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 2,0 g; 7,7 mmol) contendo 38-39% de Ru em 100 mL de etanol são adicionados 10 mL de  $\alpha$ -felandreno. Em seguida a solução foi aquecida até o refluxo em um tubo Schlenk de 150 mL e mantida por agitação magnética em atmosfera de argônio por 4 horas. Logo após, resfriou-se a solução à temperatura ambiente, 27 °C, e o produto cristalino marrom-avermelhado foi filtrado com rendimento de 78-87 % (m = 4,09 g).

**Esquema 2.** Síntese do complexo (1).

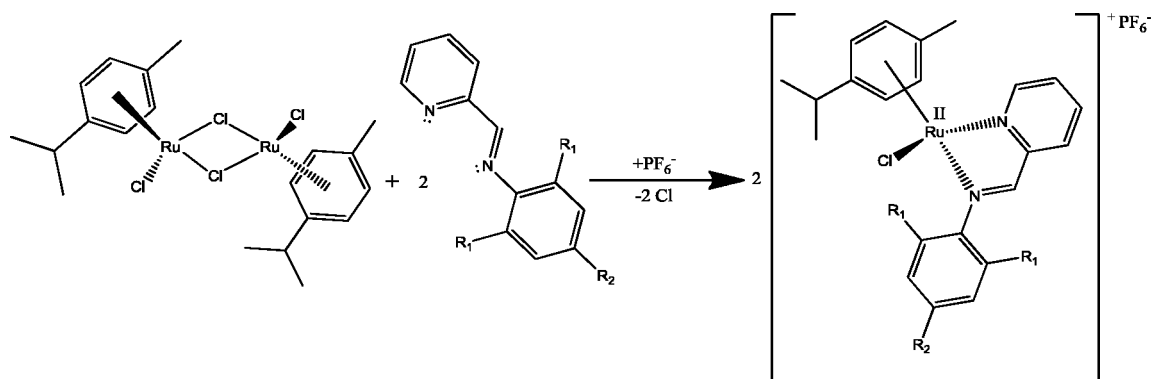


Fonte: O autor.

### 5.2 Síntese dos complexos de Ru(II) contendo os ligantes iminopiridínicos

A rota sintética para a síntese dos complexos com fórmula geral [RuCl(*p*-cym)(N-N)](PF<sub>6</sub>) é descrita como se segue: Em um tubo Schlenk de 100 mL (0,1 g; 0,16 mmol) [RuCl( $\mu$ -Cl)(*p*-cym)]<sub>2</sub> foram dissolvidos em metanol (20 mL), obtendo uma solução de cor vermelha. A esta solução foi adicionado 2,2 equivalente molar do ligante N-N (0,35 mmol) e em seguida a mesma quantidade equimolar do sal KPF<sub>6</sub> (0,066 g, 0,35 mmol). A mistura reacional foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, 27 °C, durante 18 h até se obter uma solução de cor amarela. Em seguida o solvente metanol foi totalmente removido através de um sistema de evaporação a vácuo, o resíduo foi redissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e filtrado em uma coluna de celite de aproximadamente 3 cm com o objetivo de remover o sal KCl gerado da reação. O filtrado por sua vez, teve o solvente evaporado sob vácuo e o resíduo formado foi lavado várias vezes com éter dietílico, obtendo como produto final um pó amarelo-alaranjado. Este procedimento foi adotado para síntese de todos os complexos utilizados no trabalho, o Esquema 5 exemplifica a rota sintética.

### Esquema 3. Síntese dos complexos de Ru (II).

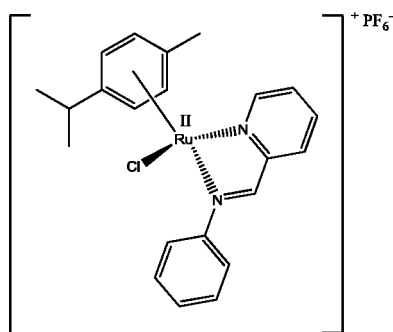


Fonte: O autor.

#### 5.3 [RuCl(*p*-cym)(Amp)]PF<sub>6</sub> (2)

Obtido na forma de um pó marrom. Rendimento 85-95 % ( $m = 0,093$  g). **CHN calculado para C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PRu (%)**: calc. (exp.) C 44,19 (44,76) %, H 4,05 (4,35) %, N 4,69 (4,48) %; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz) δ (ppm)**: 1,02 (*m*,  $J = 7,05$  Hz, 6 H*i*Pr., *p*-cym); 2,13 (*s*, 3 H*i*Pr., *p*-cym); 2,54 (*sept*,  $J = 7,00$  Hz, 1 H*i*Pr., *p*-cym); 5,32-5,34 (*d,d,d*,  $J = 6,30$  Hz, 4 H<sub>arm.</sub>, *p*-cym); 7,51 (*d*,  $J = 7,81$  Hz, 3 H<sub>arm.</sub>); 7,66 (*d*,  $J = 7,87$  Hz, 2 H<sub>arm.</sub>); 7,69 (*m*, 1 H<sub>arm.</sub>); 8,04 (*m*, 2 H<sub>arm.</sub>); 8,37 (*s*, 1H (imina)) 9,23 (*d*, 5,39 Hz, 1H<sub>arm.</sub> (piridina)); **IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 1618 ( $\nu_{\text{C=N}}$  piridina), 1559 ( $\nu_{\text{C=N}}$  imina); **UV/vis (CH<sub>3</sub>CN, 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>)**, **λ (nm) (log ε, L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)**: 310 (3,94); 422 (3,52); **VC [RuCl(Amp)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN / HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>)**:  $E_{\text{ox}} = 1,18$  V,  $E_{\text{red}} = 1,13$  V,  $E_{1/2} = 1,15$  V.

**Figura 17.** Estrutura proposta para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Amp)]PF<sub>6</sub>.



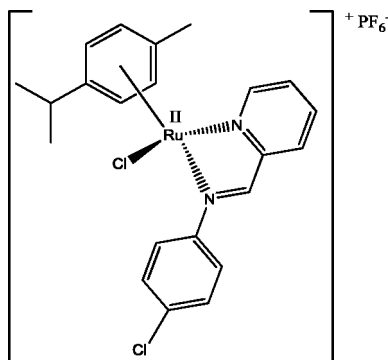
Fonte: O autor.

#### 5.4 [RuCl(*p*-cym)(Clmp)]PF<sub>6</sub> (3)

Obtido na forma de um pó amarelo escuro Rendimento 95 % ( $m = 0,098$  g). **CHN calculado para C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PRu (%)**: calc. (exp.) C 41,79 (42,32) %, H 3,67 (3,88) %, N

4,43 (4,53) %; **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 1,00-1,02 (*d,d*,  $J = 6,78$  Hz, 6 HiPr. *p*-cym); 2,12 (*s*, 3 HiPr., *p*-cym); 2,54 (*sept*,  $J = 6,75$  Hz, 1 HiPr., *p*-cym); 5,34-5,63 (*d,d,d*,  $J = 6,33$  Hz, 4  $\text{H}_{\text{arm}}$ , *p*-cym.); 7,48 (*d*,  $J = 7,85$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 7,65 (*d*,  $J = 8,01$  Hz, 3  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 8,05 (*m*, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 8,43 (*s*, 1H (imina)) 9,21 (*d*, 5,42 Hz, 1 $\text{H}_{\text{arm}}$ . (piridina)); **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1617 ( $\nu_{\text{C=N}}$  piridina), 1562 ( $\nu_{\text{C=N}}$  imina); **UV/vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) (**log  $\epsilon$ , L mol $^{-1}\text{cm}^{-1}$ ):** 257 (4,14); 317 (4,08), 421 (3,61); **VC  $[\text{RuCl}(\text{Clmp})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  / HTBA 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ):**  $E_{\text{ox}} = 1,20$  V,  $E_{\text{red}} = 1,15$  V,  $E_{1/2} = 1,17$  V.**

**Figura 18.** Estrutura proposta para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$ .

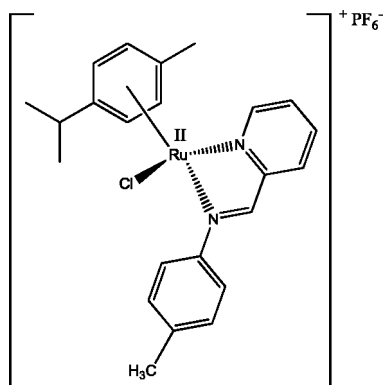


**Fonte:** O autor.

### 5.5 $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ (4)

Obtido na forma de um pó amarelo. Rendimento 85-90 % ( $m = 0,094$  g). **CHN calculado para  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{F}_6\text{PRu}$  (%):** calc. (exp.) C 45,12 (45,40) %, H 4,28 (4,27) %, N 4,58 (4,58) %; **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 0,98 (*m*,  $J = 6,81$  Hz, 6 HiPr., *p*-cym); 2,12 (*s*, 3 HiPr., *p*-cym); 2,39 (*s*, 3 H, metil); 2,49 (*sept*,  $J = 6,88$  Hz, 1 HiPr., *p*-cym); 5,28-5,63 (*d,d,d*,  $J = 6,35$  Hz, 4  $\text{H}_{\text{arm}}$ , *p*-cym.); 7,27 (*d*,  $J = 7,98$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 7,51 (*d*,  $J = 7,98$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 7,43 (*m*, 1  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 7,99 (*m*, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ .); 8,31 (*s*, 1H (imina)) 9,20 (*d*, 5,47 Hz, 1 $\text{H}_{\text{arm}}$ . (piridina)); **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1618 ( $\nu_{\text{C=N}}$  piridina), 1560 ( $\nu_{\text{C=N}}$  imina); **UV/vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) (**log  $\epsilon$ , L mol $^{-1}\text{cm}^{-1}$ ):** 257 (4,11); 317 (4,08), 423 (3,62); **VC  $[\text{RuCl}(\text{Memp})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  / HTBA 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ):**  $E_{\text{ox}} = 1,17$  V,  $E_{\text{red}} = 1,12$  V,  $E_{1/2} = 1,14$  V.**

**Figura 19.** Estrutura proposta para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ .

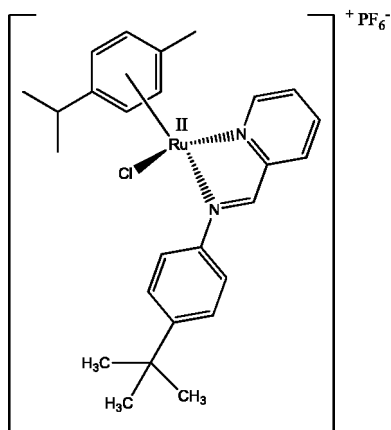


Fonte: O autor.

### 5.6 $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$ (5)

Obtido na forma de um pó amarelo. Rendimento 85 % ( $m = 0,090$  g). **CHN calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{F}_6\text{PRu}$  (%):** calc. (exp.) C 47,75 (47,64) %, H 4,93 (4,37) %, N 4,28 (4,98) %; **RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  500,13 MHz)  $\delta$  (ppm):** 0,98 ( $m$ ,  $J = 7,26$  Hz, 6  $\text{H}_{\text{Pr}}$ ,  $p\text{-cym}$ ); 1,39 ( $s$ , 9 H, *terc*-butil); 2,13 ( $s$ , 3  $\text{H}_{\text{Pr}}$ ,  $p\text{-cym}$ ); 2,50 ( $sept$ ,  $J = 7,01$  Hz, 1  $\text{H}_{\text{Pr}}$ ,  $p\text{-cym}$ ); 5,31-5,65 ( $d,d,d$ ,  $J = 6,20$  Hz, 4  $\text{H}_{\text{arm}}$ ,  $p\text{-cym}$ ); 7,49 ( $d$ ,  $J = 8,20$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ ); 7,57 ( $d$ ,  $J = 8,20$  Hz, 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ ); 7,63 ( $m$ , 1  $\text{H}_{\text{arm}}$ ); 8,00 ( $m$ , 2  $\text{H}_{\text{arm}}$ ); 8,32 ( $s$ , 1H (imina)) 9,22 ( $d$ , 5,44 Hz, 1 $\text{H}_{\text{arm}}$  (piridina)); **IV (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 1617 ( $\nu_{\text{C=N}}$  piridina), 1562 ( $\nu_{\text{C=N}}$  imina); **UV/vis ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \epsilon$ ,  $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ):** 259 (4,08); 329 (4,03), 420 (3,61); **VC  $[\text{RuCl}(\text{Tbump})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  / HTBA 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ):**  $E_{\text{ox}} = 1,18$  V,  $E_{\text{red}} = 1,15$  V,  $E_{1/2} = 1,16$  V.

**Figura 20.** Estrutura proposta para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$ .

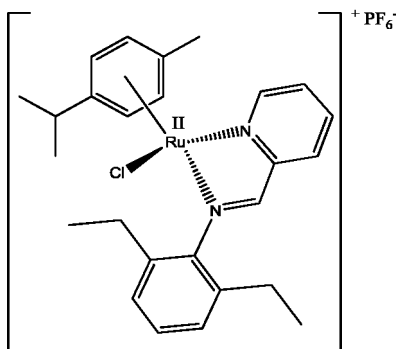


Fonte: O autor.

### 5.7 [RuCl(*p*-cym)(Diemp)]PF<sub>6</sub> (6)

Obtido na forma de um pó alaranjado. Rendimento 90 % (m = 0,096 g). **CHN calculado para C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>F<sub>6</sub>PRu (%)**: calc. (exp.) C 47,75 (48,93) %, H 4,93 (5,01) %, N 4,28 (4,33) %; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500,13 MHZ) δ (ppm)**: 1,04 e 1,28 (*m,m*, *J* = 7,36 Hz, 6 HiPr., *p*-cym); 1,13 (*d*, 6 H, etil); 2,69 (*m*, 4 H, etil); 2,36, 2,54 e 3,10 (*sept*, *J* = 7,52 Hz, 1 HiPr., *p*-cym); 5,16 (*d*, *J* = 6,04 Hz, 4 H<sub>arm</sub>, *p*-cym); 7,31 (*d*, *J* = 7,40 Hz, 2 H<sub>arm</sub>); 7,37 (*d*, *J* = 7,41 Hz, 2 H<sub>arm</sub>); 7,43 (*m*, 2 H<sub>arm</sub>); 7,84 (*t*, *J* = 7,64 Hz, 1 H<sub>arm</sub>); 8,05 (*d*, *J* = 7,51 Hz, 1 H<sub>arm</sub>); 8,16 (*t*, *J* = 7,74 Hz, 1 H<sub>arm</sub>); 8,31 (*s*, 1H (imina)) 9,35 (*d*, 5,54 Hz, 1H<sub>arm</sub>. (piridina)); **IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 1616 (ν<sub>(C=N)</sub> piridina), 1559 (ν<sub>(C=N)</sub> imina); **UV/vis (CH<sub>3</sub>CN, 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε, L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)**: 264 (4,11); 364 (3,65), 427 (3,51); **VC [RuCl(Diemp)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN / HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>)**: *E*<sub>ox</sub> = 1,21 V, *E*<sub>red</sub> = 1,16 V, *E*<sub>1/2</sub> = 1,18 V.

**Figura 21.** Estrutura proposta para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Diemp)]PF<sub>6</sub>.

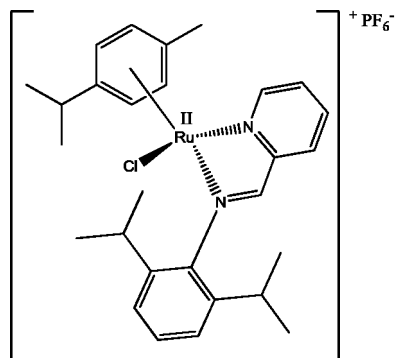


Fonte: O autor.

### 5.8 [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF<sub>6</sub> (7)

Obtido na forma de um pó alaranjado. Rendimento 95 % (m = 0,105 g). **CHN calculado para C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>2</sub>F<sub>6</sub>PRu (%)**: calc. (exp.) C 49,31 (49,14) %, H 5,32 (5,38) %, N 4,11 (4,01) %; **RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 500,13 MHZ) δ (ppm)**: 0,84-1,26 (*d,d,d*, *J* = 6,78 Hz, 18 HiPr.); 2,15 (*s*, 3 HiPr., *p*-cym); 2,55, 2,66 e 3,68 (*sept*, *J* = 6,75 Hz, 3 HiPr.); 5,04-5,62 (*s, d*, *J* = 6,32 Hz, 4 H<sub>arm</sub>, *p*-cym); 7,35-7,40 (*m*, 2 H<sub>arm</sub>); 7,69 (*t*, *J* = 6,38 Hz, 1 H<sub>arm</sub>); 8,0 (*d*, *J* = 7,62 Hz, 1 H<sub>arm</sub>); 8,10 (*t*, *J* = 7,60 Hz, 2 H<sub>arm</sub>); 8,28 (*s*, 1H (imina)) 9,36 (*d*, 5,47 Hz, 1H<sub>arm</sub>. (piridina)); **IV (KBr, cm<sup>-1</sup>)**: 1633 (ν<sub>(C=N)</sub> piridina), 1568 (ν<sub>(C=N)</sub> imina); **UV/vis (CH<sub>3</sub>CN, 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε, L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)**: 266 (4,08), 368 (3,51), 428 (3,58) ; **VC [RuCl(Diimp)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (CH<sub>3</sub>CN / HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>)**: *E*<sub>ox</sub> = 1,20 V, *E*<sub>red</sub> = 1,16 V, *E*<sub>1/2</sub> = 1,18 V.

**Figura 22.** Estrutura proposta para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ .



**Fonte:** O autor.

## 6 Resultados e Discussão

### 6.1 Análise Elementar

Os resultados obtidos na análise elementar (C, N e H) para os ligantes Clmp, Memp, Diemp e Diipmp estão em total acordo com as estruturas propostas, indicando a pureza dos mesmos uma vez que o desvio percentual não ultrapassou o valor de  $\pm 0,5$  %. Os ligantes Amp e Tbump apresentaram uma %C experimental abaixo do esperado para as suas estruturas propostas, essa diferença é atribuída a presença de moléculas de água solvatando as moléculas dos ligantes. A Tabela 4 apresenta os dados da análise elementar para os ligantes iminopiridínicos doadores sintetizados.

**Tabela 4.** Dados de análise elementar para os ligantes iminopiridínicos.

Composto	% C teor.	% C exp.	% N teor.	% N exp.	% H teor.	% H exp.
<b>Amp</b>	79,09	<b>75,68</b>	15,37	<b>14,44</b>	5,53	<b>5,48</b>
<b>Clmp</b>	66,52	<b>66,36</b>	12,92	<b>12,93</b>	4,18	<b>3,95</b>
<b>Memp</b>	79,56	<b>79,40</b>	14,27	<b>14,35</b>	6,16	<b>6,10</b>
<b>Tbump</b>	80,63	<b>77,42</b>	11,75	<b>11,99</b>	7,61	<b>7,62</b>
<b>Diemp</b>	80,63	<b>80,15</b>	11,75	<b>11,99</b>	7,61	<b>7,62</b>
<b>Diipmp</b>	81,77	<b>80,28</b>	10,60	<b>10,88</b>	7,62	<b>8,57</b>

Fonte: Dados da Pesquisa.

Os resultados obtidos na análise elementar (C, N e H) para os complexos de Ru(II) coordenados aos ligantes Amp, Clmp, Memp, Tbump e Diipmp estão coerentes com as estruturas propostas, indicando a pureza dos mesmos uma vez que o desvio percentual não ultrapassou o valor de  $\pm 0,5$  %. O complexo de Ru(II) coordenado ao ligante Diemp apresentou uma %C experimental acima do esperado para sua estrutura proposta, essa diferença pode ser atribuída a presença de moléculas de solvente acetona (pois o resultado está acima do esperado). Foram realizados vários procedimentos de secagem para este complexo, e o melhor valor de %C experimental obtido após esses procedimentos está disposto na Tabela 5.

**Tabela 5.** Dados de análise elementar para os complexos de Ru(II).

Complexo	% C teor.	% C exp.	% N teor.	% N exp.	% H teor.	% H exp.
2	44,19	44,76	4,69	4,48	4,05	4,35
3	41,79	42,32	4,43	4,53	3,67	3,88
4	45,14	45,40	4,58	4,58	4,28	4,27
5	47,75	47,64	4,28	4,37	4,93	4,98
6	47,75	48,93*	4,28	4,33	4,93	5,01
7	49,31	49,14	4,11	4,01	5,32	5,38

Fonte: Dados da Pesquisa. \*Presença de solvente acetona.

## 6.2 Análise de Condutimetria

A medida de condutimetria foi empregada para determinar o tipo de eletrólito dos complexos catiônicos de Ru(II). As análises condutimétricas foram realizadas em dois solventes distintos, acetonitrila e diclorometano. Esta determinação foi feita pela comparação entre os valores de condutividade molar iônica obtida experimentalmente para cada um dos complexos e a de outros os compostos descritos na literatura [41]. A Tabela 6 apresenta todos os valores de condutividade molar iônica obtidos experimentalmente para a série de complexos sintetizados neste trabalho e a proporção eletrolítica encontrada de cada um destes respectivamente. Os resultados estão de acordo com o esperado e comprovam que estes complexos foram obtidos como eletrólito 1:1.

**Tabela 6.** Valores de condutividade e proporção de eletrólito determinados para os complexos de Ru(II),  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> a 27° C.

Composto	Condutividade (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	
	Acetonitrila	Diclorometano
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Amp)]PF <sub>6</sub>	73,15	11,93
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>	79,53	9,95
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub>	74,58	13,91
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Tbump)]PF <sub>6</sub>	75,29	12,54
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diemp)]PF <sub>6</sub>	78,92	16,33
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipm)]PF <sub>6</sub>	71,72	16,88

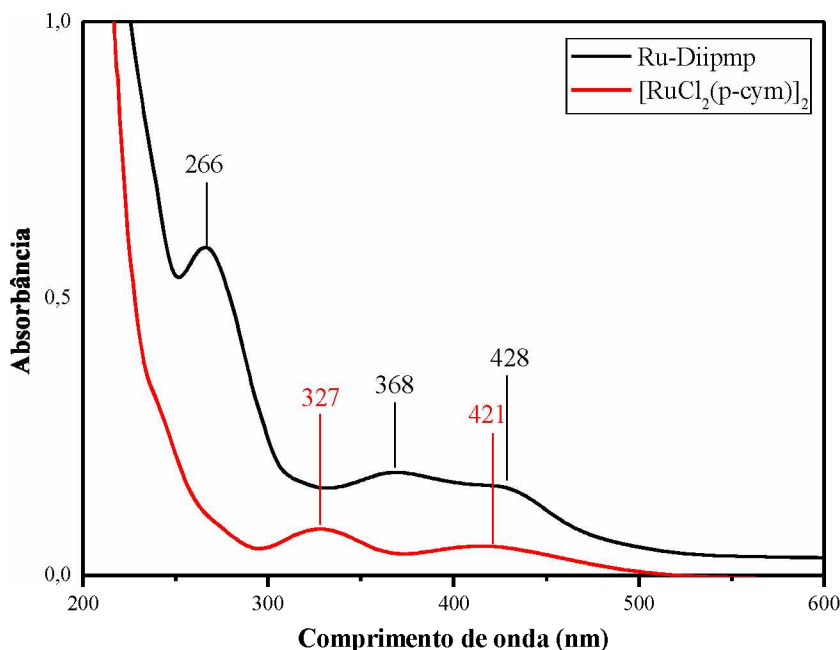
Fonte: Dados da Pesquisa. Condutividade molar iônica (ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) para eletrólitos 1:1 em solventes orgânicos: acetonitrila 57-204; diclorometano 12-77 [41].

## 6.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A partir dos espectros de absorção obtidos na análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foi possível relacionar a energia associada às transições eletrônicas

determinadas para os complexos de Ru(II). A Figura 23 apresenta o espectro de absorção UV-vis para os complexos  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$ .

**Figura 23.** Espectro UV-Vis para os complexos  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$  obtidos em acetonitrila,  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Dados da Pesquisa.

O espectro eletrônico apresentado na Figura 23 mostra as transições eletrônicas obtidas para o complexo precursor  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ , o mesmo apresenta duas bandas característica, uma banda em 421 nm, com  $\log \epsilon = 3,07 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , e outra banda em 327 nm, com  $\log \epsilon = 3,26 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , que representam uma transferência de carga metal-ligante  $d \rightarrow \pi^*$ . Já para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$  observa-se três bandas características, sendo duas delas, em 428 e 368 nm, que representam um efeito batocrômico das transferências de carga metal-ligante, quando comparado com as bandas do complexo precursor  $\{d \rightarrow \pi^*$ , com  $\log \epsilon = 3,51 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $\log \epsilon = 3,58 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  respectivamente}. Para essas bandas na região do visível não se observa um efeito hipercrômico quando são comparadas as bandas do precursor e do complexo contendo a iminopiridina, uma vez que os valores absortividade molar são muito próximos. Todos os complexos estudados neste trabalho apresentam configuração  $t_{2g}^6$ , de spin baixo, típicas dos complexos Ru(II), que proporciona orbitais de caráter  $\pi$ -ligante cheios com simetria apropriada para interagir com os orbitais  $\pi^*$  de baixa energia no ligante  $p\text{-cym}$ .

A outra banda na região do ultravioleta,  $\lambda = 266 \text{ nm}$  e  $\log \epsilon = 4,08 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , é sugerida como transição eletrônica intraligante (IL) do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  no ligante Diimpmp. Esta atribuição está de acordo com o trabalho descritos na literatura para iminopidinas [19, 35, 42, 43, 44], e comprova a coordenação deste tipo de ligante ao complexo precursor, uma vez que nesta região do espectro não ocorre nenhuma transição eletrônica característica para o  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$ .

Na Tabela 7 são apresentados todos os valores de comprimentos de onda ( $\lambda$ ), logaritmos das absorvidades molares ( $\log \epsilon$ ) e possíveis transições encontradas para cada uma das bandas obtidas nos espectros eletrônicos dos complexos de Ru(II).

**Tabela 7.** Dados de espectroscopia na região do UV-vis, em acetonitrila, para os complexos de Ru(II).

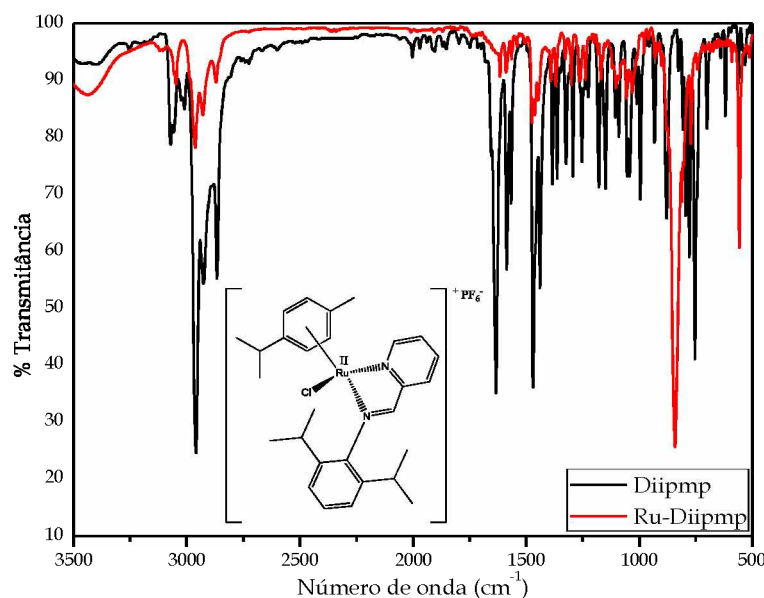
Composto	$\lambda \text{ (nm)}$	$\log \epsilon \text{ (cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1})$	Tipo de transição e efeito observados
Ru-Amp	310	3,95	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipsocrômico e hipercrômico
	422	3,52	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipercrômico
Ru-Clmp	257	4,11	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ )
	317	4,08	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipsocrômico e hipercrômico
	421	3,61	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipercrômico
Ru-Memp	259	4,04	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ )
	317	3,97	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipsocrômico e hipercrômico
	425	3,59	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) batocrômico e hipercrômico
Ru-Tbump	269	4,08	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ )
	329	4,02	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) batocrômico e hipercrômico
	422	3,61	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) hipercrômico
Ru-Diemp	264	4,11	IL ( $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ )
	364	3,64	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) batocrômico e hipercrômico
	426	3,57	TCML ( $d \rightarrow \pi^*$ ) batocrômico e hipercrômico

Fonte: Dados da pesquisa.

#### 6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

O complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimpmp})]\text{PF}_6$  foi obtido a partir da substituição dos dois ligantes clorido do complexo precursor  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$  pelo ligante Diimpmp. Este complexo é estável ao ar e bastante solúvel em solventes polares, tais como diclorometano e acetona, mas insolúvel em solvente apolar, tal como hexano. O espectro na região do infravermelho para o ligante livre e seu respectivo complexo é apresentado pela Figura 24.

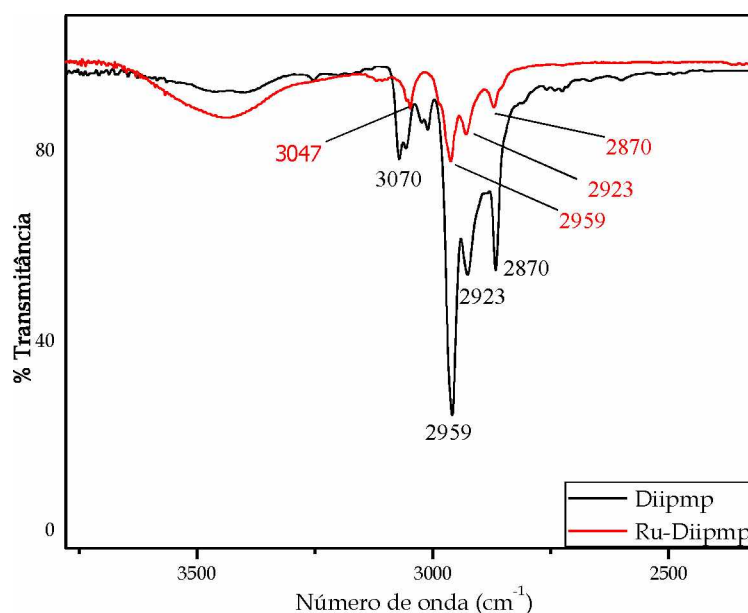
**Figura 24.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

A Figura 25 apresenta o espectro na região do infravermelho, com ampliação de 2000 a 3750, onde são observadas bandas fortes entre 3070-2870  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos  $\nu_{\text{(C-H)}}$  dos grupos CH ( $\text{sp}^3$ ) e CH ( $\text{sp}^2$ ) presentes no ligantes Diipmp e *p*-cym [45].

**Figura 25.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de 2000 a 3750  $\text{cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo.

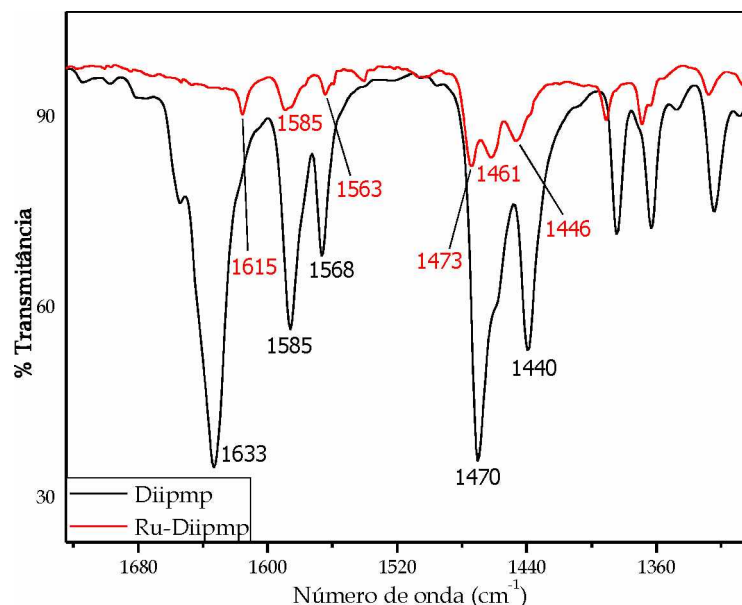


**Fonte:** Dados da Pesquisa.

No espectro da Figura 26 os grupos funcionais imina e piridina presente no ligante Diipmp livre são caracterizados por duas bandas, uma de intensidade forte em  $1633\text{ cm}^{-1}$  (piridina) e outra de intensidade média-fraca em  $1568\text{ cm}^{-1}$  (imina), produzidas pelo estiramento da ligação C=N. Para o complexo essas bandas sofrem um deslocamento para um número de onda menor,  $1615\text{ cm}^{-1}$  para piridina e  $1563\text{ cm}^{-1}$  para imina, o que caracteriza uma coordenação do ligante ao centro metálico. Esses deslocamentos são referentes aos efeitos de retirada de elétrons da ligação C = N, tanto da piridina quanto da imina, levando a uma diminuição no número de onda [45, 46].

As três bandas apresentadas no espectro do ligante Diipmp,  $1585, 1470$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$ , e as quatro bandas apresentadas para o complexo,  $1585, 1473, 1461$  e  $1446\text{ cm}^{-1}$  representam os estiramentos  $\nu_{\text{C=C}}$  dos anéis aromáticos dos ligantes Diipmp e *p*-cym. Estas bandas são observadas no espectro na região do infravermelho, com ampliação de  $1300$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$ , representado pela Figura 26. Observa-se uma diminuição da intensidade relativas das bandas do ligante livre para o complexo, que é característica da coordenação de ligantes ao centro metálico devida a mudança de simetria e graus de liberdade entre as duas espécies.

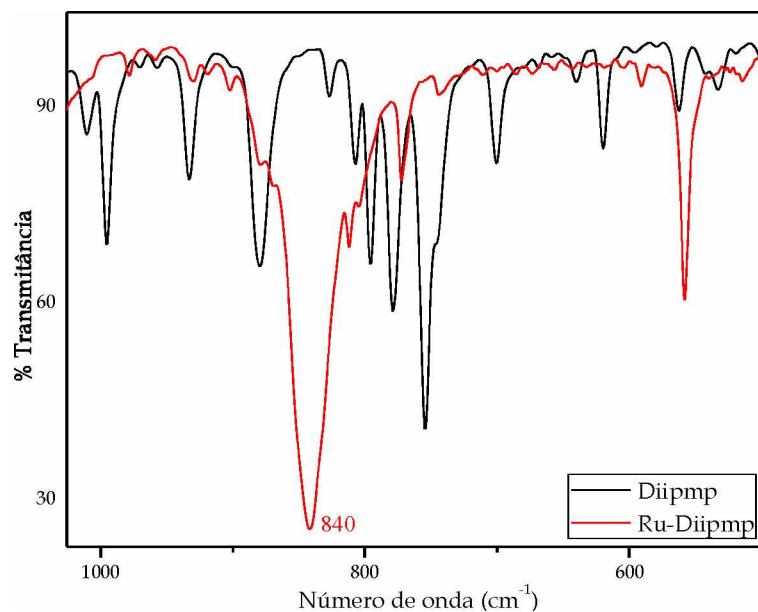
**Figura 26.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de  $1300$  a  $1680\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

Assim como é observado em todos os complexos sintetizados no trabalho, o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diipmp}]\text{PF}_6$  exibe uma banda forte em  $840\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu_{(\text{P-F})}$  do contra íon  $\text{PF}_6$ , assim como apresentado no espectro representado pela Figura 27.

**Figura 27.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, com ampliação de  $500$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr para o ligante livre Diipmp e seu respectivo complexo.



**Fonte:** Dados da Pesquisa.

As frequências dos principais modos vibracionais dos ligantes livres e de seus respectivos complexos estão dispostos na Tabela 8. Os espectros de infravermelho de todos compostos de  $\text{Ru(II)}$  estudados podem ser visualizados no Anexo A.

**Tabela 8.** Dados de espectroscopia na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para os ligantes iminopiridínicos e seus respectivos complexos de Ru(II).

Composto	$\nu$ C=N (py) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C=N (im) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C=C ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ P-F ( $\text{cm}^{-1}$ )
Amp	1626	1565	1590,1486, 1435	--	3053, 3028, 3007 ( $sp^2$ )	--
2	1618	1559	1587, 1473, 1459	--	3039, 2967 ( $sp^2$ )	841
Clmp	1626	1565	1590, 1479, 1560	--	3066, 3047 ( $sp^2$ )	--
3	1617	1562	1592, 1485, 1456	--	3088 ( $sp^2$ )	840
Memp	1627	1565	1586, 1506, 1463	2912, 2855 ( $sp^3$ )	3049, 3005 ( $sp^2$ )	--
4	1618	1560	1600, 1502, 1476	2972, 2925, 2875 ( $sp^3$ )	3084 ( $sp^2$ )	837
Tbump	1627	1566	1585, 1503, 1465	2960, 2901, 2861 ( $sp^3$ )	3052 ( $sp^2$ )	--
5	1616	1559	1597, 1502, 1472	2968, 2930, 2871 ( $sp^3$ )	3082, 3052 ( $sp^2$ )	838
Diemp	1642	1565	1584, 1470, 1432	2963, 2930, 2870 ( $sp^3$ )	3054, 3009 ( $sp^2$ )	--
6	1617	1559	1592, 1460	2968, 2930, 2875 ( $sp^3$ )	3076, 3051 ( $sp^2$ )	835

Fonte: Dados da pesquisa. Referências<sup>36, 39, 40</sup>.

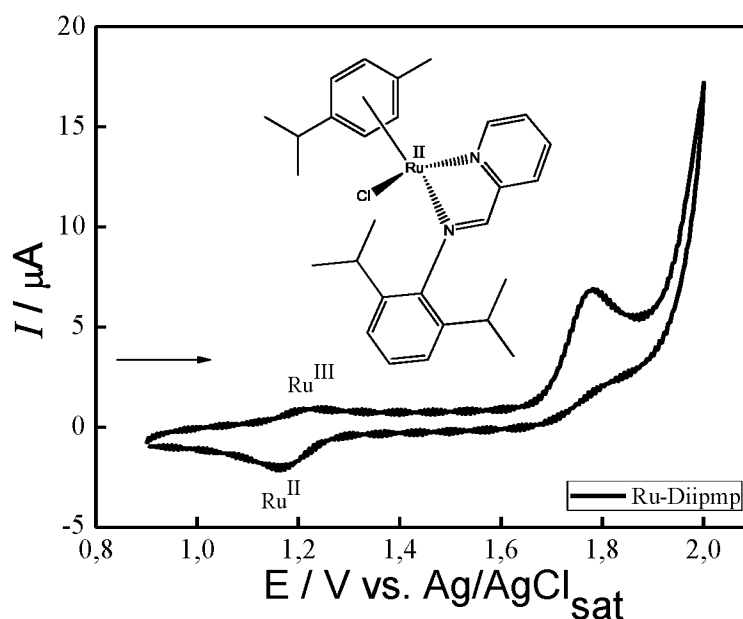
## 6.5 Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica são úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico, em função da variação dos ligantes coordenados, assim como obter informações que podem ser úteis na determinação do mecanismo da catálise.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um contra eletrodo de platina, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Os voltamogramas foram adquiridos em acetonitrila como solvente, contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A Figura 28 apresenta o voltamograma cíclico para o complexo Ru-Diipmp, onde foi realizada uma varredura do sentido anódico com potencial inicial em 0,9 V, observou-se dois picos anódicos em 1,21 V e 1,8 V. No sentido de varredura catódica observou-se a presença de um pico em 1,16 V. Baseado na literatura, pode-se atribuir tais processos, próximos a 1,20 V, como sendo referentes ao par redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ , com seu valor de  $E_{1/2}$  igual 1,18 V. Porém, este processo redox só é observado quando se tem o registro de um pico anódico próximo a 1,8 V.

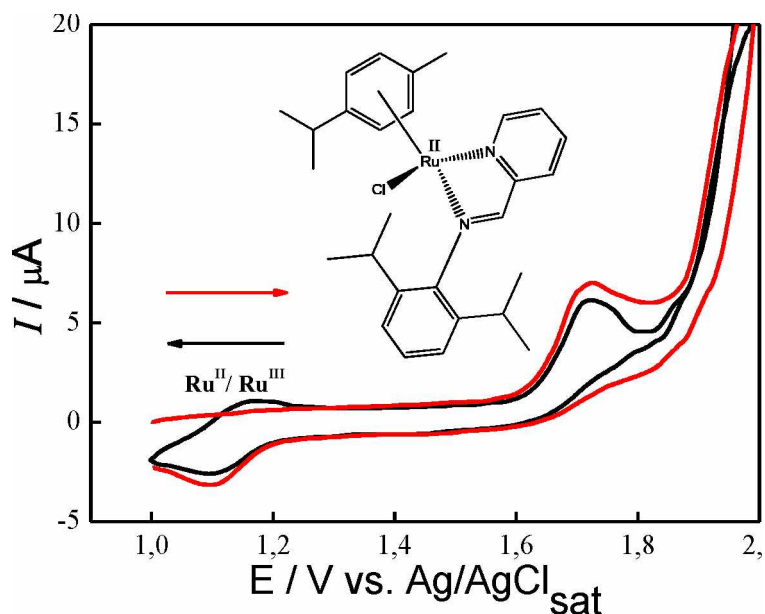
**Figura 28.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HTBA a 100 mV s<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Dados pesquisa.

A Figura 29 apresenta os voltamogramas para o complexo Ru-Diipmp, em sentidos opostos de varredura, onde é possível verificar a dependência da obtenção do par redox,  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ , pelo pico anódico próximo a 1,8 V.

**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

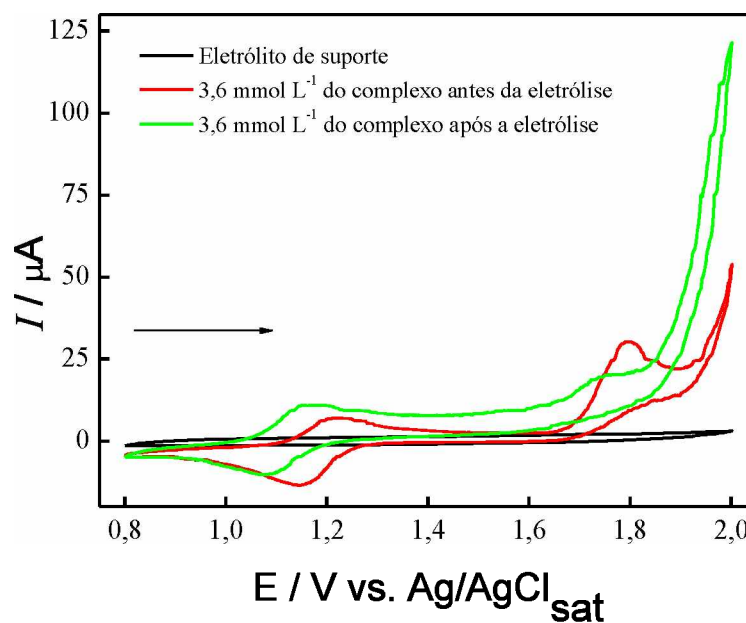


**Fonte:** Dados pesquisa.

No voltamograma em vermelho apresentado na Figura 29, onde se tem somente um ciclo de varredura no sentido anódico, não foi observado a presença do processo reversível próximo a  $1,21 \text{ V}$  referente ao par redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ . Porém quando a varredura foi realizada no sentido catódico, voltamograma em preto, foi claramente possível observar a presença do processo reversível referente ao par redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ .

Com o objetivo de estudar a dependência na formação do par redox pelo pico anódico em  $1,8 \text{ V}$ , foi realizado um experimento de eletrólise, utilizando um eletrodo de carbono vítreo com uma área de contato maior, onde o potencial foi mantido constante em  $1,85 \text{ V}$  durante um intervalo de tempo de aproximadamente uma hora. A Figura 30 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados na ausência do complexo, na presença do complexo antes e depois da eletrólise.

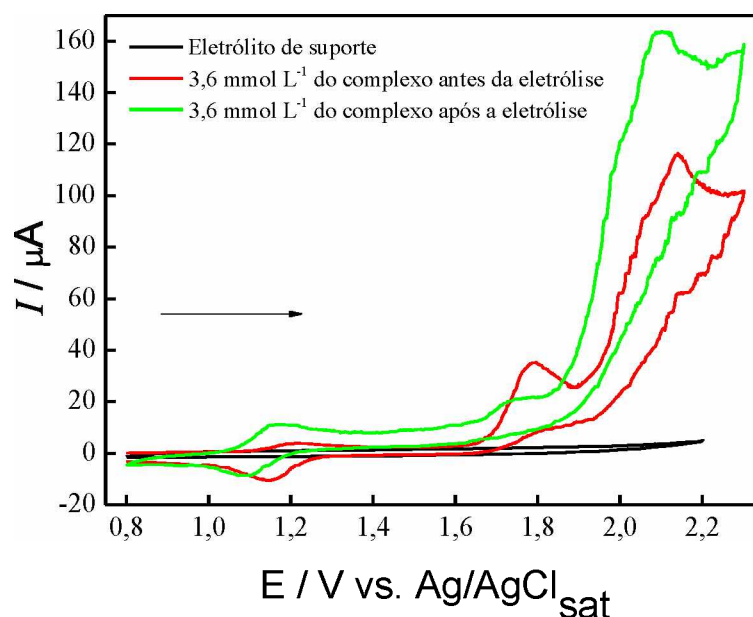
**Figura 30.** Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fonte:** Dados pesquisa.

Os voltamogramas mostram que após a eletrólise ocorre um ligeiro aumento da intensidade do par de picos, referentes ao par redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ , em aproximadamente  $1,1 \text{ V}$ , porém, também é observado um leve deslocamento desse sinal, possivelmente pela formação de um novo complexo devido à oxidação de um dos ligantes. Entretanto, foi mais pronunciado o aumento das correntes em potenciais anódicos maiores do que  $1,8 \text{ V}$ . O intervalo de varredura foi então estendido para potenciais mais positivos para visualizar melhor o que estaria ocorrendo. Estes voltamogramas são mostrados na Figura 31.

**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos registrados para o complexo Ru-Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



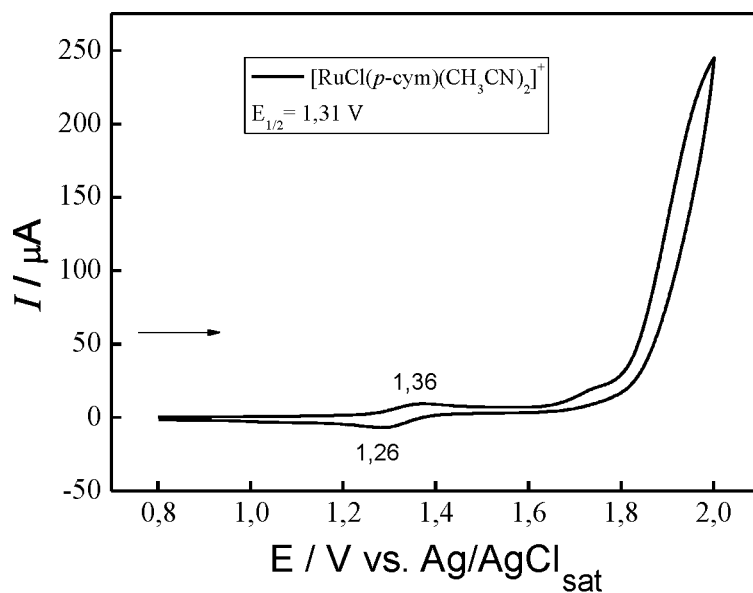
**Fonte:** Dados pesquisa.

No voltamograma da Figura 31 observa-se existência de um novo pico anódico em aproximadamente 2,0 V e que este aumenta muito após a eletrólise. Aparentemente, a espécie responsável pelo pico anódico em 1,8 V está sendo convertida prioritariamente em uma nova espécie que origina o pico anódico em 2,0 V, é possível que esta nova espécie seja um dos ligantes livres em solução. Sendo assim, propõe-se que a parte que se converte na espécie responsável pelo par de picos em aproximadamente 1,1 V, seja um complexo coordenado a moléculas do solvente acetonitrila devido à saída de um dos ligantes *p*-cym ou iminopiridínico.

Com os dados de voltametria obtidos, Figura 30 e 31 e da Tabela 7, acredita-se que o pico anódico em 1,8 V seja referente a oxidação de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  à  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , processo irreversível, e que este ainda proporcione a descoordenação do ligante *p*-cym e consequente formação in situ do solvato complexo  $[\text{RuCl}(\text{Diipmp})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ . Os dados de  $E_{1/2}$  da tabela 9 corroboram com esta ideia, uma vez que o processo de  $E_{1/2}$  observado no voltamograma da Figura 32 para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{p-cym})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  apresenta um valor maior do que os determinados para os complexos coordenados aos ligantes iminopiridínicos. O limoneno, molécula similar ao *p*-cimeneno apresenta um  $E_{\text{ox}}$  em 1,89 V [47], isto explica o aumento do pico anódico próximo a 2,0 V após a eletrólise, provavelmente este pico é referente a oxidação do *p*-cym livre em solução. A partir do voltamograma apresentado na Figura 33 pode-se confirmar a presença do

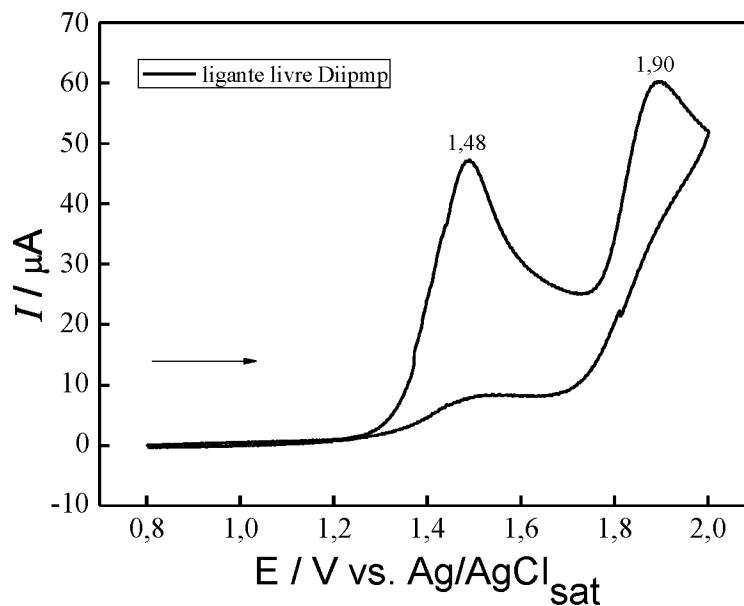
ligante Diipmp coordenado ao metal mesmo após a eletrólise, pois os ligantes iminopiridínicos quando livres apresentam um processo de oxidação próximo a 1,5 V.

**Figura 32.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Dados pesquisa.

**Figura 33.** Voltamograma cíclico registrado para o ligante livre Diipmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Fonte: Dados pesquisa.

A Tabela 9 apresenta os valores de  $E_{1/2}$  obtidos para os complexos de Ru(II), determinados com eletrodo de carbono vítreo vs Ag/AgCl, HTBA (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em acetonitrila.

**Tabela 9.** Valores de potencial de meia onda para os complexos gerados em situ, determinados com eletrodo de carbono vítreo vs Ag/AgCl, HTBA (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em acetonitrila.

Composto	Potencial de meia onda $E_{1/2}$ (V)
[RuCl(Amp)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,15
[RuCl(Clmp)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,17
[RuCl(Memp)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,14
[RuCl(Tbump)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,16
[RuCl(Diemp)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,18
[RuCl(Diipmp)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	1,18

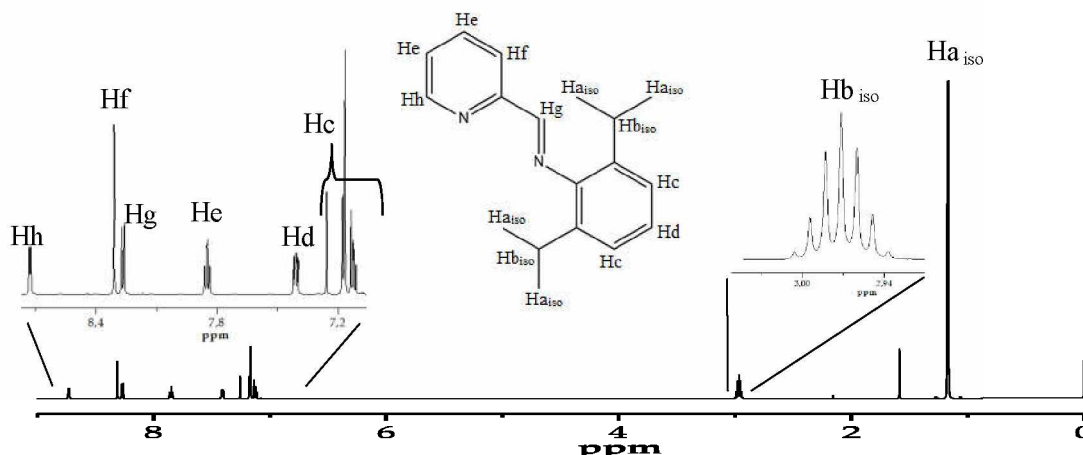
$E_{1/2}$  = potencial de meia onda, calculado pela seguinte equação:  $E_{1/2} = \frac{E_{\text{panódico}} + E_{\text{catódico}}}{2}$ . **Fonte:** Dados pesquisa.

## 6.6 Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN <sup>1</sup>H

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos complexos de Ru(II) e dos ligantes livres foram obtidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (capilar de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e MeOH (capilar de MeOD) como solvente.

Para o hidrogênio imínico, ou metilênico, (C-CH=N-Ar.) foram observados singletos com deslocamentos químicos variando entre 8,20-8,48 ppm. Sinais referentes aos hidrogênios aromáticos da piridina e da imina são encontrados entre 7,00 - 8,26 ppm. Para o ligante Diipmp, dois sinais mais desprotegidos, em 8,73 ppm e 8,30 ppm são atribuídos ao hidrogênio *orto* (Hh) do anel piridínico e ao hidrogênio (Hg) da imina, que sofrem a desblindagem causada pela interação com o átomo de nitrogênio mais eletronegativo [35, 42, 43, 44, 45]. Para os ligantes que apresentam ramificações de cadeia aberta, como o caso dos ligantes Memp, Diemp e Tbump, também foram observados os deslocamentos químicos referentes a seus hidrogênios conforme apresentado na Tabela 10. No espectro da Figura 34, para o ligante Diipmp, observa-se um septeto e um dubleto em 2,97 ppm e 1,17 referente ao acoplamento dos núcleos de hidrogênios das metilas (H<sub>a<sub>iso</sub></sub>) com o hidrogênio (H<sub>b<sub>iso</sub></sub>) do grupo isopropila.

**Figura 34.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Diipmp em  $\text{CHCl}_3$  (capilar de  $\text{CDCl}_3$ ).



Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 10.** Valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas constantes de acoplamento para o ligante livre Diipmp.

Atribuição e valor de integral	Multiplicidade	RMN- $^1\text{H}$	
		$J$ (Hz)	Deslocamento Químico (ppm)
(1) – 2 x 6 Ha, <i>i</i> Pr	<i>d</i>	6,77	1,17
(2) – 2 x 1 Hb, <i>i</i> Pr	<i>sept</i>	6,78	2,97
(3) – 2 Hc, arm.	<i>m</i>	-	7,10-7,25
(4) – 1 Hd, arm.	<i>m</i>	-	7,41
(5) – 2 He, arm.	<i>t, t</i>	7,63	7,84
(6) – 1 Hf, arm.	<i>d</i>	7,82	8,26
(7) – 1 Hg	<i>s</i>	-	8,30
(8) – 1 Hh, arm.	<i>d</i>	4,90	8,73

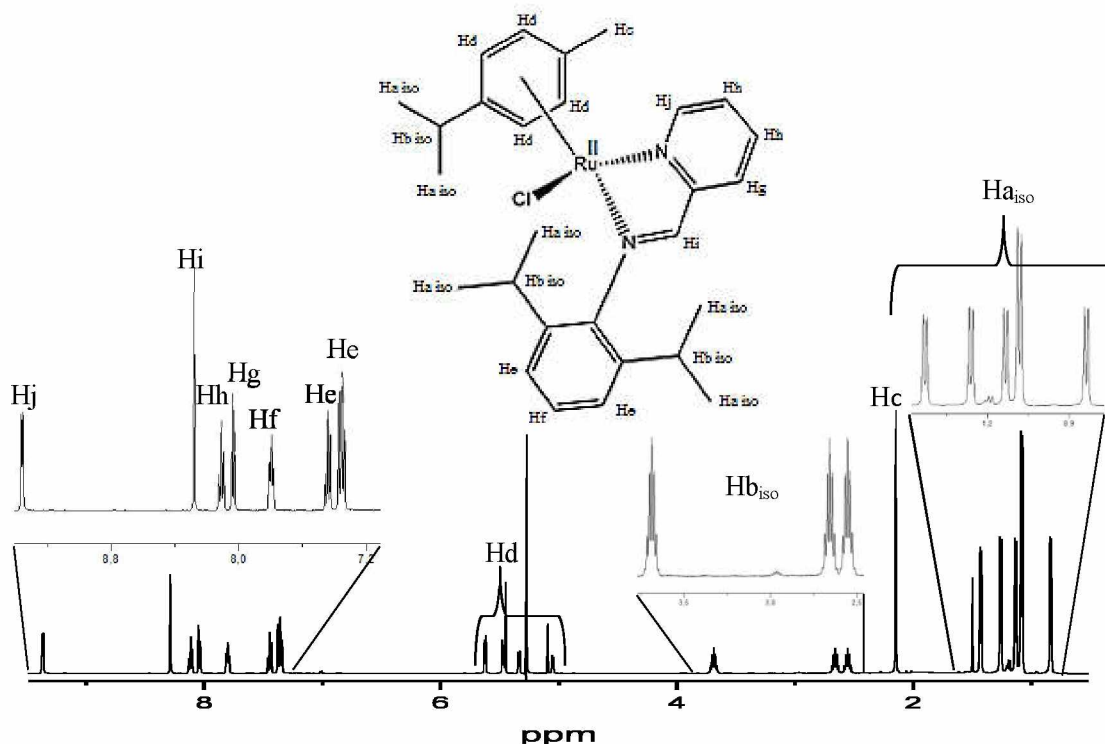
*s* = singlet; *d* = dubleto; *t* = tripleto; *sept* = septeto; *m* = multipeto;  $J$  = constante de acoplamento; *i*Pr = isopropil; arm. = aromático. Fonte: Dados da pesquisa.

A formação dos complexos, entre o precursor binuclear  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cym})]_2$  e os ligantes N-N, foi também confirmada por RMN de  $^1\text{H}$ . A presença do ligante *p*-cym é confirmada pela observação do deslocamento químico característico dos hidrogênios do grupo isopropila e do anel aromático. Foram observados em todos os complexos a presença de **dubletos em regiões de  $\delta$  0,98-1,30** devido a presença dos hidrogênios das metilas e **septetos em regiões de  $\delta$  2,3-3,7 ppm** referentes ao hidrogênio do grupo isopropila do *p*-cym.

A formação dos complexos foi também confirmada pelo deslocamento para o campo baixo do dubleto do hidrogênio da piridina ( $\text{CH}=\text{N}$ ) em 8,49-8,73 ppm em ligantes livres,

para 9,20-9,36 ppm nos complexos. Esta mudança pode ser atribuída a desblindagem do hidrogênio quando o nitrogênio doa o seu par de elétrons isolados ao metal [19, 35]. A Figura 35 apresenta o espectro de RMN- $^1\text{H}$  para o  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ , onde é possível observar três septetos dos núcleos de hidrogênios ( $\text{Hb}_{\text{iso}}$ ) do grupo isopropila em 2,55, 2,66, 3,68 ppm e cinco dubletos observados na região entre 0,83-1,42 ppm, que são referentes aos hidrogênios das metilas. Esta pluralidade nos sinais indica que os grupos isopropila do  $p\text{-cym}$  e do ligante Diipmp estão em ambiente quimicamente distintos. Nota-se também os dois sinais mais desprotegidos, em 9,36 ppm e 8,28 ppm, que são atribuídos ao hidrogênio *orto* ( $\text{Hj}$ ) do anel piridínico e ao hidrogênio ( $\text{Hg}$ ) da imina, que sofrem a desblindagem causada pela interação com o átomo de nitrogênio mais eletronegativo [35, 42, 45]. As atribuições de deslocamento químico, integral e constante de acoplamento, observadas neste espectro estão apresentadas na Tabela 11.

**Figura 35.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diipmp}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 11.** Valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas constantes de acoplamento para o [RuCl(*p*-cym)(Diipmp)]PF<sub>6</sub>.

Atribuição e valor de integral	Multiplicidade	RMN- <sup>1</sup> H	
		<i>J</i> (Hz)	Deslocamento Químico (ppm)
(1) – 4 x 3 Ha e 6 Ha*, iPr	<i>d, d, d, d, d</i>	6,78-6,98	0,83; 1,08*; 1,13; 1,26; 1,42
(2) – 3x 1 Hb, iPr	<i>sept, sept, sept</i>	6,75	2,55; 2,66; 3,68
(3) - 3 Hc	<i>s</i>	-	2,15
(4) - 4 Hd, arm.	<i>d, s, d, s, d, d</i>	6,32	5,04; 5,09; 5,33; 5,44; 5,46; 5,62
(5) - 2 He, arm.	<i>m</i>	-	7,35-7,40
(6) - 1 Hf, arm.	<i>t</i>	6,38	7,69
(7) - 1 Hg	<i>d</i>	7,62	8,0
(8) - 2 Hh, arm.	<i>t</i>	7,61	8,10
(9) – 1 Hi	<i>s</i>	-	8,28
(10) - 1 Hj, arm.	<i>d</i>	5,47	9,36

*s* = singleto; *d* = dubleto; *t* = tripleto; *sept* = septeto; *m* = multipeto; *J* = constante de acoplamento; *i*Pr = isopropil; arm. = aromático. Referência [35, 42, 45, 46, 48]. **Fonte:** Dados da pesquisa.

As principais atribuições de deslocamento químico, integral e constante de acoplamento, determinadas para os demais ligantes livres e complexados estão dispostos na Tabela 12. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos ligantes livres e seus respectivos complexos de Ru(II) estudados podem ser visualizados no Anexo D.

**Tabela 12.** Valores de deslocamento químico  $\delta$ , multiplicidade e integral para os ligantes iminopiridínicos e seus respectivos complexos obtidos a partir da análise por RMN- $^1\text{H}$ .

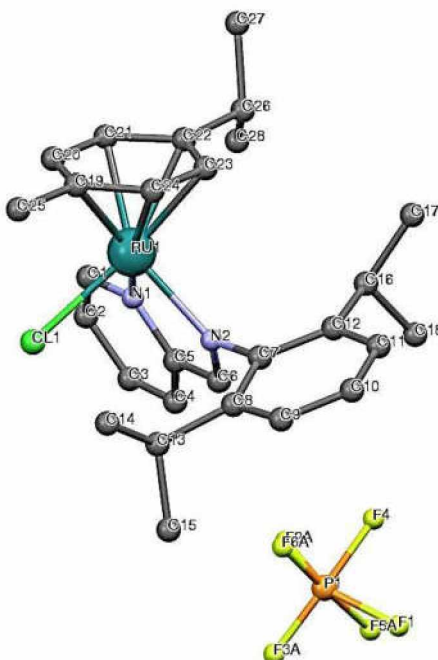
Composto	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ( <i>p</i> -cym)	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ( <i>p</i> -cym)	$\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar.}$ (Im.)	$\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{C}$ (py)
Amp	-	-	8,44 (s, 1H)	8,49 (d, 4,85 Hz, 1H)
Ru-Amp	1,02 (m, 7,05 Hz, 6H)	2,54 (sept, 7,02 Hz, 1H)	8,37 (s, 1H)	9,23 (d, 5,39 Hz, 1H)
Clmp	-	-	8,43 (s, 1H)	8,53 (d, 4,80 Hz, 1H)
Ru-Clmp	1,00 (d, 7,00 Hz, 3H) 1,20 (d, 7,00 Hz, 3H)	2,54 (sept, 7,05 Hz, 1H)	8,37 (s, 1H)	9,21 (d, 5,42 Hz, 1H)
Memp	-	-	8,38 (s, 1H)	8,45 (d, 4,89 Hz, 1H)
Ru-Memp	0,98 (m, 7,00 Hz, 6H)	2,49 (sept, 7,00 Hz, 1H)	8,31 (s, 1H)	9,20 (d, 5,47 Hz, 1H)
Tbump	-	-	8,48 (s, 1H)	8,52 (d, 4,79 Hz, 1H)
Ru-Tbump	0,98 (m, 7,00 Hz, 6H)	2,51 (sept, 7,04 Hz, 1H)	8,32 (s, 1H)	9,22 (d, 5,44 Hz, 1H)
Diemp	-	-	8,20 (s, 1H)	8,57 (d, 4,77 Hz, 1H)
Ru-Diemp	1,04 (m, 7,44 Hz, 3H) 1,28 (m, 7,50 Hz, 3H)	2,32 (m, 7,38 Hz, 1H) 2,55 (m, 7,38 Hz, 1H) 310 (m, 7,36 Hz, 1H)	8,31 (s, 1H)	9,35 (d, 5,54 Hz, 1H)

s = singleto; d = dubleto; t = tripleto; sept = septeto; m = multipeto;  $J$  = constante de acoplamento; *i*Pr = isopropil; arm. = aromático. Referência [35, 42, 45, 46, 48]. **Fonte:** Dados da pesquisa.

## 6.7 Difração de raios X por monocristal

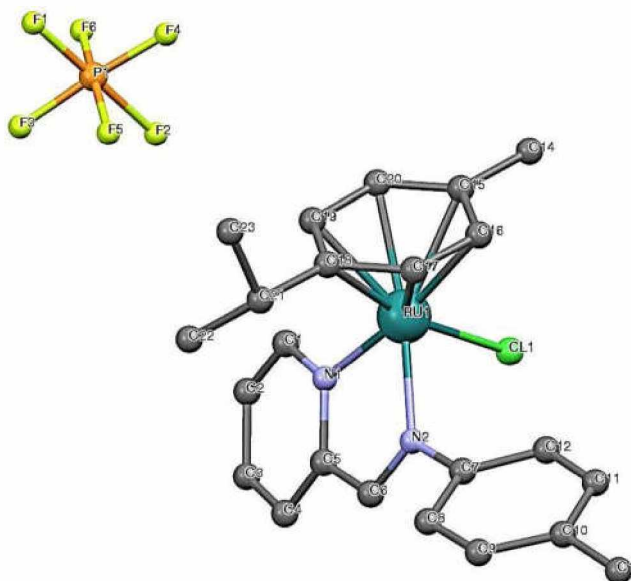
Dos cristais obtidos, somente dois tiveram até o momento o refinamento finalizado, são eles os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ . Os demais complexos estão em fase de recristalização. A cristalização dos complexos foi realizada pela evaporação lenta de uma solução de acetona/hexano na proporção 1:10 respectivamente. As estruturas cristalinas são apresentadas nas Figuras 36 e 37.

**Figura 36.** Visualização POV ray da estrutura cristalina para o  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ .



**Fonte:** Dados da pesquisa.

**Figura 37.** Visualização POV ray da estrutura cristalina para o  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$ .



**Fonte:** Dados da pesquisa.

A partir das estruturas cristalinas foram confirmadas as estruturas previamente propostas para estes complexos. Ambas as estruturas obtidas por difração de raios X estão condizentes com os resultados obtidos nos experimentos de RMN  $^1\text{H}$  em solução.

Os parâmetros cristalográficos para as duas estruturas estão descritos na Tabela 13.

**Tabela 13.** Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [RuCl(*p*-cym)(Diipmp)]PF<sub>6</sub> e [RuCl(*p*-cym)(Memp)]PF<sub>6</sub>.

	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub>	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub>
Fórmula empírica	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRu	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRu
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	682.08	611.95
Temperatura	296(2) K	296(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensões da célula da unitária	a = 17.5444(8) Å	a = 9.0203(11) Å
	b = 10.2274(5) Å	b = 26.272(3) Å
	c = 17.7350(8) Å	c = 11.2706(14) Å
Volume	3008.9(2) Å <sup>3</sup>	2511.2(5) Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Densidade (calculada)	1.506 Mg/m <sup>3</sup>	1.619 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0.721 mm <sup>-1</sup>	0.853 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1392	1232
Tamanho do cristal	0.250 x 0.100 x 0.040 mm <sup>3</sup>	0.380 x 0.280 x 0.270 mm <sup>3</sup>
Intervalo de $\theta$	1.988 a 26.412°.	2.072 a 26.538°.
Intervalos de <i>hkl</i>	-21 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 32, -14 ≤ l ≤ 14
Reflexões recolhidas	46914	35254
Reflexões únicas	6168 [R(int) = 0.0453]	5189 [R(int) = 0.0431]
Completo para $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %	99.9 %
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	Semi-empírico de equivalentes
Máx. E min. transmissão	0.7454 e 0.7066	0.7454 e 0.5999
Método de refinamento	Full-matrix menor-quadrados em F <sup>2</sup>	Full-matrix , menor-quadrados em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	6168 / 54 / 390	5189 / 0 / 311
Qualidade de ajuste em F2	1.042	1.212
Os índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0504, wR2 = 0.1287	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1382
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1429	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1417
Coefficiente de extinção	n/a	n/a
Δρ <sub>máx</sub> ; Δρ <sub>min</sub>	1.804 e -3.397 e.Å <sup>-3</sup>	1.037 e -1.038 e.Å <sup>-3</sup>

**Fonte:** Dados da pesquisa.

No RMN <sup>1</sup>H para ambos complexos o hidrogênio ligado *orto* (ou *α-py*) ao N(1) está em uma região de deslocamento químico maior do que seu equivalente para o N(2).

Possivelmente pela maior interação do N(1) com o metal. A forte doação  $\sigma$  do N(1) para o metal é confirmada pelo menor comprimento de sua ligação, com isso, não existe um fator eletrônico considerável capaz de blindar de forma mais eficiente o núcleo hidrogênio que está ligado ao carbono adjacente ao N(1), causando assim, uma mudança no deslocamento químico deste núcleo de hidrogênio para o campo mais baixo em relação ao seu análogo presente no ligante livre [35, 42, 43, 45, 49, 50].

Os comprimentos de ligação Ru-N nos dois complexos situam-se entre 2,088 (1) Å e 2,115 (2) Å e são coerentes aos relatados para complexos rutênio-areno com ligantes dadores N-N, que variam de 2,060 (5) Å a 2,156 (2) Å [35, 42, 49, 50].

Os valores de distância de ligação para os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$  obtidos por cristalografia de raios X estão dispostos na Tabela 14.

**Tabela 14.** Valores de distância de ligação para os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$  obtidos por cristalografia de raios X monocristal.

$[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$		$[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Memp})]\text{PF}_6$	
Ligação	Distância Å	Ligação	Distância Å
C(19)-Ru	2,234(5)	C(15)-Ru	2,242(6)
C(20)-Ru	2,196(5)	C(16)-Ru	2,199(5)
C(21)-Ru	2,195(4)	C(17)-Ru	2,166(5)
C(22)-Ru	2,239(4)	C(18)-Ru	2,219(5)
C(23)-Ru	2,180(4)	C(19)-Ru	2,168(5)
C(24)-Ru	2,201(5)	C(20)-Ru	2,201(5)
N(1)-Ru	2,088(4)	N(1)-Ru	2,088(4)
N(2)-Ru	2,115(3)	N(2)-Ru	2,104(4)
Cl(1)-Ru	2,3852(11)	Cl(1)-Ru	2,3848(14)

Fonte: Dados da pesquisa.

O ângulo da ligação N-Ru-N determinado para o complexo Ru-Diipmp foi de 76,68 (12)° e para o complexo Ru-Memp foi de 76,40 (17)°. Já os ângulos de ligação N-Ru-Cl variam de 84,43 (11) a 89,67 (9)° para o complexo Ru-Diipmp e de 83,60 (12) a 85,40 (12)° para o complexo Ru-Memp. Esses valores são compatíveis aos de complexos catiônicos similares encontrados na literatura [35, 42, 49, 50].

A geometria em torno do centro de Ru(II) é distorcida para os dois complexos, e de acordo com a literatura pode ser considerada como pseudo-octaédrica. Alguns pesquisadores definem a estrutura de complexos contendo ligantes arenos como semi-sanduíche. Outra

definição para esta estrutura encontrada na literatura é tida como “banquinho de piano” na qual os dois átomos de N e os átomos de Cl formam a base, enquanto os anéis de *p*-cym formam o ápice da estrutura [35, 42, 51].

Os cátions apresentam dois planos moleculares distintos. Um descrito pelo anel piridina incluindo a imina N, e o outro pelo anel do ligante areno para-substituído. Desta forma consegue-se reduzir o impedimento estérico causado pelo ligante *p*-cym, que está de acordo com o relatado na literatura sobre compostos similares [35, 42, 49].

A estrutura cristalina para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF<sub>6</sub> foi recentemente determinada por Gimchumbi e colaboradores . Os parâmetros utilizados na discussão deste cristal estão coerentes com os apresentados por Gimchumbi [35].

As Tabelas 15 e 16 dispõem os valores dos ângulos das ligações para os complexos [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF<sub>6</sub> e [RuCl(*p*-cym)(Memp)]PF<sub>6</sub>.

**Tabela 15.** Ângulos de ligação selecionados para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Diimp)]PF<sub>6</sub>.

Ligação	Ângulo	Ligação	Ângulo
Cl(1)-Ru-N(1)	80,43(11)	N(1)-Ru-C(21)	96,11(17)
Cl(1)-Ru-N(2)	89,67(9)	N(1)-Ru-C(20)	116,01(19)
Cl(1)-Ru-C(23)	149,78(15)	N(1)-Ru-C(24)	167,32(18)
Cl(1)-Ru-C(21)	119,89(15)	N(1)-Ru-C(19)	151,2(2)
Cl(1)-Ru-C(20)	91,37(14)	N(1)-Ru-C(22)	101,60(17)
Cl(1)-Ru-C(24)	112,18(15)	N(2)-Ru-C(23)	94,20(16)
Cl(1)-Ru-C(19)	87,96(14)	N(2)-Ru-C(21)	148,36(18)
Cl(1)-Ru-C(22)	157,12(13)	N(2)-Ru-C(20)	167,26(19)
N(1)-Ru-N(2)	76,68(13)	N(2)-Ru-C(24)	101,33(17)
N(1)-Ru-C(23)	129,61(18)	N(2)-Ru-C(19)	129,88(19)
N(1)-Ru-N(2)	76,68(13)	--	--

Fonte: Dados da pesquisa.

**Tabela 16.** Ângulos de ligação selecionados para o complexo [RuCl(*p*-cym)(Memp)]PF<sub>6</sub>.


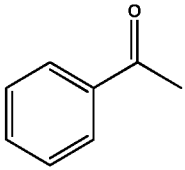
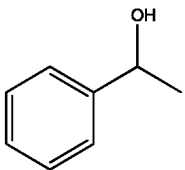
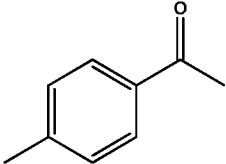
Ligação	Ângulo	Ligação	Ângulo
Cl(1)-Ru-N(1)	83,60(12)	N(1)-Ru-C(16)	171,8(2)
Cl(1)-Ru-N(2)	85,40(12)	N(1)-Ru-C(17)	143,8(2)
Cl(1)-Ru-C(15)	87,79(16)	N(1)-Ru-C(18)	108,9(2)
Cl(1)-Ru-C(16)	98,44(17)	N(1)-Ru-C(19)	93,50(19)
Cl(1)-Ru-C(17)	130,79(17)	N(1)-Ru-C(20)	104,6(2)
Cl(1)-Ru-C(18)	167,04(17)	N(2)-Ru-C(15)	146,5(2)
Cl(1)-Ru-C(19)	141,35(16)	N(2)-Ru-C(16)	111,6(2)
Cl(1)-Ru-C(20)	105,79(16)	N(2)-Ru-C(17)	93,37(19)
N(1)-Ru-N(2)	76,40(17)	N(2)-Ru-C(18)	100,60(19)
N(1)-Ru-C(15)	135,3(2)	N(2)-Ru-C(19)	131,47(19)
N(2)-Ru-C(20)	168,81(19)	--	--

Fonte: Dados da pesquisa.

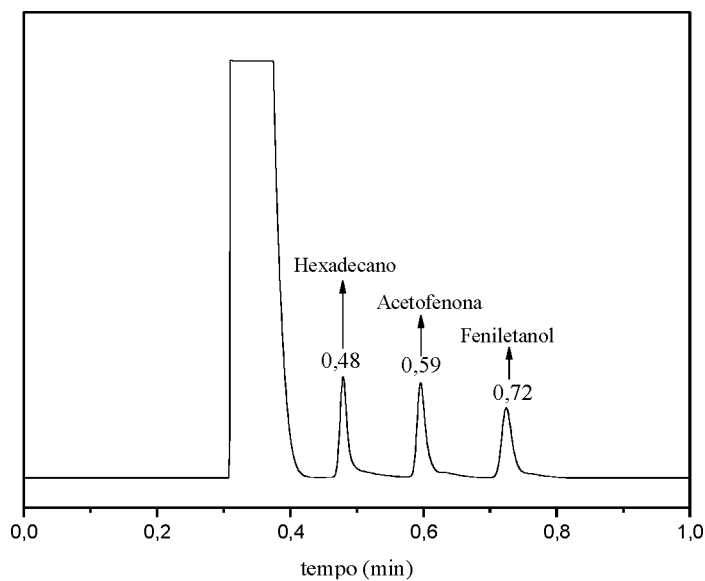
## 6.8 Resultados de Catalise

O método do padrão interno consiste em introduzir uma quantidade conhecida e precisa de uma substância padrão em cada uma das soluções padrões de amostra utilizada na construção de uma curva analítica, soluções da Tabela 3. Desta forma o parâmetro analítico é a razão entre a área ou altura do pico da amostra e a área ou altura do pico do padrão interno. Na separação dos componentes da amostra foi escolhida uma coluna capilar polar. Obteve-se assim um cromatograma com diferentes tempos de retenção, onde o hexadecano, que é o padrão interno utilizado, e é menos polar, é eluído primeiro por ter menor afinidade com a coluna, ficando menos tempo retido. Os tempos de retenção dos componentes são apresentados na Tabela 17. As Figuras 38 e 39 apresentam os cromatogramas com o tempo de eluição de cada composto.

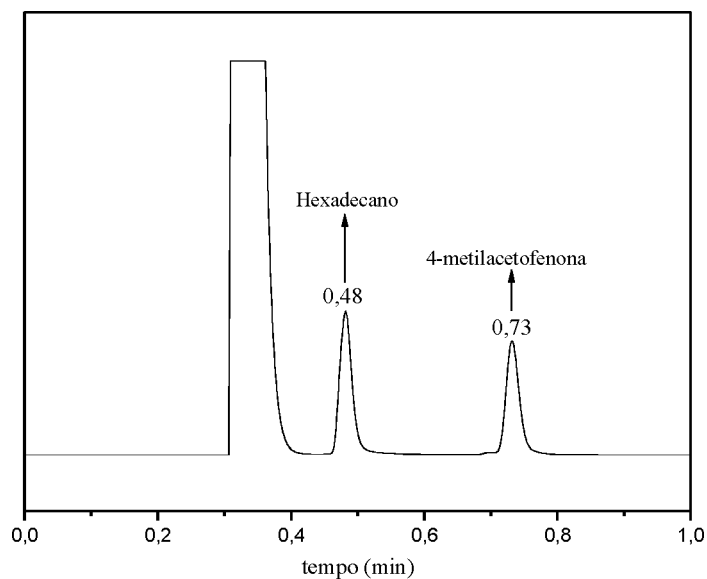
**Tabela 17.** Tempos de retenção dos componentes da amostra.

Composto	Estrutura molecular	Tempo de retenção (min)
Hexadecano		0,48
Acetofenona		0,59
Feniletanol		0,72
4-metilacetofenona		0,73

Fonte: Dados da pesquisa.

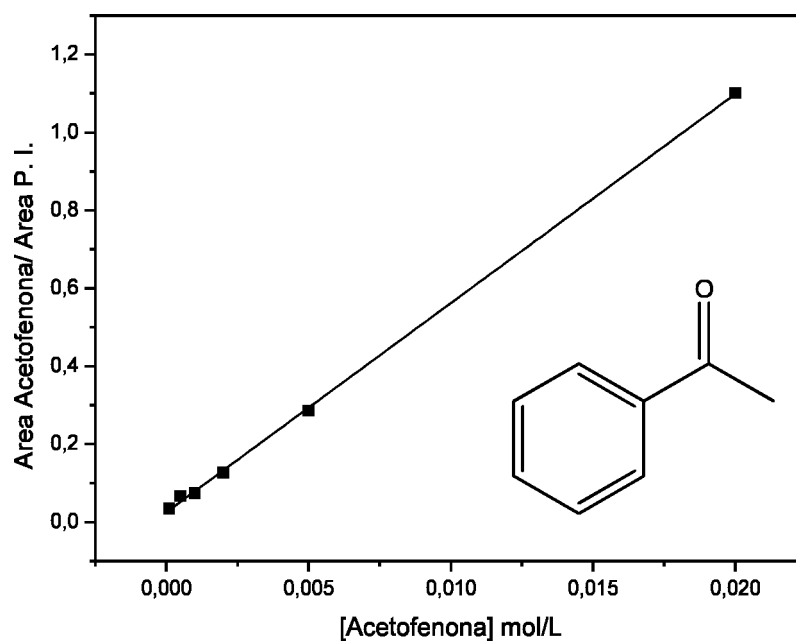
**Figura 38.** Cromatograma para acetofenona.

Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 39.** Cromatograma para 4-metilacetofenona.

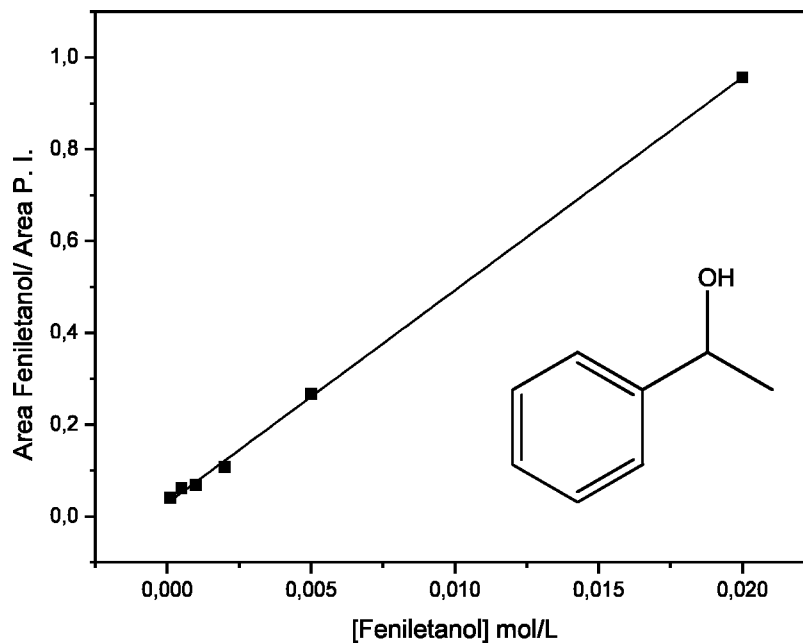
Fonte: Dados da pesquisa.

As Figuras 40-42 apresentam as curvas de calibrações obtidas para os padrões de substrato e produto.

**Figura 40.** Curva de calibração para acetofenona.

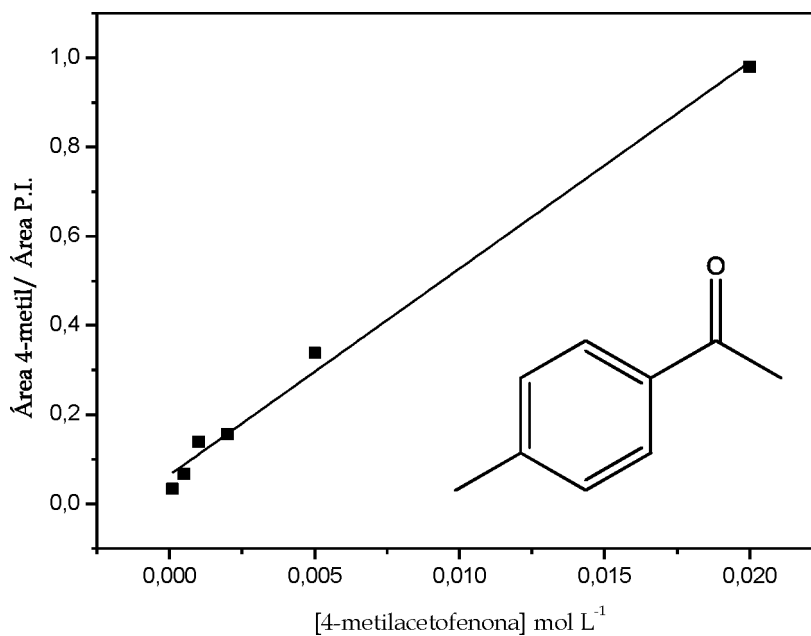
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 41.** Curva de calibração para feniletanol.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

**Figura 42.** Curva de calibração para 4-metilacetofenona.



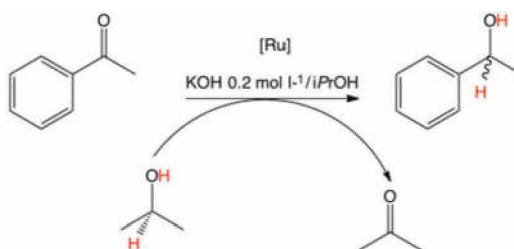
**Fonte:** Dados da pesquisa.

Observa-se em ambos gráficos, apresentados nas Figuras 40-42, uma relação linear entre a concentração do componente e pela razão da área dos picos. Assim foi possível obter as seguintes equações de reta:

- Equação da reta para Acetofenona:  $y = 53,65697x + 0,02563$ , com coeficiente de correlação linear igual a 0,99948;
- Equação da reta para Feniletanol:  $y = 46,39604x + 0,02874$ , com coeficiente de correlação linear igual a 0,99918;
- Equação da reta para 4-metilacetofenona:  $y = 46,30186x + 0,06484$ , com coeficiente de correlação linear igual a 0,9914.

Baseando-se no Esquema 2, o qual apresenta a redução catalítica da acetofenona por complexos catiônicos de rutênio, e utilizando as equações de retas obtidas para o sistema de redução de cetonas, foram realizados ensaios catalíticos prévios para verificar a atividade dos complexos.

**Esquema 4.** Redução catalítica da acetofenona por complexos de Ru(II).



Fonte: O autor.

O mecanismo ocorre pela formação do hidreto metálico (M-H) e não envolve variação do estado de oxidação do metal dos complexos e nem a expansão da esfera de coordenação do centro metálico. Este mecanismo é governado por: (I) a labilidade do ligante ( $Y^-$ ) coordenado no complexo (M-Y), permitindo a substituição de um ligante  $Y^-$  por  $H^-$ ; (II) a estabilidade do hidreto complexo e (III) a disponibilidade de uma base que facilite a formação de rutênio-alcóxido **abstraindo um próton do álcool fazendo com que o alcóxido sofra  $\beta$ -eliminação** para dar rutênio hidreto posteriormente. Um exemplo de estudo que envolve este mecanismo foi observado por James e Halpem para a reação abaixo [52].



Com base neste mecanismo, propôs-se que os complexos utilizados neste trabalho sejam compostos pré-catalíticos e que os efetivos catalisadores sejam hidreto complexos formados in situ. Os resultados obtidos para a atividade catalítica dos complexos testados nas condições descritas são apresentados na Tabela 18 e 19.

**Tabela 18.** Hidrogenação da acetofenona utilizando diferentes complexos de rutênio.

Complexos	Feniletanol		
	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	% ± DPR
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Amp)]PF <sub>6</sub>	899	300	90,02 ± 7,84
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>	818	272	81,83 ± 1,84
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub>	906	302	90,59 ± 6,68
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Tbump)]PF <sub>6</sub>	872	291	87,25 ± 12,30
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diemp)]PF <sub>6</sub>	639	213	63,94 ± 6,96
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub>	633	211	63,34 ± 5,98

TON = mol feniletanol/mol de [Ru]; TOF = mol feniletanol/mol de [Ru]/h. Todas as reações foram feitas em triplicata. Tempo de reação 3h; volume de isopropanol = 5 mL; volume KOH em isopropanol 0,1 mol.L = 1 mL; mol de catalisador = 10 µmol; mol de substrato = 10 mmol. Proporção [Ru]/KOH/Subs. = 1/20/1000;  $DPR = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$ ; S = desvio padrão e  $\bar{X}$  = média.  $\bar{X} = \frac{\sum X}{N}$ ;  $\sum N$  = somatória dos termos e N = número de termos.  $S = \sqrt{\frac{\sum [X - \bar{X}]^2}{n}}$ ;  $\sum$  significa "somatório de", X é um valor do conjunto de dados,  $\bar{X}$  é a média do conjunto de dados e n é o número de pontos de dados.

**Tabela 19.** Hidrogenação da 4-metilacetofenona utilizando diferentes complexos de rutênio.

Complexos	4-metilfeniletanol		
	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )	% ± DPR
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Amp)]PF <sub>6</sub>	697	232	69,76 ± 15,81
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>	819	273	81,99 ± 2,53
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Memp)]PF <sub>6</sub>	841	280	84,19 ± 3,32
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Tbump)]PF <sub>6</sub>	253	84	25,32 ± 6,29
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diemp)]PF <sub>6</sub>	755	252	75,52 ± 11,90
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub>	856	232	85,60 ± 4,19

TON = mol 4-metilfeniletanol/mol de [Ru]; TOF = mol 4-metilfeniletanol/mol de [Ru]/h. Todas as reações foram feitas em triplicata. Tempo de reação 3h; volume de isopropanol = 5 mL; volume KOH em isopropanol 0,1 mol.L = 1 mL; mol de catalisador = 10 µmol; mol de substrato = 10 mmol. Proporção [Ru]/KOH/Subs. = 1/20/1000;  $DPR = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$ . S = desvio padrão e  $\bar{X}$  = média.  $\bar{X} = \frac{\sum X}{N}$ ;  $\sum N$  = somatória dos termos e N = número de termos.  $S = \sqrt{\frac{\sum [X - \bar{X}]^2}{n}}$ ;  $\sum$  significa "somatório de", X é um valor do conjunto de dados,  $\bar{X}$  é a média do conjunto de dados e n é o número de pontos de dados.

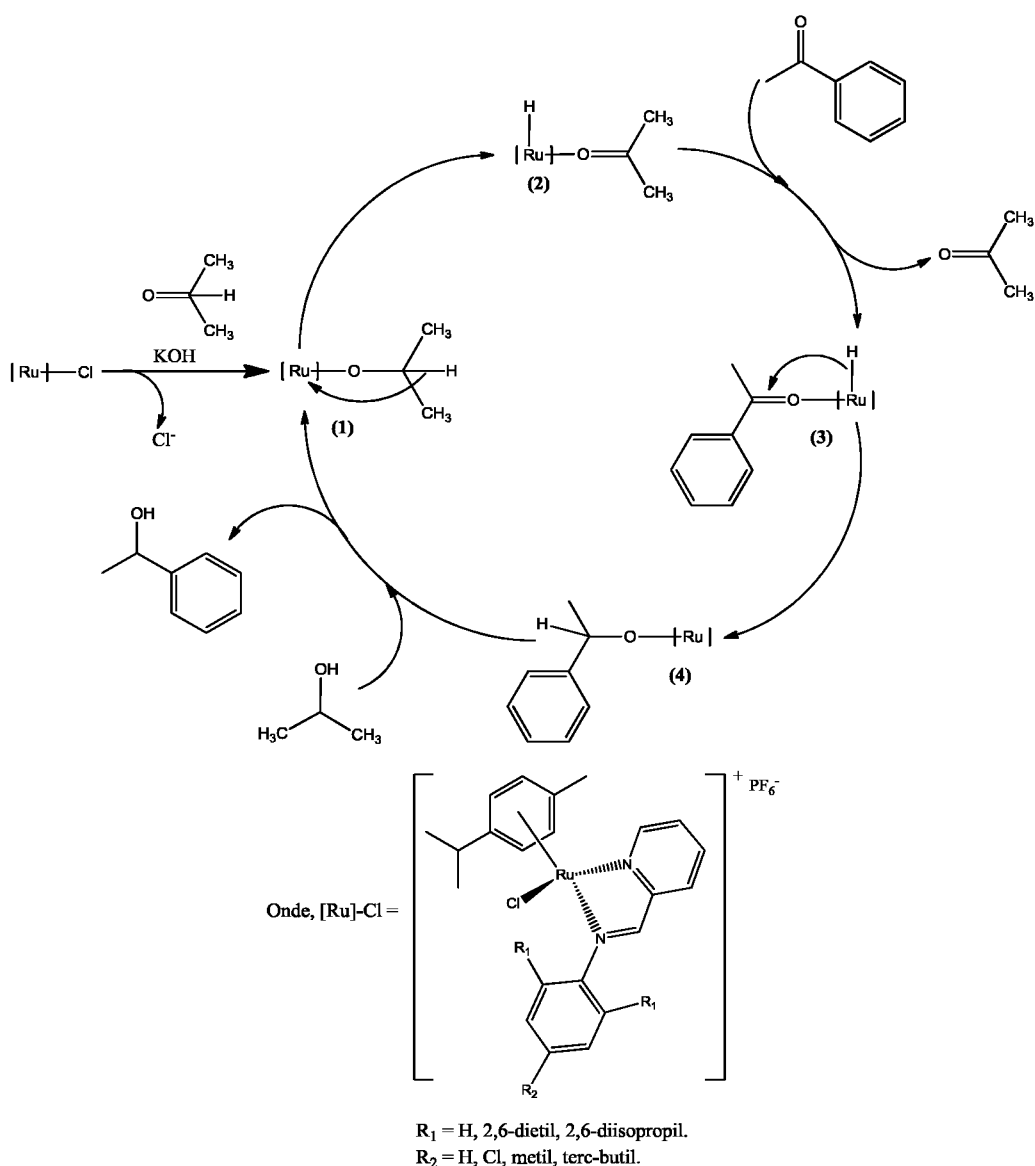
Todos os complexos apresentaram uma boa atividade catalítica na conversão do substrato acetofenona. Quando se compara o efeito da alteração dos substituintes nos anéis aromáticos dos ligantes iminopiridínicos, observa-se uma diminuição no rendimento da conversão de acetofenona para substituintes muito volumosos. Os ligantes substituídos na posição 2,6 pelos grupos etila e isopropila apresentaram os menores valores de conversão, pois sugere-se que estes apresentem um forte efeito estérico para um mecanismo de esfera interna. Porém, este efeito estérico não foi observado para ligantes com grupos volumosos na posição *para* como é o caso do complexo Ru-Tump.

Para o substrato 4-metilacetofenona somente o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$  apresentou um baixo rendimento na conversão. O baixo rendimento apresentado para o complexo Ru-Tbump pode ser atribuído ao aumento da basicidade no substrato. O substrato 4-metilacetofenona apresenta um radical metil na posição *para*. Radicais metil na posição *para* em anéis aromáticos são doadores de densidade eletrônica, e este efeito doador faz com que a carga se desloque para o átomo de oxigênio por ser o mais eletronegativo aumentando assim o caráter doador de elétron do substrato e consequentemente sua basicidade. O aumento da basicidade no substrato diminui sua afinidade com o centro metálico rico em elétrons, uma vez que o ligante Tbump coordenado ao metal também possui em sua estrutura o grupo doador de densidade eletrônica *terc*-butil na posição *para* do anel aromático, essa baixa afinidade reflete no baixo rendimento de conversão. Para este substrato o efeito estérico dos substituintes nos anéis aromáticos dos iminopiridínicos na posição 2,6 é possivelmente minimizado, por isso observa-se uma melhora no rendimento quando comparado a acetofenona.

Nenhuma conversão foi observada em testes na ausência da base. O que indica que o mecanismo que rege as reações para estes complexos esteja coerente com o mecanismo de James e Halpem [52]. Onde a base facilita a formação de um rutênio-alcóxido abstraindo um **próton do álcool fazendo com que o alcóxido sofra  $\beta$ -eliminação** para formar rutênio-hidreto posteriormente, que é considerada a espécie ativa nesta reação. Portanto, segundo Gichumbi e colaboradores [35], pode assumir que estas reações catalíticas seguem a via clássica na qual a cetona coordena a intermediários rutênio-hidreto. É relatado ainda que a transferência de hidreto para a cetona coordenada ao centro metálico é o passo de limitação da velocidade (em vez da coordenação da cetona) no ciclo catalítico [35].

Sendo assim, pode-se considerar que os complexos sintetizados neste trabalho apresentam um mecanismo de reação análogo ao proposto por Gichumbi e colaboradores [35]. A Figura 43 apresenta o mecanismo, onde a espécie ativa consiste num isopropóxido-complexo (1) que é prontamente formado na presença de uma base. Seguido por uma  $\beta$ -eliminação a presença de isopropanol que gera o complexo de hidreto (2), ao qual se coordena o substrato acetofenona conduzindo a formação do intermediário catalítico (3). Finalmente, a transferência do hidreto de rutênio para o oxigênio do grupo carbonilo ocorre para produzir (4) que regenera (1) via coordenação do isopropóxido.

**Figura 43.** Mecanismo proposto por Gichumbi e colaboradores para a transferência de hidrogênio a substratos cetonas, catalisada por complexos de Ru(II).

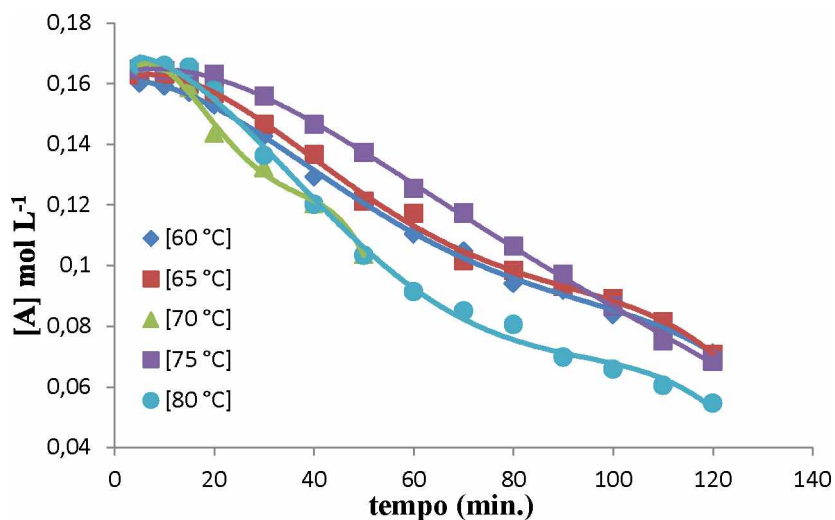


## 6.9 Estudo Cinético

Os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$  foram os escolhidos para que pudesse ser realizado um estudo cinético das reações de hidrogenação.

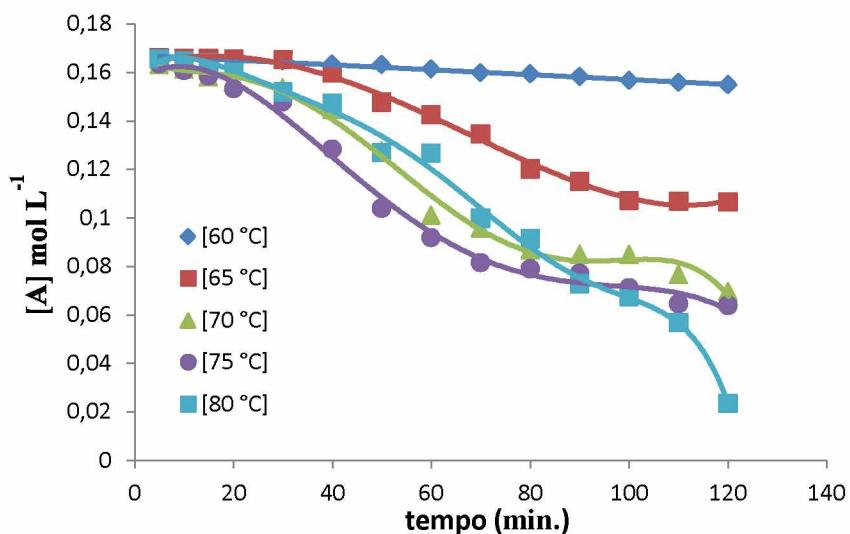
O acompanhamento das reações catalisadas pelos dois complexos de Ru(II), foi realizado por cromatografia gasosa, seguindo os mesmos parâmetros das reações anteriores. Os sinais gerados na análise cromatográfica pela conversão substrato acetofenona à feniletanol foram convertidos em concentração a partir da curva de calibração, e lançados num gráfico  $[\text{A}]\text{mol L}^{-1}$  vs tempo, conforme apresentam as Figuras 44 e 45. Em ambas as figuras observou-se um decréscimo exponencial da concentração do substrato em função do tempo, indicando possivelmente que a reação de transferência de hidrogênio para os dois complexos seja de primeira ordem.

**Figura 44.** Gráfico de  $[\text{acetofenona}]\text{mol L}^{-1}$  vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diimp.



Fonte: Dados pesquisa.

**Figura 45.** Gráfico de [acetofenona] mol L<sup>-1</sup> vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp.



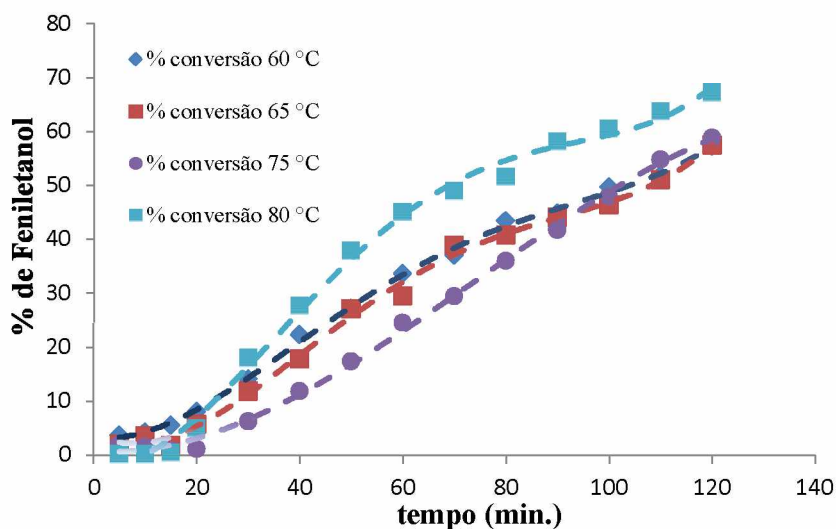
**Fonte:** Dados pesquisa.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 44 e 45 pode-se observar um período de indução de aproximadamente 20 minutos na reação para os dois complexos. Esta indução ocorre devido ao tempo que o reator leva para atingir a temperatura programada.

A atividade e a produtividade de um catalisador podem ser derivadas de uma curva de conversão vs tempo (Figuras 46 e 47). A inclinação no início da reação é uma medida da atividade (inicial) do catalisador. Se as parcelas de tempo de conversão não são hiperbólicas como nas curvas para os dois complexos, Figuras 46 e 47, mas sigmóide (curva em forma de S), a inclinação no ponto de inflexão reflete a atividade (máxima) do catalisador. A produtividade pode ser lida a partir da quantidade de produto formado ao final da reação.

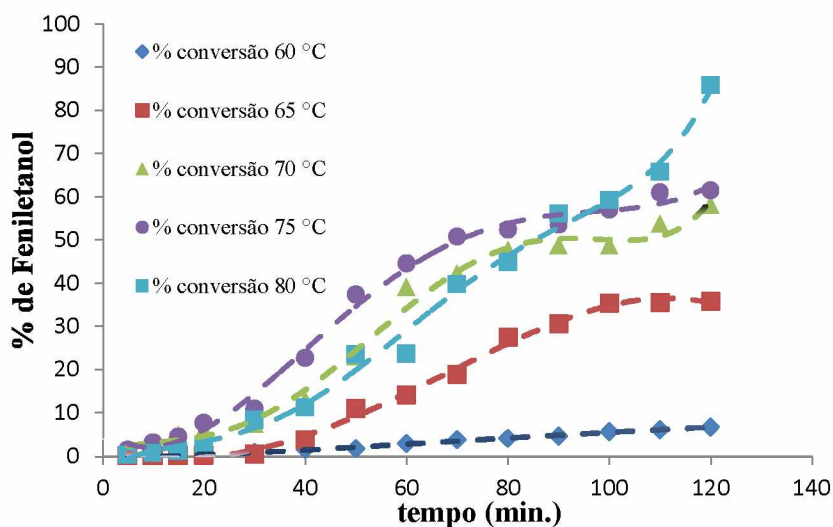
Portanto a partir deste raciocínio foram construídos gráficos % de Feniletanol vs tempo, Figuras 46 e 47, para se obter informações sobre a atividade e produtividade de cada complexos, relacionando os resultados para as reações realizadas em diferentes temperaturas.

**Figura 46.** Gráfico de % de Feniletanol vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diimp.



Fonte: Dados pesquisa.

**Figura 47.** Gráfico de % de Feniletanol vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp.



Fonte: Dados pesquisa.

As Figuras 46 e 47 mostram gráficos de % de Feniletanol vs tempo, onde podem ser feitas declarações sobre a atividade e a produtividade dos catalisadores. O complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diimp})]\text{PF}_6$  (Figura 46), apresentou atividade e produtividade muito próximas, independente da temperatura utilizada. Porém observa-se um pequeno aumento da

atividade e produtividade para a reação realizada a 80 °C (67 % de conversão). Este valor está de acordo com as reações realizadas em triplicada e apresentados na Tabela 18.

Na Figura 47 para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$ , pode-se notar que a reação para este complexo foi bastante sensível a variação de temperatura, pois em temperaturas abaixo de 70 °C, o mesmo apresentou uma baixa atividade e produtividade (reação a 60 °C, 7 %; reação a 65 °C, 31 %). Reações realizadas nas temperaturas de 70 e 75 °C apresentaram produtividades semelhantes, entre 58–60 %, porém na reação em 70 °C o precursor catalítico foi mais ativo do que na reação realizada a 80 °C, que por sua vez apresentou maior produtividade (85 %). Este último valor está de acordo com os valores de conversão apresentados para este complexo na Tabela 18.

Os valores de produtividades apresentadas para ambos os complexos, nas reações a 80 °C, são semelhantes aos apresentados na Tabela 18. Porém este valor foi obtido em um tempo menor, 120 minutos de reação, e sob pressão de 10 atm de  $\text{H}_2$  (que não havia nos experimentos da Tabela 18). É possível que esta janela de tempo seja demasiada estreita para determinar a produtividade máxima destes catalisadores, uma vez que, ao analisar os gráficos apresentados nas Figuras 46 e 47, nota-se que as reações ainda não chegaram ao fim.

É esperado que a reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona seja de primeira ordem uma, por ser apenas um substrato envolvido na reação. A lei cinética para uma reação de primeira ordem, em função da conversão do substrato é dada por:

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

onde  $[A]$  é a concentração do substrato e  $k$  é a constante cinética da reação. A equação (1) pode ser escrita como:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (2)$$

A equação (2) pode ser integrada diretamente, uma vez que  $k$  é independente do tempo, sendo em  $t = 0$ , a concentração de  $A$  é  $[A_0]$ , e num instante de tempo qualquer é  $[A]$ .

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (3)$$

como a integral de  $1/x$  é  $\ln x$  tem-se:

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad (4)$$

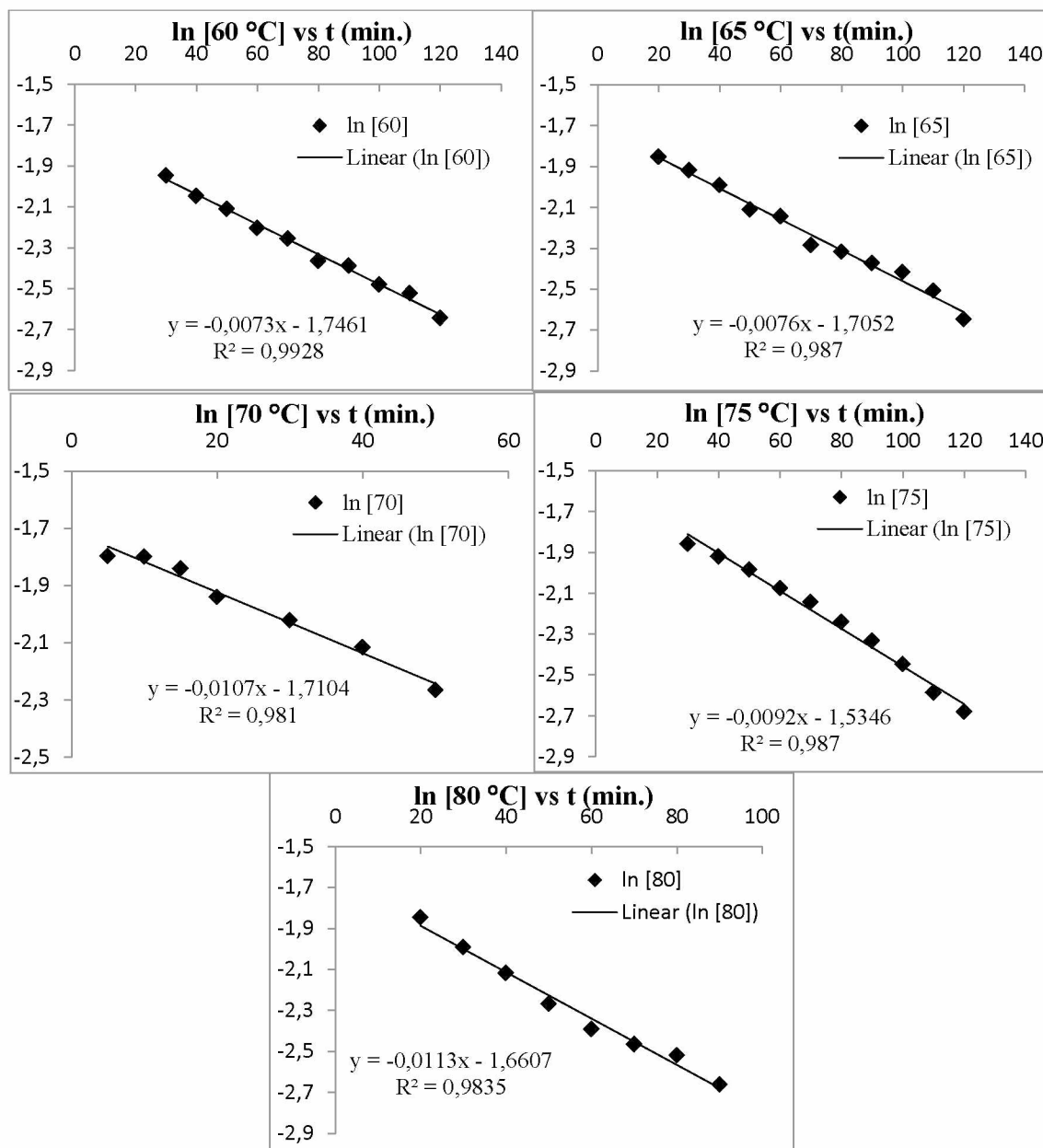
ou

$$[A] = [A_0] e^{-kt} \quad (5)$$

Com base nas equações (4) e (5), lançando num gráfico  $\ln[A]$  vs *tempo*, tem-se uma reta onde o coeficiente angular é  $-k$  [53].

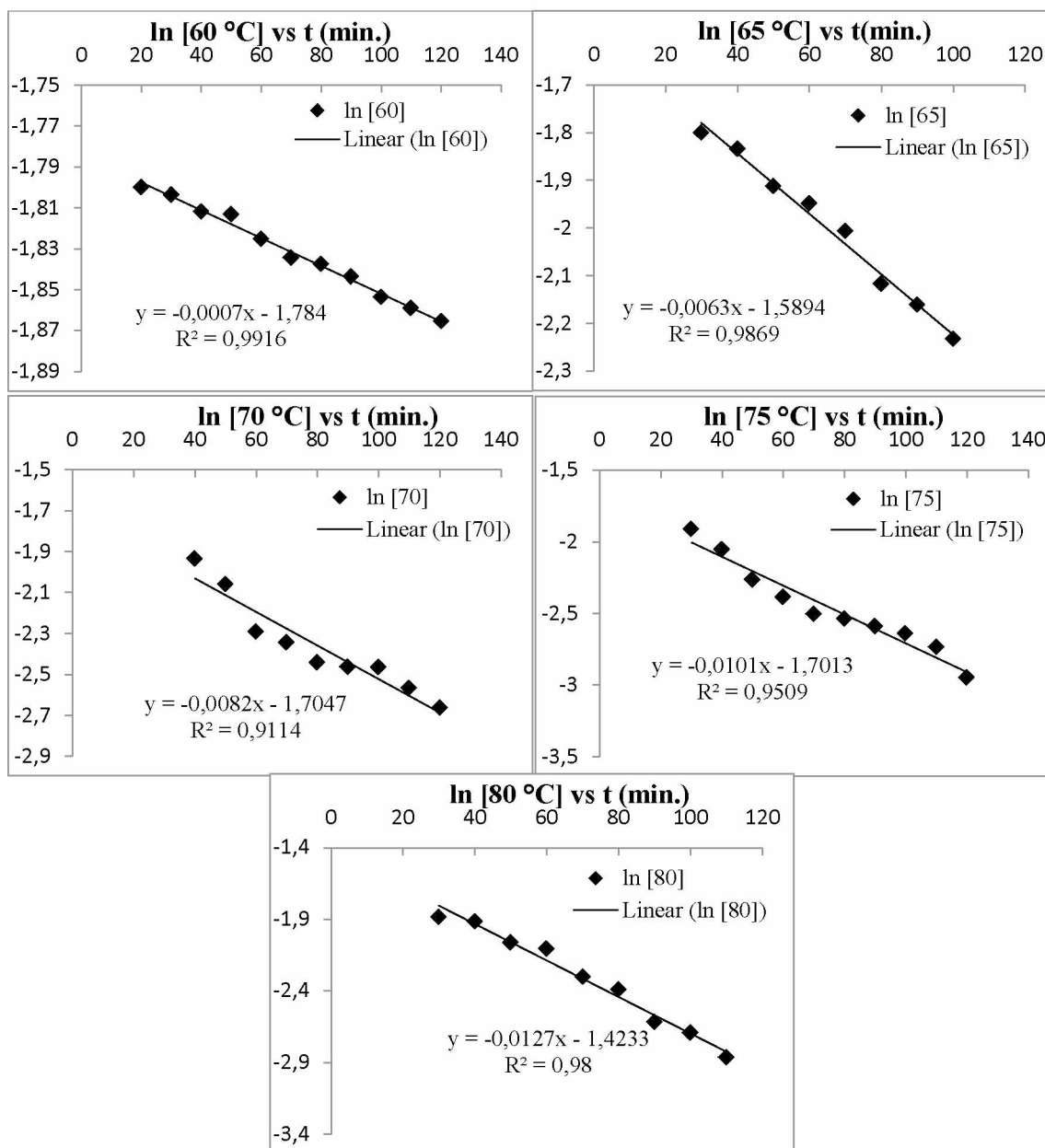
Portanto para determinar as constantes de velocidade de cada uma das reações em temperaturas distintas, foram construídos gráficos  $\ln [A]$  vs *tempo* conforme apresentam as Figuras 48 e 49.

**Figura 48.** Gráficos de  $\ln [A]$  vs *tempo*, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diimp.



Fonte: Dados pesquisa.

**Figura 49.** Gráficos de  $\ln [A]$  vs tempo, da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp.



**Fonte:** Dados pesquisa.

Ambos os gráficos de  $\ln [A]$  vs tempo mostram-se com uma tendência linear, com coeficiente angular negativo o que comprova que a reação de transferência de hidrogênio é de primeira ordem. A Tabela 20 apresenta os valores de  $k$  obtidos a partir do coeficiente angular das retas apresentadas nos gráficos acima. Foi necessário desconsiderar os pontos do período de indução, selecionando somente aqueles que apresentaram um decaimento linear e um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) mais próximo de 1.

**Tabela 20.** Valores de  $k$  ( $s^{-1}$ ) obtidos a partir dos gráficos de  $\ln k$  vs tempo para os complexos Ru-Clmp e Ru-Diimp.

Temperatura °C	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diimp)]PF <sub>6</sub>	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
60	0,0073	0,0007
65	0,0076	0,0063
70	0,0107	0,0082
75	0,0092	0,0101
80	0,0113	0,0127

Fonte: Dados pesquisa.

Uma indicação útil da velocidade de uma reação de primeira ordem é a meia vida,  $t_{1/2}$ , que é definida como o tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade de seu valor inicial. O  $t_{1/2}$  para uma reação de primeira ordem pode ser determinado a partir da equação (6).

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

Fazendo-se uso da equação (6) e dos valores de  $k$  apresentados na Tabela 19 foi possível determinar o tempo de meia vida para as reações em diferentes temperaturas para ambos complexos. Estes valores estão dispostos na Tabela 21.

**Tabela 21.** Valores de  $t_{1/2}$  calculados em diferentes temperaturas para os complexos Ru-Clmp e Ru-Diimp.

Temperatura °C	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diimp)]PF <sub>6</sub>	[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>
	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/2}$ (min)
60	95	990
65	91	110
70	65	84
75	75	69
80	61	54

Fonte: Dados pesquisa.

Os valores de  $k$  e de  $t_{1/2}$  apresentados nas Tabelas 20 e 21 são coerentes com as informações retiradas das Figuras 46 e 47. Onde foi observado que em temperaturas acima de 70 °C, os pré-catalisadores Ru-Diimp e Ru-Clmp, apresentaram maior atividade e produtividade, e quanto maior foi a atividade maior foi valor determinado de  $k$  (Tabela 20) e consequentemente menos tempo foi ou será necessário para consumir metade da concentração

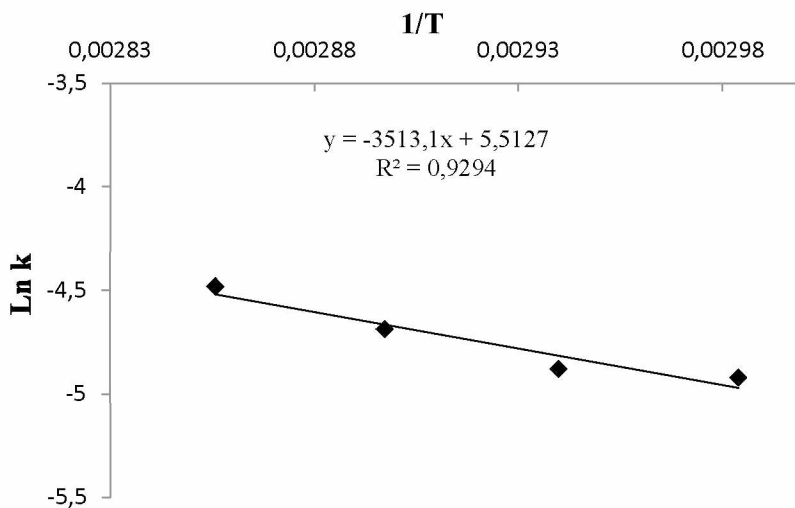
inicial do substrato, ou seja, menor foi o valor de  $t_{1/2}$  (Tabela 21). Como as reações para o complexo Ru-Diimp (Figura 46), apresentaram atividades e produtividades muito próximas, independente da temperatura utilizada, não foi observado uma grande variação nos valores de  $k$  e  $t_{1/2}$ . Entretanto, para o complexo Ru-Clmp, as reações foram bastante sensíveis à variação de temperatura, e por isso observou-se um baixo valor de  $k$  e um alto valor de  $t_{1/2}$  para as reações realizadas em temperaturas abaixo de 70 °C.

A partir dos valores de  $k$  apresentados na Tabela 20 também foi possível determinar a energia de ativação da reação. Fazendo-se uso da equação de Arrhenius, Equação (7) foi possível gerar um gráfico de  $\ln k$  vs  $1/T$ , Figuras 50 e 51, cujo o coeficiente angular é igual a  $-\frac{E_a}{R}$ .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

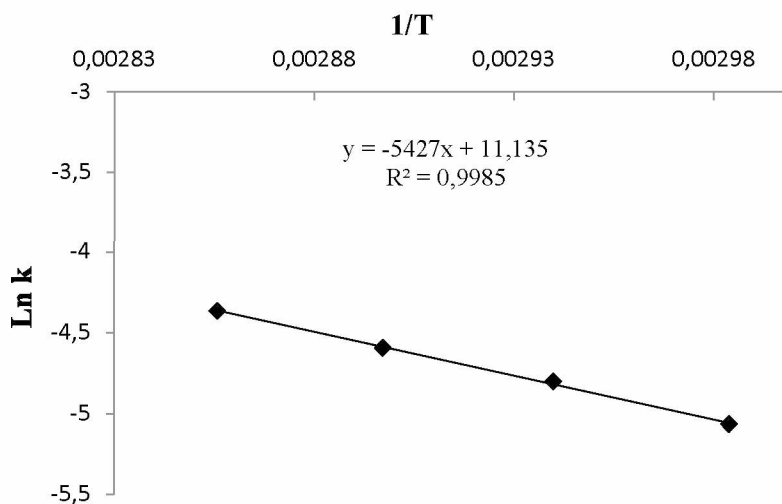
Onde o parâmetro  $A$  (que tem as mesmas unidades de  $k$ ) é definido como fator pré-exponencial e  $E_a$  que é denominado energia de ativação (sua unidade é  $\text{J mol}^{-1}$ ).

**Figura 50.** Gráfico de  $\ln k$  vs  $1/T$ , da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Diimp.



Fonte: Dados pesquisa.

**Figura 51.** Gráfico de  $\ln k$  vs  $1/T$ , da reação de transferência de hidrogênio para o substrato acetofenona utilizando o catalisador Ru-Clmp.



Fonte: Dados pesquisa.

Foi preciso desconsiderar as temperaturas abaixo de 65 °C, para se observar uma linearidade na equação de Arrhenius. Determinados os coeficientes angulares,  $-\frac{E_a}{R}$ , o termo  $E_a$  foi isolado através de operações matemáticas e os valores de energia de ativação da reação de transferência de hidrogênio para os complexos analisados são apresentados na Tabela 22. O valor do  $R$  utilizado foi de 0,082 L atm K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Tabela 22.** Valores de energia de ativação determinados para a reação de transferência de hidrogênio.

Complexo	$E_a$ (J mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub>	288	248
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>	445	68528

Fonte: Dados pesquisa.

Observa-se que o valor de  $E_a$  é maior para o complexo Ru-Clmp indicando que o mesmo necessita de uma energia quase duas vezes maior que o complexo Ru-Diipmp para promover a mesma reação. Comportamento análogo é observado no valor de  $A$ , que é muito maior para o complexo Ru-Clmp quando comparado com o valor de  $A$  para o complexo Ru-Diipmp, indicando que este complexo necessita de alguns milhares de colisões a mais para promover a reação de transferência de hidrogênio. Embora o efeito estérico causado pelo substituinte *isopropil* no ligante iminopiridínico do complexo Ru-Diipmp provoque uma

diminuição nos valores de conversão e ou produtividade de feniletanol, observa-se um gasto energético menor para esse precursor, quando comparado com o Ru-Clmp.

Calculada a energia de ativação foi possível determinar energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ), a partir das equações (8), (9) e (10), onde o valor para  $R$  foi de  $0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e da temperatura foi de  $353,15 \text{ K}$ . A Tabela 23 apresenta o valor de cada uma das energias calculadas.

$$\Delta G^\ddagger = E_a - RT \ln A \quad (8)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (9)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (10)$$

**Tabela 23.** Valores de energia de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ).

Complexo	$\Delta G^\ddagger \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H^\ddagger \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	$T\Delta S^\ddagger \text{ (K J mol}^{-1}\text{)}$
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Diipmp)]PF <sub>6</sub>	128	259	131
[RuCl( <i>p</i> -cym)(Clmp)]PF <sub>6</sub>	122	416	294

Fonte: Dados pesquisa.

Dentre todos os parâmetros calculados, apenas os valores de  $\Delta G^\ddagger$ , que é tido como a diferença energética entre o estado ativado e o inicial, possuem relativa proximidade em seus valores. Isso indica que as estruturas intermediárias formadas para ambos complexos durante a reação devem ser similares, pois valores iguais de  $\Delta G^\ddagger$  é uma indicação de que o mecanismo reacional é o mesmo; e, que o intermediário formado durante a reação possivelmente deve ser o mesmo [53].

O valor encontrado para  $A$  reflete nos valores de  $T\Delta S^\ddagger$ , que representa a medida de desordem de um sistema. Sendo assim pode-se propor que a reação de transferência de hidrogênio para o complexo Ru-Diipmp, como precursor, apresenta uma distribuição mais homogênea da matéria e/ou energia do sistema, em relação ao complexo Ru-Clmp, que apresentou mais que o dobro do valor de  $T\Delta S^\ddagger$ .  $\Delta S^\ddagger$  esta relacionada com a orientação espacial entre substrato e o catalisador durante a reação, que, assim como para as enzimas esta orientação deve ser precisa para que ocorra uma aproximação efetiva entre a enzima e o substrato. E para que isto aconteça a entropia de ativação deveria ser fortemente negativa (indicando uma diminuição na desordem do sistema devido a formação de um complexo ativado), e o fator pré-exponencial pequeno [53].

Como a desordem no sistema reacional é muito maior para o complexo Ru-Clmp já era esperado que o mesmo apresentasse uma entalpia de ativação maior, pois esta é a energia convertida a trabalho durante a reação. Em um sistema desordenado a energia necessária, gasta na forma de trabalho, deve ser muito maior para que se alcance o produto.

## 7 Conclusão

---

Os ligantes e complexos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por diversas técnicas experimentais como análise elementar, IV, VC, UV-vis, RMN  $^1\text{H}$ , condutimetria e cristalografia por difração de raio X monocristal. Na técnica de análise elementar foi possível comprovar a pureza dos ligantes e complexos sintetizados no trabalho, mesmo os ligantes Amp e Tbump apresentando uma %C experimental abaixo do esperado para as suas estruturas propostas, onde essa diferença foi determinada devido a presença de moléculas de água solvatando moléculas dos ligantes.

Para verificar o caráter eletrolítico de cada complexo, foi utilizada a condutimetria, para determinação das condutividades molares iônicas. Os valores observados para os complexos em meio de acetonitrila e diclorometano são compatíveis às fórmulas propostas, obtendo eletrólitos do tipo 1:1.

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) permitiu identificar os estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada ligante, e assim comparar com o espectro do seu complexo. Ao relacionar os estiramentos  $\nu_{\text{C=N}}$  dos grupos imino-piridinas dos ligantes livres com os complexos formados é possível observar uma diminuição no número de onda para os complexos o que confirma a coordenação via nitrogênios. Observou-se também para todos os complexos sintetizados a presença de uma banda forte próxima a  $840\text{ cm}^{-1}$  confirmando a presença do contra íon  $\text{PF}_6^-$ .

Na análise por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS), foi possível verificar a presença de bandas de transferência de carga metal-ligante, que ocorre devido a configuração  $t_2g^6$  de spin baixo dos complexos Ru (II) que proporciona orbitais cheios e de simetria apropriada que possam interagir com os orbitais  $\pi^*$  de baixa energia do ligante *p*-cym. As bandas entre 310 e 260 nm foram determinadas como transição eletrônica intraligante (IL) do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  nos ligantes N-N.

As medidas de voltametria cíclica foram importantes para estudar o comportamento eletrônico dos complexos. Onde foi possível observar que os picos anódicos próximos a 1,8 V, observado para todos os complexos, são referentes a oxidação de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  à  $\text{Ru}^{\text{III}}$ , processo irreversível, e que estes ainda proporcionam a descoordenação do ligante *p*-cym e consequente formação in situ dos solvatos complexos de fórmula geral  $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ .

Das técnicas utilizadas, a ressonância magnética nuclear de próton (RMN- $^1\text{H}$ ) foi extremamente útil, pois possibilitou por meio dos deslocamentos químicos, multiplicidades e cálculos das constantes de acoplamento, comprovar as estruturas propostas para cada um dos complexos em função da variação dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio nos ligantes livres adjacentes aos nitrogênios quando comparados aos ligantes coordenados ao centro metálico.

A difração de raios X foi de grande importância para confirmar as estruturas propostas para os complexos. Complementando assim os dados encontrados nas demais técnicas de caracterização. A obtenção dos cristais para os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diipmp}]^+$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Memp}]^+$  mostraram uma tendência destes complexos adotarem um geometria pseudo-octaédrica (“**banquinho de piano**”), comprovada a partir dos comprimentos e ângulos de ligação.

Todos os complexos apresentaram atividade catalítica nas reações de transferência de hidrogênio para substratos arilcetonicos com grande parte das conversões resultando em aproximadamente 85% de rendimento. Observou-se uma diminuição no rendimento da conversão de acetofenona para os complexos com ligantes volumosos substituídos na posição 2,6 pelos grupos etila e isopropila devido ao forte impedimento estérico causado por estes substituintes. Para o substrato 4-metilacetofenona somente o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Tbump})]\text{PF}_6$  apresentou um baixo rendimento na conversão devido ao aumento da basicidade no substrato diminuir sua afinidade com o centro metálico rico em elétrons. Estes resultados demonstraram que estes são promissores na redução de cetonas via transferência de hidrogênio

A partir do estudo cinético realizado para os complexos  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Clmp})]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})(\text{Diipmp})]\text{PF}_6$ , foi possível verificar a dependência da conversão do substrato em relação a mudança de temperatura. Reações realizadas em temperaturas acima de 70 °C apresentaram maior atividade e produtividade para ambos complexos. O complexo Ru-Clmp foi mais sensível a variação da temperatura, pois em reações a temperaturas abaixo de 70 °C o mesmo apresentou uma atividade e produtividade bem abaixo das reações para o complexo Ru-Diipmp nas mesmas temperaturas. Também foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ), correlacionando-os com o comportamento reacional de cada complexo.

## 8 Referências Bibliográficas

---

- [1] HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach. Second, Completely Revised and Extended Edition.** Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. Cap. 1, p. 1.
- [2] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica.** 4 ed. São Paulo: Bookman, 2006. Cap. 18, p. 455-466.
- [3] FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. M.; FARIA, J. **Catalysis From Theory to Application**, An Integrated Course, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.
- [4] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. **Mechanisms of the H<sub>2</sub> hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes.** Coordination Chemistry Reviews, 248(21-24), p. 2201-2237, 2004.
- [5] MURAHASHI, S.-I., **Ruthenium in Organic Synthesis.** Ed. Wiley-VCH, 2004.
- [6] RODRIGUES, C. **Estudos de complexos de rutênio (III) e complexos polímero-suportados em reações de hidrogenação e hidroformilação de substratos Orgânicos.** 2014. 116 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- [7] FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA, F. R. **Catálise Heterogênea.** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
- [8] CLARK, J. H.; RHODES, C. N. **Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents.** RSC Clean Technology Monographs: Cambridge, 2000. Capítulos 1 e 4.
- [9] BLASER, H.-U.; PUGIN, B. AND SPINDLER, F., **Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view.** Journal of Molecular Catalysis A:

- Chemical, 87 231(1-2), p. 1-20, 2005.
- [10] HEATON, B. **Mechanisms in Homogeneous Catalysis. A Spectroscopic Approach.** Edited by Brian Heaton Copyright, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [11] ELSCHENBROICH, C. **Organometallics.** Third, Completely Revised and Extended Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006.
- [12] STEINBORN, D. **Fundamentals of Organometallic Catalysis.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 2012.
- [13] CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfinas, aminas, iminas e hidretos.** 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [14] FUJII, A.; HASHIGUCHI, S.; UEMATSU, N.; IKARIYA T.; NOYORI\*, R. **Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid-Triethylamine Mixture.** Journal of the American Chemical Society, 118, p. 2521-2522, 1996.
- [15] Komiya, S. (Ed.) **Synthesis of organometallic compounds.** Tokyo: Wiley,. 1- 7, 159-162, 1997.
- [16] OGO,S.; UEHARA, K.; ABURA, T.; WATANABE,Y.; FUKUZUMI, S. **Aqueous Polymerization of Styrene Promoted by Water-Soluble Robust Ruthenium Hydride Complexes.** Organometallics, 23 (12), pp 3047–3052, 2004.
- [17] CLARKE, M. J. **Ruthenium metallopharmaceuticals, Coordination Chemistry Reviews.** 2003, 236(1-2), p. 209-233.
- [18] SOUZA, L. C. M.; SANTOS, T. A.; DO PRADO, C. R. A.; LIMA, B. A. V.; CORREA, R. S.; BATISTA, A. A.; OTUBO, L.; ELLENA, J.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. **Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium.** RSC Adv., 6, p. 53130–53139, 2016.

- [19] GUPTA, S. K.; SAHOO, S. K.; CHOUDHURY\*, J. **Dramatic Effect of Ancillary NHC Ligand in the Highly Selective Catalytic Oxidative Carbon–Carbon Multiple Bond Cleavage**. *Organometallics*, 35 (15), p. 2462–2466, ago. 2016.
- [20] SOMMER, M. G.; MARINOVA, S.; KRAFFT, M. J.; URANKAR, D.; SCHWEINFURTH, D.; BUBRIN, M.; KOŠMRLJ\*, J.; SARKAR\*, B. **Ruthenium Azocarboxamide Half-Sandwich Complexes: Influence of the Coordination Mode on the Electronic Structure and Activity in Base-Free Transfer Hydrogenation Catalysis**. *Organometallics*, 35 (17), pp 2840–2849, Jul. 2016.
- [21] DE ARAUJO, M.P.; VALLE, E.M.A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DOS SANTOS, E.N. & BATISTA, A.A. **"mer-[RuCl<sub>3</sub>(P-P)H<sub>2</sub>O] (P-P=dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of [(dppb)ClRu-μ(Cl)<sub>3</sub>-RuCl(dppb)] and [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru-μ(Cl)<sub>3</sub>-RuCl(dppb)]"**. *Polyhedron*. 23(18), 3163, 2004.
- [22] TOMINAGA, K.-I. & SASAKI, Y. **"Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant"**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 220(2), 159, 2004.
- [23] BOGADO, A. L.; BARBOSA, M. I. F.; DE SOUZA, G. D.; TRAPPI, M. A.; FILHO, E. R.; UENO, L. T.; MACHADO, A. E. H. & BATISTA, A. A. **"On the ROMP of 2-norbornene with an in situ ruthenium carbene complex: ESI-MS, NMR and DFT analyses"**. *Journal of Organometallic Chemistry*. 695(12-13), 1708, 2010.
- [24] WOHNATH, K.; GARCIA, J. R.; NART, F. C.; BATISTA, A. A. & OLIVEIRA JR, O.N., **"Electrochemical characterization of Langmuir-Blodgett films from the ruthenium complex mer-[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(4-Mepy)]"**. *Thin Solid Films*. 402(1- 2), 272, 2002.
- [25] CECCANTI, A.; DIVERSI, P.; INGROSSO, G.; LASCHI, F.; LUCHERINI, A.; MAGAGNA, S. & ZANELLO, P. **"Electron transfer catalysis in the activation of CH bonds by ruthenium complexes"**. *Journal of Organometallic Chemistry*. 526(2), 251, 1996.

- [26] SEDDON, E. A. AND SEDDON, K. R. **In The Chemistry of Ruthenium.** Clark, R. J. H., Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam, 1984.
- [27] NOYORI, R. **Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture).** Angewandte Chemie-International Edition, 41(12), p. 2008-2022, 2002.
- [28] NOYORI, R.; YAMAKAWA, M.; HASHIGUCHI, S. **Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds.** J. Org. Chem., 66 (24), p 7931–7944, 2001.
- [29] NOYORI, R.; HASHIGUCHI, S. **Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes.** Acc. Chem. Res., 30, p. 97-102, 1997
- [30] MATSUMURA, K.; HASHIGUCHI, S.; IKARIYA, T.; NOYORI, R. **Asymmetric Transfer Hydrogenation of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Acetylenic Ketones.** J. Am. Chem. Soc., 119(37), p. 8738–8739, set. 1997.
- [31] YAMADA, I.; NOYORI, R. **Asymmetric Transfer Hydrogenation of Benzaldehydes.** Org. Lett., 2 (22), p. 3425–3427, out. 2000.
- [32] HAACK, K.-J.; HASHIGUCHI, S.; FUJII, A.; IKARIYA, T.; NOYORI, R. **The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the RuII-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, p. 285, fev. 1997
- [33] a) YAMAKAWA, M.; ITO, H.; NOYORI, R. **The Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Theoretical Study on the Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds.** J. Am. Chem. Soc., 122 (7), p. 1466–1478, fev. 2000.;
- b) ALONSO, D. A.; BRANDT, P.; NORDIN, S. J. M.; ANDERSSON, P. G. **Ru(arene)(amino alcohol)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones: Mechanism and Origin of Enantioselectivity.** J. Am. Chem. Soc., 121 (41), p. 9580–9588, out. 1999.
- [34] YAMAKAWA, M.; YAMADA, I.; NOYORI, R. **CH/ $\pi$  Attraction: The Origin of**

**Enantioselectivity in Transfer Hydrogenation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Chiral  $\eta(6)$ -Arene-Ruthenium(II) Complexes** This work was financially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 07CE2004) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Japan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, p. 2818, ago. 2001.

- [35] (a) GICHUMBI, J. M.; Friedrich, H. B.; OMONDI, B. **Application of Arene ruthenium(II) complexes with pyridine-2-carboxaldimine ligands in the transfer hydrogenation of ketones.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 416, p. 29-38, maio 2016.
- (b) GICHUMBI, J. M.; FRIEDRICH, H. B.; OMONDI, B. **Synthesis and characterization of piano-stool ruthenium complexes with N, N' -pyridine imine bidentate ligands and their application in styrene oxidation.** *Journal of Organometallic Chemistry*, 808, p. 87-86, abr. 2016.
- [36] IKHILE, M. I.; BALA, M. D.; NYAMORI, V. O.; NGILA J. C. **Application of ferrocenylimidazolium salts as catalysts for the transfer hydrogenation of ketones** *App. Organomet. Chem.* 27, 98, 2013.
- [37] ARMAREGO, W.L.F; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals.** Burtheworth/Heinemann, 4th Edition, London,1996.
- [38] HARDING, P.; HARDING, D. J., SOPONRAT, N.; TINPUN, B. K.; SAMUADNUAN B. S. and HARRY. **Synthesis and Electrochemical Studies of Nickel  $\beta$ -Diketonate Complexes Incorporating Asymmetric Diimine.** *J. Chem.*, 63, pp. 75–82, 2010.
- [39] DEHGHANPOUR, S.; BOUSLIMANI, N.; WELTER, R.; MOJAHED, F. **Synthesis, spectral characterization, properties and structures of copper(I) complexes containing novel bidentate iminopyridine ligands.** *Polyhedron*. 26, pp. 154–162, 2007.
- [40] WINKHAUS, G. & SINGER, H. **Ruthen(II)-komplexe mit zweizähnigem cycloheptatrien und benzol.** *J. Organomet. Chem.* 7. p. 487-491. 1967.
- [41] VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico.** 2006. 203 f. Dissertação (Mestrado em

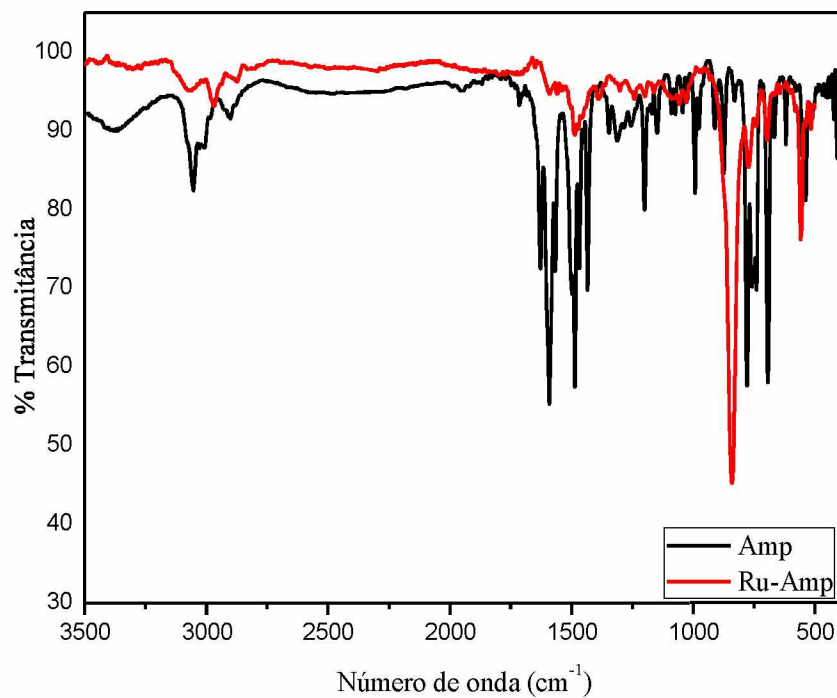
Química Inorgânica) - Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [42] GICHUMBI, J. M.; FRIEDRICH, H. B.; OMONDI, B. **Synthesis and characterization of some new half-sandwich ruthenium (II) complexes with bidentate N,N0-ligands and their application in alcohol oxidation.** *Inorganica Chimica Acta*, 456, p. 55–63, 2017.
- [43] SINGH, A.; SINGH, N.; PANDEY, D. S. **Stable mononuclear and binuclear ruthenium(II) arene complexes with multiple N-donor poly-pyridyl ligands: synthesis, spectroscopic and structural characterization. Single crystal X-ray structure of  $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{bppz})]\text{BF}_4$ .** *Journal of Organometallic Chemistry*, V. 642, p. 48–5718 Jan. 2002.
- [44] GLORIA, S.; GUPTA, G.; RAO ANNA, V.; DAS, B.; RAO, K. M. **Hydroxylation of azomethine carbon: isolation of complexes of  $\eta^5$  and  $\eta^6$ -cyclic hydrocarbon platinum group metals with a new Schiff-base ligand.** *J. Coord. Chem.* 64, p. 4168, 2011.
- [45] PAVIA D. L.; LAMPMAN G. M.; KRIZ G. S.; VYVYAN J. R. **Introdução à Espectroscopia.** Tradução da 4a. edição norte-americana. São Paulo. CENGAGE Learning. 2010.
- [46] MATSINHA, L. C.; MAPOLIE, S. F.; SMITH, G. S. **Synthesis and characterization of mono- and binuclear iminopyridyl and salicylaldimine Ru(II)-arene complexes.** *Polyhedron*. V. 53, p. 56–6110, abr. 2013.
- [47] BOGADO, A. L.; BATISTA, A. A.; de SOUZA R.F.; SCHUCHARDT, U. **On the kinetics of epoxidation of olefins by cis and trans- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$  complexes.** *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, v. 203, p. 129-135, 2003.
- [48] JENSEN, S. B.; RODGER, S. J.; & SPICER, M. D. **Facile preparation of  $\eta^6$  - p-cymene ruthenium diphosphine complexes . Crystal structure of  $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{dppf})\text{Cl}]\text{PF}_6$ .** p. 151–158, 1998.

- [49] CHOW, M. J.; LICONA, C.; WONG, D. Y. Q.; PASTORIN, G.; GAIDDON, C.; ANG, W. H. **Discovery and Investigation of Anticancer Ruthenium-Arene Schiff-Base Complexes via Water-Promoted Combinatorial Three-Component Assembly.** J. Med. Chem., 57 (14), p. 6043–6059, jul. 2014.
- [50] MANDAL, S. K.; CHAKRAVARTY, A. R. **Arene ruthenium complexes of N,N- and N,O-donor schiff base ligands: an X-ray structure of  $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-CH=NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{H}_2\text{O}]$ .** Polyhedron, V. 11, p.823–827, 1992.
- [51] KUMAR, P.; GUPTA, R. K.; PANDEY, D. S. **Half-sandwich arene ruthenium complexes: synthetic strategies and relevance in catalysis.** Chem. Soc. Rev., 43, p. 707-733, 2014.
- [52] JAMES, B. R.; HALPERN, J. **Homogeneous Catalysis of D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Exchange by Ruthenium (III) Chloride:Evidence for the Heterolytic Splitting of Hydrogen.** Canadian Journal of Chemistry.V.44., p.671-675, 1966.
- [53] a) ATKINS, P. W. In: **As Velocidades das Reações Químicas. In Físico Química.** Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e científicos, 1999, p. 32-75.
- b) ATKINS, P. W.; de Paula, J. **Físico-química Biológica.** Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e científicos, 2008, p. 201-240.

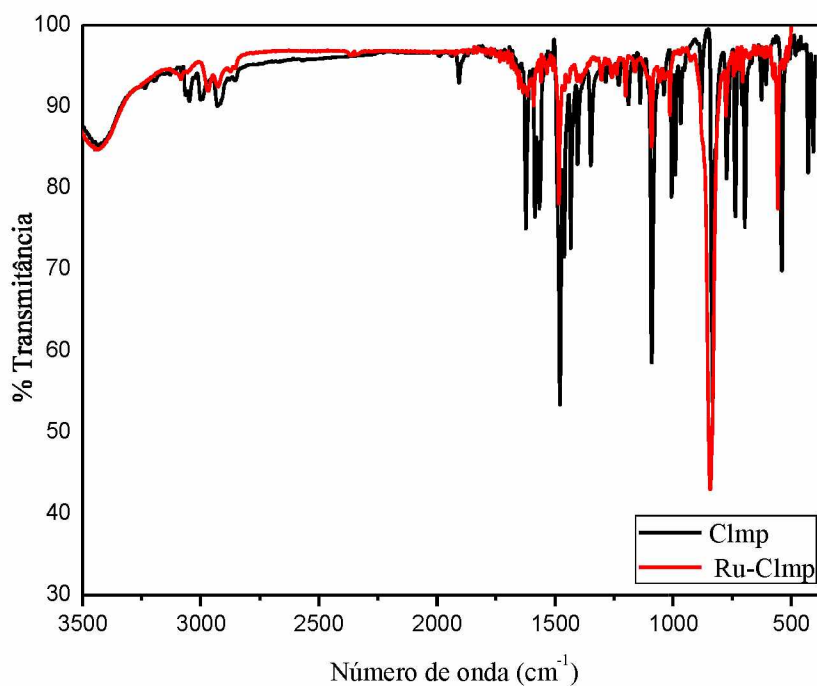
## 9 Anexo A

**Figura 52.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Amp e seu respectivo complexo.



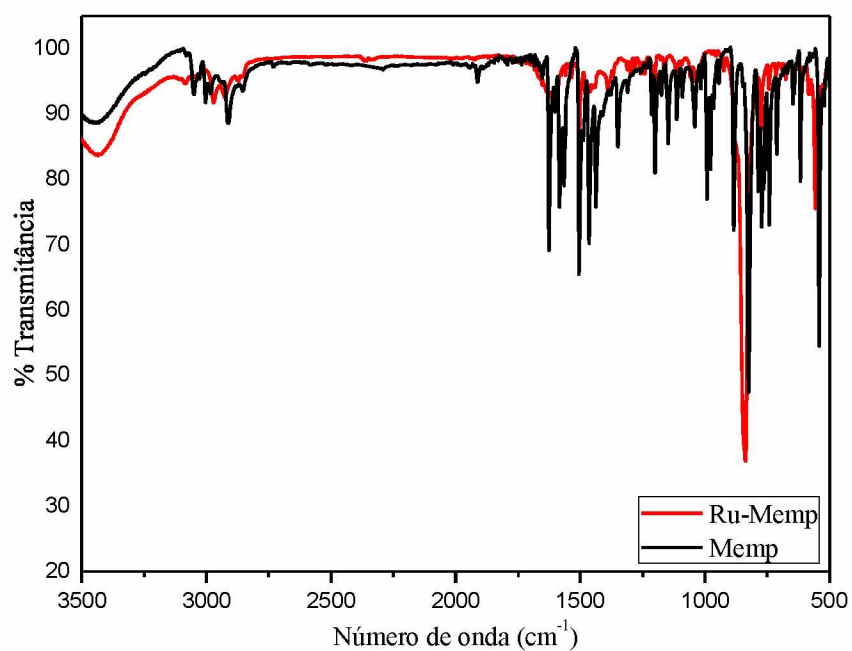
**Fonte:** Dados da pesquisa.

**Figura 53.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Clmp e seu respectivo complexo.



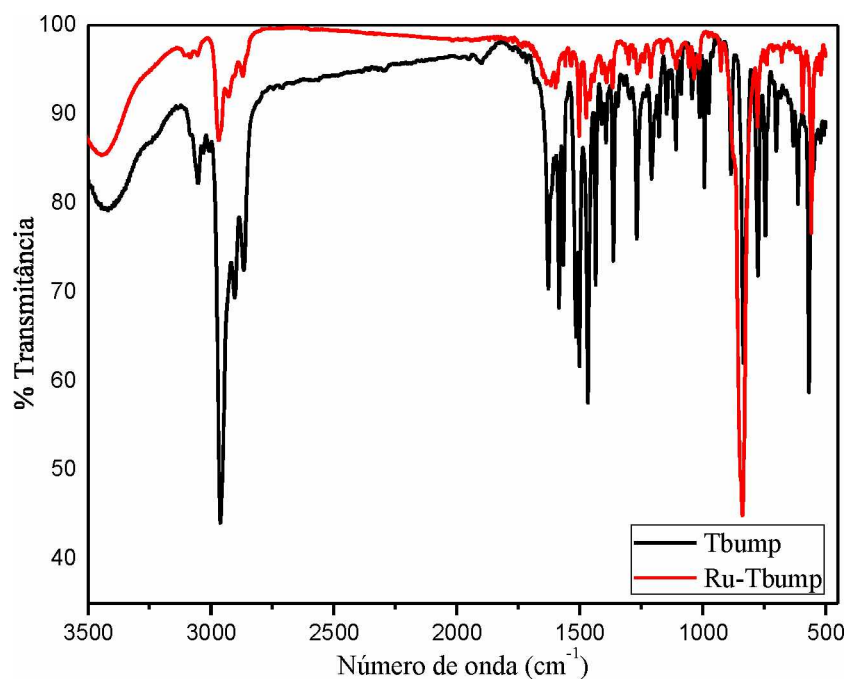
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 54.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Memp e seu respectivo complexo.



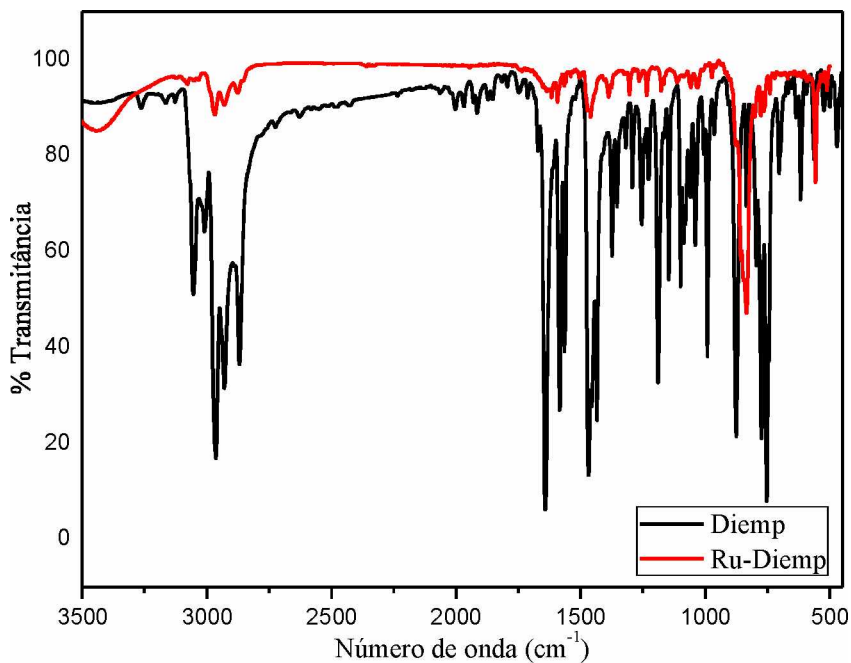
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 55.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Tbump e seu respectivo complexo.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

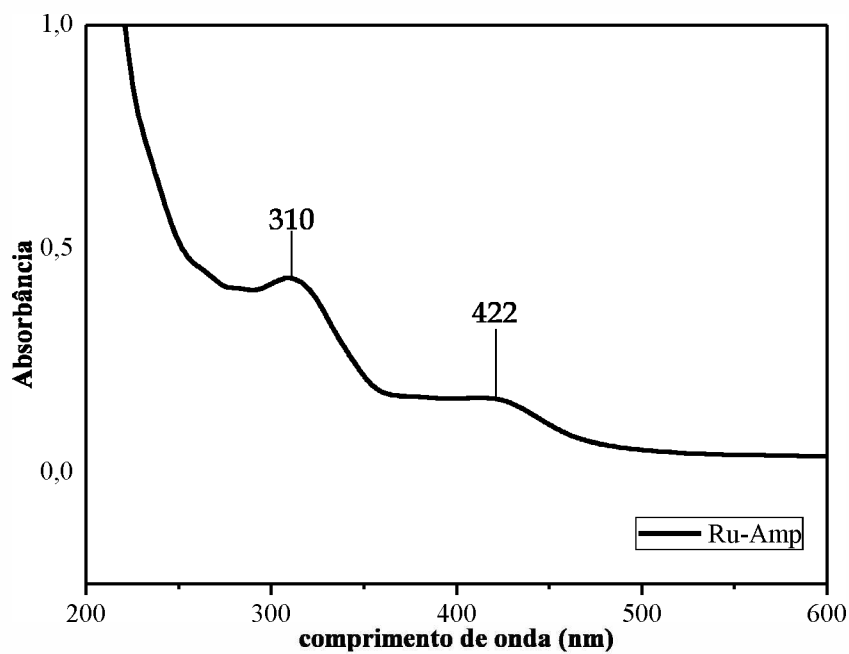
**Figura 56.** Espectro do modo vibracional na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, para o ligante livre Diemp e seu respectivo complexo.



**Fonte:** Dados da pesquisa.

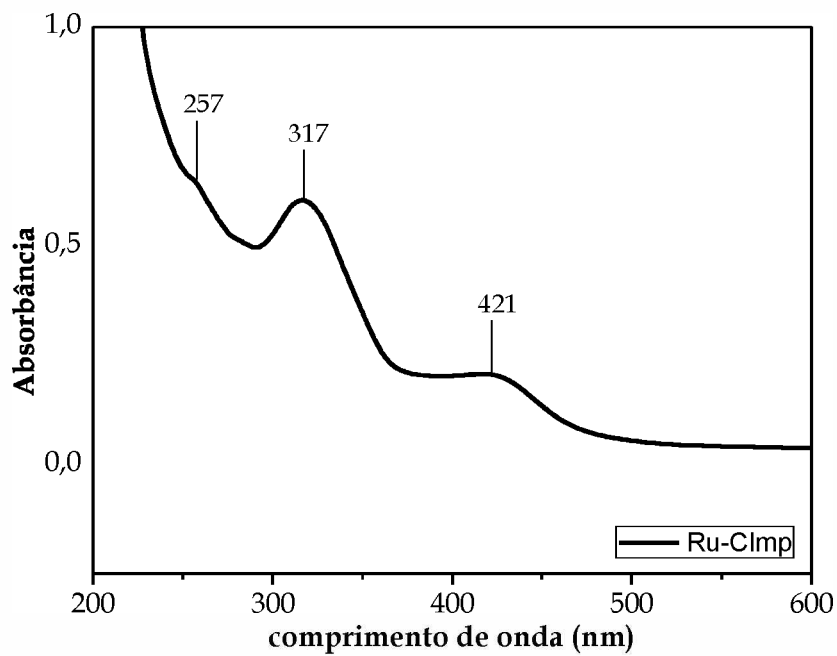
## 10 Anexo B

**Figura 57.** Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Amp, obtido em acetonitrila,  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



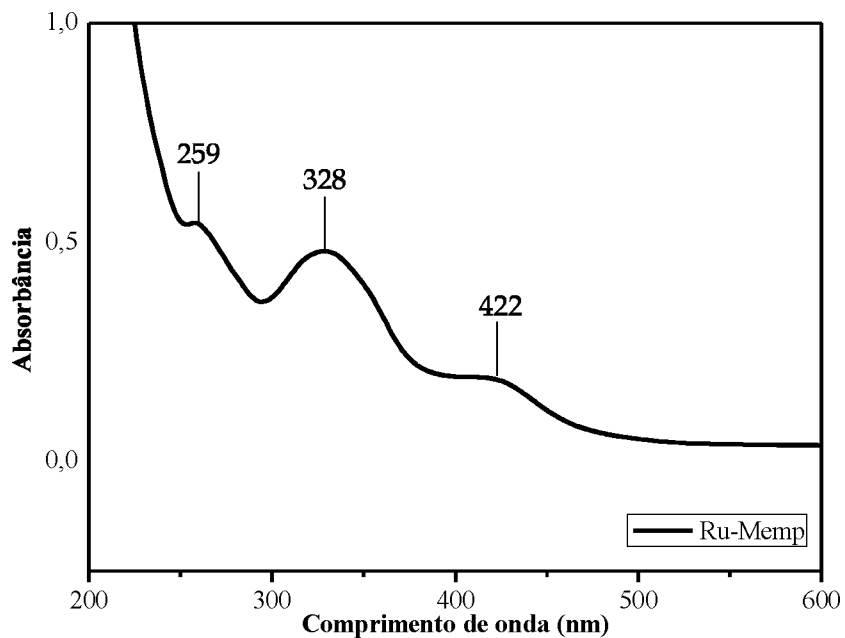
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 58.** Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Clmp, obtido em acetonitrila,  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



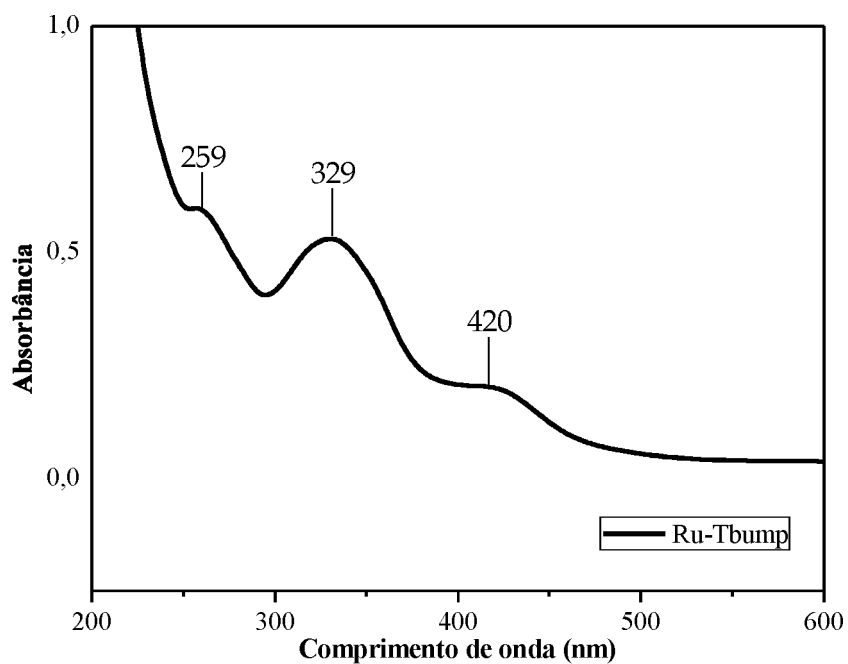
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 59.** Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Memp, obtido em acetonitrila,  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



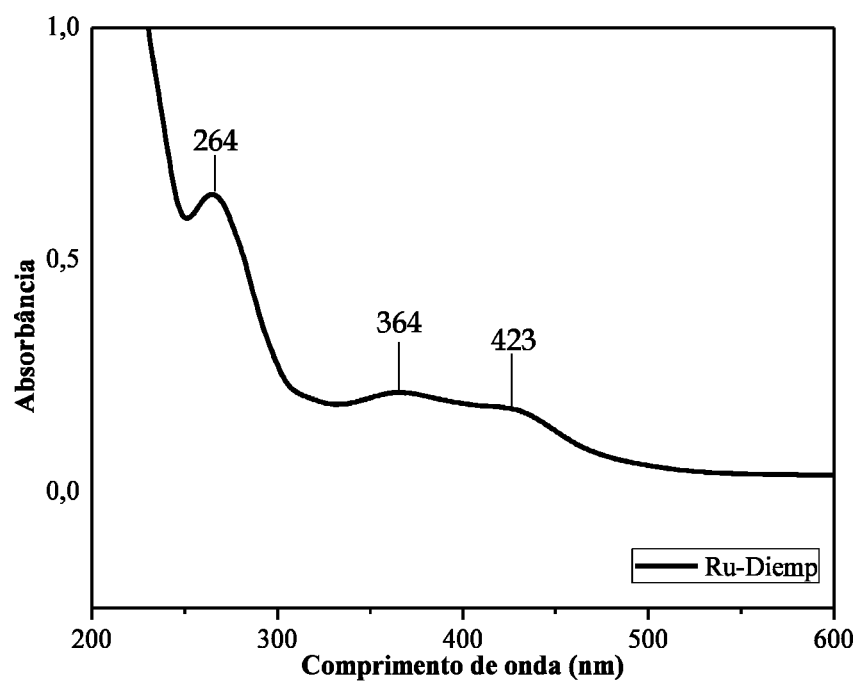
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 60.** Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Tbump, obtido em acetonitrila,  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

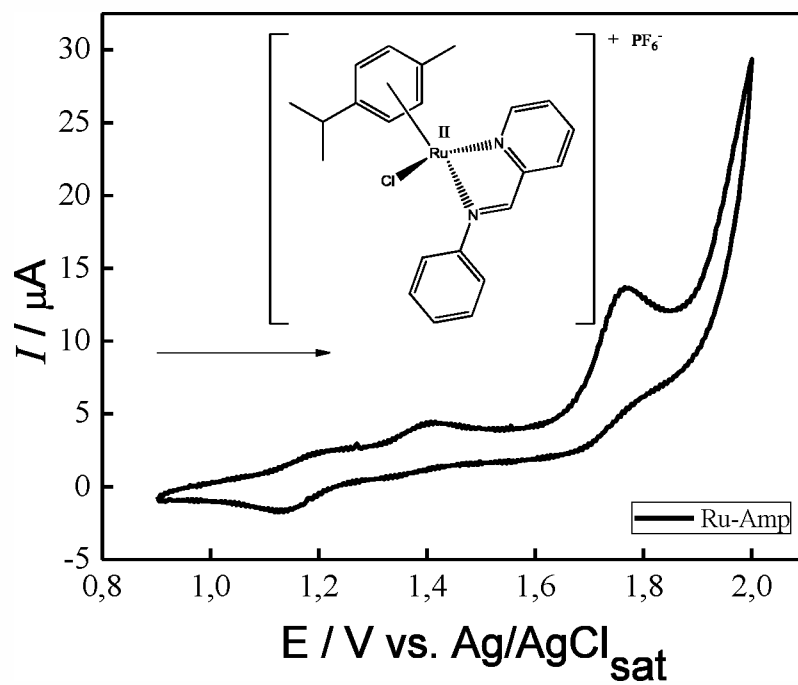
**Figura 61.** Espectro UV-Vis para o complexo Ru-Diemp, obtido em acetonitrila,  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Fonte:** Dados da pesquisa.

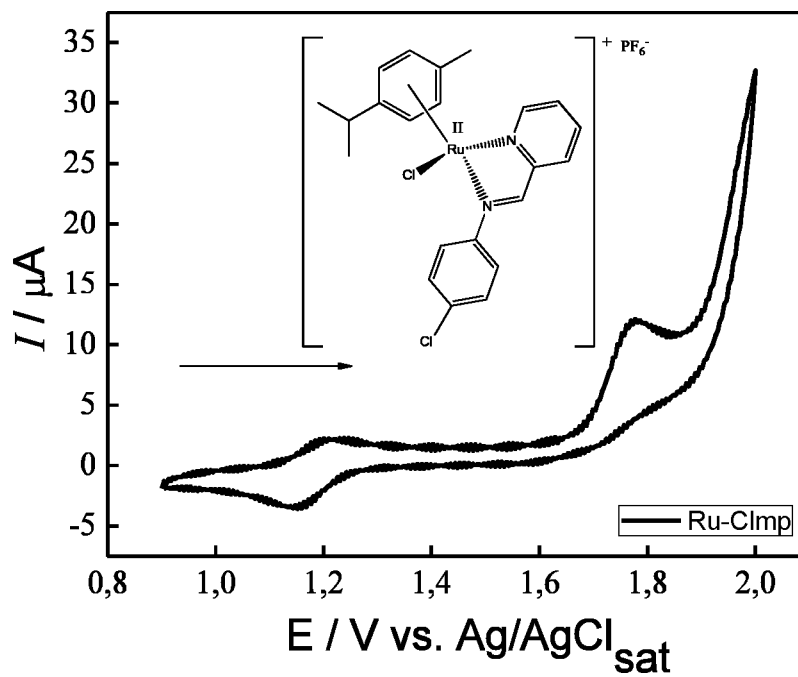
## 11 Anexo C

**Figura 62.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Amp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



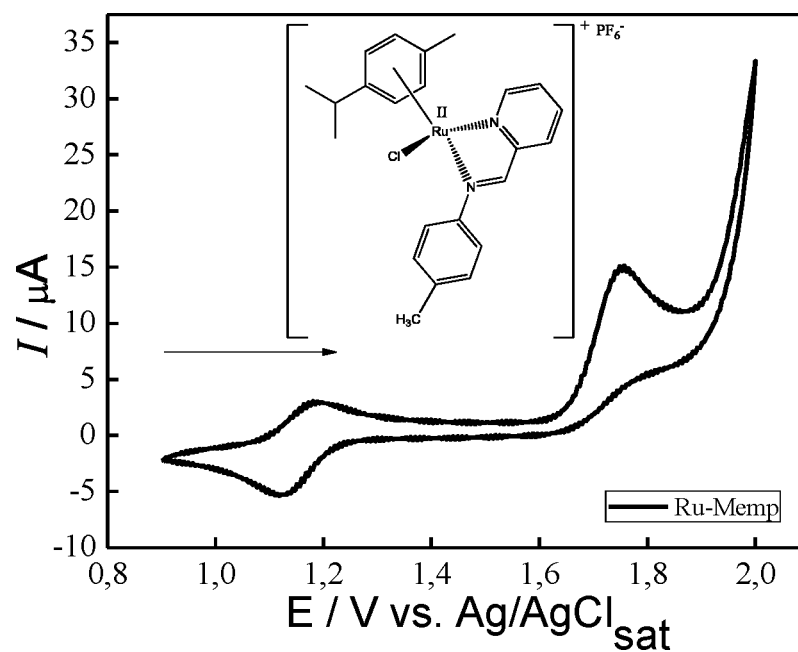
**Fonte:** Dados da pesquisa.

**Figura 63.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Clmp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



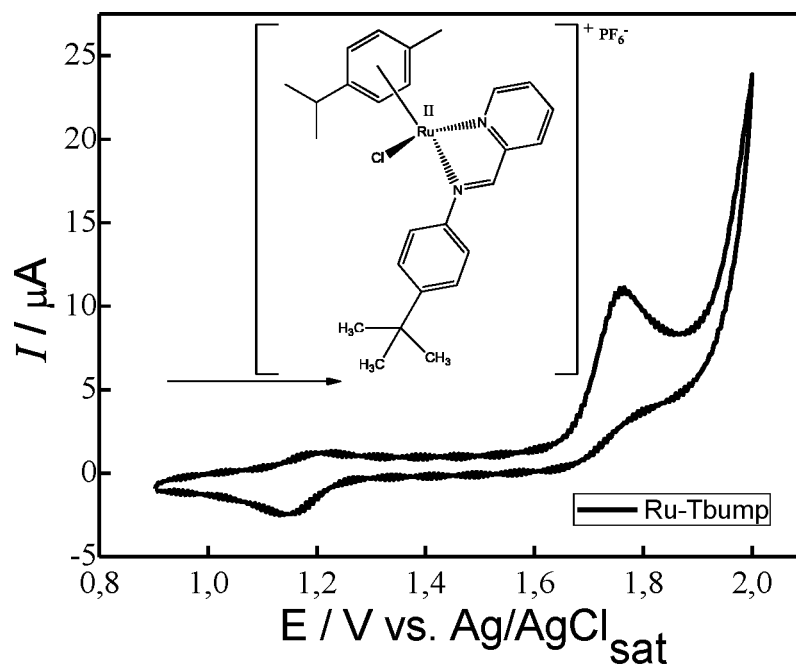
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 64.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Memp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



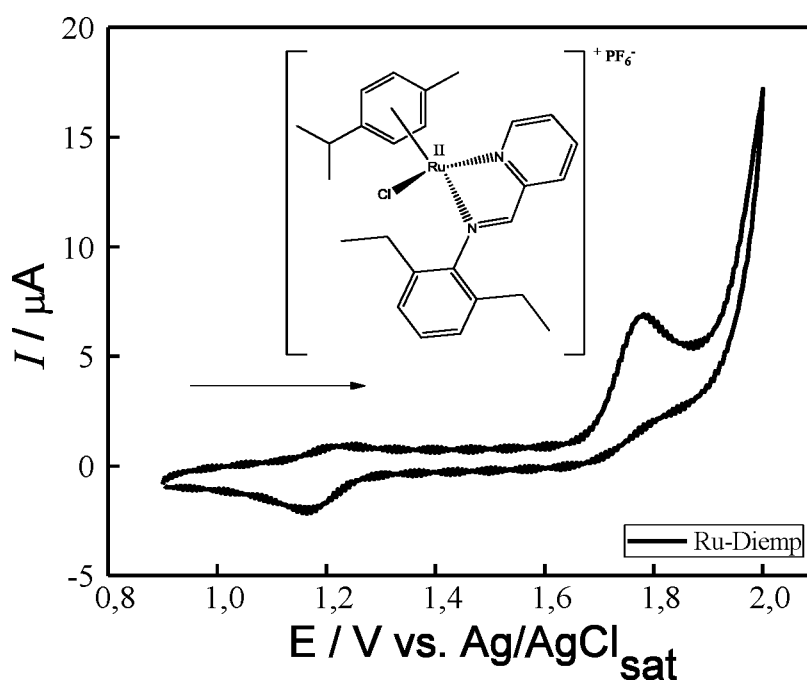
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 65.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Tbump com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



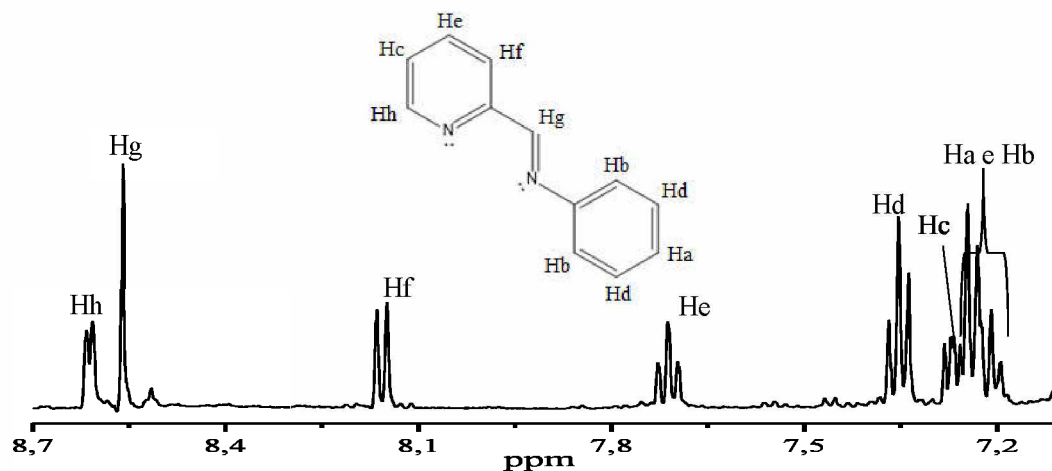
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 66.** Voltamograma cíclico registrado para o complexo Ru-Diemp com um eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HTBA a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

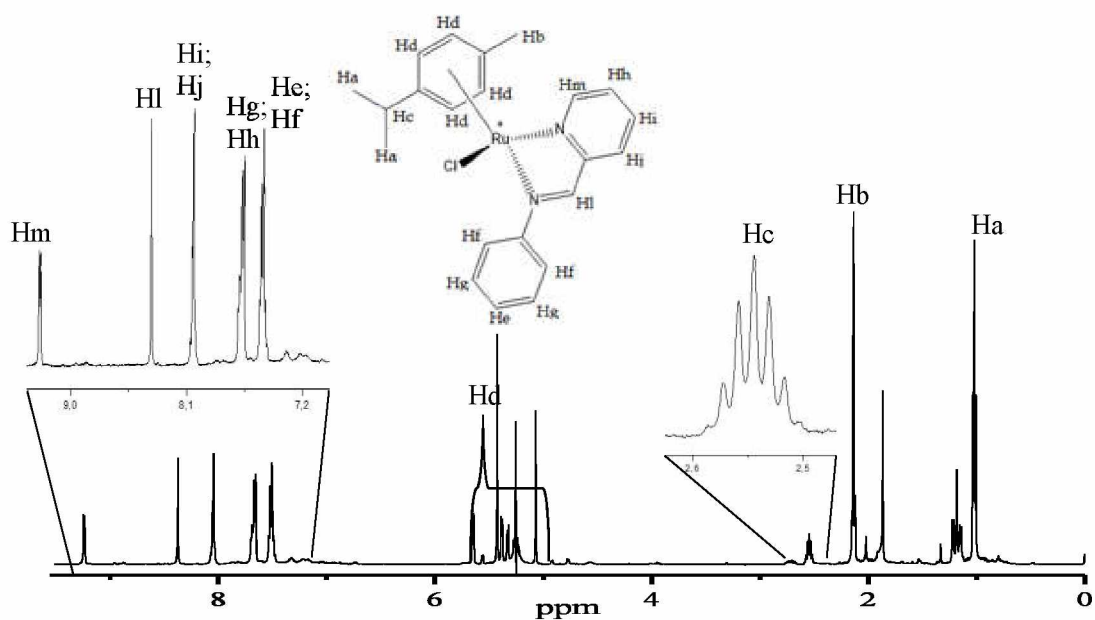


Fonte: Dados da pesquisa.

## 12 Anexo D

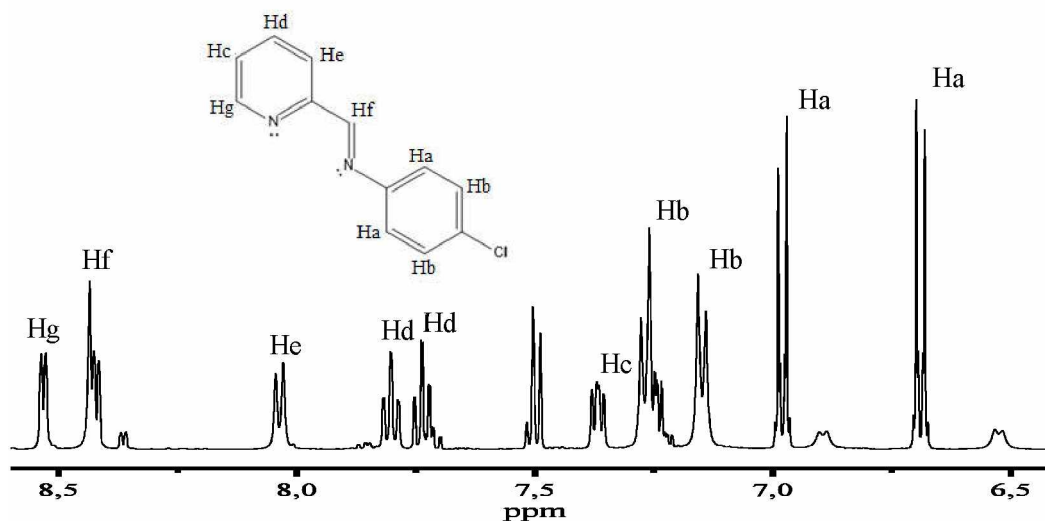
**Figura 67.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Amp em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 68.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Amp}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

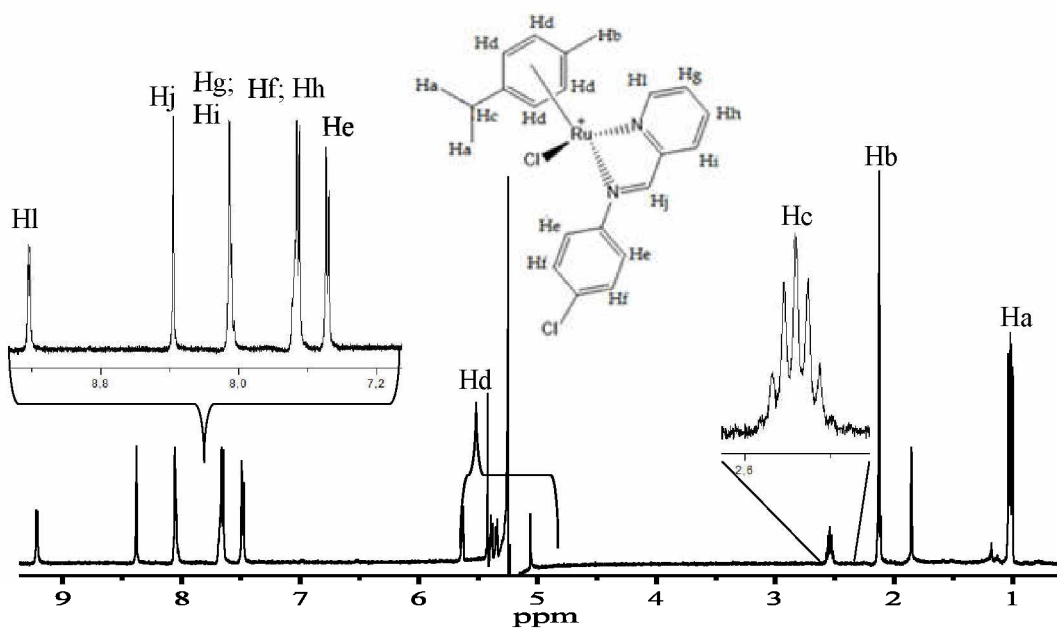
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 69.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Clmp em MeOH (capilar de MeOD).



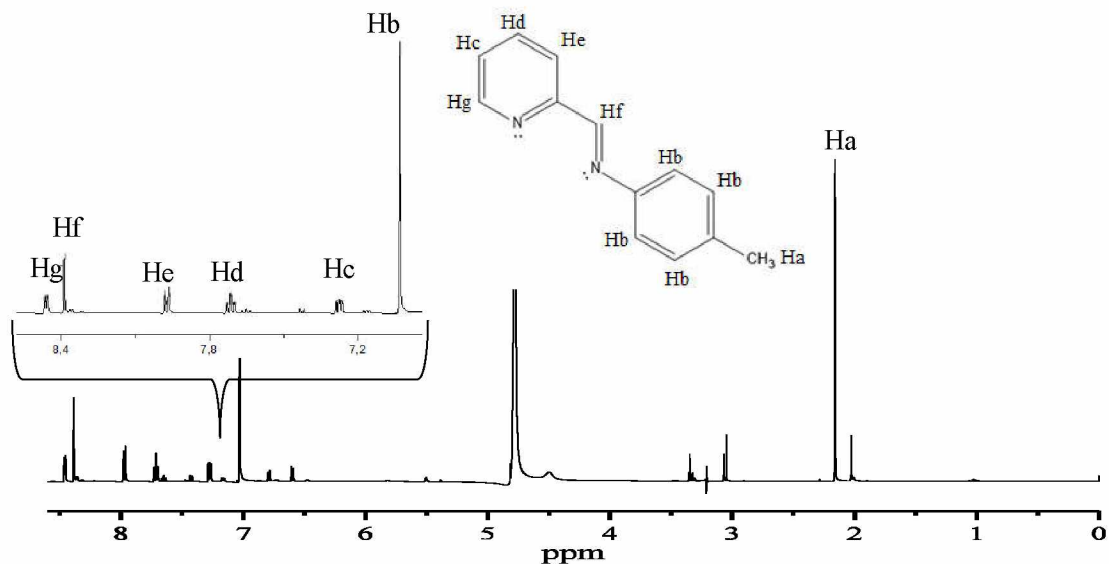
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 70.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Clmp}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



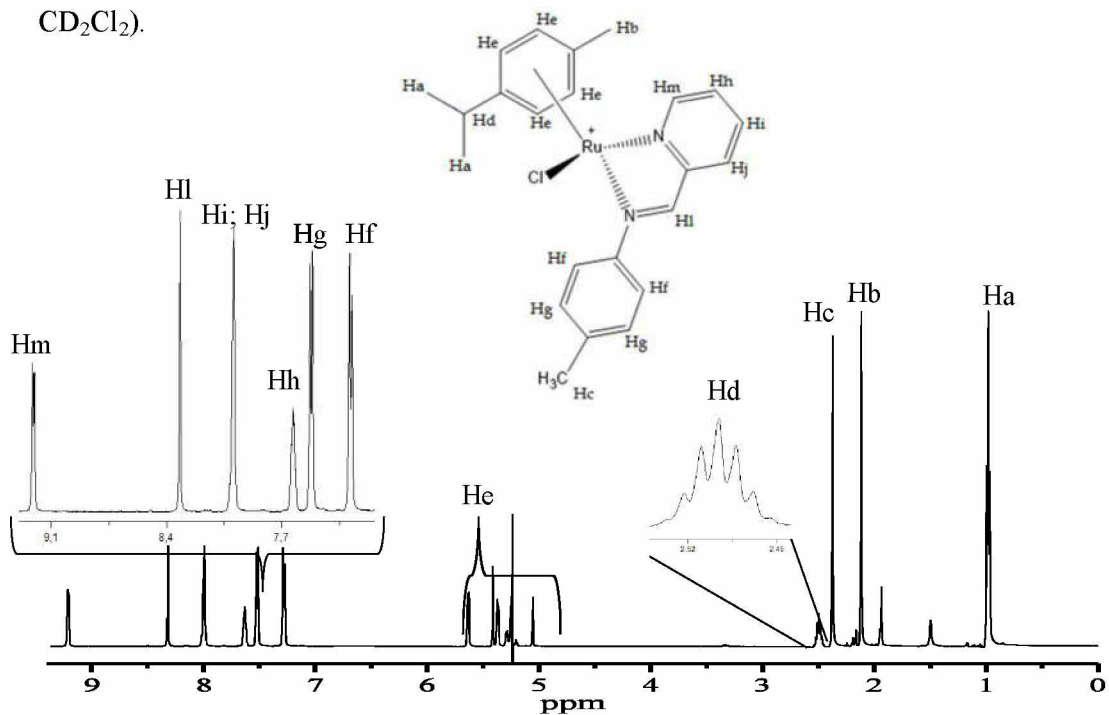
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 71.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Memp em MeOH (capilar de MeOD).



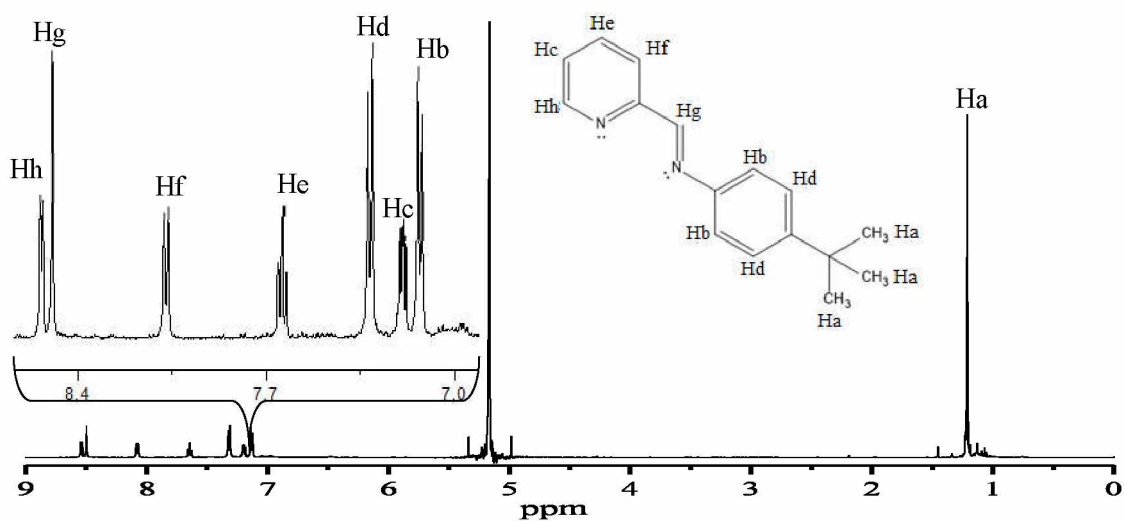
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 72.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Memp}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



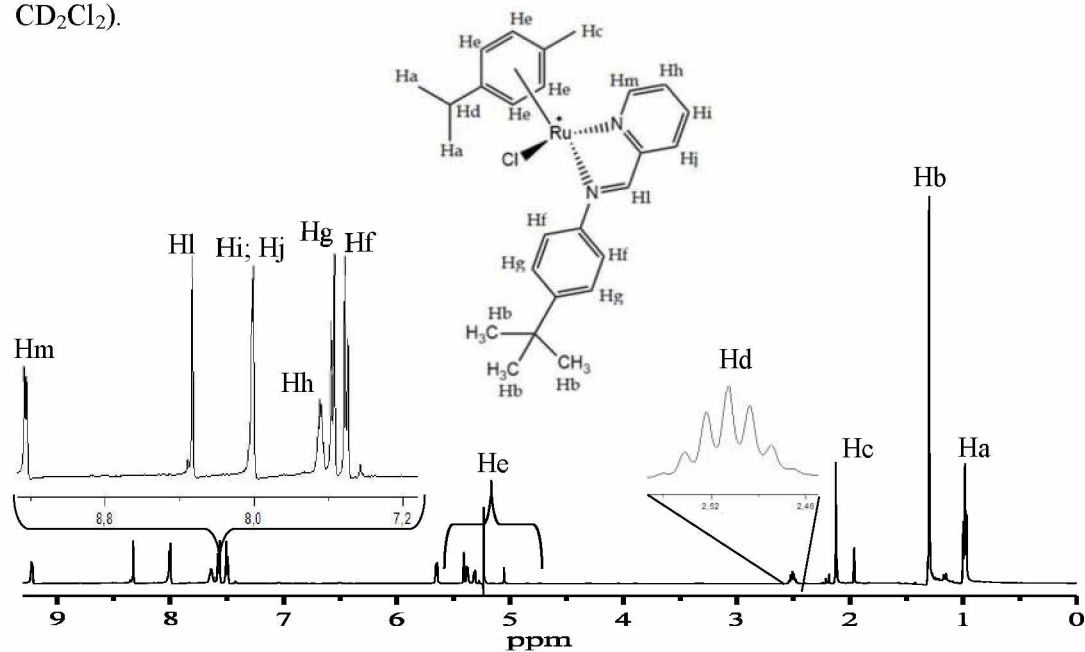
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 73.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Tbump em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



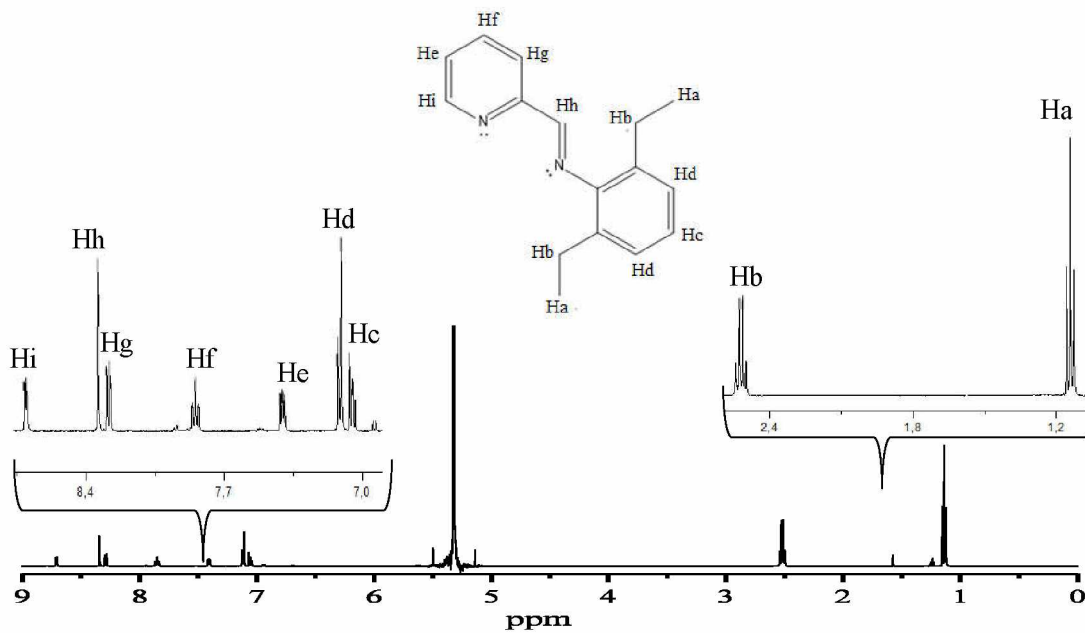
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 74.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Tbump}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



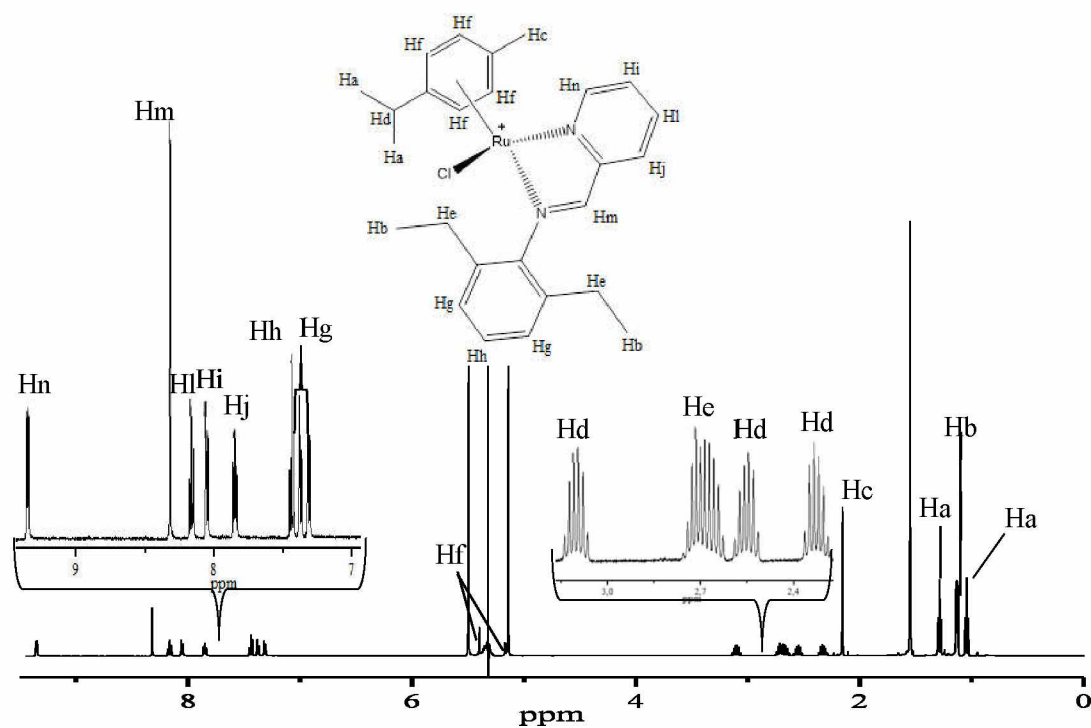
Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 75.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do ligante livre Diemp em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



Fonte: Dados da pesquisa.

**Figura 76.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cym})\text{Diemp}]\text{PF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (capilar de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).



Fonte: Dados da pesquisa.