



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS
Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã, Ituiutaba – MG - CEP 38304-402

**COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE
RUTÊNIO II: ENSAIOS NA CAPTURA E
TRANSFORMAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂**

Mestrando: Lucas da Silva dos Santos

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia

Ituiutaba

2023

LUCAS DA SILVA DOS SANTOS

**COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE
RUTÊNIO II: ENSAIOS NA CAPTURA E
TRANSFORMAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Ituiutaba

2023

LUCAS DA SILVA DOS SANTOS

**COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE RUTÊNIO II: ENSAIOS NA
CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Ituiutaba,

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. André Luiz Bogado (orientador)

Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz

IQ/UFU

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

UNESP

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S237 Santos, Lucas da Silva dos, 1999-
2023 COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE RUTÊNIO II: ENSAIOS
NA CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂ [recurso
eletrônico] / Lucas da Silva dos Santos. - 2023.

Orientador: André Luiz Bogado.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.254>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Bogado, André Luiz ,1976-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 366, PPGQUI				
Data:	Trinta e um de março de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:42	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	12112QMI016				
Nome do Discente:	Lucas da Silva dos Santos				
Título do Trabalho:	"COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE RUTÊNIO II: ENSAIOS NA CAPTURA E TRANSFORMAÇÃO CATALÍTICA DO CO ₂ "				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Produção de Hidrogênio Molecular a partir da Decomposição do Acido Fórmico Catalisada por Complexos Organometálicos de Rutênio"				

Reuniu-se, remotamente pela plataforma microsoft teams link <https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3a890c18b08c434ce48de77f8f067cd3e4%40thread.tacv2/1677199351687context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6dc99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%228dd9254f-2a76-41d0-9c80-8b09af54c677%22%7d>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Gustavo Von Poelhsitz, da Universidade Federal de Uberlândia; Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, da Universidade Estadual Paulista e André Luiz Bogado, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. André Luiz Bogado, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu o Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **André Luiz Bogado, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Von Poelhsitz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 31/03/2023, às 16:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior, Usuário Externo**, em 03/04/2023, às 07:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4328313** e o código CRC **09E3C759**.

DEDICATÓRIA

Ao meu amigo, professor e orientador André Luiz Bogado, que sempre me apoiou independente das dificuldades. Obrigado pela oportunidade e por ser paciente em todos os momentos.

À minha família, fonte do meu amor e inspiração.

À minha mãe, Luciana, que é minha luz, minha melhor amiga e que me completa. Eu tenho muito orgulho de você! Obrigado por dar o seu melhor e por ser a melhor.

Ao meu pai, Luciano, meu primeiro e melhor amigo. Você me deu todas as ferramentas necessárias para crescer. Obrigado por compartilhar seu conhecimento e amor e por me conduzir aos bons caminhos.

Ao meu irmão, Leandro, minha primeira responsabilidade na vida. Estar com você é sinônimo de bons momentos e descontração.

Obrigado por multiplicar o amor em nossa família. Nunca estaremos sozinhos.

Ao Rex, meu cachorro e companheiro, que faz meus dias serem mais felizes.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da minha vida e por estar sempre me guiando pelo caminho correto.

Aos amigos do Laboratório de Compostos Inorgânicos: Aline Silva, Bárbara Pires, Cássio Roberto e Rebecca Dias pela amizade e discussões científicas.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação básica, em especial os professores da E. E. Coronel Tônico Franco (2013-2015) Beth, Duilio, Rívia e João Neto. Obrigado por terem despertado em mim o amor pelas ciências exatas e principalmente pela química.

A todo o corpo docente do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – UFU – em especial aos do Curso de Química: Antônio (Flash), André Santos, Anizio, Bogado, Dinelli, Gilberto, Hugo, José Gonçalves, Juliano Soares, Kikuti, Leonardo Ueno, Regina, Renata, Rosana e Panatieri por todos os ensinamentos passados durante a minha graduação em química.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli pelas contribuições passadas e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Cid Pereira, pelas contribuições passadas.

Ao Prof. Dr. Rodrigo de Souza Correa, que participou da banca no exame de qualificação e fez importantes contribuições para a melhoria deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, pela realização dos cálculos de DFT e pelo auxílio na interpretação dos mesmos.

À Profa. Dra. Renata Galvão de Lima, pelo auxílio nas medidas de fluorescência dos complexos e interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. Luciano Morais Liao e ao Dr. Flaysner Magayver Portela pelo auxílio nas medidas de RMN.

À Dra. Carolina Martins Rodrigues, pelo auxílio nas medidas de TGA.

Aos professores Dr. Gustavo Von Poelhsitz e Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, que aceitaram fazer parte da banca deste trabalho.

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

Aos servidores da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal.

Ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia.

À CNPq, FAPEMIG e FINEP pelo suporte financeiro.

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

EPÍGRAFE

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de três novos complexos mononucleares de rutênio II contendo ligantes diimínicos simétricos e monofosfinas. Os complexos foram obtidos com a substituição de uma PPh₃ (trifenilfosfina) por um ligante diimínico, na esfera de coordenação do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], em atmosfera de argônio, utilizando tolueno como solvente. Os ligantes diimínicos utilizados na síntese desses complexos possuem grupos metil nas posições *orto* e/ou *para* dos anéis aromáticos e foram sintetizados a partir de reações de condensação de anilinas e glicoxal (dialdeído com fórmula C₂H₂O₂) na presença de água e isopropanol como solvente. Os resultados de espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis, auxiliados aos cálculos de DT-DFT, e as análises por espectroscopia vibracional na região do IV sugerem a coordenação do ligante diimínico ao complexo precursor. As análises eletroquímicas por voltametria cíclica para os complexos apresentaram valores de potenciais de oxidação e redução consistentes com suas estruturas. Os espectros de RMN de ¹H para os ligantes diimínicos apresentaram sinais próximos de 8,44 e 8,11 ppm, que são referentes aos núcleos de hidrogênio ligados aos carbonos imínicos. Os espectros de RMN de ¹³C para os ligantes diimínicos apresentaram sinais próximos de 163,50 e 159,00 ppm, que são referentes aos núcleos de carbono, dos agrupamentos imínicos, ligados diretamente aos átomos de nitrogênio. Já os espectros de RMN de ³¹P{¹H} para os complexos [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] e [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)] mostraram somente um singlete, sugerindo a formação de um único isômero *cis*, com nomenclatura direcionada aos cloros. O RMN de ³¹P{¹H} para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)], mostrou a presença de uma mistura *cis-trans*, com três estereoisômeros possíveis. As análises condutométricas determinaram que os complexos não se comportam como eletrólitos em solução, o que está de acordo para suas estruturas monoméricas do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)]. Os ensaios catalíticos da hidrogenação e por transferência de hidrogênio a partir do isopropanol na redução do CO₂ mostraram que os complexos não apresentam atividade. Durante os ensaios catalíticos, uma reação secundária foi observada, onde o KOH captura o CO₂ dissolvido na solução de isopropanol, o que resultou na precipitação direta de bicarbonato de potássio puro. Com isso, as condições reacionais aqui propostas podem ser utilizadas como uma forma de tecnologia para captura, utilização e armazenamento de CO₂.

Palavras-chave: Rutênio (II), Diiminas Simétricas, Monofosfinas, Captura-Utilização-Armazenamento de CO₂.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of three new mononuclear ruthenium II complexes containing symmetric diimine ligands and monophosphines. The complexes were obtained by replacing a PPh₃ (triphenylphosphine) by a diimine ligand, in the coordination sphere of the precursor complex [RuCl₂(PPh₃)₃], in an argon atmosphere, using toluene as solvent. The diimine ligands used in the synthesis of these complexes have methyl groups in the *ortho* and / or *para* positions of the aromatic rings and were synthesized from condensation reactions of anilines and glyoxal (dialdehyde with formula C₂H₂O₂) in the presence of water and isopropanol as solvent. The results of electronic absorption spectroscopy in the UV/Vis region, aided in the DT-DFT calculations, and the analysis by vibrational spectroscopy in the IR region suggest the coordination of the diimine ligand to the precursor complex. Electrochemical analyzes by cyclic voltammetry for the complexes showed oxidation and reduction potential values consistent with their structures. The ¹H NMR spectra for the diiminic ligands showed signals close to 8.44 and 8.11 ppm, which refer to the hydrogen nucleus linked to the iminic carbons. The ¹³C NMR spectra for the diiminic ligands showed signals close to 163.50 and 159.00 ppm, which refer to the carbon nucleus of the iminic groups, directly linked to the nitrogen atoms. The ³¹P{¹H} NMR spectra for the complexes [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] and [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)] showed only one singlet, suggesting the formation of a single *cis* isomer, with nomenclature directed to chlorines. The ³¹P{¹H} NMR for the complex [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)], showed the presence of a *cis-trans* mixture, with three possible stereoisomers. Conductometric analyzes determined that the complexes do not behave as electrolytes in solution, which is consistent with their monomeric structures of the [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] type. The catalytic assays of hydrogenation and hydrogen transfer from isopropanol in the reduction of CO₂ showed that the complexes do not show activity. During the catalytic assays, a secondary reaction was observed where KOH captures the CO₂ dissolved in the isopropanol solution, which resulted in the direct precipitation of pure potassium bicarbonate. With this, the reaction conditions proposed here can be used as a form of technology for the capture, utilization and storage of CO₂.

Keywords: Ruthenium (II), Symmetrical Diimines, Monophosphines, CO₂ Capture-Utilization-Storage.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	20
Figura 2: Representação das interações orbitais em complexos com geometria octaédrica. ...	22
Figura 3: Representação das interações Metal (d_{yz}) - Ligante (π_z^*). 1= ligação σ e 2 = retrodoação π	23
Figura 4: Estrutura geral de uma imina e seus substituintes.....	25
Figura 5: Estrutura geral das classes das iminas.....	25
Figura 6: Modo quelante de coordenação do ligante bipy.....	26
Figura 7: Mecanismo para formação de iminas.....	27
Figura 8: Mudanças globais nas concentrações de CO_2 atmosférico e temperatura.	30
Figura 9: Aumento atmosférico anual de CO_2 e emissões anuais relatadas de combustíveis fósseis.	30
Figura 10: Ilustração do armazenamento e liberação de H_2 com base no ácido fórmico.....	32
Figura 11: (A) Modos gerais de formação da espécie ativa $[\text{L-M-H}]$. (B) Processo de transferência de hidreto em hidrogenação de transferência via (a) um TS cíclico de quatro membros e (b) um TS cíclico de seis membros.....	36
Figura 12: Estrutura do ligante (1) = (2,4,6-Trime).	45
Figura 13: Estrutura do ligante (2) = (2,4-Dime).	45
Figura 14: Estrutura do ligante (3) = (2,6-Dime).	46
Figura 15: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	47
Figura 16: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	48
Figura 17: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	49
Figura 18: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (1) = (2,4,6-Trime).....	51
Figura 19: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (2) = (2,4-Dime).....	52
Figura 20: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (3) = (2,6-Dime).....	52
Figura 21: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (1) = (2,4,6-Trime).	54
Figura 22: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,6-Dime).	54
Figura 23: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,6-Dime.	55
Figura 24: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,4-Dime).	55
Figura 25: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,4-Dime.	55
Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4,6-Trime).....	57
Figura 27: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,6-Dime).....	57

Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4-Dime).....	58
Figura 29: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4,6-Dime) a $4,16 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em acetonitrila.	60
Figura 30: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dime) a $4,00 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em acetonitrila...	60
Figura 31: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a $4,24 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em acetonitrila...	61
Figura 32: Isômeros geométricas para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$	61
Figura 33: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; 202,45 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	62
Figura 34: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; 161,97 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	63
Figura 35: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; 161.97 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	63
Figura 36: Espectro vibracional na região do IV para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	64
Figura 37: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 3300 a 2500 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	65
Figura 38: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1800 a 1300 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	66
Figura 39: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	67
Figura 40: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	67
Figura 41: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo 0,1 mol L^{-1} de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1}	70
Figura 42: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo 0,1 mol L^{-1} de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1}	71
Figura 43: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo 0,1 mol L^{-1} de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1}	71
Figura 44: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	73
Figura 45: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	76
Figura 46: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	79

Figura 47: Espectro UV-Vis para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$, obtidos em diclorometano a $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	82
Figura 48: Espectro UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ e para o ligante livre (2,4,6-Trime).	83
Figura 49: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.....	84
Figura 50: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.....	84
Figura 51: Comparação dos espectros UV/Vis do precursor com os complexos diimínicos...	86
Figura 52: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 298 nm para o complexo (1).....	86
Figura 53: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 294 nm para o complexo (2).....	87
Figura 54: RMN ^{13}C (D_2O ; 100,61 MHz) do sal formado na reação teste.....	90
Figura 55: RMN ^1H (D_2O ; 400,13 MHz) do sal formado na reação teste.....	90
Figura 56: TGA do sal formado na reação teste.....	91
Figura 57: Estruturas de ressonância para o HCO_3^- e CO_3^{2-}	91
Figura 58: Espectro vibracional na região do IV para o sal formado na reação teste e resíduo do TGA.....	92
Figura 59: Espectro de RMN ^{13}C (D_2O ; 100,61 MHz) do sal formado na reação de catálise.....	95
Figura 60: Espectro de RMN ^1H (D_2O ; 400,13 MHz) do sal formado na reação de catálise.....	95
Figura 61: TGA do sal formado na reação com complexo.....	96
Figura 62: Comparação dos Espectros de IV do sal da catálise e do sal da reação teste.	96
Figura 63: Comparação dos Espectros de IV da solução da catálise e da solução de ácido fórmico em isopropanol.....	97
Figura 64: Espectro vibracional na região do IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.....	113
Figura 65: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.....	113
Figura 66: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.....	114
Figura 67: Espectro vibracional na região do IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.....	114

Figura 68: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.....	115
Figura 69: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.....	115
Figura 70: Curva de titulação do ligante (2,4,6-Trime).....	116
Figura 71: Curva de titulação do ligante (2,4-Dime).	117
Figura 72: Curva de titulação do ligante (2,6-Dime).	117
Figura 73: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4,6-Trime).	118
Figura 74: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4-Dime).	118
Figura 75: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,6-Dime).	119
Figura 76: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).....	120
Figura 77: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).	121
Figura 78: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).....	122
Figura 79: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).	123
Figura 80: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).....	124
Figura 81: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Desempenhos catalíticos de alguns catalisadores relatados para hidrogenação por transferência de CO ₂ para formato.	37
Tabela 2: Resultados obtidos por Jang <i>et. al.</i> em 2020 na hidrogenação por transferência de hidrogênio com sais de carbonatos em glicerol, utilizando o catalisador 1.	38
Tabela 3: Resultados obtidos por Jang <i>et. al.</i> em 2021 na hidrogenação por transferência com sais de carbonatos em glicerol, utilizando o [Ir-2].	38
Tabela 4: Dados de análise elementar para os ligantes diimínicos.....	50
Tabela 5: Dados de espectroscopia na região do infravermelho para os ligantes diimínicos. .	51
Tabela 6: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹ H.	53
Tabela 7: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³ C.	56
Tabela 8: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³ C.	56
Tabela 9: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.	59
Tabela 10: Dados de espectroscopia na região do IV para os ligantes diimínicos e seus respectivos complexos.....	68
Tabela 11: Dados de espectroscopia na região do IV para os complexos.....	68
Tabela 12: Dados de Voltametria Cíclica para os complexos diimínicos de Rutênio II.	69
Tabela 13: Valores de condutividade determinados para os complexos (Concentração = 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ a 25 °C).	72
Tabela 14: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	73
Tabela 15: Transições calculadas, energias envolvidas, configurações importantes e contribuições orbitais para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	75
Tabela 16: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	76
Tabela 17: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energias envolvidas nas transições, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	78

Tabela 18: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)].	80
Tabela 19: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energia envolvida em cada transição, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)].	81
Tabela 20: Valores de E _{ox} obtidos via voltametria cíclica e valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para contribuição percentual dos fragmentos de Ru e diimina na composição do orbital HOMO dos complexos.	82
Tabela 21: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos diimínicos.	85
Tabela 22: Dados calculados/obtidos para emissão em 345, 348 nm.	87
Tabela 23: Valores para E _{HOMO} e E _{LUMO} , em (eV), obtidos por TD-DFT e experimentalmente.	88
Tabela 24: Complexos utilizados nas reações de catálise.	93
Tabela 25: Valores de pK _{a1} e pK _{a2} e DP para os ligantes.	119

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Possibilidades de sínteses a partir do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	28
Esquema 2: Energia livre de Gibbs ΔG° , variação da entalpia ΔH° e variação da entropia ΔS° para a hidrogenação do CO_2 a ácido fórmico (1), íon formato (2) e metanol (3) a 298K.....	33
Esquema 3: Equilíbrio ácido/base do CO_2 em solução aquosa e hidrogenação do HCO_3^-	33
Esquema 4: Esquema reacional para o sistema de Peris e colaboradores.....	35
Esquema 5: Estrutura dos catalisadores referidos na Tabela 1.....	37
Esquema 6: Rota de síntese dos ligantes diimínicos.....	44
Esquema 7: Representação da reação de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	46
Esquema 8: Rota de síntese dos complexos.....	47

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN ^1H	- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ^{13}C	- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	- Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo Desacoplado de Hidrogênio
CHN	- Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
IV	- Espectroscopia de absorção vibracional na região do Infravermelho
UV/Vis	- Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-visível
VC	- Voltametria Cíclica
DFT	- Teoria do Funcional da Densidade
TD-DFT	- Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
IL	- Transições Inter e Intra Ligante
TCML	- Transferência de Carga Metal - Ligante

SUMÁRIO

1 Introdução	20
1.1 Compostos de coordenação: A combinação de teorias para a formação das ligações coordenadas	20
1.2 A Química computacional moderna aplicada a compostos de coordenação	23
1.3 Rutênio	24
1.4 Ligantes Imínicos	25
1.5 Ligantes Fosfínicos	27
1.6 Dióxido de carbono (CO ₂)	29
1.7 Os desafios de converter o dióxido de carbono (CO ₂) em outros produtos químicos, via reações de hidrogenação ou de captura	31
2 Objetivos	39
3 Parte Experimental	40
3.1 Obtenção da Atmosfera inerte	40
3.2 Solventes	40
3.3 Reagentes	40
3.4 Instrumentação	40
3.4.1 Análise Elementar	40
3.4.2 Espectros vibracionais na Região do Infravermelho (FT-IR)	41
3.4.3 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)	41
3.4.4 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	42
3.4.5 Espectros de fluorescência	42
3.4.6 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos	42
3.4.7 Medidas de condutimetria	42
3.4.8 Análises termogravimétricas: TGA	43
3.5 Cálculos Computacionais	43
3.6 Síntese dos ligantes diimínicos	44
3.6.1 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2- <i>bis</i> (2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4,6-Trime)	44
3.6.2 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2- <i>bis</i> (2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4-Dime)	45

3.6.3 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dime).....	45
3.7 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	46
3.8 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$	46
3.8.1 Síntese do complexo (1) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	47
3.8.2 Síntese do complexo (2) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	48
3.8.3 Síntese do complexo (3) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	48
3.9 Ensaio catalítico	49
4 Resultados e Discussões	50
4.1 Caracterização dos Ligantes Diimínicos.....	50
4.1.1 Análise Elementar	50
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	50
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN ^1H	53
4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono, RMN ^{13}C	56
4.1.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis.....	58
4.2 Caracterização dos Complexos	61
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	61
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	63
4.2.3 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC).....	69
4.2.4 Condutimetria dos complexos	72
4.2.5 Cálculos de TD-DFT para os complexos	72
4.2.5.1 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	72
4.2.5.2 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	76
4.2.5.3 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	79
4.2.5.4 Relação entre os valores de E_{ox} obtidos via voltametria cíclica com os resultados dos cálculos computacionais que envolvem a contribuição percentual dos fragmentos no orbital HOMO dos complexos.....	81
4.2.6 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis (experimental) ...	82
4.2.7 Fotoquímica dos complexos.....	86

4.3 Ensaio catalítico de hidrogenação do CO ₂ via transferência de hidrogênio	88
5 Conclusão	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
APÊNDICE A: Espectros de IV ampliados nas regiões entre 1700-200 cm ⁻¹	113
APÊNDICE B: Estudos de pKa dos ligantes	116
APÊNDICE C: Orbitais de fronteira calculados por DFT.....	120

1 Introdução

1.1 Compostos de coordenação: A combinação de teorias para a formação das ligações coordenadas

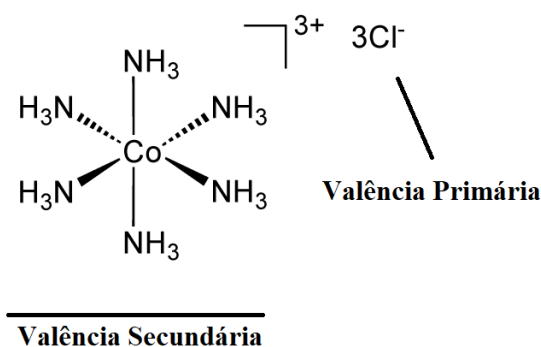
No final do século XIX, alguns químicos da época buscavam soluções para explicar a formação das ligações dos compostos de coordenação, também designados de “complexos”. Ainda na ausência da teoria eletrônica de valência e antes da descoberta do elétron (e também na ausência da poderosa técnica de difração de raios-X, atualmente utilizada para análise estrutural de moléculas), Alfred Werner e seus contemporâneos não entendiam como compostos estáveis, como o CoCl_3 , se combinavam com moléculas também estáveis como a NH_3 , os quais tinham as valências de todos os átomos satisfeitas, para formar compostos como o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ também estável.¹⁻⁸

Então, em 1893, Werner⁹ propôs a primeira explicação formulada para as ligações nos complexos com os seguintes postulados:

- 1) A maior parte dos elementos possuem dois tipos de valência: a) Valência primária (interações entre íons de cargas opostas); b) Valência secundária (esfera de coordenação);
- 2) Todo elemento tende a satisfazer tanto suas valências primárias quanto as valências secundárias;
- 3) A valência secundária apresenta direções fixas no espaço.

A **Figura 1** mostra a valência primária e secundária na estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, considerando o arranjo estrutural moderno.

Figura 1: Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.



Fonte: Referência [1](#).

Os estudos continuados de Werner e de seus contemporâneos, somados pelas ideias de Lewis e Sidgwick levaram a proposta de que os ligantes são grupos que de alguma maneira podem doar pares de elétrons a íons metálicos, formando, então, as ligações coordenadas. Mais tarde, Pauling ampliou essa ideia e desenvolveu a teoria de ligação de valência (TLV), que explica satisfatoriamente as diferenças no comportamento magnético entre os compostos de coordenação por uso de orbitais d do íon metálico (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$), além de fornecer informações sobre a geometria do composto a partir da sobreposição desses orbitais d com os orbitais dos ligantes. Segundo ele, a formação de um complexo pode ser vista como uma reação ácido (metal central) - base (ligantes) de Lewis, formando uma ligação covalente entre as espécies.¹⁰ Entretanto, a TLV não conseguia explicar as cores dos compostos e nem a variação do seu momento magnético com a temperatura¹. Então, na década de 50 essa ideia foi gradualmente substituída pela teoria do campo ligante (TCL), desenvolvida por Griffith e Orgel¹¹, que evoluiu da combinação da teoria do campo cristalino (TCC) e da teoria dos orbitais moleculares (TOM).¹

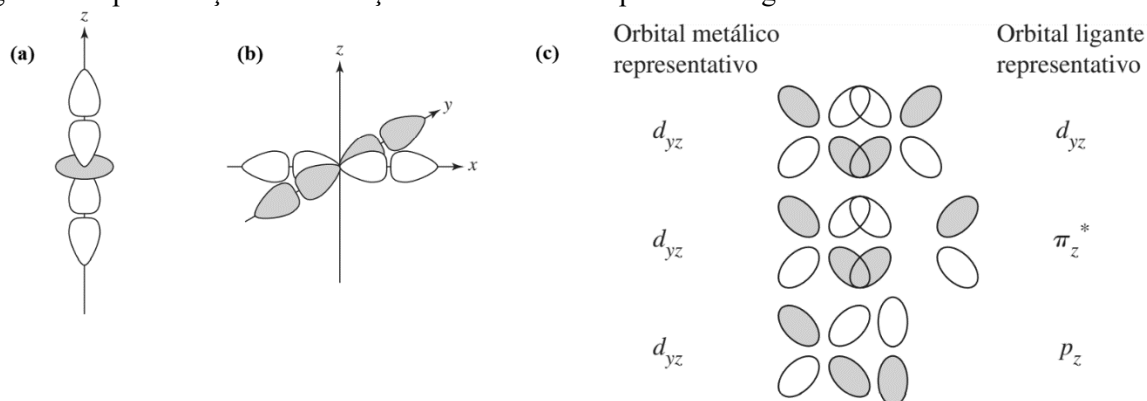
A TCC foi desenvolvida em meados de 1929 por Hans Bethe¹² e Van Vleck¹³ e explica boa parte do comportamento dos íons metálicos em cristais e em compostos de coordenação ao considerar a atração metal-ligante como sendo puramente eletrostática. Ela considera que a atração entre os ânions e o íon metálico resulta num campo eletrostático com simetria dependente da estrutura do cristal. Isso ocasiona a divisão das energias dos orbitais d desse íon metálico, que se desdobram em dois conjuntos: t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) e e_g (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$). A diferença de energia entre esses dois conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g é a responsável, em parte, pelas cores dos complexos.¹

Já a TOM considera as ligações como sendo essencialmente covalentes, onde os ligantes fornecem elétrons que ocuparão os orbitais σ e π ligantes, antiligantes e as vezes não-ligantes do complexo. Dessa forma, ela consegue explicar satisfatoriamente a formação dos compostos de coordenação. Esse tratamento dos orbitais moleculares foi desenvolvido por Van Vleck.¹⁴

A TCL considera que os íons metálicos são circundados por íons ou moléculas que doam pares de elétrons e que existem três tipos de interações possíveis: interação de orbitais do tipo σ ; interações do tipo π ou interações do tipo $d\pi-p\pi$, estas devidas à superposição π de orbitais cheios do metal com orbitais p vazios do ligante. A **Figura 2** representa essas interações orbitais, na qual é possível ver a representação das interações na ligação σ entre dois orbitais ligantes e orbital d_z^2 do metal (a), as interações na ligação σ entre quatro orbitais ligantes e orbital $d_{x^2-y^2}$ do metal (b) e as interações nas ligações π entre os orbitais d , π^* e p com orbitais

d do metal (c). A sobreposição é boa com orbitais ligantes d e π^* , porém é mais fraca com orbitais ligantes p .¹

Figura 2: Representação das interações orbitais em complexos com geometria octaédrica.



(a) e (b) são interações do tipo σ ; (c) são interações do tipo π . Fonte: Referência [1](#).

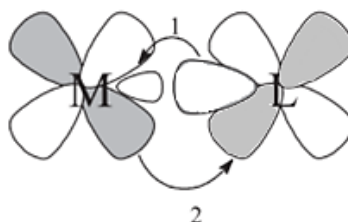
Dessa forma, quando os elétrons dos íons ou moléculas são doados ao centro metálico, seja por interação do tipo σ ou π , passam agora a ser estabilizados no complexo, em orbitais ligantes de menor energia - quando comparados às suas energias nos orbitais da molécula ou íon isolado. Esse aspecto não está presente na teoria do campo cristalino e é a força motriz para a formação da ligação metal-ligante. Para o caso dos elétrons de valência do metal, eles são afetados pelos efeitos do campo ligante, possibilitando os detalhes estruturais, propriedades magnéticas, absorções de espectro eletrônico e reatividade do complexo.¹

Porém, o comportamento apresentado pelo complexo pode tornar o conceito ácido-base mais flexível e, em certos casos, pode fazer com que o metal seja a espécie doadora e o ligante a espécie receptora, desde que haja energia e simetria apropriada nos orbitais envolvidos. Esse tipo de comportamento é chamado de retrodoação.¹

A retrodoação ou retroligação é uma interação que resulta em ligações mais estáveis, na qual a densidade eletrônica é igualmente compartilhada entre o ligante e o metal. A retroligação ocorre quando os orbitais do ligante e do metal possuem simetria e energia adequada e orbitais preenchidos ou semipreenchidos capazes de receber ou doarem densidade eletrônica. Quando os ligantes têm orbitais π^* vacantes (como as trifenilfosfinas - PPh_3) ou orbitais d de energia adequada, há a possibilidade de retrodoação π , e os ligantes podem ser aceptores- π . Quanto mais densidade eletrônica é transferida ao metal pela ligação σ , mais densidade é deslocada para o ligante por meio da ligação π (**Figura 3**). Para ligantes do tipo doadores- π (como os haletos), seus elétrons π e σ ligantes são doados simultaneamente para o metal. Essa doação π diminui a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g do campo cristalino enquanto a

receptação π aumenta. Logo, o efeito de estabilização do campo é maior quando o ligante é aceptor- π do que quando é doador- π .¹

Figura 3: Representação das interações Metal (d_{yz}) - Ligante (π_z^*). 1= ligação σ e 2 = retrodoação π .



Fonte: Referência [1](#).

1.2 A Química computacional moderna aplicada a compostos de coordenação

Atualmente, a química computacional moderna possibilita o uso de cálculos para prever as geometrias, as formas dos orbitais e suas energias, e outras propriedades de compostos de coordenação.¹

Com uma base teórica firme criada em 1964 por Hohenber e Kohn¹⁵, a teoria do funcional da densidade (DFT) passou por muitas melhorias e agora ela alia conceitos teóricos a valores experimentais, podendo descrever sistemas complexos com aceitável precisão. A DFT é um procedimento variacional alternativo para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, onde o funcional da energia eletrônica é minimizado com respeito à densidade eletrônica (ρ).¹⁶

Os cálculos são feitos a partir de funcionais, que ao longo do tempo também foram sendo aprimoradas. O funcional de troca e correlação B3LYP (Becke – 3 parâmetros – Lee-Yang-Parr), é um funcional híbrido que leva em consideração o gradiente de densidade eletrônica, sendo a funcional mais empregada na química computacional.¹⁵ Para cada cálculo, um conjunto de bases (que é a descrição matemática dos orbitais moleculares ou atômicos) adequado deve ser utilizado para garantir a qualidade dos resultados, tendo como objetivo descrever os orbitais moleculares desconhecidos do composto.¹⁷

Um exemplo de conjunto de bases funcionais amplamente utilizada para átomos da primeira e segunda fila de metais de transição é o cc-pVDZ; onde o “cc-p” significa “correlação consistente polarizada”; “V” indica que eles são conjuntos de base de valência e DZ corresponde a uma base Dupla Zeta.¹⁸⁻²¹

Em uma base Dupla Zeta (DZ), cada orbital atômico ou molecular é representado como uma combinação linear de duas funções de base. Logo, o tamanho da base vem a ser exatamente o dobro do conjunto de uma base mínima, obtendo melhores resultados.¹⁶

Uma base mínima contém apenas uma única função de base para representar cada um dos orbitais da camada interna e da camada externa ocupados no átomo em seu estado fundamental, sendo utilizada para estudo qualitativo de estrutura eletrônica molecular. Por exemplo, uma base mínima para o átomo de Carbono (cuja configuração eletrônica corresponde a $1s^2 2s^2 2p^2$) considera cinco funções, das quais 2 são funções *s*, ($1s$ e $2s$) e 3 funções *p* ($2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$). Nesta ordem de ideias, uma base DZ para o átomo de Carbono, contém 04 funções *s* ($1s$, $1s'$, $2s$ e $2s'$) e 06 funções *p* ($2p_x$, $2p'_x$, $2p_y$, $2p'_y$, $2p_z$ e $2p'_z$), totalizando 10 funções de base (onde ' representa o adicionado em orbitais de polarização).¹⁶

1.3 Rutênio

Isolado e identificado como um novo elemento em 1844 pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus, o rutênio é encontrado na natureza junto aos outros metais do grupo da platina Pt, Pd, Ir, Os e Rh. Sua baixa abundância relativa o atribui um alto valor de mercado, onde as maiores quantidades de rutênio que circulam o mundo são provenientes de minas localizadas na África do Sul, nas Américas do Norte e do Sul e nos Montes Urais (Rússia).²²

O rutênio possui configuração eletrônica $[Kr] 4d^7 5s^1$ e sua ampla faixa de estados de oxidação, indo do $-II$ (d^{10} , como em $[Ru(CO)_4]^{2-}$) até $+VIII$ (d^0 , como em RuO_4), possibilitam ao íon metálico a formação de um número extremamente elevado de compostos de coordenação que, por sua vez, possuem diversas aplicações industriais, atuando como catalisador na produção de polímeros, ácido acético, hidrogenação catalítica e metátese de oleofinas, além de aplicações na área eletroquímica e biológica.^{22,23} Sua forma comercial mais comum é o $RuCl_3 \cdot xH_2O$, que é solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de vários complexos.²⁴

Em comparação com o paládio e o ródio, que são metais conceituados na área da catálise, o rutênio apresenta destaque catalítico devido ao seu menor valor comercial e ao maior número de configurações eletrônicas possíveis.²⁵ Os principais grupos de ligantes que constituem os complexos de rutênio são as fosfinas terciárias^{26,27}, carbonilo²⁸, carbenos²⁹, bases de Schiff³⁰, arenos³¹ e dienos³².

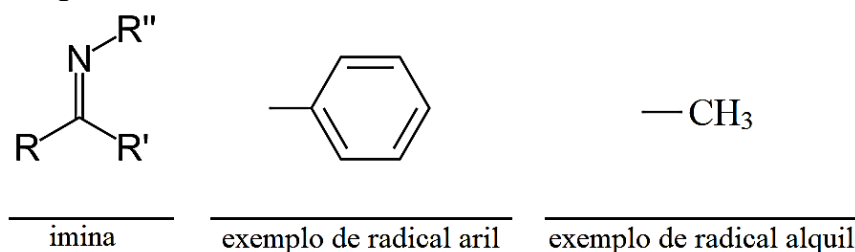
As aplicações de compostos de rutênio na área biológica também merecem atenção. Sua toxicidade sistêmica mais baixa, maior área de atividade e sua maior seletividade com células

cancerígenas os tornam muito ativos em linhas celulares resistentes à cisplatina. Com três estados de oxidação biologicamente acessíveis (II, III e IV), as janelas para obtenção de propriedades únicas aumentam muito, possibilitando seus efeitos através de múltiplos alvos e realizando diferentes mecanismos de ação, com diferentes respostas biológicas.³³⁻³⁵

1.4 Ligantes Imínicos

As iminas são ligantes contendo a unidade $RR'-C=N-R''$, no qual o nitrogênio possui hibridização sp^2 e os três grupos R são substituintes aril, alquil ou hidrogênio (**Figura 4**).³⁶

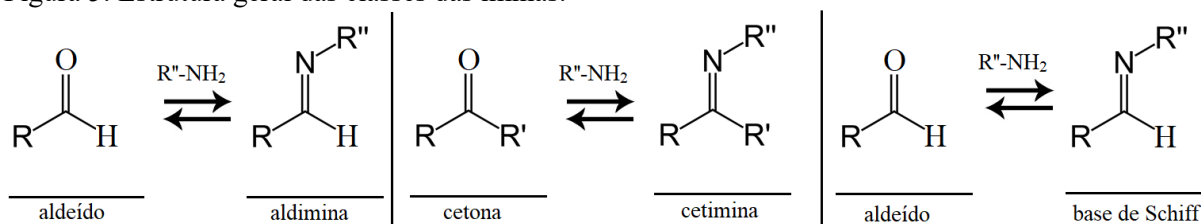
Figura 4: Estrutura geral de uma imina e seus substituintes.



Fonte: Referência [36](#).

Iminas são obtidas partindo da condensação de uma amina primária ($R''-NH_2$) com uma cetona ou aldeído, sob condições reacionais variadas e podem ser classificadas em 3 classes³⁶, como representado na **Figura 5**:

Figura 5: Estrutura geral das classes das iminas.



Fonte: Referência [36](#).

1. **Aldiminas**, quando obtidas a partir de um aldeído, onde o substituinte R é um grupo aril ou alquil e R' é um hidrogênio;

2. **Cetiminas**, quando obtidas a partir de uma cetona, onde os substituintes R e R' são alquil ou aril;

3. **Bases de Schiff**, onde R é um grupo aril ou alquil, R' é um hidrogênio e R'' um grupo aril ou alquil, não podendo ser hidrogênio.

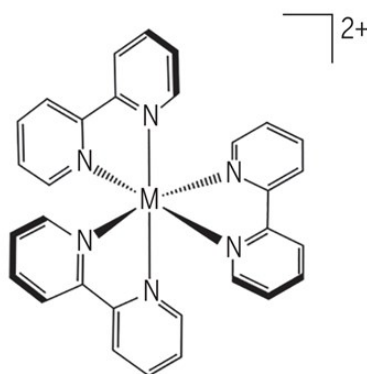
Entretanto, a utilização de aminas secundárias leva à formação de enaminas, que após uma etapa de desidratação, ocorre a formação de uma ligação C=C e C-N, mas não C=N.³⁷ Outra exceção são as iminas formadas a partir de NH₃, que são muito instáveis. Além disso, a presença de um anel aromático como substituinte R" no átomo de nitrogênio das aminas primárias, leva à formação de iminas muito estáveis, conhecidas como bases de Schiff.³⁸

As bases de Schiff, assim como as piridinas, se aproveitam bem de sua estabilidade e atuam como excelentes bases de Lewis na formação de complexos, já que elas são adequadas à retroligação por possuírem orbitais π^* vazios capazes de interagir com o metal, além de terem pares de elétrons propensos à formação de ligações sigmas fortes.²⁵ Dessa maneira, os complexos formados geralmente adquirem importantes propriedades catalíticas e biológicas.³⁹⁻⁴⁷

Uma diimina é caracterizada por duas iminas. Podendo ser obtidas a partir de um dialdeído ou dicetona. A presença de dois átomos de nitrogênio em sua estrutura possibilita, em muitos casos, a formação de um anel quelato com o centro metálico. Anéis quelatos conferem ao complexo uma estabilidade maior e favorecem muito a estabilização de íons metálicos instáveis.¹

Dentre as diiminas, a 2,2'-bipiridina (bipy) é um dos ligantes mais estudados. Devido à sua rotação, sua estrutura permite apenas um modo de coordenação, formando anéis quelatos de 5 membros até com metais que possuem alta instabilidade.²⁵ A **Figura 6** representa a estrutura geral de complexos com 3 ligantes bipy e metais em estado de oxidação +II.

Figura 6: Modo quelante de coordenação do ligante bipy.



Fonte: O autor.

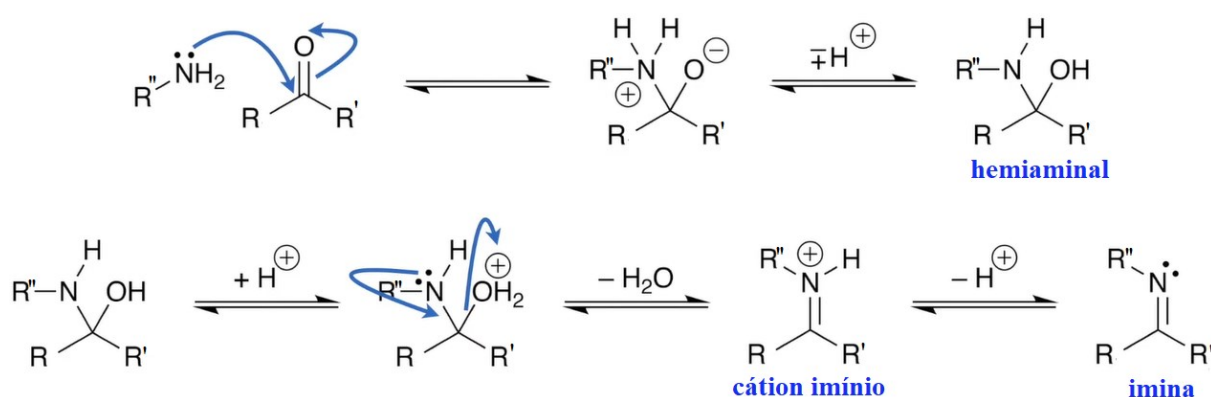
A formação das iminas geralmente ocorre via 3 processos mecanísticos: adição à carbonila, eliminação de água e desprotonação do nitrogênio imínico. Mas a quantidade de processos que podem ocorrer pode ser diferente, caso a reação seja catalisada por um ácido ou

uma base.³⁷ A **Figura 7** representa o mecanismo geral para formação de iminas em solventes alcoólicos.

Na primeira etapa, um nucleófilo (amina primária) ataca o carbono, que é centro eletrofílico da carbonila presente no aldeído ou cetona, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Devido às razões estéricas e eletrônicas, o carbono da cetona é menos eletrofílico que o do aldeído (uma vez que a cetona possui mais grupos doadores de densidade eletrônica, que também causam maior impedimento estérico nesse carbono), formando ligações mais fracas com o nucleófilo de entrada e desfavorecendo a reação.³⁷

A segunda etapa é caracterizada pela adição de um próton ao intermediário tetraédrico, levando à formação de um hemiaminal. Sua protonação é seguida pela eliminação da água, levando à formação de um cátion imínio. Finalmente, a desprotonação do cátion imínio leva à formação da imina.³⁷

Figura 7: Mecanismo para formação de iminas.



Fonte: Adaptado da referência [37](#).

1.5 Ligantes Fosfínicos

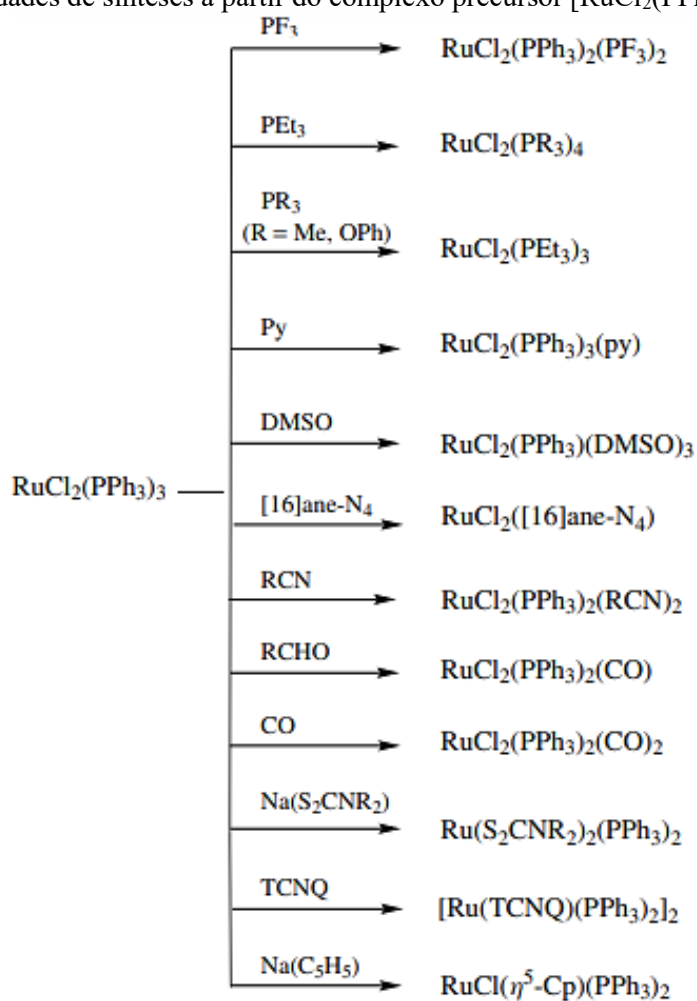
Na química de coordenação e organometálicos, as fosfinas são os ligantes mais frequentes utilizados em suas estruturas, devido à capacidade de possibilitar uma análise de reatividade e estabilidade de muitos complexos, a partir de suas propriedades estéricas.^{25,26,48}

De maneira semelhante aos ligantes imínicos, as fosfinas também são adequadas à retrodoação π , pois possuem um par de elétrons capaz de formar ligações sigmas estáveis e orbitais híbridos $3d$ e σ^* vazios, capazes de receber elétrons. Outra característica importante das fosfinas é que são bases moles, assim, quando coordenadas em metais de transição do bloco d com baixo estado de oxidação, é gerada uma alta estabilidade nos complexos.^{23,25,26,48,49}

Uma das principais aplicações de compostos que contêm fosfinas está relacionada à catálise homogênea. Os complexos de rutênio contendo a trifenilfosfina (PPh_3): $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_n]$

($n=3$ ou 4), $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$, são exemplos de excelentes catalisadores para reações de hidrogenação de alcenos e transferência de hidrogênio.^{23,49} O primeiro complexo é o principal precursor para síntese de complexos contendo PPh_3 , podendo sofrer 3 tipos de reações elementares ou uma combinação delas: (1) substituição nucleofílica dos grupos cloreto; (2) adição de ligantes doadores de dois elétrons e (3) substituição de ligantes PPh_3 . O **Esquema 1** apresenta as várias possibilidades de síntese a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.²³

Esquema 1: Possibilidades de sínteses a partir do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.



Fonte: Adaptado da referência [23](#).

1.6 Dióxido de carbono (CO₂)

É um gás incolor e inodoro em condições normais, que pode ser produzido durante a respiração de todos os seres vivos que dependem direta ou indiretamente de plantas vivas ou em decomposição para se alimentar.⁵⁰ A presença da dupla ligação entre o carbono e o oxigênio o torna uma espécie muito estável, o que dificulta a sua conversão em produtos químicos de maior valor agregado.⁵¹

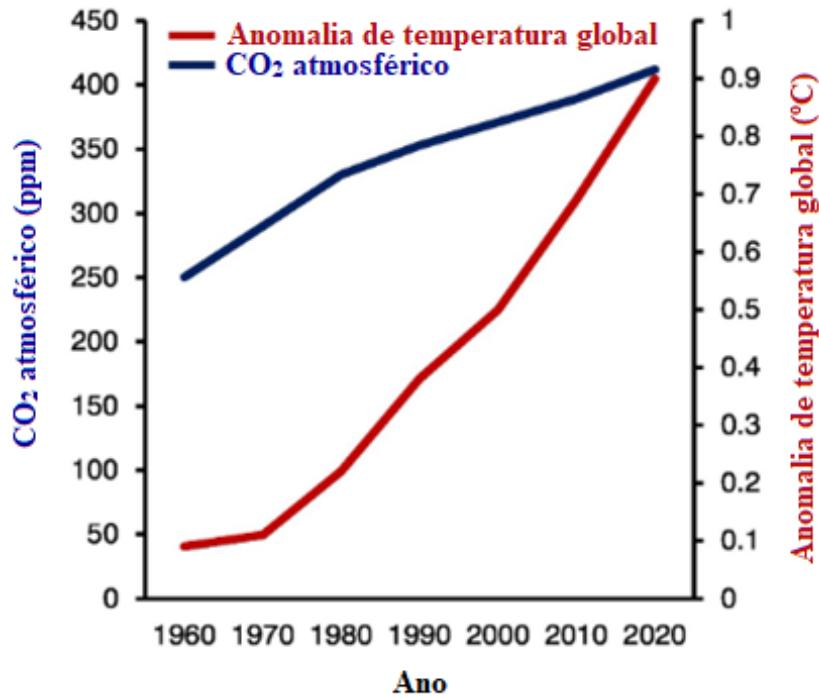
O CO₂ faz parte de um importante grupo chamado gases de efeito estufa, que são apontados como responsáveis pelo aquecimento da superfície terrestre. Para o planeta terra, o sol é uma fonte importante de radiação infravermelha e no caso do CO₂, a presença da dupla ligação o permite absorver energia na região do infravermelho, com posterior liberação na forma de calor. Assim, parte da radiação infravermelha proveniente do sol é absorvida na atmosfera pelos gases ali presentes, e a parte que chega na superfície é tanto absorvida como também defletida de volta. Logo, se uma grande quantidade de CO₂ está presente, ele agirá como um “espelho”, e parte do calor que é defletido pela superfície, será absorvido na molécula de CO₂ e então refletido de volta. Esse ciclo de calor formado entre a camada de CO₂ e a superfície do planeta, leva ao aumento da temperatura global e é chamado de aquecimento global.⁵¹

No período de pré-revolução industrial, a concentração de CO₂ atmosférico era de aproximadamente 270 ppm. Entretanto, após a revolução industrial, houve um aumento gradual e significativo dos níveis de CO₂ na atmosfera (**Figura 8**), chegando atualmente a aproximadamente 420 ppm. Esse aumento ocasionou grandes alterações ambientais, que foram modificando o clima com o aumento da temperatura da superfície terrestre (causando secas e afetando plantas), das águas (causando inundações e altas taxas de precipitação) e derretimento de geleiras (causando o desaparecimento de ilhas nos oceanos), além da acidificação de oceanos, desertificação e outros tipos de problemas.⁵²⁻⁶¹

Também é conhecido que o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera não se deve somente ao aumento das emissões de combustíveis fósseis (que liberam CO₂ e outros gases de efeito estufa), apesar de serem os principais emissores de CO₂. A **Figura 9** mostra o aumento de CO₂ na atmosfera em comparação com as emissões anuais relatadas pelo uso de combustíveis fósseis (linha preta). Os altos e baixos no aumento de CO₂ atmosférico (linha vermelha) devem-se a variações na troca de CO₂ entre a atmosfera, os oceanos e os ecossistemas terrestres. Essas trocas ocorrem devido a pequenas flutuações anuais de temperatura e precipitação que afetam a fotossíntese e a respiração na terra. É muito importante saber que o CO₂ adicionado não

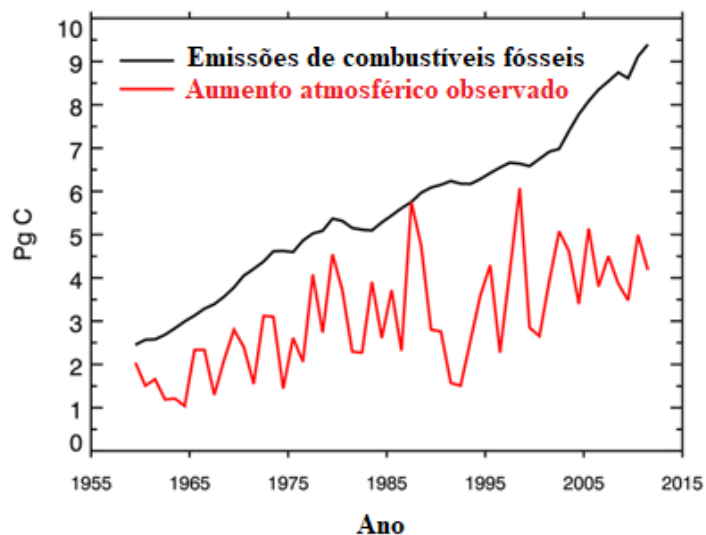
desaparece, mas, enquanto o CO₂ atmosférico continua subindo, uma parte dele se transfere a cada ano da atmosfera para os oceanos (acidificando-os) e para as plantas terrestres.⁶²

Figura 8: Mudanças globais nas concentrações de CO₂ atmosférico e temperatura.



Fonte: Adaptado da referência [52](#).

Figura 9: Aumento atmosférico anual de CO₂ e emissões anuais relacionadas de combustíveis fósseis.



*1 Pg C = Pentagrama de Carbono = 1 Gigatonelada de Carbono). Fonte: Adaptado da Referência [62](#).

Com base nesses problemas relacionados à alta concentração de CO₂, a busca por tecnologias que atuem na sua conversão está florescendo, entretanto, as barreiras são muitas.

1.7 Os desafios de converter o dióxido de carbono (CO₂) em outros produtos químicos, via reações de hidrogenação ou de captura

Os esforços estão em todas as frentes. Muitos estudos contam com o auxílio da química computacional para entender melhor os sistemas propostos e avanços importantes já foram relatados.

Os esforços tecnológicos estão divididos em 2 processos gerais: (1) captura e armazenamento de carbono; (2) captura, utilização e armazenamento de carbono. Ambos são essenciais para reduzir as emissões de CO₂ de forma sustentável para limitar a gravidade das mudanças climáticas.^{63,64}

A tecnologia (1) é a mais madura, porém mais limitada. A estratégia utilizada geralmente é a captura do CO₂ liberado e posterior armazenamento em rochas foliadas. Entretanto, problemas como o limite da capacidade potencial de armazenamento e a possibilidade de vazamentos têm sido apontados e como alternativa, surge a tecnologia (2).^{63,64}

A tecnologia (2) traz a ideia de converter o CO₂ capturado em vez de simplesmente armazená-lo e apresenta um potencial muito maior que a tecnologia (1), uma vez que a quantidade de CO₂ na atmosfera é de cerca de 3×10^{12} toneladas (muito maior que a quantidade de óleo enterrado no subsolo), podendo então ser utilizado como matéria prima para fabricação de produtos contendo carbono, além de combustíveis alternativos.⁶³⁻⁶⁷

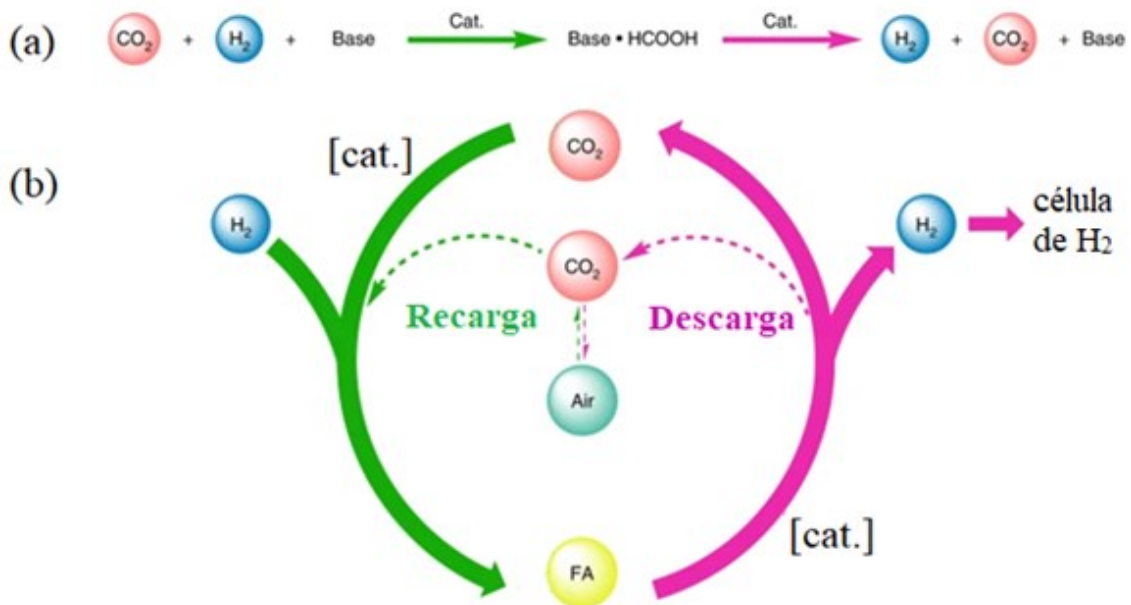
Muitos dos projetos que obtiveram sucesso na conversão de CO₂, partiram de condições reacionais muito extremas, como uso de CO₂ líquido ou supercrítico a altas pressões e temperaturas, em vez de CO₂ atmosférico.⁶⁸⁻⁷³ Obviamente, é necessário um processo adicional para conversão da fase gasosa atmosférica, levando à perda do impacto econômico. Nesse sentido, o avanço da tecnologia (2) se dá pela busca de materiais que auxiliem a conversão do CO₂ atmosférico em condições reacionais mais brandas.

Os meios mais explorados dessa tecnologia na última década envolvem a utilização de plataformas catalíticas, como a hidrogenação homogênea e heterogênea direta do CO₂, além da redução fotoquímica e/ou eletrocatalítica do CO₂.⁷⁴⁻⁸⁰ Essas transformações são muitas vezes desafiadas por baixas taxas de conversão, problemas de seletividade e não renovação do processo. Com isso, foram surgindo muitas oportunidades para o desenvolvimento de novas plataformas catalíticas eficientes e sustentáveis.

Na hidrogenação direta do CO₂, utiliza-se H₂ como fonte de hidrogênio e os principais produtos que surgem dela são moléculas muito importantes para a área energética, como o HCOOH (ácido fórmico), MeOH (metanol) e éter dimetílico.^{48,80-89} Elas são importantes pois são consideradas moléculas transportadoras de hidrogênio, haja vista que o gás H₂ tem sido

utilizado como uma fonte alternativa de combustível e, provavelmente, logo substituirá o combustível fóssil. Entretanto, os métodos de transporte e armazenamento dele não são tão eficientes e seguros e aqui entra o papel dessas moléculas como o ácido fórmico, que pelo fato de ser líquido e de possuir um alto teor volumétrico de hidrogênio (53g de H₂ por litro - cerca de 4,4% em massa de H) em condições ambientes, não apresenta essas complicações na etapa de transporte e armazenamento observadas para o H₂. Posteriormente, tais moléculas podem sofrer liberação reversa de H₂ a partir de reações de desidrogenação, via catálise homogênea.⁹⁰⁻⁹⁶ A **Figura 10**, ilustra o armazenamento e a liberação de H₂, via hidrogenação e desidrogenação, com base no ácido fórmico.

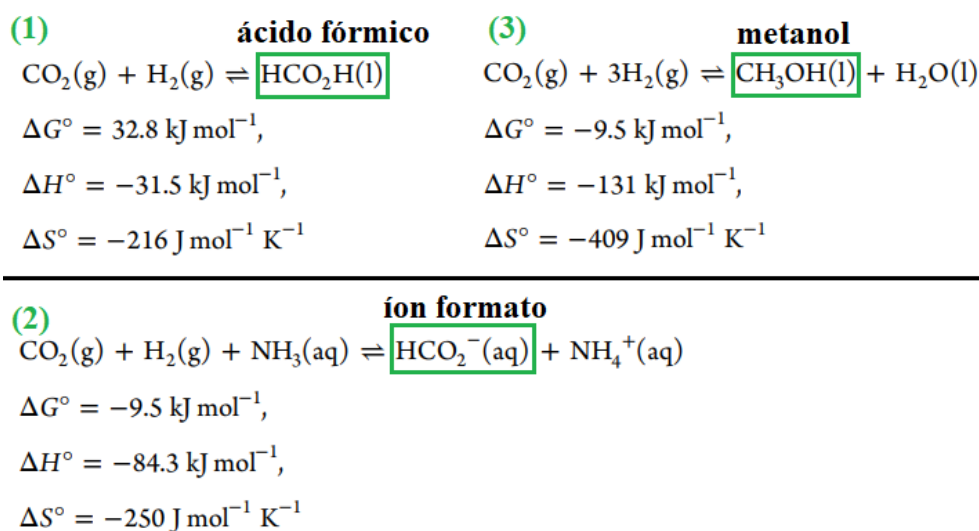
Figura 10: Ilustração do armazenamento e liberação de H₂ com base no ácido fórmico.



(a) hidrogenação catalítica de CO₂ a ácido fórmico (AF) e sua desidrogenação a H₂ e CO₂ na presença de base e catalisador [cat.]. (b) conceito do armazenamento e liberação de H₂ puro. A retenção de CO₂ no ciclo (setas em negrito) é vantajosa em comparação com a reciclagem de CO₂ (setas pontilhadas). As setas verdes representam a recarga, enquanto as rosas mostram a descarga. Fonte: Adaptado da referência ⁹⁶.

Segundo Leitner⁹⁷, Noyori⁷³ e colaboradores os desafios a serem vencidos na transformação do CO₂ e H₂ a ácido fórmico ou outros produtos, estão relacionados à alta instabilidade do ácido fórmico/outras produtos em relação aos materiais de partida gasosos e à taxa na qual um catalisador pode deslocar o equilíbrio para a direção desejada (**Esquema 2**).

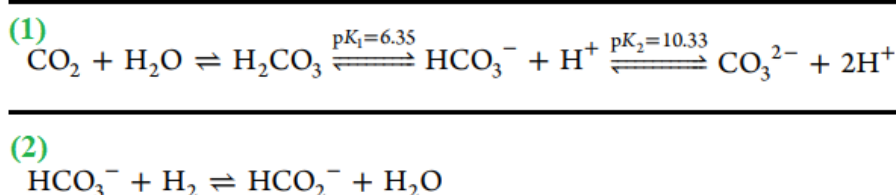
Esquema 2: Energia livre de Gibbs ΔG° , variação da entalpia ΔH° e variação da entropia ΔS° para a hidrogenação do CO_2 a ácido fórmico (1), íon formato (2) e metanol (3) a 298K.



Ao se analisar os dados do **Esquema 2**, observa-se que todas as reações são exotérmicas ($\Delta H^\circ < 0$) e que os produtos são entropicamente desfavoráveis ($\Delta S^\circ < 0$) em comparação com o CO_2 e H_2 (2 gases reagindo para formar um líquido com fortes ligações de hidrogênio intermoleculares), além de que a reação para formar o ácido fórmico (1) é extremamente endergônica ($\Delta G^\circ > 0$). Além disso, a adição de uma base de Lewis, como a NH_3 , ajuda a melhorar a entalpia da reação de hidrogenação do CO_2 , tornando-a exergônica, através da protonação da amônia pelo ácido fórmico e formação de formato. Nessa lógica, a seleção de um solvente adequado é muito importante, pois pode afetar a diferença de entropia dos reagentes e produtos na solução por efeitos de solvatação.

Bonilla⁹⁸, Zeller⁹⁹ e colaboradores mostraram que a reação de hidrogenação do CO_2 a ácido fórmico é exergônica em solução aquosa, com $\Delta G^\circ = -4,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Porém, o equilíbrio ácido/base do CO_2 nesse meio, torna isso complicado, como representado na equação (1) do Esquema 3. Kovacs¹⁰⁰ e colaboradores, por meio de cálculos teóricos, determinaram que a reação de hidrogenação do bicarbonato em formiato é exergônica e também favorável em água, como mostra a equação (2) do **Esquema 3**.

Esquema 3: Equilíbrio ácido/base do CO_2 em solução aquosa e hidrogenação do HCO_3^- .



Segundo Rohmann⁸⁵ e colaboradores, a quantidade de ácido fórmico formado para um sistema aquoso, dependerá da capacidade do catalisador em permanecer ativo numa ampla faixa de concentração de prótons e que uma alternativa para estabilizar a alta concentração de ácido fórmico no meio é a utilização de solventes que possibilitem interações de ligação de hidrogênio com o ácido fórmico e com bases de Lewis. Para o caso de sistemas aquosos, hidróxidos, bicarbonatos e carbonatos são as bases mais utilizadas. Já para solventes orgânicos, as mais utilizadas são trietilamina (NEt₃), amidina, guanidina e DBU. Dessa forma, há uma correlação entre a força da base e a produção de ácido fórmico: quando maior a força, mais ácido fórmico pode ser formado.⁷⁴

Ezhova¹⁰¹ e colaboradores demonstraram que o complexo de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] hidrogena melhor o CO₂ quando se usa solventes polares, como o DMSO e MeOH, que possibilitam uma melhor estabilização termodinâmica e aumento da energia de Gibbs da reação. Porém, álcoois mais ácidos e não volumosos hidrogenam com uma ordem de grandeza acima daquela que pode ser obtida com MeOH ou água. Dessa forma, o papel da base e dos solventes já são bem conhecidos na literatura e a busca por melhores catalisadores continua um desafio.

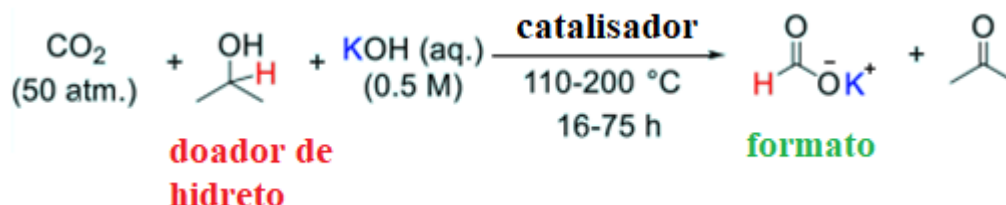
Entre todos os protocolos desenvolvidos para hidrogenar o CO₂, o hidrogênio molecular (H₂) é amplamente explorado como agente redutor, apesar de ser caro e de ser obtido a partir de fontes não renováveis. Tendo como objetivo principal manter a sustentabilidade, uma opção alternativa e que tem ganhado atenção é a adoção de uma estratégia de “hidrogenação por transferência”. Para isso, é possível a substituição do uso de H₂ por álcoois derivados de biomassa como doadores de hidreto, tornando o processo mais vantajoso. Aqui, o desafio é obter catalisadores estáveis em meio altamente básico e, às vezes, a temperaturas elevadas.⁸²

A hidrogenação por transferência é um processo já conhecido¹⁰² e comumente utilizado^{103,104} para redução de vários compostos orgânicos e, portanto, deve ser considerado como protocolo catalítico para reduzir o CO₂. Na última década, um número significativo de catalisadores homogêneos baseados em metais de transição 3d (Mn e Fe)¹⁰⁵, 4d (Ru e Rh)⁸² e 5d (Ir)⁸² mostraram atividades catalíticas notáveis em comparação com a abordagem de hidrogenação direta. Dentre os álcoois mais utilizados, estão o isopropanol, glicerol, etanol e metanol. Esses álcoois são econômicos (baratos), têm boa escala de produção mundial e são frequentemente considerados como biocombustíveis.¹⁰⁶ Entre eles, o isopropanol é o mais utilizado como doador de hidreto.¹⁰³

Apesar de ter como alternativa a questão da substituição do H₂ por álcoois, os protocolos para reduzir o CO₂, via reação por transferência de hidrogênio, ainda contam com aditivos de base inorgânica/amina orgânica para tornar o processo termodinamicamente viável.^{107,108} O

trabalho pioneiro surgiu em 2009, com Peris⁸³ e colaboradores, que utilizaram isopropanol (*i*PrOH) como fonte de hidreto e catalisadores homogêneos à base de Ru e Ir (**Esquema 4**).

Esquema 4: Esquema reacional para o sistema de Peris e colaboradores.



Fonte: Adaptado das referências [82](#) e [83](#).

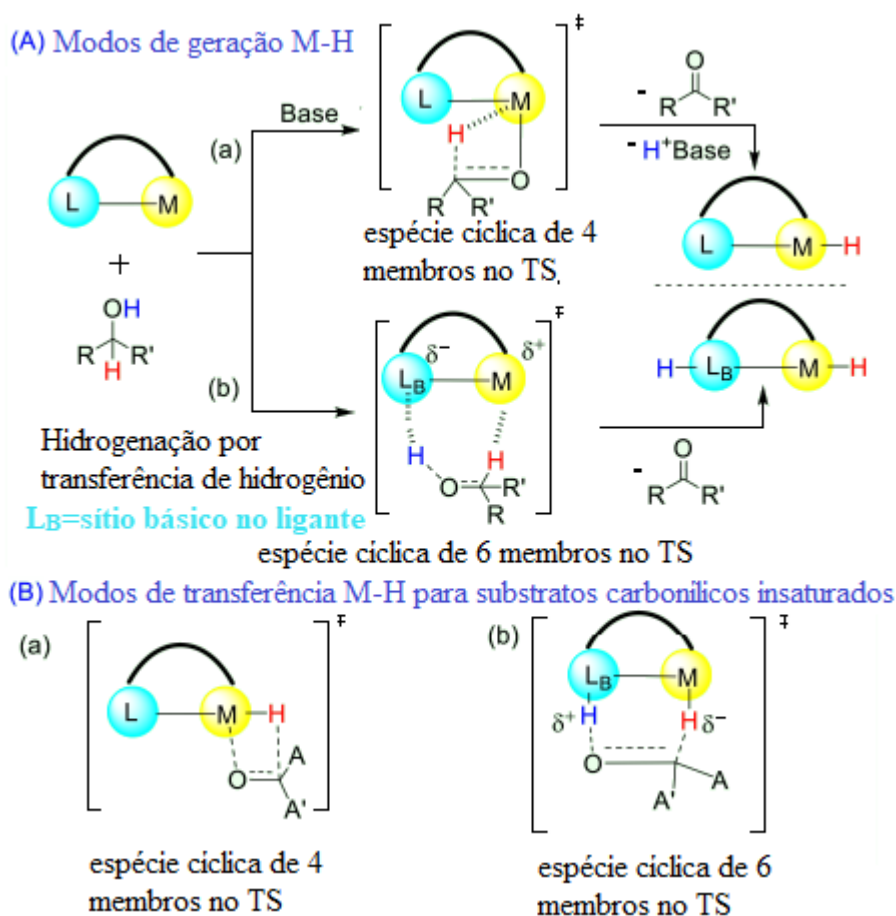
A formação da espécie ativa de Metal-hidreto pode ocorrer por 2 vias (**Figura 11-A**). A primeira depende da presença de uma base (caminho a), já a segunda necessita de um ligante (coordenado ao metal) com um sítio básico em sua estrutura (caminho b) e cada caminho passa por um estado de transição (TS - do inglês: *transition state*) diferente.¹⁰⁹

No caminho (a), a base auxilia na formação de um complexo alcóxido: ela captura um próton da hidroxila do álcool para formar (H^+ base) e um íon alcóxido que, em seguida, promove um ataque nucleofílico ao centro metálico. O complexo alcóxido sofre um rearranjo a partir da abstração do β -hidreto do ligante alcóxido, para formar uma espécie intermediária cíclica de quatro membros no TS. A reação segue a partir de uma eliminação β -hidreto, formando cetona e a espécie ativa [L-M-hidreto], que segue na hidrogenação do CO_2 .¹⁰⁹

No caminho (b), a presença de um sítio básico no ligante (que está coordenado ao metal) permite uma captura simultânea do próton hidroxila do álcool e abstração do β -hidreto no centro metálico de maneira concertada, formando um intermediário cíclico de seis membros no TS. A eliminação da cetona na etapa seguinte, leva à formação da espécie ativa [H-L-M-hidreto].¹⁰⁹

De maneira semelhante, a transferência do hidreto da espécie ativa para a ligação insaturada do substrato também ocorre por 2 caminhos (**Figura 11-B**). No caminho (a), ocorre a transferência direta do hidreto ao carbono eletrofílico do substrato, onde primeiramente se tem a formação de um intermediário cíclico de quatro membros, o qual é seguido da protonação do substrato e liberação do produto. No caminho (b), a transferência pode ser simultânea, onde o próton do ligante e o hidreto ligado ao metal são transferidos para a ligação insaturada polar do substrato, gerando o produto final.^{110,111}

Figura 11: (A) Modos gerais de formação da espécie ativa [L-M-H]. (B) Processo de transferência de hidreto em hidrogenação de transferência via (a) um TS cíclico de quatro membros e (b) um TS cíclico de seis membros.



Fonte: Adaptado da referência [82](#).

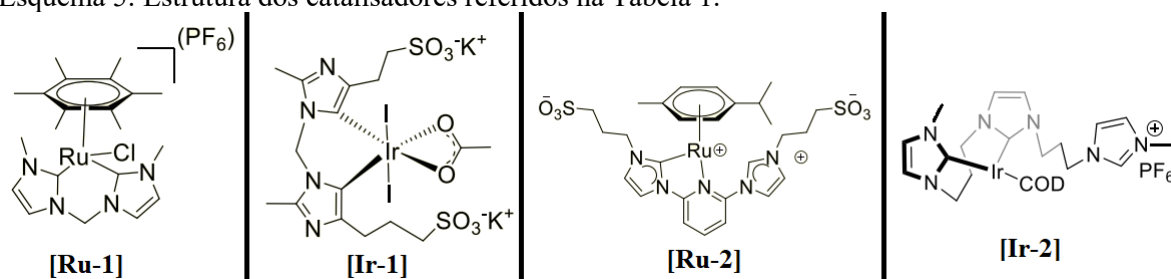
Voutchkova-Kostal¹¹² e colaboradores buscaram comparar a diferença termodinâmica entre a hidrogenação direta e a hidrogenação por transferência do CO_2 em meio aquoso. Os resultados dos cálculos teóricos determinaram que a hidrogenação por transferência é termodinamicamente mais favorável que a hidrogenação direta. A utilização do isopropanol como doador de hidreto diminuiu o valor da ΔG° em $9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ em comparação com o uso de H_2 como doador de hidreto em condições básicas. Utilizando glicerol como doador de hidreto, o valor de ΔG° cai em $22,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ e ácido láctico é produzido. A hidrogenação do carbonato (HCO_3^-) também tem vantagem termodinâmica em relação à hidrogenação do CO_2 , com uma ΔG° menor em $8,96 \text{ kcal mol}^{-1}$. Quando se usa HCO_3^- e glicerol, a diferença cai para $97,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A **Tabela 1** apresenta uma comparação dos desempenhos catalíticos de alguns catalisadores relatados para a hidrogenação por transferência de CO_2 para formato. As estruturas desses catalisadores estão representadas no **Esquema 5**.

Tabela 1: Desempenhos catalíticos de alguns catalisadores relatados para hidrogenação por transferência de CO₂ para formato.

Catalisador	pCO ₂	Doador de Hidreto	TON (tempo (h))	Referência
[Ru-1] ^a	440	isopropanol	872 (16)	83
[Ir-1] ^b	440	isopropanol	2700 (75)	113
[Ru-2] ^c	-	glicerol	3588 (20)	112
[Ir-2] ^d	-	glicerol	203000 (20)	114

pCO₂ = pressão de CO₂ em psi. (a): 200 °C, 0.5 M KOH; (b): 200 °C, 0.5 M KOH; (c): 150 °C, 2.0 M K₂CO₃; (d): 200 °C, 5.0 M K₂CO₃;

Esquema 5: Estrutura dos catalisadores referidos na Tabela 1.

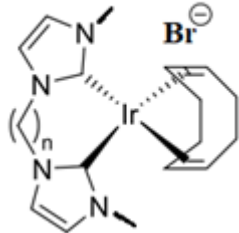


Devido à alta afinidade entre os hidróxidos alcalinos e o CO₂, a alta concentração do CO₂ no meio reacional leva à formação de sais de carbonato, que podem capturar mais um CO₂ para formar sais de bicarbonato. Sistemas de hidrogenação do bicarbonato a formato foram inicialmente relatados em 2010, com contribuições de Beller¹¹⁵, Laurency, Dyson e colaboradores, onde o catalisador à base de Fe(BF₄)₂/PP₃, (PP₃ = P(CH₂CH₂PPh₂)₃), é ativo em metanol, correspondendo uma TON de 610, 20h (88% de conversão do bicarbonato de sódio a formato de sódio, na ausência de CO₂ (80 °C, 870 psi H₂)). Em 2012, Fujita¹¹⁶ e colaboradores relataram um complexo de Ir (III) dinuclear com ligante 4,4',6,6'-tetrametoxipirimidina, que é solúvel em água em determinados pH's. O catalisador exibiu TON de 153000 (50 °C, 580 psi H₂) na hidrogenação do bicarbonato em formato de potássio. Esses exemplos indicam que complexos contendo ligantes fortemente doadores, como fosfinas e ligantes nitrogenados, apresentam melhores resultados.

Em 2020, Jang¹¹⁷, Voutchkova-Kostal¹¹⁸ e colaboradores, buscaram comparar os efeitos de solubilidade e basicidade de carbonatos inorgânicos na hidrogenação por transferência em glicerol. Os sais de carbonato da série de metais alcalinos terrosos (Li, Na, K, Cs) foram testados nas mesmas condições reacionais. Os valores de TON aumentaram na ordem de Li < Na < K < Cs, com uma melhora de 26% no caso do Cs, sendo que apenas K₂CO₃ e Cs₂CO₃ solubilizaram completamente. A menor basicidade do bicarbonato de potássio (KHCO₃) em relação ao seu

carbonato (K_2CO_3), também resultou em menor TON. No caso do Na_2CO_3 , o TON foi menor devido à sua baixa solubilidade. A **Tabela 2** mostra os resultados obtidos por Jang *et. al.*

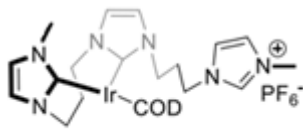
Tabela 2: Resultados obtidos por Jang *et. al.* em 2020 na hidrogenação por transferência de hidrogênio com sais de carbonatos em glicerol, utilizando o catalisador 1.

Entrada	Carbonato	Formato (TON)	Lactato (TON)	catalisador 1
1	K_2CO_3	16856	32609	
2	Na_2CO_3	3422	10437	
3	$KHCO_3$	5904	6033	
4	$KHCO_3^b$	13089	16967	

^aA mistura de catalisador 1 ($0,14 \times 10^{-6}$ mol; 0,0035 mol %), carbonatos (4 mmol), e etanol (0,005 mL) em glicerol (1 mL) foi aquecida a 180 °C durante 20h. ^bCom KOH (2 mmol) adicional. Fonte: Referência [117](#).

Em um trabalho subsequente do grupo de Jang, utilizando o catalisador [Ir-2] (Ref. [114](#)), os resultados seguiram o mesmo perfil, com ressalva para os carbonatos de K e de Cs (**Tabela 3**). Eles observaram que os valores de TON e TOF para formação do formiato e lactato foram menores para a hidrogenação do Cs_2CO_3 em comparação com o K_2CO_3 , na mesma faixa de pH.

Tabela 3: Resultados obtidos por Jang *et. al.* em 2021 na hidrogenação por transferência com sais de carbonatos em glicerol, utilizando o [Ir-2].

Carbonato	pH	Formato	Lactato	
		(TON / TOF h ⁻¹)	(TON / TOF h ⁻¹)	
K_2CO_3	12,0	203,000 / 10,150	414,000 / 20,700	[Ir-2]
$KHCO_3$	8,6	54,000 / 2,700	57,300 / 2,870	
Na_2CO_3	11,3	14,500 / 725	53,100 / 2,660	
$Cs_2CO_3^a$	12,0	145,000 / 7,250	191,000 / 9,600	

A mistura de catalisador, carbonato (40 mmol) e glicerol (42,3 mmol) em H_2O (2,0 mL) foi aquecida a 200 °C durante 20h. ^a H_2O (3 mL) foi adicionado. Fonte: Referência [114](#).

2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de novos complexos de rutênio II, contendo monofosfinas e ligantes diimínicos, para atuar como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂, via transferência de hidrogênio.

❖ Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar e caracterizar ligantes diimínicos (N-N) a partir de aminas aromáticas (*orto* e *para* substituídas com grupos metil) e glioxal.
- Sintetizar e caracterizar novos complexos de rutênio II contendo monofosfinas e ligantes diimínicos, de fórmula geral [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], onde PPh₃ = trifenilfosfina e N-N = ligantes diimínicos.
- Aplicar os complexos planejados como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂, via transferência de hidrogênio.

3 Parte Experimental

3.1 Obtenção da Atmosfera inerte

Todas as sínteses dos complexos neste trabalho foram realizadas sob atmosfera inerte, onde esta foi obtida através da passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas de vidro contendo ácido sulfúrico, sílica gel azul (4-8 mm), cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS- Sigma Aldrich, onde o catalisador, para permanecer ativo, é mantido a 60 °C. Tal procedimento tem como função desoxigenar e secar o gás comercial 99,999% de procedência da Indústria Brasileira de Gases (IBG).

3.2 Solventes

Para os ligantes, o isopropanol utilizado como solvente nas sínteses passou por processos de purificação segundo métodos usuais da literatura.¹¹⁹ Para os complexos, o tolueno, utilizado para a síntese, e o *n*-hexano, utilizado na etapa de precipitação, foram previamente purificados¹¹⁹, secos¹¹⁹ e deaerados em atmosfera de argônio.

3.3 Reagentes

Todos os compostos utilizados na síntese do complexo precursor foram utilizados conforme recebidos, sendo todos de marca Aldrich. São eles: tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e trifenilfosfina (PPh_3) com 99% de pureza. Os compostos 2,4-dimetilanilina, 2,6-dimetilanilina e 2,4,6-trimetilanilina com procedência da marca Sigma-Aldrich®, também foram utilizados conforme recebidos.

3.4 Instrumentação

3.4.1 Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras contendo os ligantes sintetizados neste trabalho foi realizada em um analisador CHNS-O Thermo Scientific modelo FLASH 2000, acoplado a uma ultramicro balança Mettler Toledo Modelo XP6 com precisão de $\pm 0.000001\text{g}$, do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4.2 Espectros vibracionais na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho, para os ligantes e complexos, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. As análises foram feitas no estado sólido e cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos – GMIT e encontra-se a disposição no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU. Para os sólidos e soluções obtidas nos ensaios catalíticos, utilizou-se o espectrômetro FTIR Cary 630 da Agilent, com acessórios de ATR e DialPath com cristal de diamante e cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} e 140 varreduras, na região compreendida entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . O equipamento pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia e fica situado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.4.3 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN, para os ligantes e complexo contendo o (2,4,6-Trime), foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance III 500 operado a 11,75 Teslas; ^1H foi observado a 500,13 e 400,13 MHz, ^{13}C a 125,75 e 100,62 MHz e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202,45 MHz, utilizando-se uma sonda de observação de banda larga (BBO) a 25°C , em solução de CDCl_3 (para os ligantes). O TMS foi utilizado como referência interna para ^1H e ^{13}C ; os sinais foram registrados como s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, q = quarteto, sept = septeto e m = multipletto. Para os espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, utilizou-se diclometano como solvente, na presença de um tubo capilar de D_2O , efetuando-se a determinação dos deslocamentos químicos em relação ao H_3PO_4 (85%). O equipamento pertence ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear – LabRMN, que fica situado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia. Os espectros de RMN dos sais obtidos nos ensaios catalíticos foram obtidos no espectrômetro Bruker, modelo Ascend 400; ^1H foi observado a 400,13 MHz (em D_2O), ^{13}C a 100,61 MHz (em D_2O). O equipamento pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia e está situado no Campus Santa Mônica.

3.4.4 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Todos os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100 (a $25,0 \pm 0,1$ °C), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, na faixa de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4.5 Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies®, de modelo Cary Eclipse. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório e Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

As amostras dos complexos contendo 2,4-Dime e 2,4,6-Trime foram excitadas em 300 nm e submetida à varredura espectrofotométrica de 200 a 800 nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1,000 cm de caminho óptico. O experimento foi realizado à temperatura controlada, de 308 K.

3.4.6 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos

Os dados eletroquímicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato μ -autolab controlado pelo software Nova 1.11. As soluções eletrolíticas foram preparadas em diclorometano, previamente desaerado com argônio, utilizando o hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (HTBA) como eletrólito de suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As concentrações das soluções dos complexos foram de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A célula eletroquímica possuía capacidade para 5 mL e configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho e contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl. O equipamento pertence Laboratório do Grupo de Pesquisa em Métodos Eletroanalíticos – GPMEL, que fica situado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

3.4.7 Medidas de condutimetria

As análises condutimétricas foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasy™ FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab®710, cujo valor da constante de cela (kcel) é $0,74 \text{ cm}^{-1}$ com compensação automática da temperatura ambiente. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Compostos

Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). As medidas de condutividade foram realizadas utilizando soluções dos complexos nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em diclorometano.

3.4.8 Análises termogravimétricas: TGA

As análises de estabilidade térmica ocorreram com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$, de 25° C até 420° C e foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio em fluxo de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ em um analisador termogravimétrico, relacionando a perda de massa da amostra com o aumento da temperatura. Estas medidas foram realizadas no Analisador Termogravimétrico da série Discovery modelo 55, que possui um acessório de porta amostra de platina de alta temperatura (Pt-HT). O equipamento pertence à Rede de Laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia e fica situado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

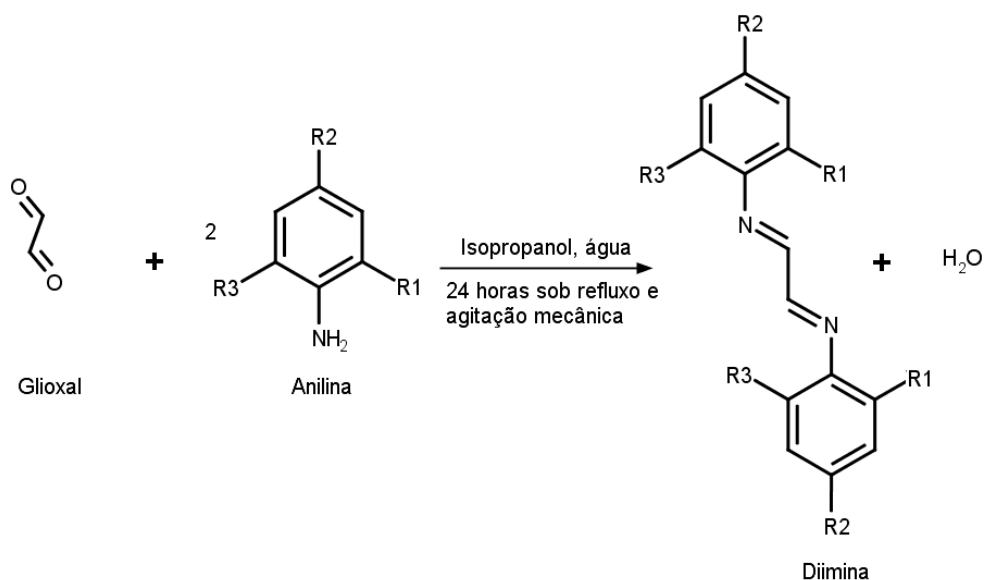
3.5 Cálculos Computacionais

Todos os cálculos foram realizados usando o conjunto de programas Gaussian09¹²⁰. Todas as estruturas foram otimizadas pelo método Density Functional Theory (DFT), empregando os funcionais M06HF, WB97XD, B3LYP e CAMB3LYP. O conjunto de base empregado para construir os orbitais moleculares foi 6-31G* para cloro, fósforo, carbono, hidrogênio e nitrogênio, e LanL2DZ para rutênio. A natureza do estado estacionário das estruturas otimizadas foi caracterizada no mesmo nível de teoria por cálculos analíticos de frequência harmônica. Todas as estruturas possuíam matrizes Hessianas positivas definidas, indicando que elas estavam localizadas em um mínimo genuíno na superfície de energia potencial. Para os efeitos de solvatação, foi utilizado o método IEF-PCM (Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Method) para diclorometano. Os espectros UV/IS foram obtidos com a utilização do método da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) utilizando a mesma metodologia da otimização (funcional e base atômica). Os espectros UV/VIS e os orbitais de fronteira foram obtidos utilizando o programa Gaussview, enquanto a análise das contribuições orbitais envolvidas nas transições eletrônicas foi feita com o programa Multiwfn (A Multifunctional Wavefunction Analyzer)¹²¹. Todos os cálculos foram realizados utilizando os recursos computacionais disponíveis no Departamento de Química do ITA.

3.6 Síntese dos ligantes diimínicos

Os ligantes foram preparados segundo descrito por Delaude¹²² e colaboradores. A rota sintética geral para a síntese dos ligantes diimínicos é descrita como se segue: as anilinas *orto* e/ou *para* substituídas (30 mmol) foram dissolvidas em 15 mL de isopropanol, seguida do gotejamento de 1,73 mL (38 mmol) de uma solução de glioxal 40% em água. Esta mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 24 horas. Após este período, o sistema reacional foi mantido em repouso até a temperatura ambiente e finalmente resfriado até 8 °C. Os cristais amarelos formados foram filtrados ainda frios e lavados com água gelada.

Esquema 6: Rota de síntese dos ligantes diimínicos.



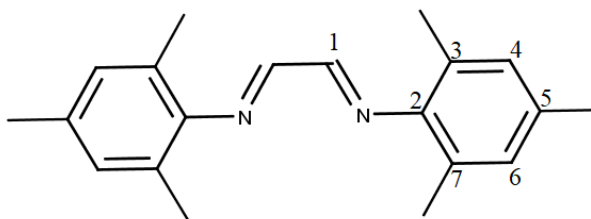
Ligante	R1	R2	R3
(1) = (2,4,6-Trime)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(2) = (2,4-Dime)	CH ₃	CH ₃	H
(3) = (2,6-Dime)	CH ₃	H	CH ₃

Fonte: O autor.

3.6.1 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4,6-Trime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 3,836g) 80,19%. **CHN calculado para C₂₀H₂₄N₂ (%):** calculado (experimental): C 82,15 (81,87) %; H 8,27 (8,43) %; N 9,58 (9,29) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 400,13 MHz) ppm:** 8,13 (s, H-1); 6,94 (s, H-4, H-6); 2,32 (s, CH₃-3, CH₃-7); 2,19 (s, CH₃-5). **RMN ¹³C (CDCl₃; 100,62 MHz) ppm:** 163,50 (C-1); 147,46 (C-2); 134,29 (C-5); 129,02 (C-3, C-7); 126,58 (C-4, C-6); 20,80 (CH₃-5); 18,24 (CH₃-3, CH₃-7). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1616 (ν_{C=N}). **UV-Vis (Acetonitrila, 4,16x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹):** 204 (4,60), 230 (4,13), 257 (3,81), 361 (3,41).

Figura 12: Estrutura do ligante (1) = (2,4,6-Trime).

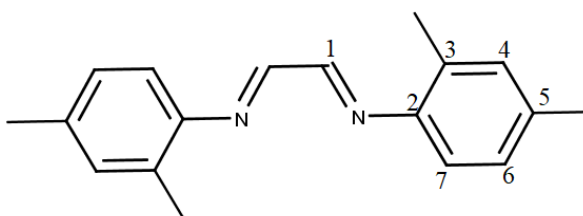


Fonte: O autor.

3.6.2 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4-Dime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 2,587g) 65,24%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%):** calculado (experimental): C 81,78 (81,88) %, H 7,63 (7,86) %, N 10,60 (10,39) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) ppm:** 8,31 (s, H-1); 7,07 (s, H-4); 7,02 (d, J = 8,07 Hz, H-7); 6,93 (d, J = 8,07 Hz, H-6); 2,37 (s, CH₃-3); 2,33 (s, CH₃-5). **RMN ¹³C (CDCl₃; 125,75 MHz) ppm:** 159,00 (C-1); 147,04 (C-2); 137,31 (C-5); 133,11 (C-3); 131,43 (C-4); 127,35 (C-6); 117,06 (C-7); 21,01 (CH₃-5); 17,76 (CH₃-3). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1616 (ν_{C=N}). **UV-Vis** (Acetonitrila, 4,24x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 228 (3,94), 245 (3,90), 279 (3,89), 357 (3,93).

Figura 13: Estrutura do ligante (2) = (2,4-Dime).

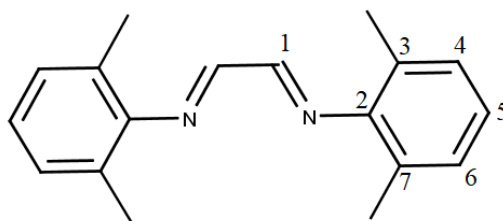


Fonte: O autor.

3.6.3 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 2,2631g) 57,07%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%):** calculado (experimental): C 81,78 (81,95) %, H 7,63 (7,80) %, N 10,60 (10,39) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) ppm:** 8,11 (s, H-1); 7,08 (d, J = 7,50 Hz; H-4, H-6); 6,99 (t, J = 7,50 Hz, H-5); 2,08 (s, CH₃-3, CH₃-7). **RMN ¹³C (CDCl₃; 125,75 MHz) ppm:** 163,46 (C-1); 149,89 (C-2); 128,31 (C-3, C-7); 126,44 (C-4, C-6); 124,79 (C-5); 18,23 (CH₃-3, CH₃-7). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1617 (ν_{C=N}). **UV-Vis** (Acetonitrila, 4,00x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 251 (3,78), 355 (3,32).

Figura 14: Estrutura do ligante (3) = (2,6-Dime).

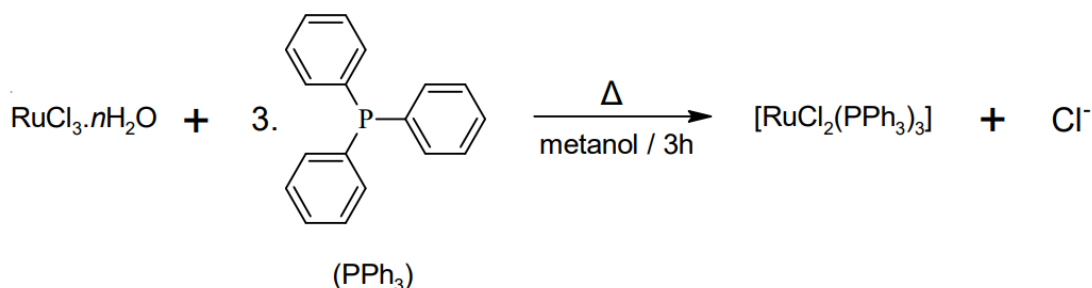


Fonte: O autor.

3.7 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo precursor foi preparado conforme descrito por Wilkinson e Stepeson¹²³ e exemplificado no **Esquema 7**. Em um balão de fundo redondo, adicionou-se $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2,0g; 7,6 mmol) em 100 mL de metanol que foi refluxado por 15 minutos. Em seguida, resfriou-se a solução e acrescentou-se trifenilfosfina (PPh_3) (11,05 g; 42,1 mmol), colocando-se na sequência a mistura resultante em refluxo por 3 horas. Observou-se a formação de um produto marrom escuro durante o resfriamento, o qual foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento 7,92g.

Esquema 7: Representação da reação de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

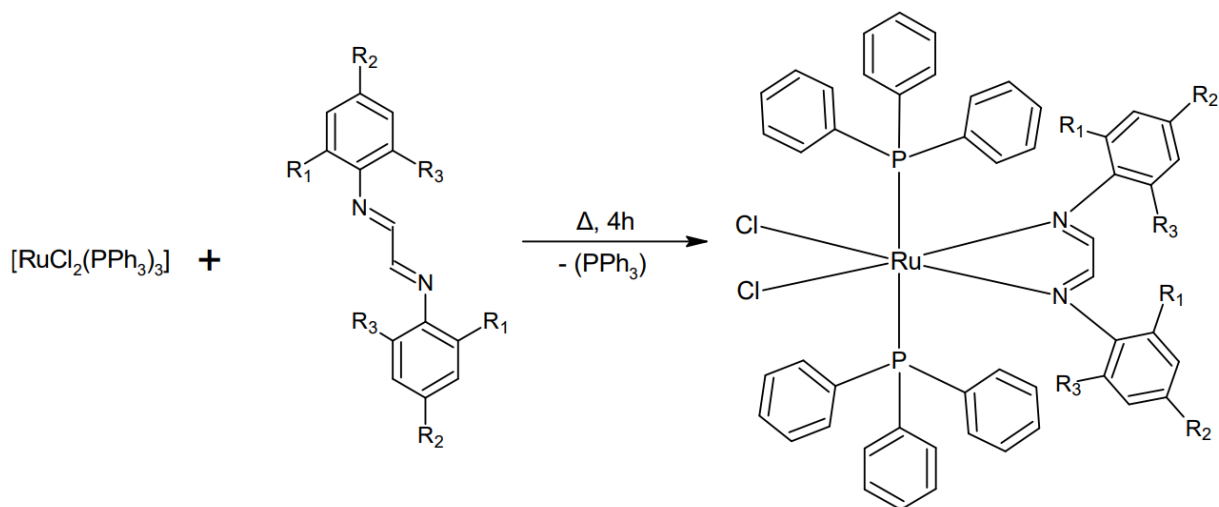


Fonte: Estruturas confeccionadas no software ACD/ChemSketch pelo autor.

3.8 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$

A rota sintética para a síntese dos complexos com fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$ é descrita como se segue: Em um tubo Schlenk de 100 mL contendo 8 mL de tolueno, foram adicionados (0,0750 g ; 78,2 μmol) do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, e 93,8 μmol do respectivo ligante diimínico (numa proporção de 1:1,2 – precursor:ligante). O sistema foi mantido sob atmosfera inerte, agitação mecânica e refluxo por 4 horas. Posteriormente, foi adicionado *n*-hexano (15 mL) para precipitação do complexo, sob banho de gelo. O precipitado resultante foi filtrado por cânula, lavado com *n*-hexano (5 mL) três vezes e seco sob vácuo.

Esquema 8: Rota de síntese dos complexos.



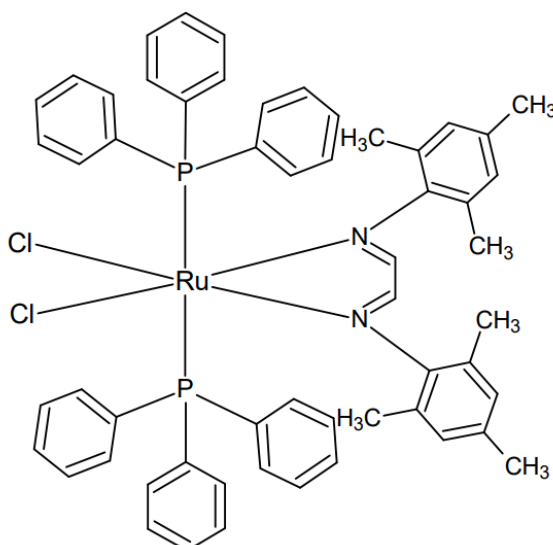
Complexo	R ₁	R ₂	R ₃
1 = [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)]	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2 = [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)]	CH ₃	CH ₃	H
3 = [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)]	CH ₃	H	CH ₃

Fonte: Estruturas confeccionadas no software ACD/ChemSketch pelo autor.

3.8.1 Síntese do complexo (1) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)]

Obtido na forma de um pó verde-azulado. Rendimento: 0,044 g. (58,67%). **RMN** ³¹P{¹H} (CH₂Cl₂; 202,45 MHz) ppm: 27,34 (s). **IV** (cm⁻¹): 1607($\nu_{C=N}$). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, 9,3x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm) (log ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹): 362 (2,69), 408 (2,59), 654 (3,87). **VC** (CH₂Cl₂/HTBA 0,1 mol L⁻¹): E_{ox} : 536,1 mV, E_{red} : 454,0 mV, $E_{1/2}$: 495 mV. Condutividade molar a 25 °C (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, Λ_m : ohm⁻¹ cm² mol⁻¹): 0,244 (em solução de CH₂Cl₂).

Figura 15: Estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)].

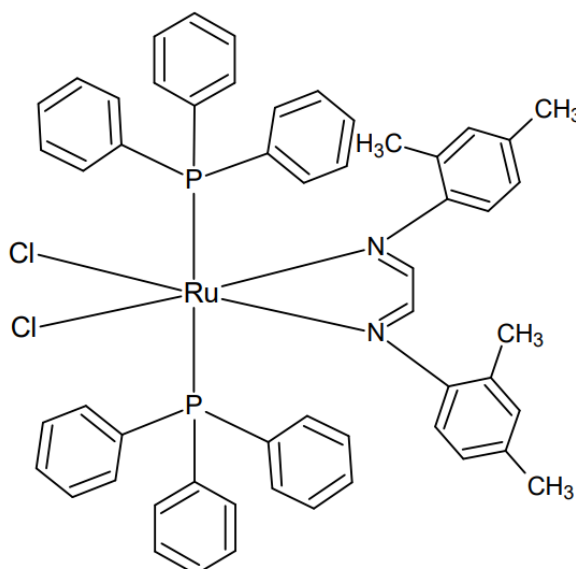


Fonte: Estrutura confeccionada no software ACD/ChemSketch pelo autor.

3.8.2 Síntese do complexo (2) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)]

Obtido na forma de um pó roxo. Rendimento: 0,0320 g (42,67%). **RMN ³¹P{¹H}** (CH₂Cl₂; 161,97 MHz) ppm: 27,64 (s), 28, 49 (s), 35,83 (d, *J* = 77,54 Hz), 37,34 (d, *J* = 51,63 Hz), 53,59 (d, *J* = 89,97 Hz), 59,74 (d, *J* = 21,26 Hz). **IV (cm⁻¹):** 1610(_{ν_{C=N}}). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, 4,58x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 229 (4,52), 410 (3,38), 537 (2,32), 710 (3,73) **VC** (CH₂Cl₂/HTBA 0,1 mol L⁻¹): *E*_{ox}: 586,7 mV, *E*_{red}: 480,0 mV, *E*_{1/2}: 533 mV. Condutividade molar a 25 °C (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, Λ_m: ohm⁻¹ cm² mol⁻¹): 0,414 (em solução de CH₂Cl₂).

Figura 16: Estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)].

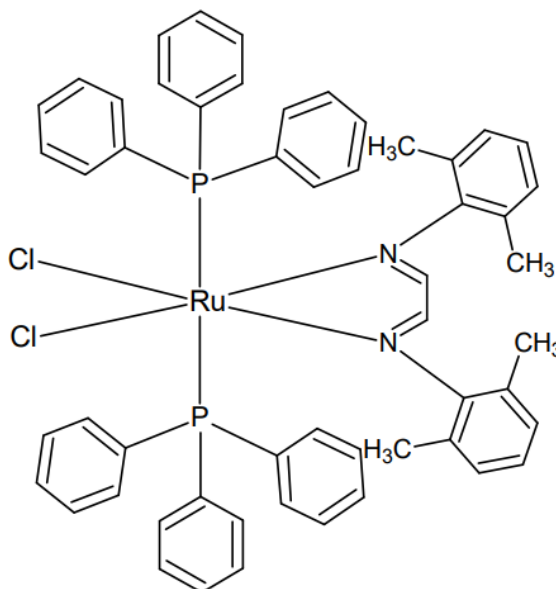


Fonte: Estrutura confeccionada no software ACD/ChemSketch pelo autor.

3.8.3 Síntese do complexo (3) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)]

Obtido na forma de um pó azul-esverdeado. Rendimento: 0,0252 g (33,60%). **RMN ³¹P{¹H}** (CH₂Cl₂; 161,97 MHz) ppm: 27,43 (s). **IV (cm⁻¹):** 1617(_{ν_{C=N}}). **UV-Vis** (CH₂Cl₂, 5,08x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 230, 358, 410, 647 (4,04). **VC** (CH₂Cl₂/HTBA 0,1 mol L⁻¹): *E*_{ox}: 578,7 mV, *E*_{red}: 456,3 mV, *E*_{1/2}: 517 mV. Condutividade molar a 25 °C (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, Λ_m: ohm⁻¹ cm² mol⁻¹): 0,666 (em solução de CH₂Cl₂).

Figura 17: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$.



Fonte: Estrutura confeccionada no software ACD/ChemSketch pelo autor.

3.9 Ensaio catalítico

Para os ensaios catalíticos, utilizou-se um reator Parr modelo 4842, que possui volume de 0,1 L 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 alta pressão de hidrogênio e de CO_2 .

Os experimentos catalíticos foram realizados conforme o seguinte procedimento: inicialmente, preparou-se uma solução de KOH (0,2805 g; 0,005 mols) em 25 mL de isopropanol previamente deareado com Ar. Posteriormente, transferiu-se 1 mL dessa solução de KOH para o reator, seguido da adição de 24 mL de isopropanol e 10 μmol do complexo (pré-catalisador). A atmosfera do reator foi evacuada e preenchida com argônio (três vezes) e a mistura foi mantida sob constante agitação (320 rpm) a 82 °C, durante 3h., para formação do complexo hidreto in situ. Após esse tempo, o reator foi resfriado até 25 °C e sua atmosfera foi evacuada e preenchida com 40 psi de CO_2 (três vezes) para remoção do argônio. Finalmente, 145 psi de CO_2 (40 mmol) foram adicionados. A reação foi mantida a 82 °C, sob agitação constante, durante 22h. Relação de concentração molar $[\text{complexo}]/[\text{CO}_2]/[\text{KOH}] = 1/100/20$.

Após o tempo de reação, o reator foi resfriado a 8 °C, levado à capela e sua pressão foi liberada lentamente.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Ligantes Diimínicos

4.1.1 Análise Elementar

Os resultados das análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes 2,4,6-Trime, 2,6-Dime e 2,4-Dime forneceram uma indicação de suas fórmulas moleculares, que por sua vez são condizentes com as estruturas propostas. A **Tabela 4** apresenta os dados da análise elementar para os ligantes diimínicos.

Tabela 4: Dados de análise elementar para os ligantes diimínicos.

Composto	% C teor.	% C exp.	% H teor.	%H exp.	%N teor.	%N exp.
2,4,6-Trime	82,15	81,87	8,27	8,43	9,58	9,29
2,6-Dime	81,78	81,67	7,63	7,82	10,60	10,31
2,4-Dime	81,78	81,88	7,63	7,86	10,60	10,39

Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na Região do Infravermelho dos ligantes sintetizados apresentaram modos vibracionais consistentes¹²⁴ com as estruturas propostas. Estes espectros estão apresentados nas **Figuras 18 a 20**. Os estiramentos das ligações C=N ocorrem na região entre 1609 e 1617 cm^{-1} como uma banda fina e de intensidade forte, ou média-forte (para o ligante 2,4-Dime). Para o ligante 2,4-Dime, é observado um ombro em 1609 cm^{-1} , indicando a perda de simetria C_{2v} deste composto e adição de mais um modo vibracional. Os estiramentos das ligações C-H (sp^3) dos agrupamentos metila ocorrem na região entre 2853 e 2970 cm^{-1} como bandas de intensidade fraca e os estiramentos assimétrico e simétrico dos agrupamentos metila ocorrem na região entre 1440 e 1375 cm^{-1} como bandas de intensidade média. Já as bandas de intensidade média entre 1595 e 1475 cm^{-1} representam estiramentos do anel (C=C). As bandas de intensidade fraca que aparecem entre 3023 e 3007 cm^{-1} representam os estiramentos das ligações C-H (sp^2 aromático).¹²⁴

Para a região central dos espectros, 1300-900 cm^{-1} , tem-se a impressão digital dos compostos. As bandas de intensidade média que estão entre 900-690 cm^{-1} , são referentes às várias deformações angulares assimétricas das ligações C-H (sp^2) no plano do anel, exceto as

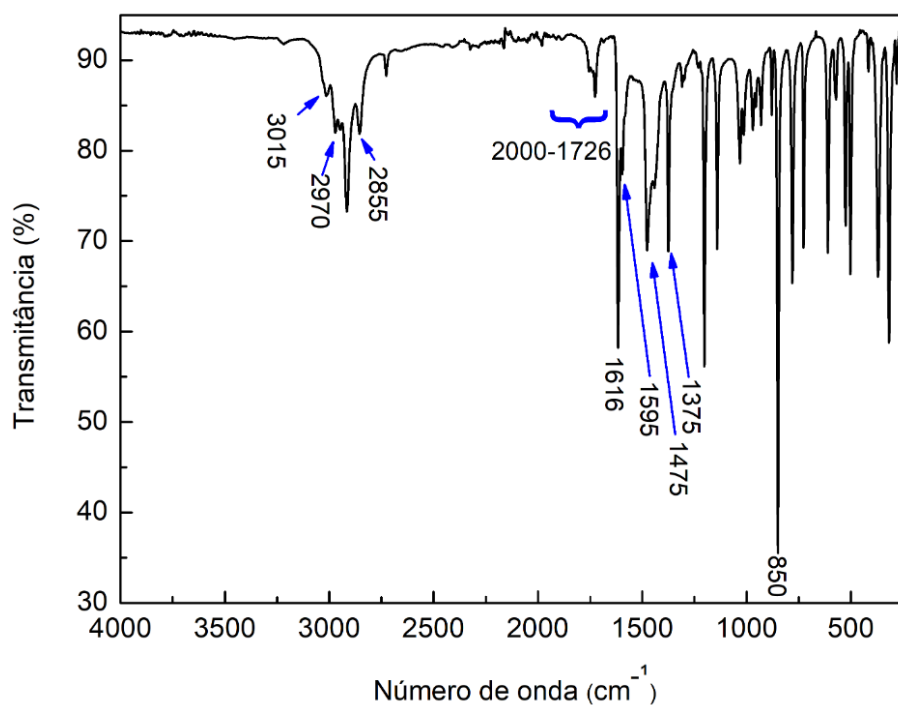
bandas de intensidade muito forte que se localizam entre 850 e 759 cm^{-1} , estas são referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano do anel das ligações C-H (sp^2).¹²⁴ As frequências dos principais modos vibracionais dos ligantes estão dispostos na **Tabela 5**.

Tabela 5: Dados de espectroscopia na região do infravermelho para os ligantes diimínicos.

Composto	ν C=N (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	ν C-H (cm^{-1})	ν C-H (cm^{-1})
2,4,6-Trime	1616	1595	2970, 2916, 2855 (sp^3)	3015 (sp^2)
2,6-Dime	1617	1593	2970, 2919, 2853 (sp^3)	3023 (sp^2)
2,4-Dime	1616, 1609	1595	2945, 2917, 2860 (sp^3)	3007 (sp^2)

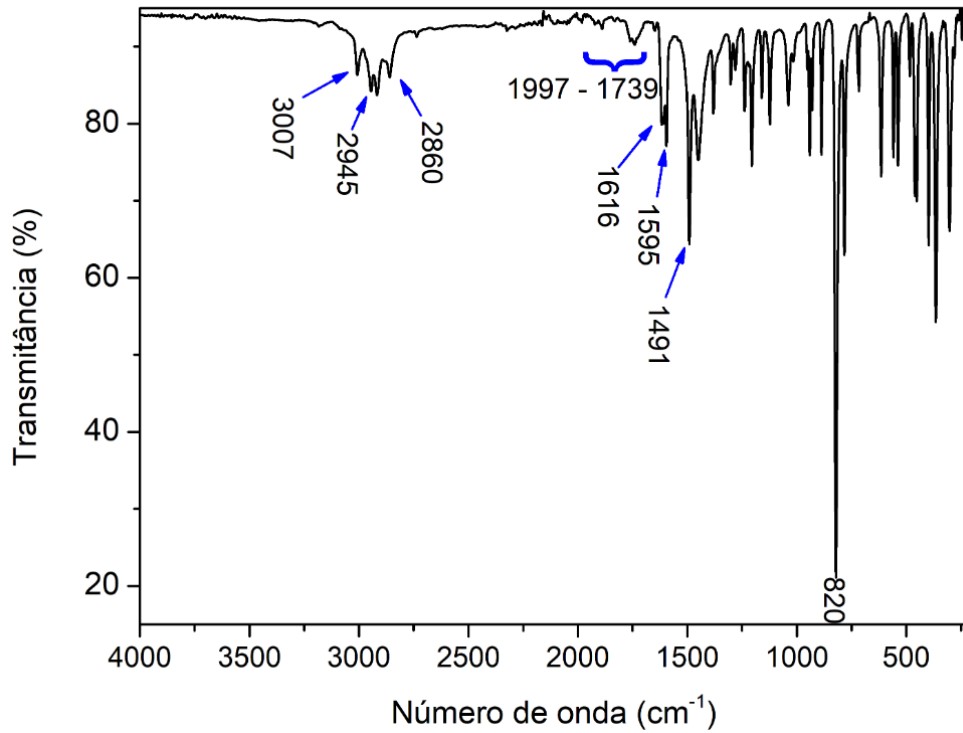
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 18: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (1) = (2,4,6-Trime).



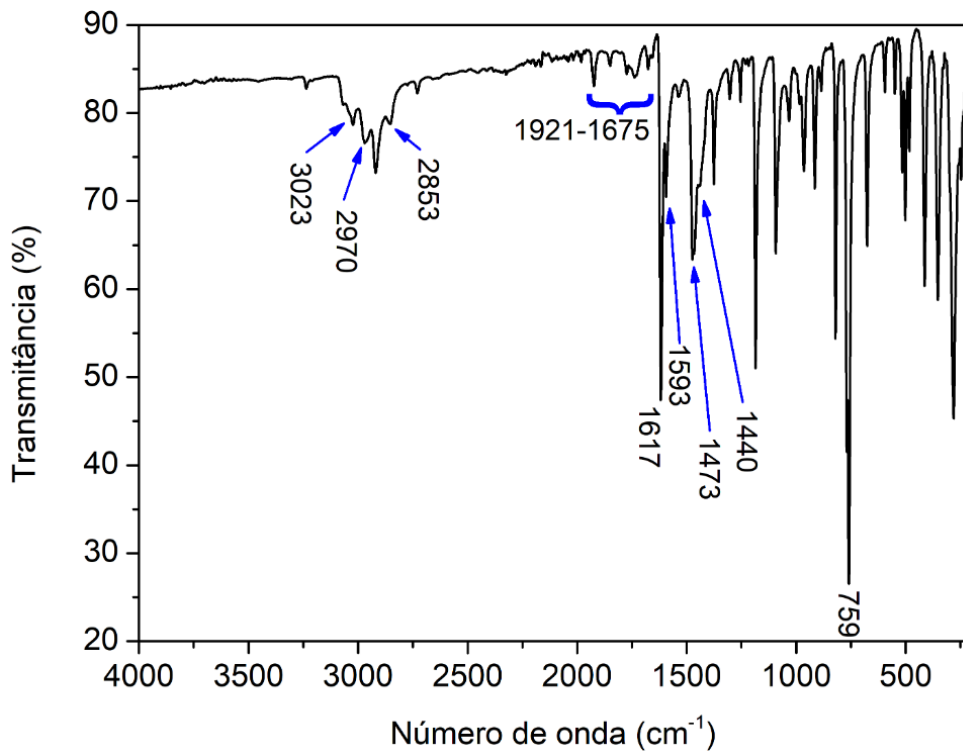
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 19: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (2) = (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 20: Espectro vibracional na Região do IV do ligante (3) = (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN ¹H

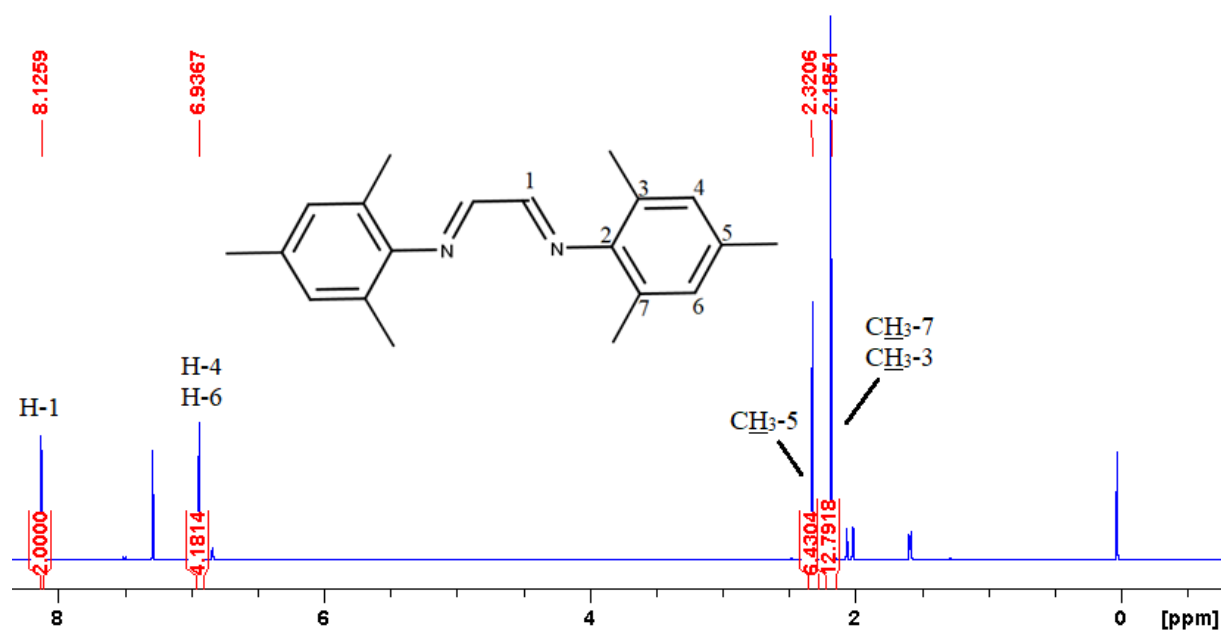
Os espectros de RMN ¹H dos ligantes sintetizados podem ser visualizados nas **Figuras 21 a 25**. Para o hidrogênio imínico (H-1), foram observados singletos com deslocamentos químicos em 8,13 ppm (ligante 2,4,6-Trime), 8,31 ppm (ligante 2,4-Dime) e 8,11 ppm (ligante 2,6-Dime). Comparando-se estes valores, o substituinte 2,4-Dime parece ter o maior efeito retirador de densidade eletrônica sobre a ligação C=N, deixando o H-1 imínico mais desblindado. Sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são encontrados entre 7,08 e 6,93 ppm.¹²⁴ Já os sinais referentes aos hidrogênios *sp*³ das metilas aparecem entre 2,33 a 2,08 ppm. As atribuições de deslocamento químico, multiplicidade e constantes de acoplamento, determinadas para os ligantes estão dispostos na **Tabela 6**.

Tabela 6: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹H.

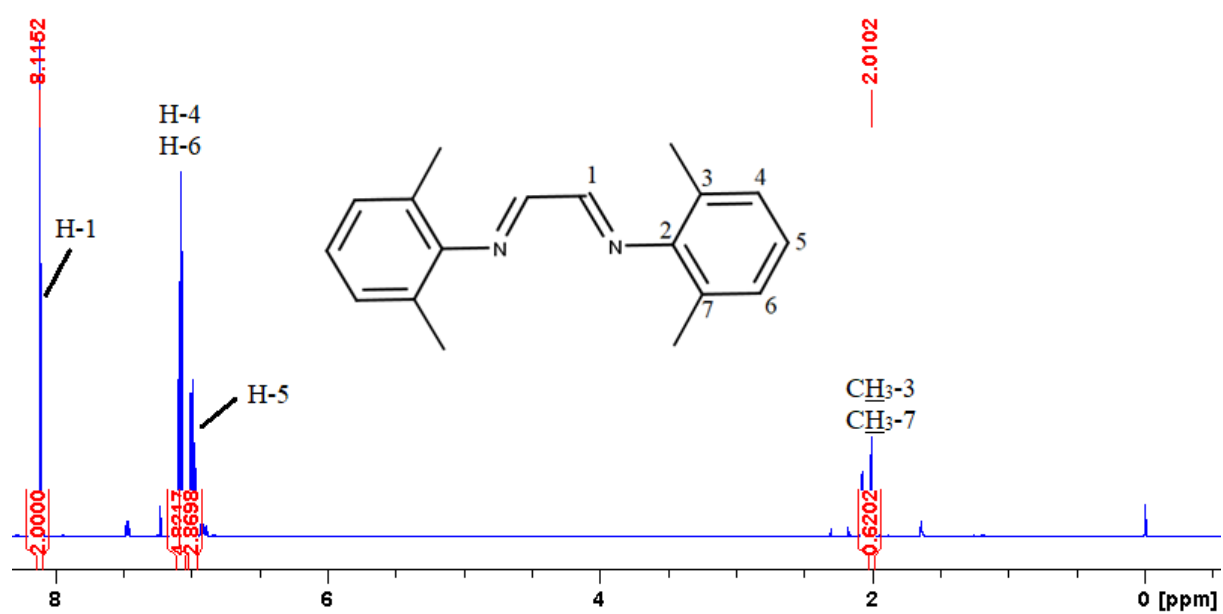
Composto	H-1	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	CH ₃ -3	CH ₃ -5	CH ₃ -7
2,4,6-Trime	8,13	-	6,94	-	6,94	-	2,32	2,19	2,32
2,6-Dime	8,11	2,08 (<i>s</i>)	7,08 (<i>d</i>)	6,99 (<i>t</i>)	7,08 (<i>d</i>)	2,08 (<i>s</i>)	2,08 (<i>s</i>)	-	2,08 (<i>s</i>)
2,4-Dime	8,31	-	7,07 (<i>s</i>)	-	6,93 (<i>d</i>)	7,02 (<i>d</i>)	2,37 (<i>s</i>)	2,33 (<i>s</i>)	-

s = singleto; *d* = dubleto; *t* = tripleto; *J* = constante de acoplamento. Para o **2,6-Dime**: (H-4, *J* = 7,50 Hz), (H-5, *J* = 7,50 Hz) e (H-6, *J* = 7,50 Hz); para o **2,4-Dime**: (H-6, *J* = 8,07 Hz) e (H-7, *J* = 8,07 Hz)

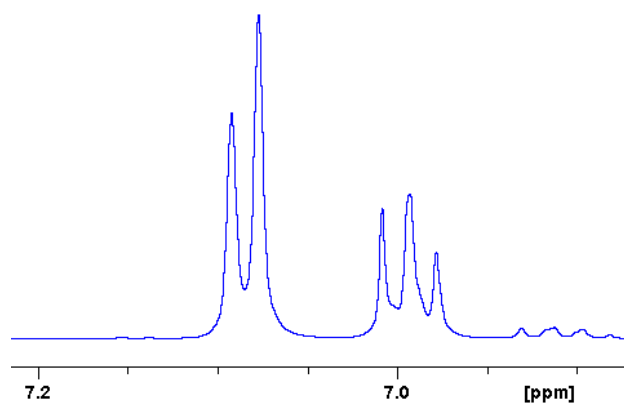
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 21: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (1) = (2,4,6-Trime).

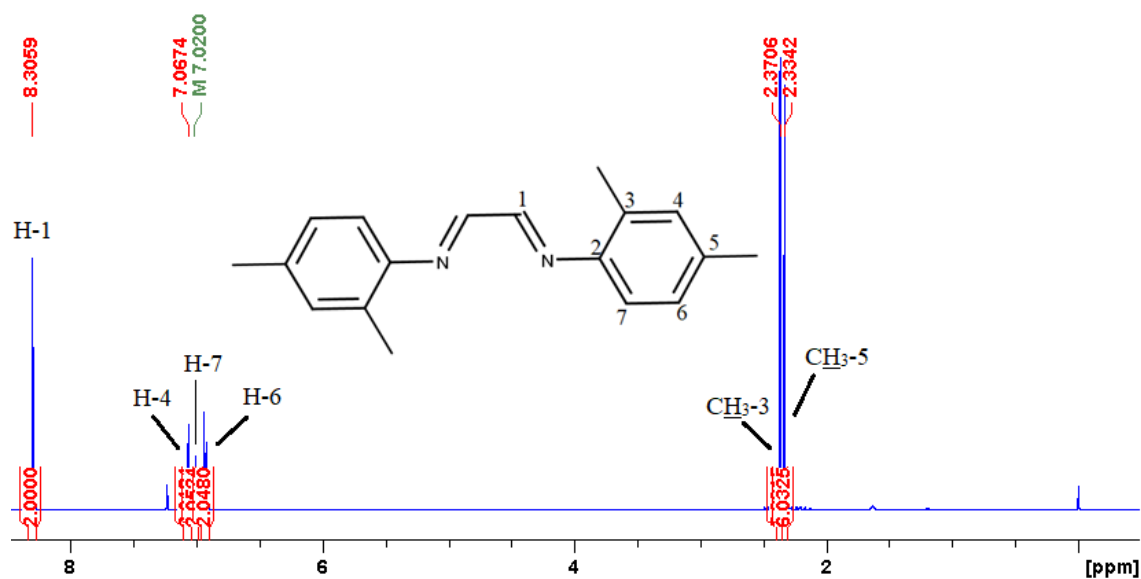
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 22: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,6-Dime).

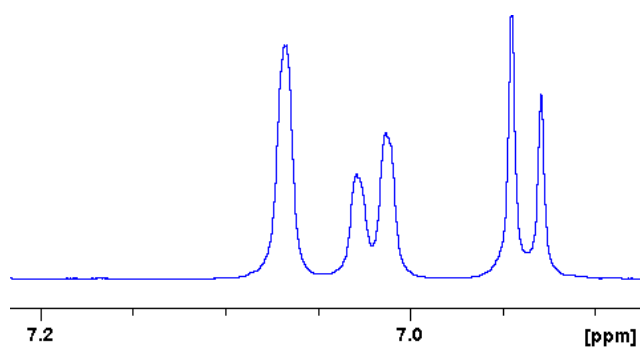
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 23: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,6-Dime.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 24: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,4-Dime).

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 25: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,4-Dime.

Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono, RMN ¹³C

Os espectros de RMN ¹³C dos ligantes sintetizados podem ser visualizados nas **Figuras 26 a 28**. Para os carbonos imínicos (C-1) foram observados sinais em 163,50 ppm (ligante 2,4,6-Trime), 159,00 ppm (ligante 2,4-Dime) e 163,46 ppm (ligante 2,6-Dime). Sinais referentes aos carbonos aromáticos (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 e C-7) foram observados entre 149,89 e 117,06 ppm.¹²⁴ Já os sinais referentes aos carbonos metílicos, só aparecem entre 21,01 e 17,76 ppm.¹²⁴ As atribuições de deslocamento químico determinadas para os ligantes estão dispostas nas **Tabela 7 e 8**.

Tabela 7: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³C.

Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
2,4,6-Trime	163,50	147,46	129,02	126,58	134,29	126,58	129,02
2,6-Dime	163,46	149,89	128,31	126,44	124,79	126,44	128,31
2,4-Dime	159,00	147,04	133,11	131,43	137,31	127,35	117,06

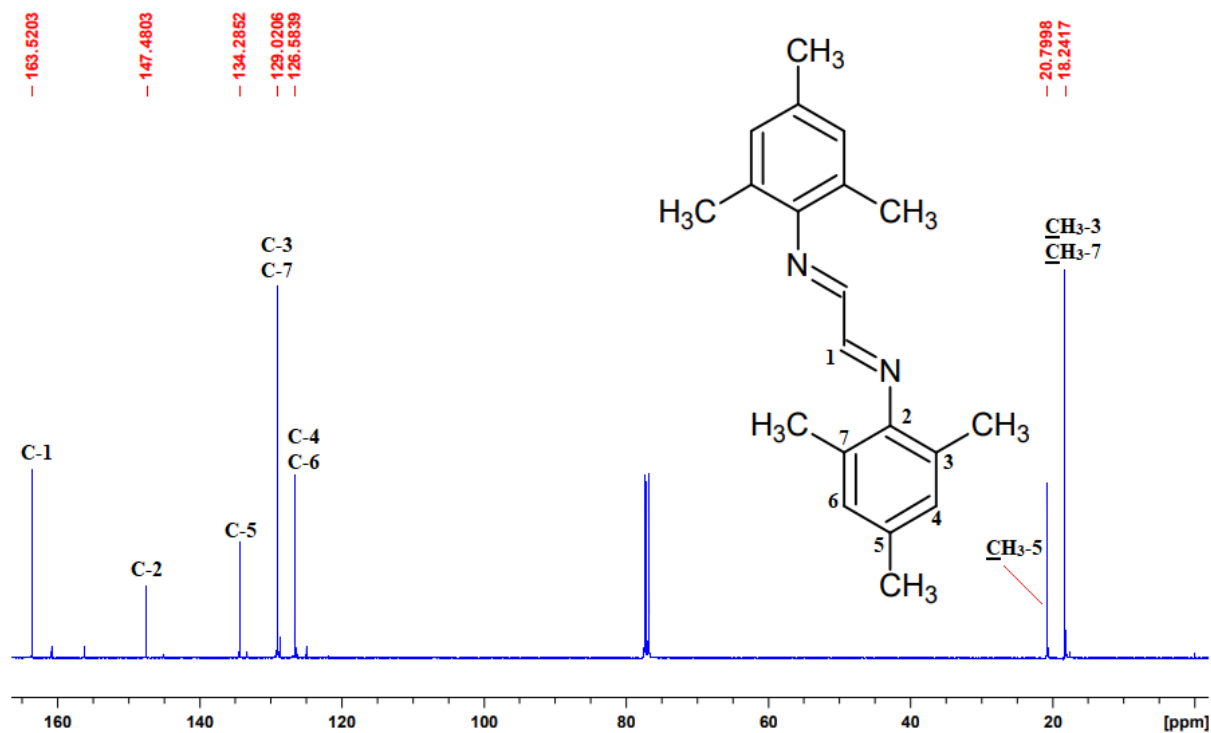
Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 8: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³C.

Composto	<u>CH</u> ₃ -3	<u>CH</u> ₃ -5	<u>CH</u> ₃ -7
2,4,6-Trime	18,24	20,80	18,24
2,6-Dime	18,23	-	18,23
2,4-Dime	17,76	21,01	-

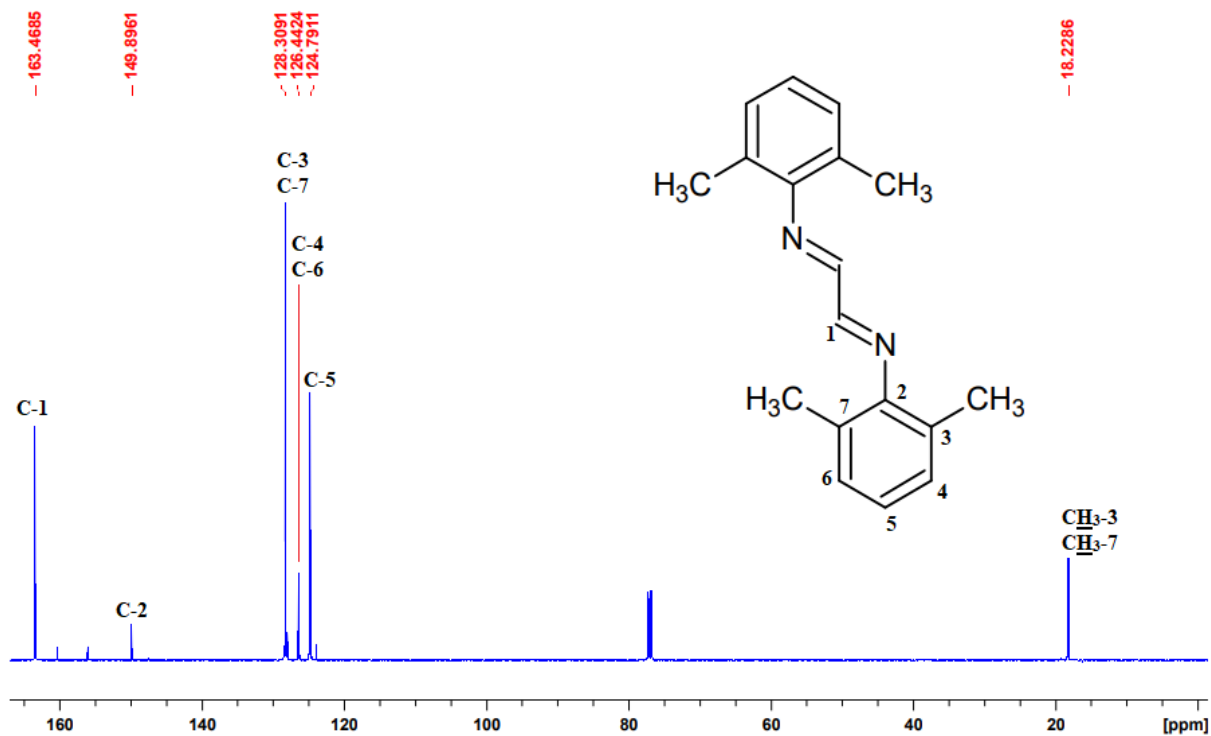
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4,6-Trime).



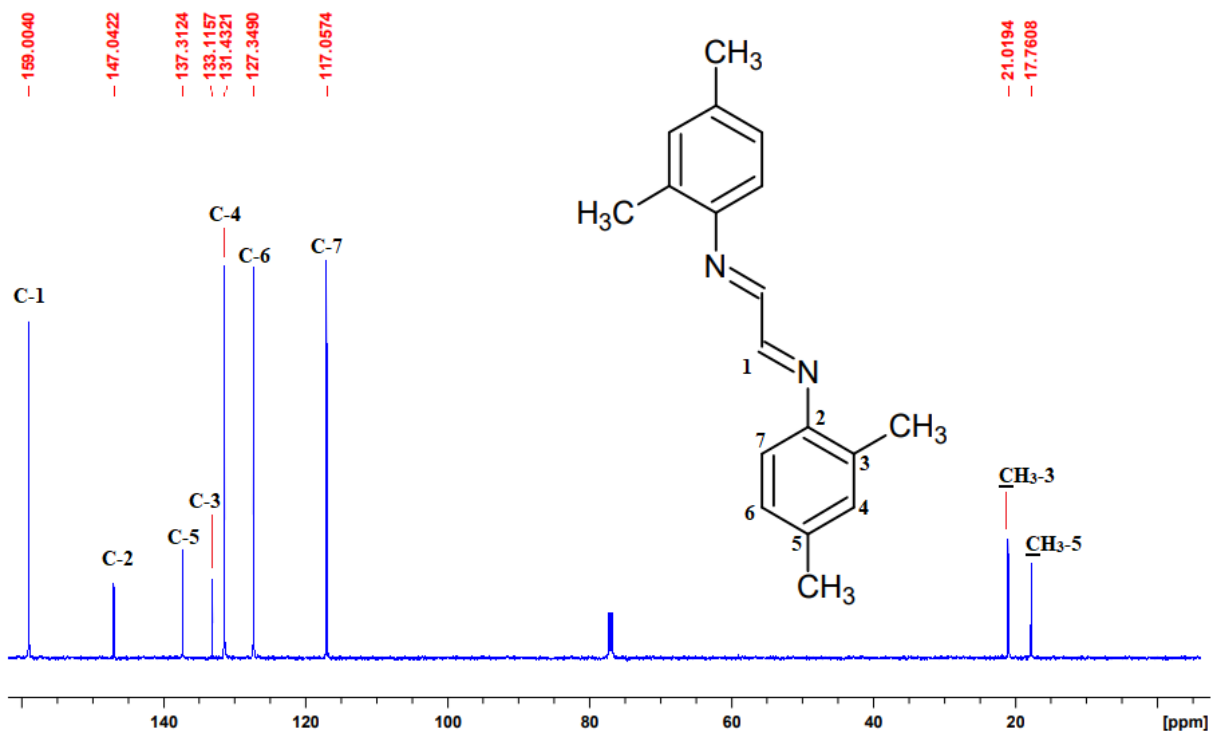
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 27: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis

Para os ligantes, os espectros de absorção eletrônica na região do UV/Vis (ver **Figuras 29 a 31**) mostram transições do tipo intra-ligante (IL), que aparecem como bandas originadas de transições que envolvem tanto os elétrons π do anel, como também os elétrons da dupla ligação $\text{C}=\text{N}$. Essas transições acontecem quando esses elétrons absorvem pacotes energia, com valores quantizados, ao ponto de serem promovidos de um estado de mais baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado), sendo que essa energia absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre esses dois estados energéticos.¹²⁴

A quantidade de luz monocromática absorvida por uma solução de um dado composto num determinado comprimento de onda (λ) pode ser expressa em termos de uma constante, representada por (ϵ), chamada coeficiente de absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).^{1,124} Os valores de (ϵ) obtidos nas análises espectroscópicas das soluções dos ligantes, em acetonitrila, foram tratados com logaritmo e estão dispostos na **Tabela 9**.

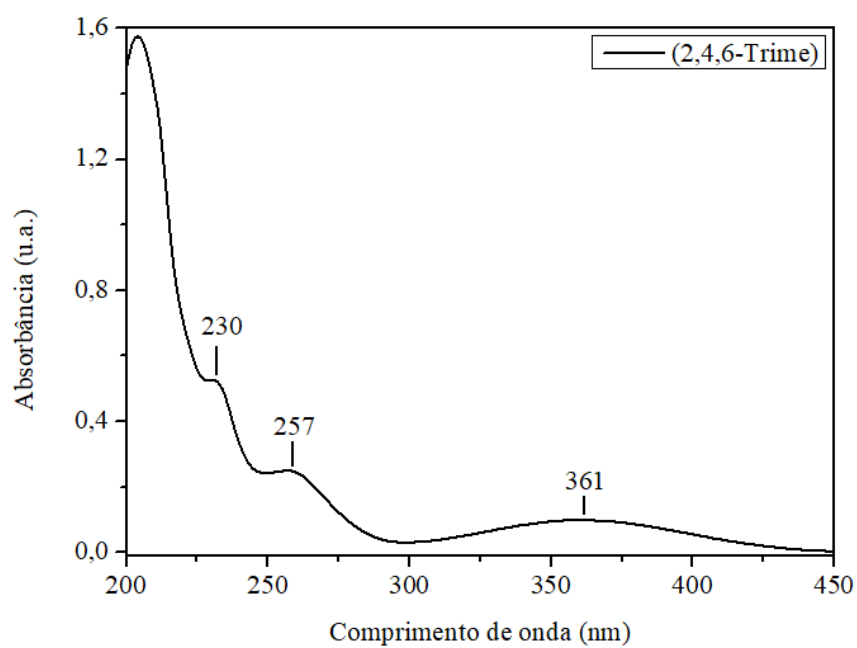
Tabela 9: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.

Ligante livre	Concentração (mol L ⁻¹)	λ (nm)	Log ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Tipo de transição
2,4,6-Trime	4,16x10 ⁻⁵	204	4,60	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		230	4,13	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		257	3,81	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		361	3,41	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,6-Dime	4,00x10 ⁻⁵	251	3,78	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		355	3,32	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,4-Dime	4,24x10 ⁻⁵	228	3,94	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		245	3,90	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		279	3,89	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		357	3,93	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Fonte: Dados da Pesquisa.

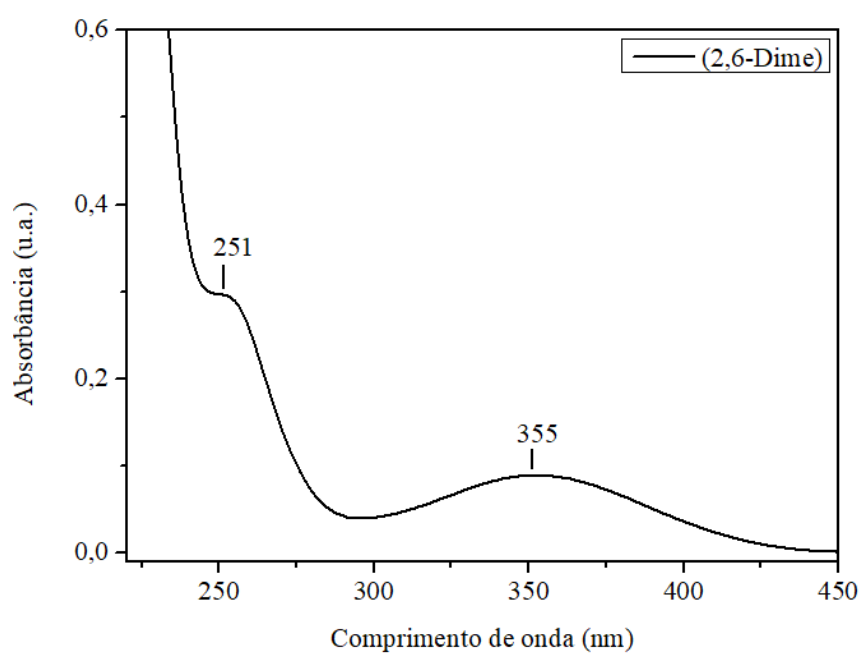
Ao se comparar os espectros, observa-se que todas as bandas aparecem na região do UV e que, no caso do ligante 2,4,6-Trime, uma transição de mais alta energia aparece próximo a 200 nm. É razoável pensar que esta transição só ocorreu para este ligante devido à presença das três metilas doadoras de densidade eletrônica, que acabam estabilizando ainda mais os orbitais π^* do anel, em comparação aos outros dois ligantes. Para o caso do ligante 2,4-Dime, pode-se atribuir o maior número de bandas, em relação ao 2,6-Dime, devido à perda de simetria C_{2v} do ligante 2,4-Dime.

Figura 29: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4,6-Dime) a $4,16 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



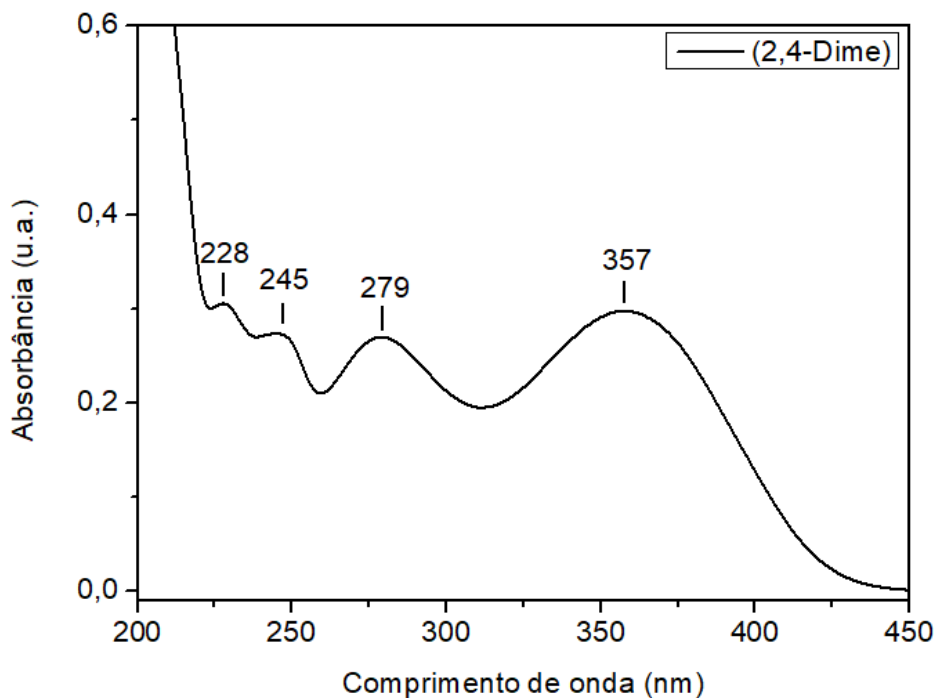
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 30: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dime) a $4,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 31: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a $4,24 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



Fonte: Dados da Pesquisa.

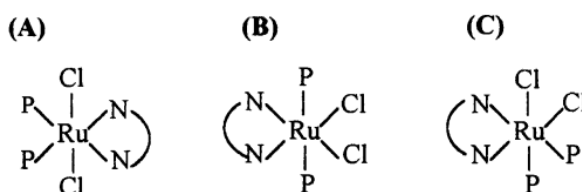
4.2 Caracterização dos Complexos

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos foram obtidos em CH_2Cl_2 como solvente. No geral, não há indícios de fosfina livre¹³¹, que aparece em -4.0 ppm, nem de fosfina oxidada¹³², que aparece em 29 ppm ou indícios do precursor¹³¹, que apresenta singletos em 30 ppm, 41 ppm e 52 ppm.

Dada a forma geral dos complexos como sendo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, existem 3 estereoisômeros possíveis (**Figura 32**), sendo que somente duas delas, A e B, resultam em um singlete para o sinal das fosfinas. Já a estrutura C resulta em dubletos, sendo que o de campo mais baixo (desprotegido) é referente ao fósforo *trans* ao cloro (por ser mais eletronegativo, desblinda mais fortemente o átomo de P).

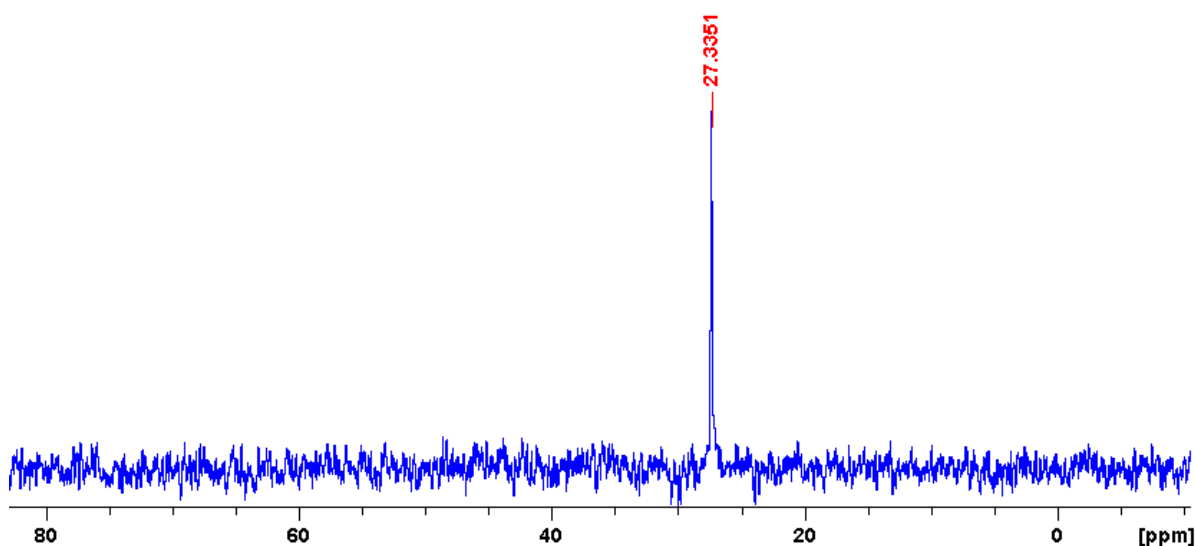
Figura 32: Isômeros geométricas para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$.



Complexos com fórmulas similares aos sintetizados no presente trabalho, mas com N-N sendo biperidinas substituídas, resultaram em átomos de fósforo *trans* a fósforo (isômero B), com sinais entre 20 e 30 ppm.¹²⁵ Isômeros contendo os átomos de fósforo *trans* aos nitrogênios N-N, apresentaram sinais em campo mais baixo (desprotegidos), entre 30 e 40 ppm (isômero A). Segundo a literatura, o isômero A é desfavorecido pelo efeito estérico das duas fosfinas volumosas próximas uma à outra. Já o isômero B é desfavorecido pelo efeito eletrônico da forte competição de dois fósforos pela densidade eletrônica do metal.^{125,133,134}

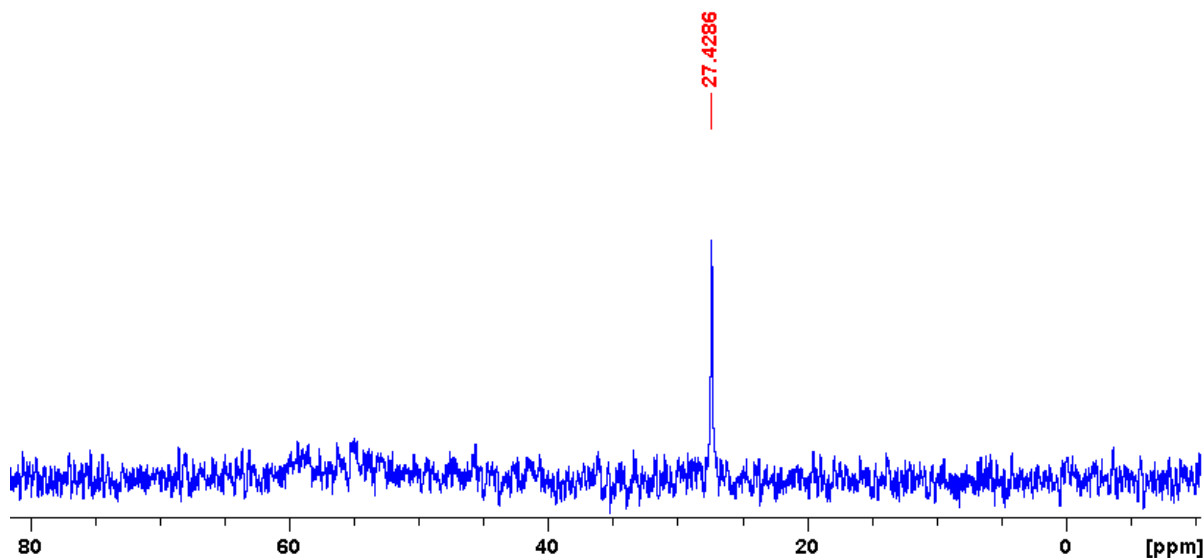
O complexo com o ligante (2,4,6-Trime) apresentou um singleto em 27,34 ppm, indicando a formação do isômero (B), com os átomos de fósforo *trans* um ao outro e magneticamente equivalentes (**Figura 33**). O complexo com o ligante (2,6-Dime) também apresentou um único singleto em 27,43 ppm (**Figura 34**), indicando a formação do isômero (B). Já complexo com o (2,4-Dime) apresentou uma mistura *cis* e *trans* (**Figura 35**), envolvendo um equilíbrio entre as três estruturas dos isômeros (A), (B) e (C), que apresentaram 2 singletos: 27,64 ppm e 28,49 ppm (referentes ao isômero B), e 4 dubletos: 35,83 ppm e 37,34 ppm (referentes ao isômero A) e 53,59 ppm e 59,74 ppm (referentes ao isômero C).

Figura 33: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 ; 202,45 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.



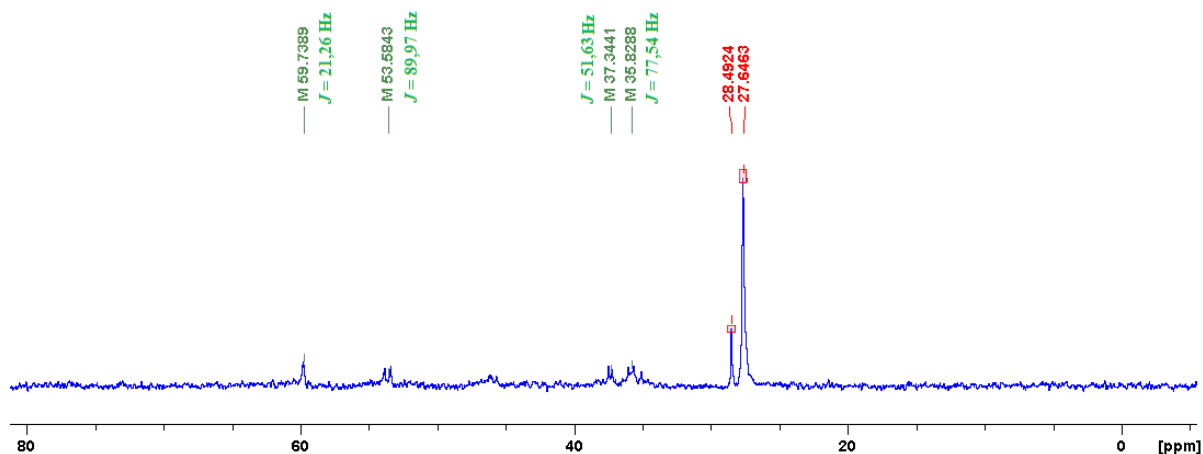
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 34: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 ; 161,97 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 35: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 ; 161,97 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.



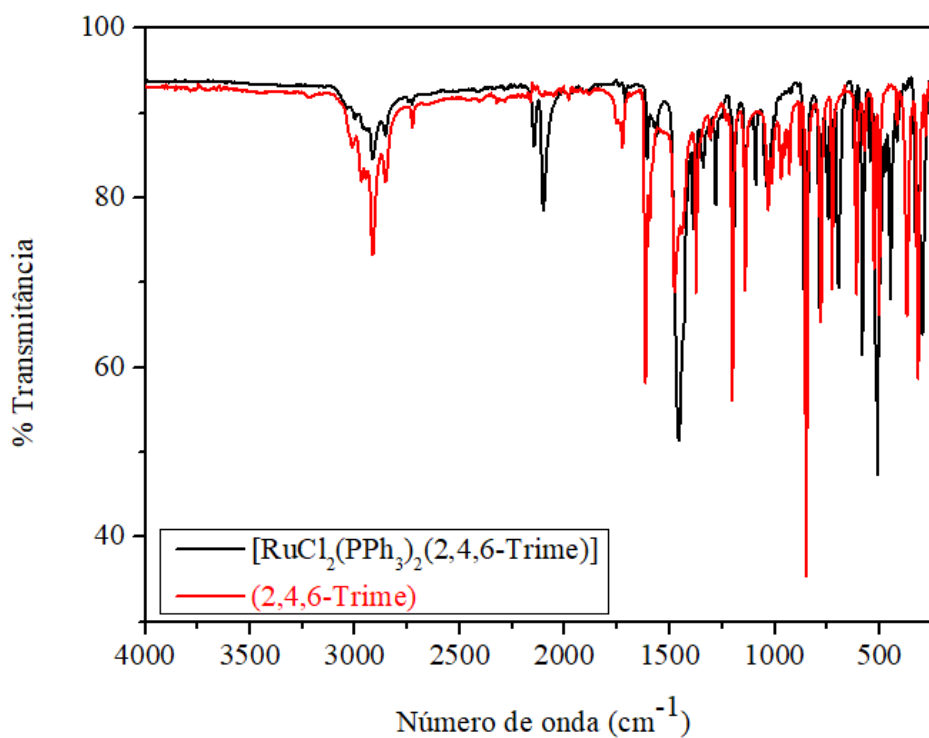
Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho dos ligantes diimínicos foram comparados com os dos respectivos complexos. Os modos vibracionais são consistentes com as estruturas propostas.¹²⁵⁻¹²⁸ Os espectros foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . Os estiramentos das ligações $\text{C}=\text{N}$, que ocorrem na região entre 1616 e 1617 cm^{-1} para os ligantes livres, sofreram um deslocamento para um número de onda menor (entre 1588 e 1617 cm^{-1}), que está de acordo com o efeito de retrodoação do centro metálico de rutênio para o ligante diimínico ($d\pi \rightarrow \pi^*$), seguido pela diminuição de suas intensidades relativas para os complexos. A diminuição das intensidades das bandas está relacionada às mudanças de simetria

e graus de liberdade entre as duas espécies. Essas observações sugerem a coordenação dos ligantes diimínicos ao rutênio. A **Figura 36** mostra os espectros vibracionais na região do IV do ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo. As ampliações dele estão representadas nas **Figuras 37 a 40**.

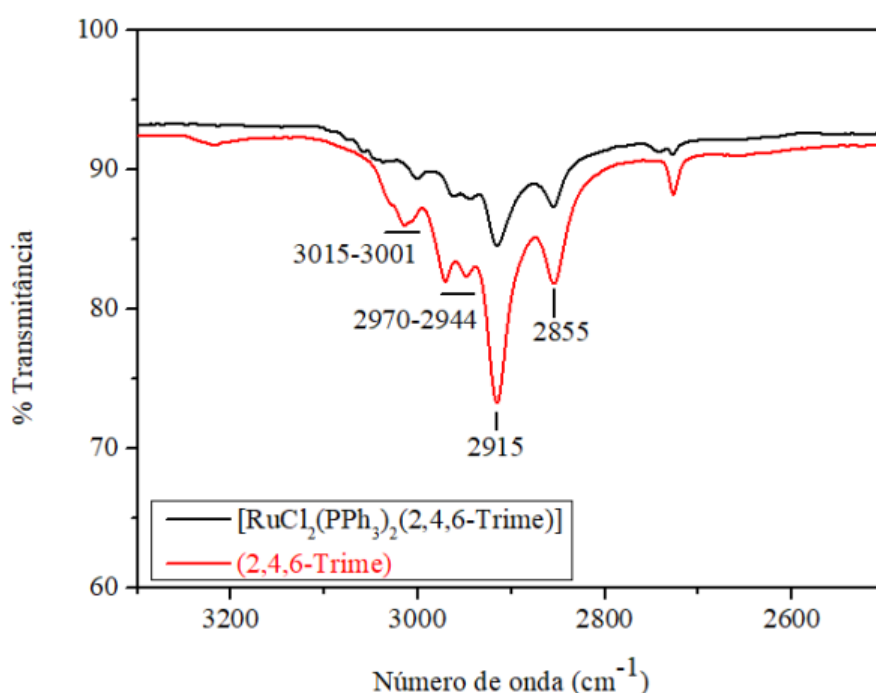
Figura 36: Espectro vibracional na região do IV para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Figura 37** mostra os espectros vibracionais na região do IV com ampliação de 3300 a 2500 cm^{-1} . A banda de intensidade fraca que aparece em 3015 cm^{-1} , para o ligante, foi deslocada para 3001 cm^{-1} para o complexo, estas representam os estiramentos das ligações C-H (sp^2 aromático). Os estiramentos das ligações C-H (sp^3) dos agrupamentos metila que ocorrem na região entre 2970 e 2964 cm^{-1} (para o ligante livre) como bandas de intensidade fraca, foram deslocadas para a região entre 2948 e 2944 cm^{-1} para o complexo.

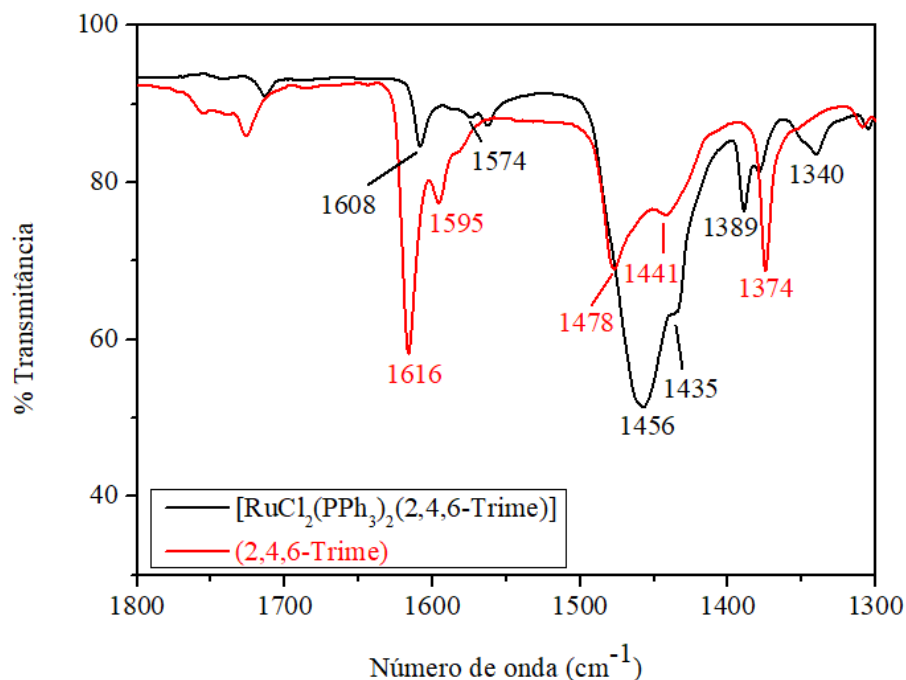
Figura 37: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 3300 a 2500 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Figura 38** mostra os espectros vibracionais na região do IV com ampliação de 1800 a 1300 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo. Os estiramentos assimétrico e simétrico dos agrupamentos metila, para o ligante livre, que ocorrem em 1441 e 1374 cm^{-1} como bandas de intensidade média, também foram deslocadas, mas para 1435 e 1389 cm^{-1} , respectivamente. Já as bandas de intensidade média (para o ligante) em 1595 e 1478 cm^{-1} que representam estiramentos do anel (C=C), foram deslocadas para 1574 e 1456 cm^{-1} , respectivamente.

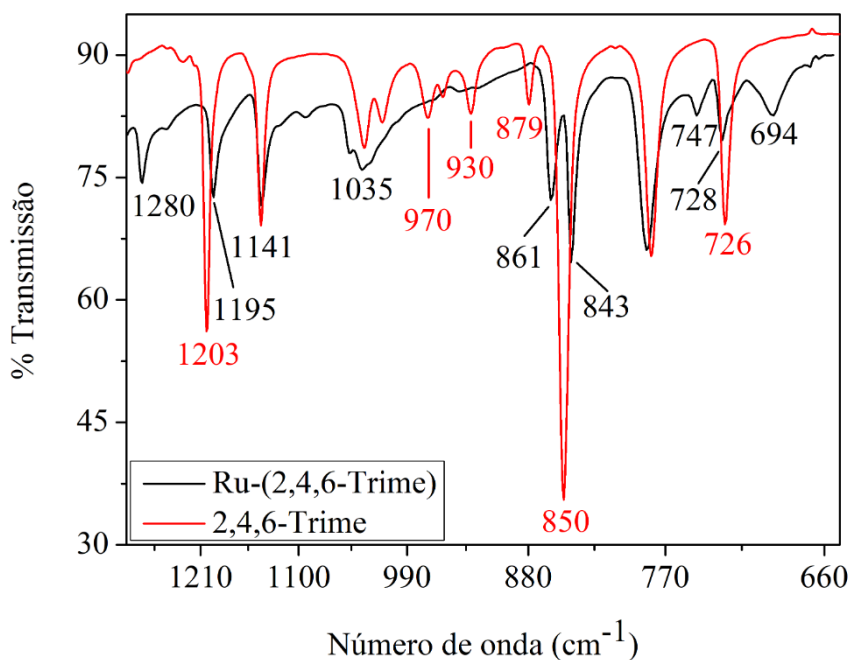
Figura 38: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1800 a 1300 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Figura 39** mostra os espectros vibracionais na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo. Para a região central do espectro, 1300-900 cm^{-1} , tem-se a impressão digital dos compostos. As bandas de intensidade média que estão entre 900-690 cm^{-1} , são referentes às várias deformações angulares assimétricas das ligações C-H (sp^2) no plano do anel, exceto as bandas de intensidades mais fortes que se localizam entre 850 e 758 cm^{-1} , estas são referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano do anel das ligações C-H (sp^2), porém, no espectro do complexo, algumas bandas referentes à deformações das ligações C-H foram encobertas pelas bandas de estiramento das PPh_3 (que dominam em intensidade devido à maior quantidade de anéis aromáticos) na região próxima a 789 e 747 cm^{-1} . [125-128](#)

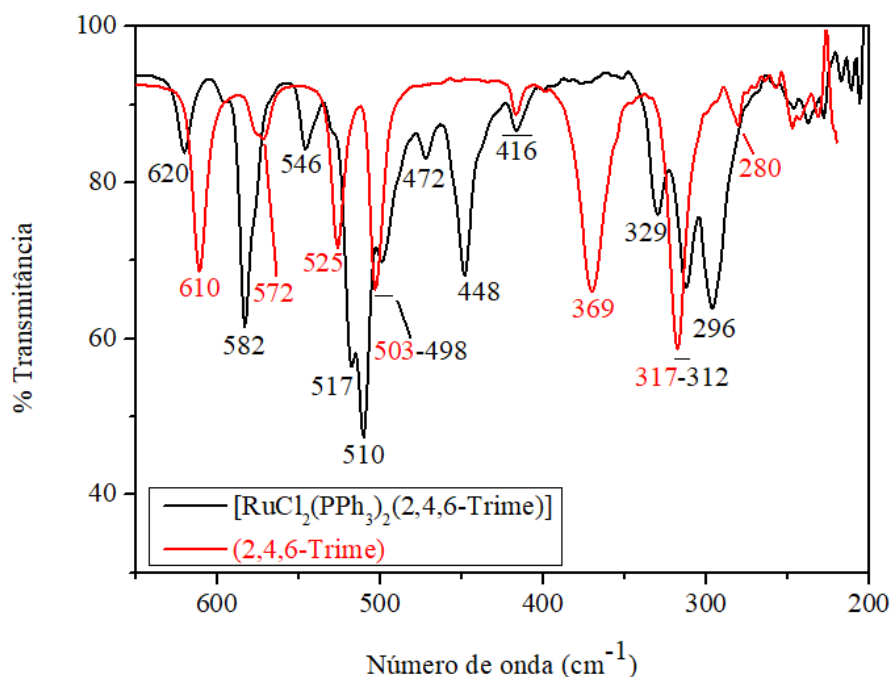
Figura 39: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Figura 40** representa o espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.

Figura 40: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: O autor.

No espectro da **Figura 40**, é possível observar que o estiramento da ligação Ru-P ocorre como uma banda forte, com a presença de um ombro, na região entre 517 e 510 cm^{-1} , sendo a banda mais intensa nessa região. As vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações Ru-N podem ser observadas como duas bandas: uma de intensidade média-fraca em 472 cm^{-1} e outra em 448 cm^{-1} , de intensidade média. Os estiramentos das ligações Ru-Cl também foram observados como duas bandas, de intensidade média-forte, em 329 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 296 cm^{-1} (estiramento assimétrico), indicando que os cloros estão em posição *cis*, um ao outro, quando coordenados ao rutênio.¹²⁵⁻¹²⁸

As frequências dos principais modos vibracionais dos ligantes e dos complexos estão dispostos nas **Tabela 10 e 11**. Os espectros e suas ampliações para os demais complexos estão apresentados no **Apêndice A**.

Tabela 10: Dados de espectroscopia na região do IV para os ligantes diimínicos e seus respectivos complexos.

Composto	ν C=N (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	ν C-H (sp^3) (cm^{-1})	ν C-H (sp^2) (cm^{-1})	ν C-P (cm^{-1})
2,4,6-Trime	1616	1595	2970, 2916, 2855	3015	--
[Ru-(2,4,6-Trime)]	1607	1574	2964, 2912, 2852	3001	747, 694
2,6-Dime	1617	1593	2970, 2919, 2853	3023	--
[Ru-(2,6-Dime)]	1588	1565	2959, 2920	3020	756, 686
2,4-Dime	1616, 1609	1595	2945, 2917, 2860	3007	--
[Ru-(2,4-Dime)]	1612, 1587	1572	2949, 2915, 2856	3003	743, 694

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 11: Dados de espectroscopia na região do IV para os complexos.

Composto	ν Ru-P (cm^{-1})	ν Ru-N (cm^{-1})	ν Ru-Cl (cm^{-1})	ν P-C
[Ru-(2,4,6-Trime)]	517, 510	472, 448	329, 296	1090
[Ru-(2,6-Dime)]	518	431	331, 291	1095
[Ru-(2,4-Dime)]	520, 511	468, 422	315, 288	1090

Fonte: O autor.

4.2.3 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC)

As análises eletroquímicas por voltametria cíclica foram úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico, em função da variação dos ligantes diimínicos coordenados, além de se obter informações sobre a isomeria dos complexos em solução.

As varreduras que foram realizadas no sentido anódico com potencial inicial em 0V apresentaram um pico, no geral, que pode ser atribuído ao processo de oxidação do Ru^{II} ao Ru^{III}, enquanto que as de sentido catódico apresentaram também um pico, que pode ser atribuído ao processo de redução do Ru^{III} ao Ru^{II}. O processo de oxidação-redução é quasi-reversível, uma vez que as varreduras nas direções catódica e anódica originam o mesmo número de picos, onde a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ficou próximo do valor ideal de 59 mV (para um elétron envolvido em cada processo) e a razão da corrente de pico anódico e catódico (em módulo), I_a/I_c , ficou próxima à 1 para cada complexo.¹²⁹

Os valores de potencial de meia onda ($E_{1/2}$), corrente anódica (I_a) e catódica (I_c) e potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) para o par redox (Ru^{III/II}) dos complexos sintetizados estão apresentados na **Tabela 12**. Esses parâmetros eletroquímicos foram extraídos dos voltamogramas representados pelas **Figuras 41, 42 e 43**.

Tabela 12: Dados de Voltametria Cíclica para os complexos diimínicos de Rutênio II.

Complexo	E_{ox} (mV)	E_{red} (mV)	I_a (μ A)	I_c (μ A)	$E_{1/2}$ (mV)
Ru-(2,4,6-Trime)	536,1	454,0	144,02	-157,84	495
Ru-(2,6-Dime)	578,7	456,3	219,65	-245,77	517
Ru-(2,4-Dime)	586,7	480,0	78,98	-90,25	533

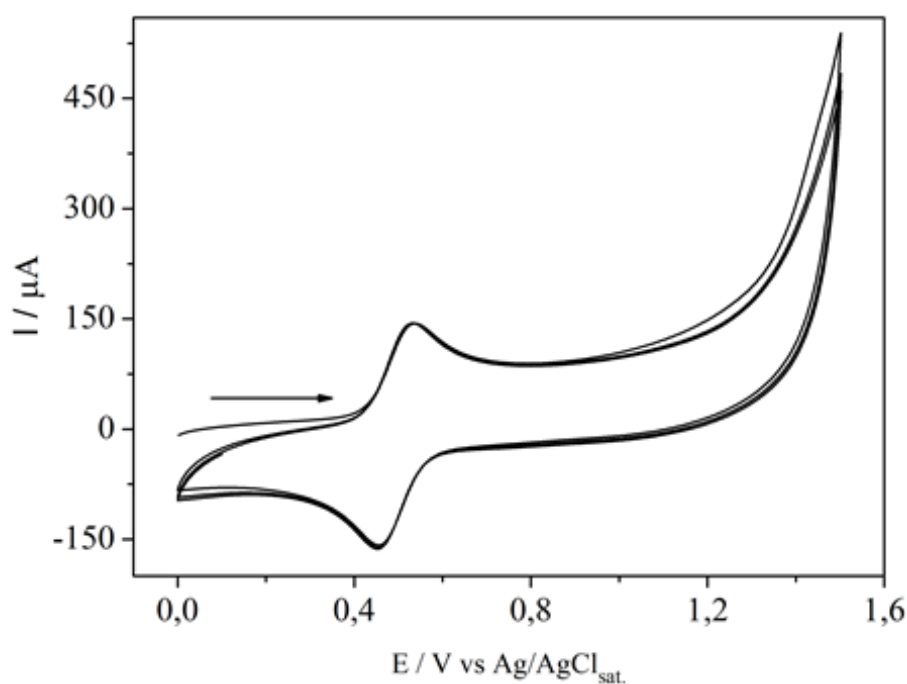
Condições gerais: Velocidade de varredura = 100 mV s⁻¹, eletrodo de trabalho e contra eletrodo de Pt, eletrodo de referência de Ag/AgCl, 0,1 mol L⁻¹ de HTBA (eletrólito suporte), em meio de CH₂Cl₂ (previamente deaerado em atmosfera de Argônio), célula com capacidade para 5 mL. **Fonte:** Dados da Pesquisa.

As diferenças nos valores de $E_{1/2}$ podem estar relacionados ao caráter básico dos ligantes diimínicos, uma vez que o aumento da basicidade do ligante diminui o potencial de oxidação (E_{ox}) devido à sua maior capacidade para doar sigma, ou seja, é mais fácil oxidar o complexo contendo ligantes mais básicos.¹³⁰ Neste caso, o (2,4,6-Trime) é o mais doador sigma (mais

básico) entre os ligantes utilizados na coordenação com o Ru, ao passo que o ligante (2,4-Dime) é o que menos doa densidade eletrônica. Isso pode ser explicado com base no efeito indutivo das metilas, que parecem doar mais densidade eletrônica quando estão localizadas nas posições orto do anel. Estudos de pK_a envolvendo os três ligantes estão dispostos no **Apêndice B** e mostraram que na primeira protonação, o ligante (2,4,6-Trime) é ligeiramente mais básico que os outros, seguindo a ordem: (2,4,6-Trime; $pK_a = 9,16$) > (2,4-Dime; $pK_a = 8,91$) > (2,6-Dime; $pK_a = 8,90$). Para a segunda protonação, há um caráter básico crescente na ordem (2,4-Dime; $pK_a = 4,04$) > (2,4,6-Trime; $pK_a = 3,72$) > (2,6-Dime; $pK_a = 3,68$); que pode ser atribuído à ausência de uma metila na posição orto dos anéis do ligante (2,4-Dime).

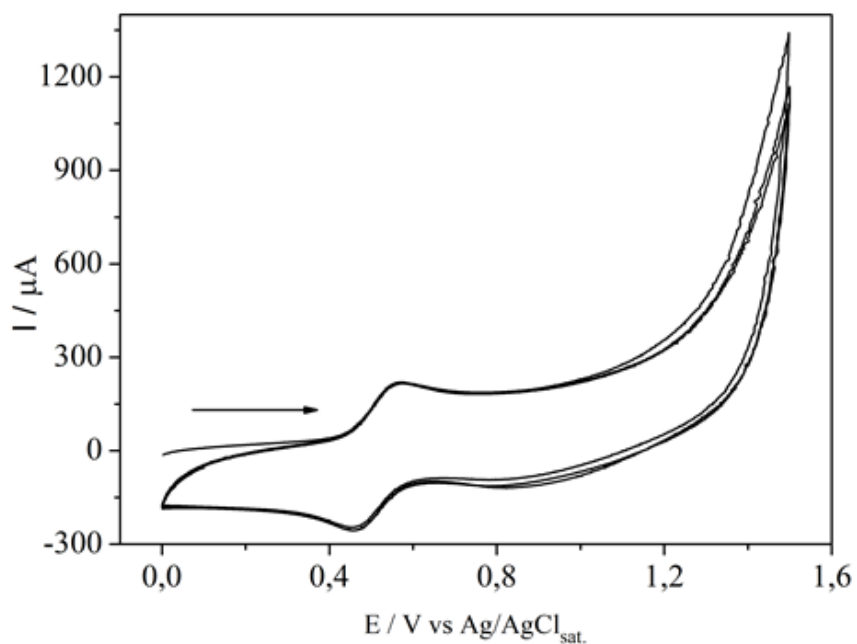
Os baixos valores de potencial estão de acordo para uma estrutura monomérica, com geometria *cis* direcionada aos cloros, quando comparado com complexos similares com formula *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] {N-N = bipy (0,42V), ou phen (0,43V)}.¹²⁵ A posição das fosfinas influencia diretamente os valores de potencial de oxidação do centro metálico, pois além de serem capazes de doar sigma fortemente, as fosfinas também são retiradoras de densidade eletrônica. Dessa forma, quando em *trans* as fosfinas criam uma forte competição pela densidade eletrônica do centro metálico, dificultando a interação de retrodoação, que deixa o centro metálico mais rico em elétrons, facilitando, portanto, o processo de oxidação.¹²⁵

Figura 41: Voltamograma cíclico registrado do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)], em CH₂Cl₂, contendo 0,1 mol L⁻¹ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s⁻¹.



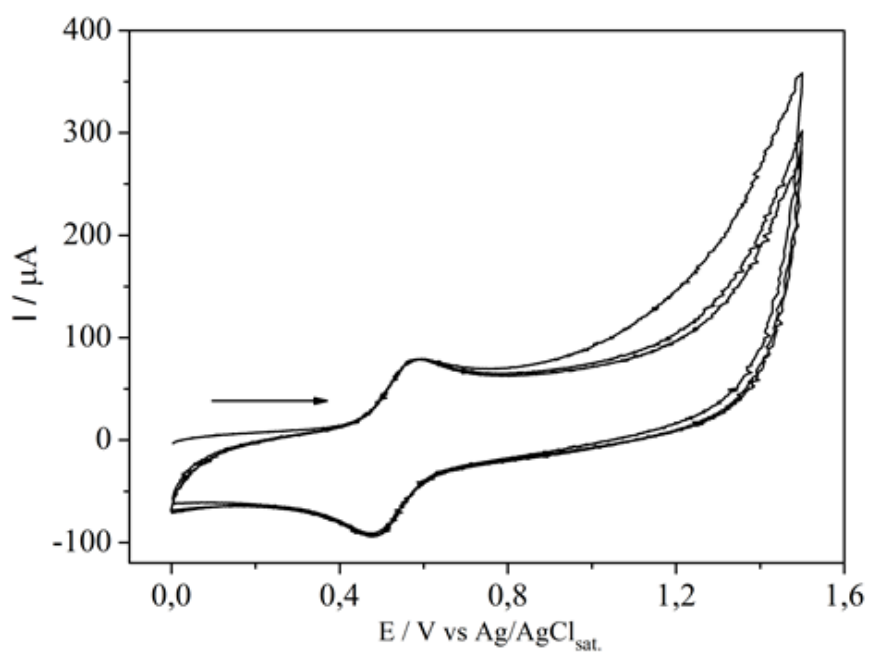
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 42: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1} .



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 43: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1} .



Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.4 Condutimetria dos complexos

As medidas de condutimetria foram empregadas para determinar se os complexos de Ru (II) se comportam como eletrólitos em solução de diclorometano (10 mL). Segundo a literatura^{133,134}, eletrólitos do tipo 1:1, em diclorometano, apresentam valores de condutividade na faixa de 12-77 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, e que os não-eletrólitos apresentam valores abaixo de 12 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Como referência¹³⁵, utilizou-se um complexo sintetizado e caracterizado pelo nosso grupo de pesquisa: $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$, que se comporta como eletrólito 1:1 em diclorometano, apresentando condutividade de 20,4 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$. A **Tabela 13** apresenta os valores de condutividade molar obtidos experimentalmente. Os resultados estão de acordo com o esperado para complexos neutros, que devido ao baixo valor de condutividade molar, se comportam como não eletrólitos.^{133,134}

Tabela 13: Valores de condutividade determinados para os complexos (Concentração = $1,0 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ a 25 °C).

Complexo	Condutividade ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	0,24
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	0,67
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	0,41

Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.5 Cálculos de TD-DFT para os complexos

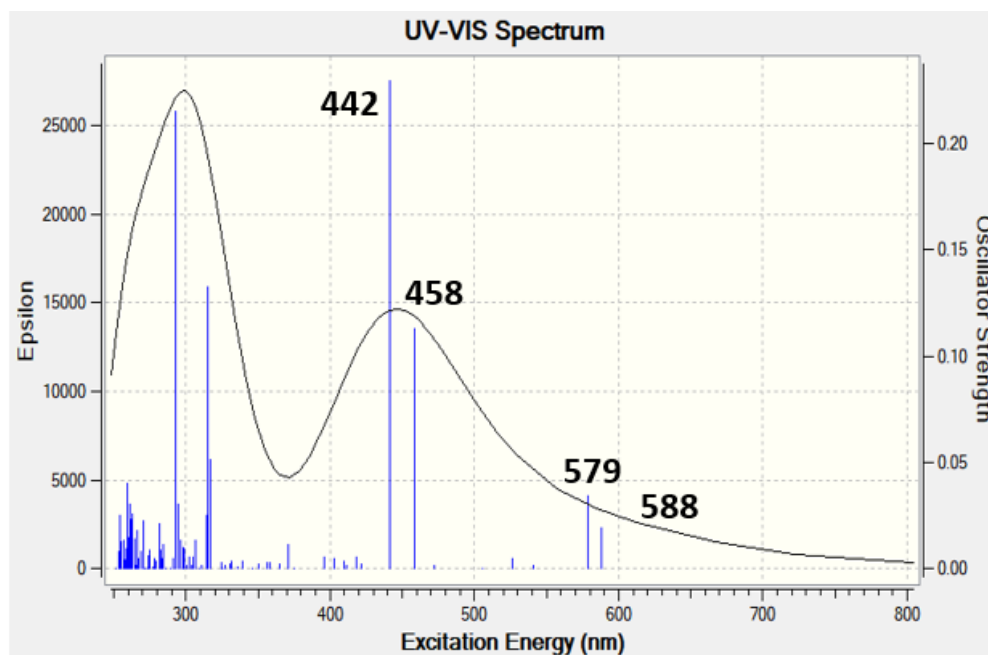
As análises dos orbitais moleculares de fronteira foram usadas para entender as propriedades espectroscópicas, como os espectros de absorção eletrônica e espectros de emissão/excitação dos complexos. Os cálculos de TD-DFT aqui apresentados foram realizados pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, do Instituto de Tecnologia da Aeronáutica - ITA. As imagens dos orbitais de fronteira estão apresentadas no **Apêndice C**.

4.2.5.1 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$

Para os espectros UV/Vis calculados com TD-DFT, foram usadas quatro bases funcionais: M06HF, WB97XD, B3LYP e CAMB3LYP, obtendo-se um espectro UV/Vis para cada funcional. O único espectro que apresentou transição na região de 600 nm foi o calculado utilizando-se a funcional B3LYP (**Figura 44**). Então, nesta seção serão apresentados somente

os resultados obtidos com esta funcional, já que se aproxima mais dos espectros obtidos experimentalmente.

Figura 44: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.



Fonte: O autor.

A **Tabela 14** apresenta a composição dos orbitais de interesse, com a contribuição percentual de cada fragmento: um átomo de Ru, os dois átomos de cloro (Cl), os dois ligantes (PPh_3) e um ligante (2-4-6-Trime).

Tabela 14: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh_3)	1-(2,4,6-Trime)
237 _(HOMO-5)	4.23%	7.97%	33.93%	53.87%
238 _(HOMO-4)	3.78%	13.11%	48.26%	34.85%
239 _(HOMO-3)	4.19%	78.93%	11.83%	5.05%

240 _(HOMO-2)	48.86%	33.15%	5.53%	12.45%
241 _(HOMO-1)	59.57%	29.55%	5.40%	5.48%
242 _(HOMO)	68.92%	25.54%	1.04%	4.50%
243 _(LUMO)	12.81%	0.70%	3.04%	83.44%
244 _(LUMO+1)	46.67%	5.05%	44.75%	3.52%
245 _(LUMO+2)	30.78%	7.96%	45.81%	15.46%
246 _(LUMO+3)	7.05%	1.90%	87.00%	4.05%
247 _(LUMO+4)	21.11%	4.54%	63.96%	10.39%

Fonte: O autor.

Com os dados da **Tabela 14** e ao se analisar o espectro da **Figura 44**, tem-se que para a transição em 588 nm o estado excitado não é descrito por uma simples transição eletrônica. Nesse caso, três configurações descrevem melhor esse estado excitado. Em todas elas os elétrons estão, basicamente, indo de orbitais que estão centrados no rutênio e nos cloros (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para o ligante (2,4,6-Trime). O valor em porcentagem indica qual configuração é mais importante. Nesse caso, a que tem uma maior contribuição é do HOMO-1 para LUMO+1, contribuindo com 42%. Isso vale para a transição em 579, mas nesse caso duas configurações são as mais importantes. As transições em 458 e 442 nm correspondem basicamente a transições entre ligantes, sendo bem descritos por uma única configuração. A transição em 458 nm é basicamente uma transição HOMO-4 para LUMO, enquanto em 442 nm é HOMO-5 para LUMO.

A **Tabela 15** descreve as transições eletrônicas envolvidas, mostrando as configurações importantes e as contribuições de cada orbital envolvido.

Tabela 15: Transições calculadas, energias envolvidas, configurações importantes e contribuições orbitais para o UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.

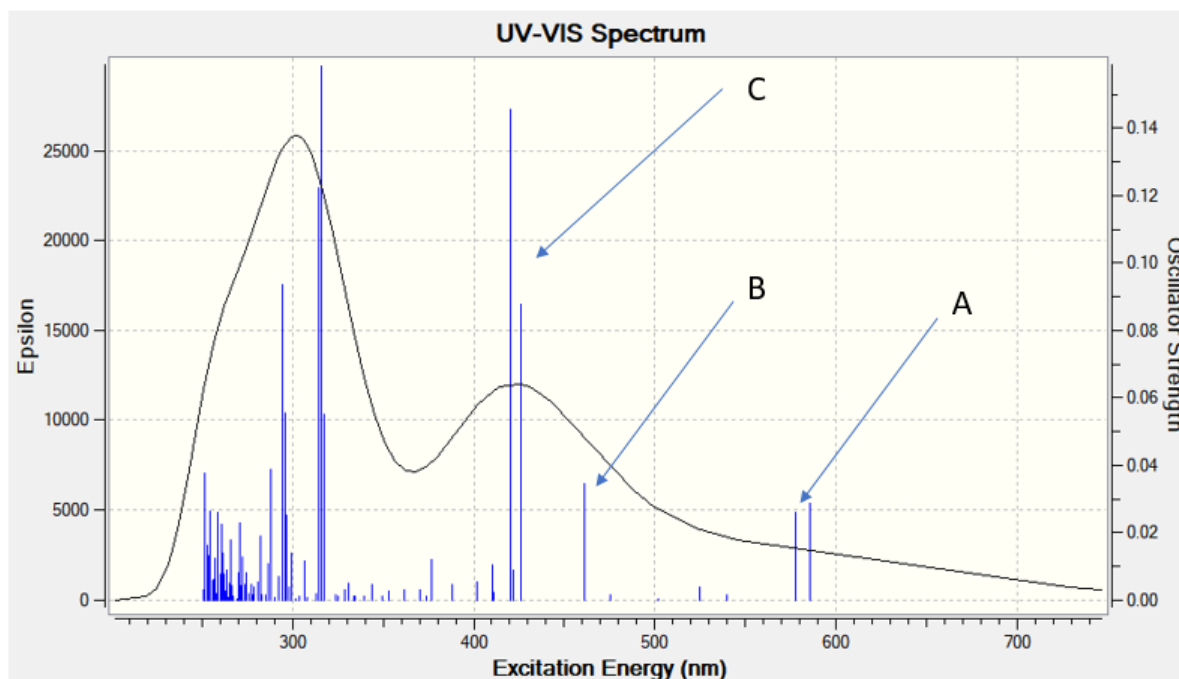
Comprimento de onda (nm)	f <i>energia (eV)</i>	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
588	$\frac{0,0190}{2,1085}$	HOMO-2 → LUMO (25%)	Ru _(49%) + Cl _(33%) → (2,4,6-Trime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (42%)	Ru _(60%) + Cl _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(45%)
		HOMO → LUMO+1 (20%)	Ru _(69%) + Cl _(26%) → Ru _(67%) + (PPh ₃) _(45%)
579	$\frac{0,0346}{2,1427}$	HOMO-2 → LUMO (52%)	Ru _(49%) + Cl _(33%) → (2,4,6-Trime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (36%)	Ru _(60%) + Cl _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(45%)
458	$\frac{0,1127}{2,7042}$	HOMO-4 → LUMO (66%)	(2,4,6-Trime) _(35%) + (PPh ₃) _(48%) → (2,4,6-Trime) _(83%)
442	$\frac{0,2291}{2,8065}$	HOMO-5 → LUMO (68%)	(2,4,6-Trime) _(54%) + (PPh ₃) _(34%) → (2,4,6-Trime) _(83%)

Fonte: O autor.

4.2.5.2 UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)]

Na **Figura 45**, apresenta-se o espectro obtido utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ.

Figura 45: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].



As letras A, B e C correspondem aos valores de comprimento de onda para as transições mais importantes observadas na região do visível: A (586 e 578 nm), B (461 nm) e C (426 e 420 nm). Fonte: O autor.

Tabela 16: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh ₃)	1-(2,6-Dime)
225 _(HOMO-8)	9.18%	9.22%	28.16%	53.44%
227 _(HOMO-7)	9.77%	4.22%	25.35%	60.65%
228 _(HOMO-6)	0.90%	1.74%	19.58%	77.78%
229 _(HOMO-5)	6.12%	13.00%	35.22%	45.66%

230 _(HOMO-3)	5.76%	11.77%	74.94%	7.53%
232 _(HOMO-2)	47.91%	33.57%	5.84%	12.68%
233 _(HOMO-1)	59.37%	29.86%	5.63%	5.14%
234 _(HOMO)	68.51%	26.34%	1.19%	3.96%
235 _(LUMO)	13.22%	0.73%	3.12%	82.93%
236 _(LUMO+1)	46.83%	5.22%	44.35%	3.61%

Fonte: O autor.

No espectro da **Figura 45**, a transição que ocorre em 586 nm é descrita como um estado excitado que contém três configurações. Nestas configurações, os elétrons estão, basicamente, indo de orbitais que estão centrados no rutênio e nos cloros (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para o ligante (2,6-Dime). A configuração mais importante é a que vai do HOMO-2 para o LUMO, com uma contribuição de 20%. Isso vale para a transição em 578 nm, que possui duas configurações importantes. As transições em 461, 426 e 420 nm correspondem a transições entre ligantes. Os resultados estão apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energias envolvidas nas transições, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].

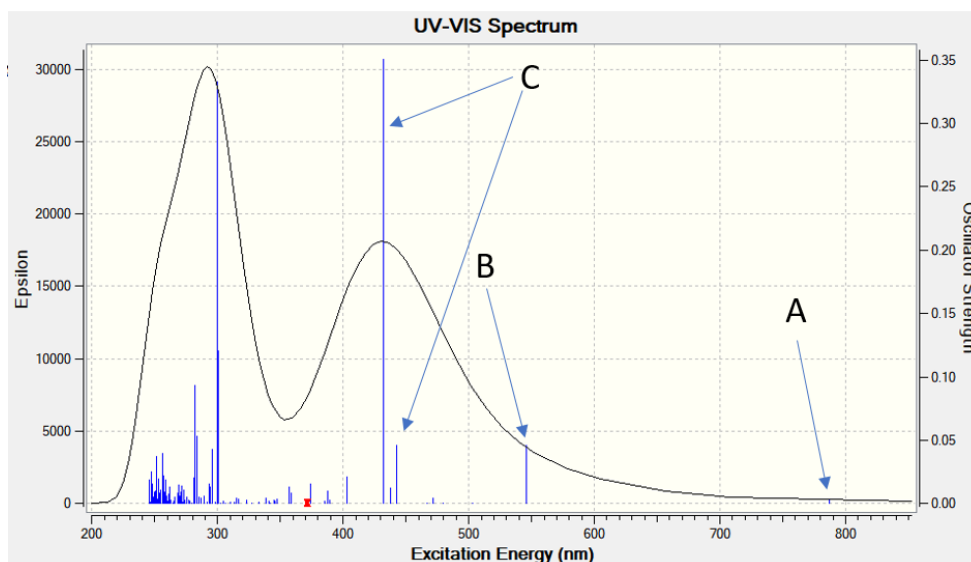
Comprimento de onda (nm)	f <i>energia (eV)</i>	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
586 ^A	$\frac{0,0288}{2,1171}$	HOMO-2 → LUMO (20%)	Ru _(48%) + (Cl) _(34%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (15%)	Ru _(59%) + (Cl) _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(44%)
		HOMO → LUMO+1 (10%)	Ru _(69%) + (Cl) _(26%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(45%)
578 ^A	$\frac{0,0261}{2,1454}$	HOMO-2 → LUMO (20%)	Ru _(42%) + (Cl) _(34%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (24%)	Ru _(59%) + (Cl) _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(44%)
461 ^B	$\frac{0,0345}{2,6881}$	HOMO-3 → LUMO (47%)	(2,6-Dime) _(7%) + (PPh ₃) _(75%) → (2,6-Dime) _(83%)
426 ^C	$\frac{0,0879}{2,9073}$	HOMO-5 → LUMO (45%)	(2,6-Dime) _(46%) + (PPh ₃) _(35%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-8 → LUMO (7%)	(2,6-Dime) _(53%) + (PPh ₃) _(28%) → (2,6-Dime) _(83%)
420 ^C	$\frac{0,1457}{2,9506}$	HOMO-7 → LUMO (27%)	(2,6-Dime) _(61%) + (PPh ₃) _(25%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-6 → LUMO (11%)	(2,6-Dime) _(78%) + (PPh ₃) _(20%) → (2,6-Dime) _(83%)

Assim como no Espectro da **Figura 44**: ^A= transições em 578 e 586 nm; ^B= transição em 461 nm e ^C= transições entre 426 e 420 nm.

4.2.5.3 UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)]

O espectro da **Figura 46**, obtido utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ, apresenta uma transição em 787 nm, com configuração única, com contribuição de 48%, descrita como sendo do HOMO-1 para LUMO. Nesta transição, os elétrons transitam dos orbitais HOMO-1 do Ru e do Cl para o orbital LUMO do ligante (2,4-Dime). A transição em 546 nm também possui uma única configuração, que é descrita como sendo do HOMO-2 para LUMO, com contribuição de 46%. Nesta, os elétrons presentes nos orbitais HOMO-2 do Ru e do Cl transitam para o orbital LUMO do ligante diimínico. A transição em 438 nm também possui uma única configuração, com contribuição de 30%, aonde os elétrons estão indo do orbital HOMO-2 para o orbital LUMO+1 dos ligantes fosfínicos e do Ru. As transições em 443 e 432 nm correspondem a transições entre ligantes e podem ser descritas em 4 configurações importantes: no caso da transição em 443 nm, a configuração mais importante é a HOMO-3 → LUMO, que possui 30% de contribuição; no caso da transição em 432 nm, a configuração que mais contribui (33%) é descrita como HOMO-4 para LUMO. Os resultados estão apresentados na **Tabela 18**.

Figura 46: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)].



As letras A, B e C correspondem aos valores de comprimento de onda para as transições mais importantes observadas na região do visível: A (787 nm), B (546 nm) e C (443, 438 e 432 nm). Fonte: O autor.

Tabela 18: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh ₃)	1-(2,4-Dime)
229 _(HOMO-4)	6.02%	7.36%	46.09%	40.53%
230 _(HOMO-3)	5.48%	7.65%	43.21%	43.67%
232 _(HOMO-2)	42.43%	36.94%	8.93%	11.70%
233 _(HOMO-1)	60.17%	25.07%	4.59%	10.17%
234 _(HOMO)	68.36%	27.20%	1.29%	3.14%
235 _(LUMO)	13.87%	1.03%	2.95%	82.15%
236 _(LUMO+1)	36.32%	3.89%	55.44%	4.35%
239 _(LUMO+2)	44.64%	9.70%	21.24%	24.42%

Fonte: O autor.

Tabela 19: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energia envolvida em cada transição, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)].

Comprimento de onda (nm)	f <i>energia (eV)</i>	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
787 ^A	$\frac{0,0033}{1,5759}$	HOMO-1 → LUMO (48%)	Ru _(60%) + (Cl) _(25%) → (2,4-Dime) _(82%)
546 ^B	$\frac{0,0460}{2,2729}$	HOMO-2 → LUMO (46%)	Ru _(42%) + (Cl) _(37%) → (2,4-Dime) _(82%)
443 ^C	$\frac{0,0461}{2,7996}$	HOMO-4 → LUMO (14%)	(2,4-Dime) _(41%) + (PPh ₃) _(46%) → (2,4-Dime) _(82%)
		HOMO-3 → LUMO (30%)	(2,4-Dime) _(44%) + (PPh ₃) _(43%) → (2,4-Dime) _(82%)
438 ^C	$\frac{0,0124}{2,8309}$	HOMO-2 → LUMO+1 (30%)	Ru _(42%) + (Cl) _(37%) → (PPh ₃) _(55%) + Ru _(36%)
432 ^C	$\frac{0,3504}{2,8707}$	HOMO-4 → LUMO (33%)	(2,4-Dime) _(41%) + (PPh ₃) _(46%) → (2,4-Dime) _(82%)
		HOMO-3 → LUMO (15%)	(2,4-Dime) _(44%) + (PPh ₃) _(43%) → (2,4-Dime) _(82%)

Assim como no Espectro da **Figura 46**: ^A = transição em 787 nm; ^B = transição em 546 nm e ^C = transições entre 443, 438 e 432 nm.

4.2.5.4 Relação entre os valores de E_{ox} obtidos via voltametria cíclica com os resultados dos cálculos computacionais que envolvem a contribuição percentual dos fragmentos no orbital HOMO dos complexos

É possível notar uma relação direta entre os valores de E_{ox} (**Tabela 12, seção 4.2.3**), com os valores calculados via DFT para a contribuição percentual dos fragmentos de Ru e diiminas no orbital HOMO dos complexos (**Tabelas 14, 16 e 18** desta seção). Esses dados foram compilados na **Tabela 20**, onde é possível notar que conforme os valores de E_{ox} aumentam na ordem: 2,4,6-Trime < 2,6-Dime < 2,4-Dime, as contribuições percentuais dos fragmentos de Ru e ligantes diimínicos, nos orbitais HOMO dos complexos, diminuem

seguindo a ordem: 2,4,6-Trime > 2,6-Dime > 2,4-Dime. Essa relação observada fortalece ainda mais a confiança nos cálculos teóricos realizados, indicando que estão de acordo com os resultados experimentais.

Tabela 20: Valores de E_{ox} obtidos via voltametria cíclica e valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para contribuição percentual dos fragmentos de Ru e diimina na composição do orbital HOMO dos complexos.

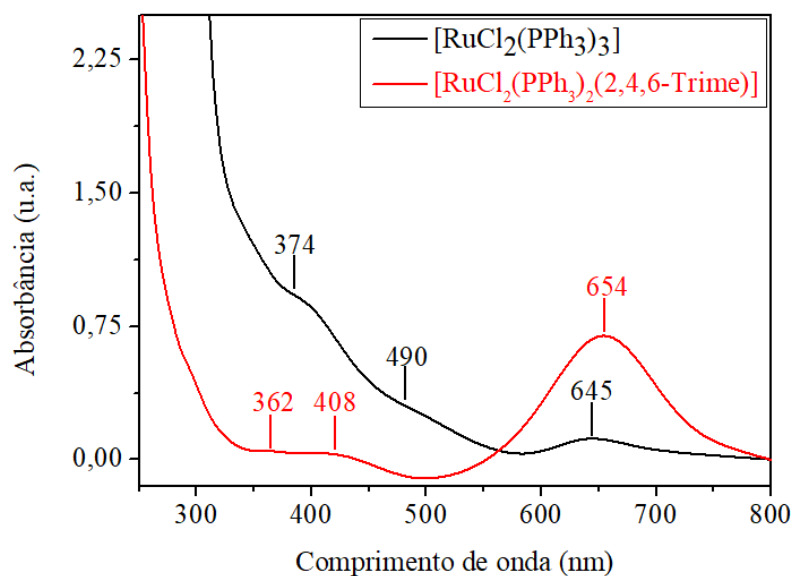
Complexos	E_{ox} (mV)	Contribuição percentual	
		1-(Ru)	1-(diimna)
[Ru-(2,4,6-Trime)]	536,1	68,92%	4,50%
[Ru-(2,6-Dime)]	578,7	68,51%	3,96%
[Ru-(2,4-Dime)]	586,7	68,36%	3,14%

Fonte: O autor.

4.2.6 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis (experimental)

A **Figura 47** mostra o espectro de absorção eletrônica para o complexo precursor $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (5×10^{-4} mol L⁻¹) e para o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_2(2,4,6-Trime)]$ em solução de CH₂Cl₂ (desaerado por 15 min com argônio).

Figura 47: Espectro UV-Vis para os complexos $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ e $[RuCl_2(PPh_3)_2(2,4,6-Trime)]$, obtidos em diclorometano a 5×10^{-4} mol L⁻¹.

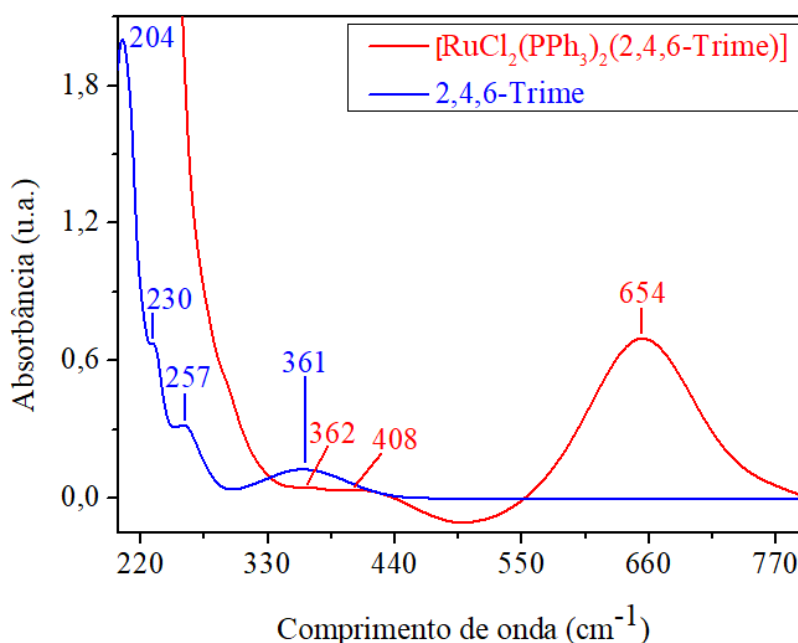


Fonte: Dados da Pesquisa.

A partir do espectro da **Figura 47**, é possível observar um deslocamento hipsocrômico (para comprimentos de onda menores) das bandas de absorção situadas em 362 e 408 nm do complexo diimínico em relação às bandas situadas em 374 e 490 nm do complexo precursor (o mesmo é observado nos espectros para os complexos contendo 2,6-Dime e 2,4-Dime, que estão apresentados nas **Figuras 49 e 50**). A essas bandas observadas são atribuídas transferências de carga metal-ligante do tipo $d \rightarrow \pi^*$, conforme esperado pelos cálculos de DT-DFT. Todas as bandas que aparecem abaixo de 300 nm são atribuídas como transições intraligante e entre ligantes, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, devido à presença dos anéis aromáticos.¹³⁰ Os valores de coeficiente de absorvidade molar para as transições observadas estão apresentados na **Tabela 21**. Vale ressaltar, ainda, que todos os complexos sintetizados apresentam configuração eletrônica t_{2g}^6 , de spin baixo, típicas dos complexos de Ru(II), porém transições do tipo d-d não foram observadas nos espectros, que está de acordo com a regra de seleção de Laporte.¹

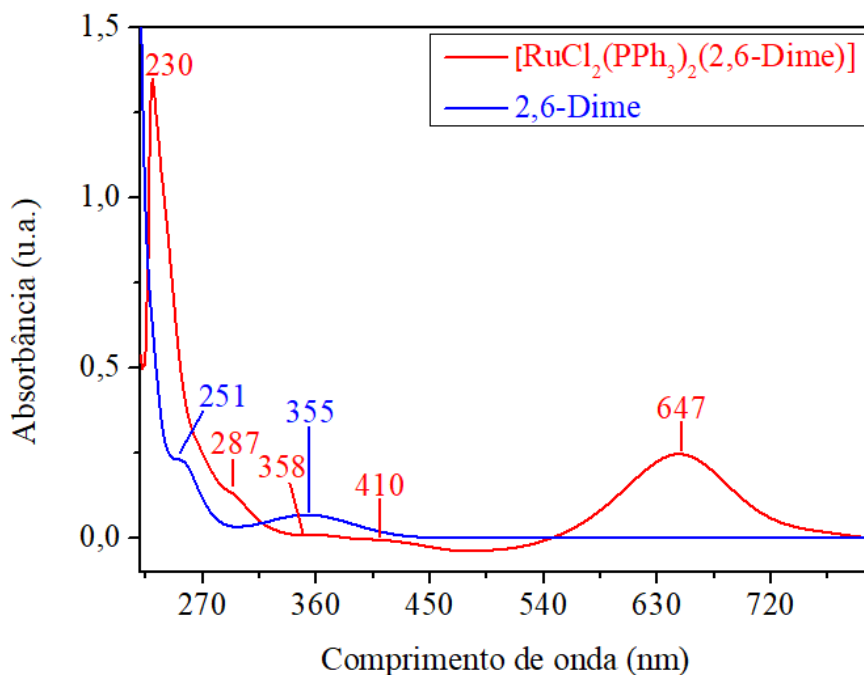
Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis para os complexos diimínicos foram sobrepostos aos dos respectivos ligantes livres, a fim de evidenciar sua coordenação. Os espectros obtidos estão apresentados pelas **Figuras 48, 49 e 50**.

Figura 48: Espectro UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ e para o ligante livre (2,4,6-Trime).



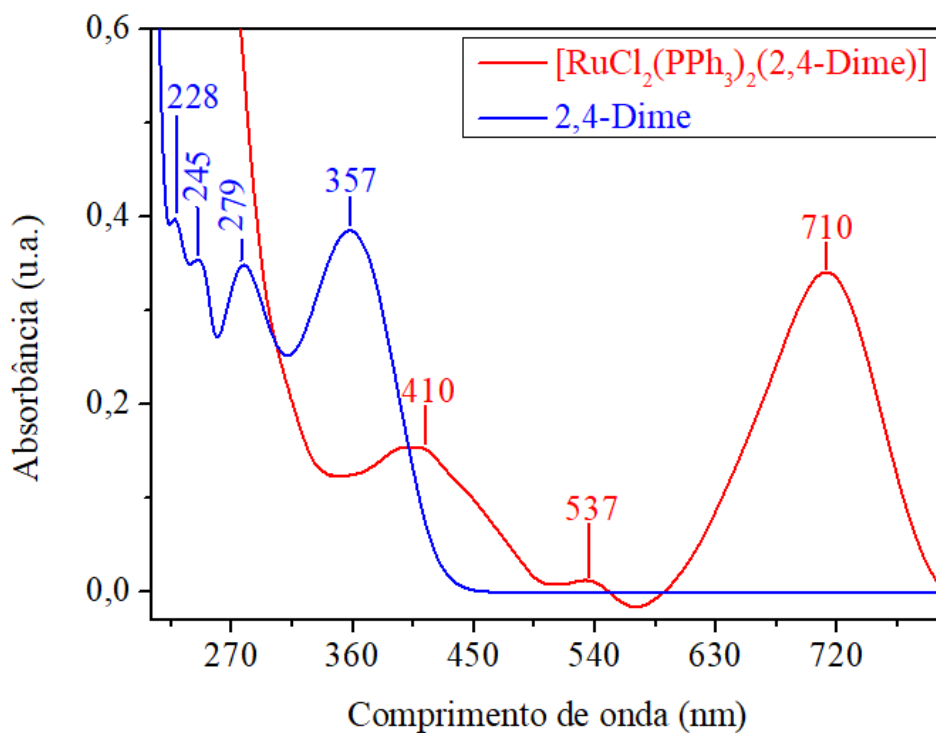
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 49: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 50: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da Pesquisa.

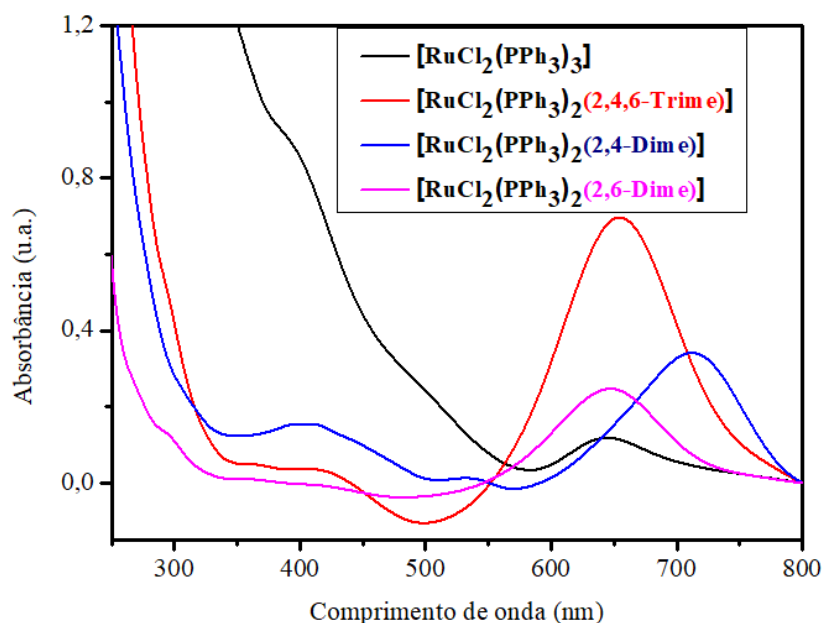
Tabela 21: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos diimínicos.

Complexo	λ (nm)	Log ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Tipo de transição
[Ru-(2,4,6-Trime)]	362	2,69	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	408	2,59	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	654	3,87	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
[Ru-(2,6-Dime)]	230	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	358	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	410	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	647	4,04	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
[Ru-(2,4-Dime)]	229	4,52	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	410	3,38	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	537	2,32	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
	710	3,73	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)

Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Figura 51** apresenta a comparação dos espectros para os complexos, incluindo o precursor. Nela, é possível observar que a coordenação dos ligantes diimínicos ao Rutênio afeta diretamente a transição de TCML que ocorre em 645 nm (como uma banda larga) para o complexo precursor. Como apresentado nos cálculos de DFT para os complexos diimínicos, essa transição envolve basicamente Ru-Cl (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para os ligantes diimínicos (LUMO), com uma menor participação das PPh₃. Neste espectro, a banda mais deslocada em relação à do precursor (645 nm) é a de coloração azul, para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)]. Logo o ligante (2,4-Dime) desloca a banda de TCML para o maior comprimento de onda, quando comparado aos outros ligantes, apontando a este ligante, um menor caráter π -acceptor, que coincide com os resultados obtidos por voltametria cíclica.¹

Figura 51: Comparação dos espectros UV/Vis do precursor com os complexos diimínicos.

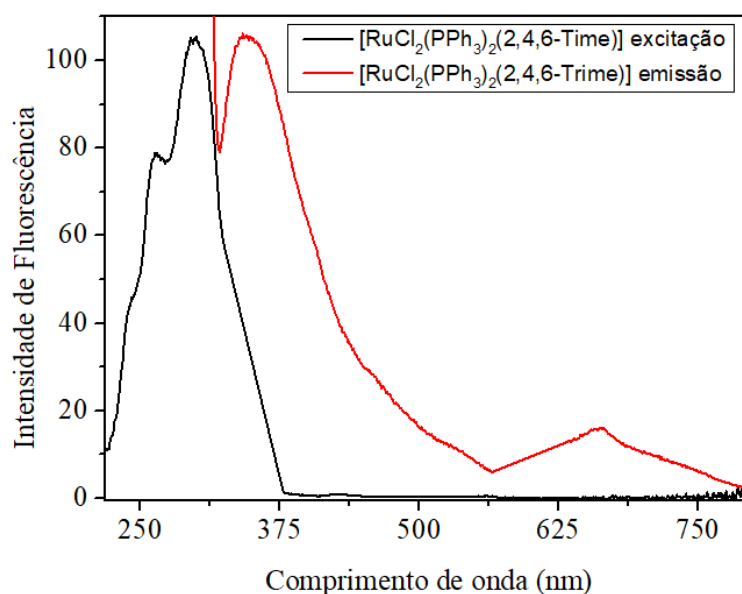


Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.7 Fotoquímica dos complexos

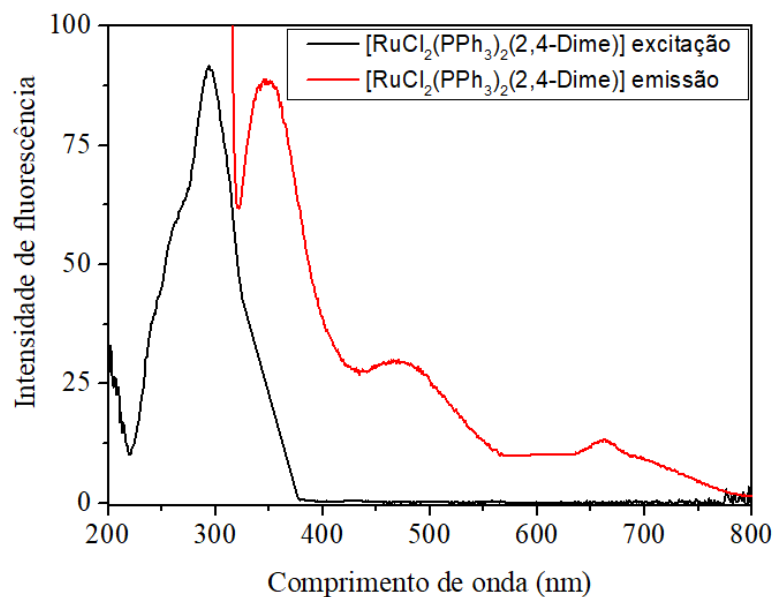
As propriedades luminescentes dos complexos (1) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] e (2) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)] foram investigadas a partir da excitação das bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), em diclorometano. As **Figuras 52 e 53** apresentam os espectros de excitação e emissão obtidos.

Figura 52: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 298 nm para o complexo (1).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 53: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 294 nm para o complexo (2).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Pode-se observar que ao excitar a banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), fica evidente que durante a desativação do singlete excitado há população de outros estados singletos, os quais mostram a emissão na região do visível. Não foi possível saber se é um decaimento não radiativo (calor) ou radiativo (luz), sendo necessário repetir o experimento variando-se a temperatura das análises.

Os resultados obtidos para as emissões em 345 nm e 348 nm estão apresentados na **Tabela 22**.

Tabela 22: Dados calculados/obtidos para emissão em 345, 348 nm.

Complexos	λ_{EXC} (nm)	λ_{EM} (nm)	$E_{\text{ox}}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$ (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{g} (eV)
(1)	298	345; 663	0,536	-5,34	-1,74	3,597
(2)	294	348; 470; 663	0,587	-5,39	-1,82	3,566

Da Referência 130: $E_{\text{g}} = 1241/\lambda_{\text{EM}}$; $E_{\text{HOMO}} = -0,48 - E_{\text{oxi}}$; $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}$. Fonte: Dados da Pesquisa.

Os valores para o E_{HOMO} e E_{LUMO} ficaram próximos dos valores obtidos pelos cálculos de DFT (**Tabela 23**), indicando que estão de acordo com os resultados experimentais. A pequena diferença entre os valores dos diferentes complexos, indica que a simetria local do centro metálico se preserva com os diferentes substituintes do anel.

Tabela 23: Valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} , em (eV), obtidos por TD-DFT e experimentalmente.

Composto	Experimental		TD-DFT	
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)]	-5,34	-1,74	-5,32	-2,95
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)]	-5,39	-1,82	-5,28	-2,77
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)]	--	--	-5,36	-3,01

Fonte: Dados da Pesquisa.

4.3 Ensaios catalíticos de hidrogenação do CO₂ via transferência de hidrogênio

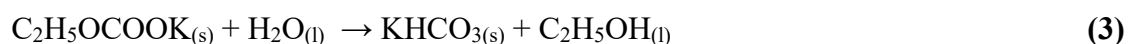
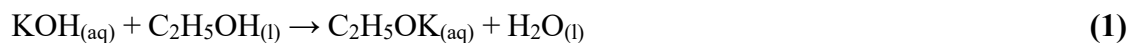
Para as reações de hidrogenação do CO₂, é esperado a formação de ácido fórmico como produto principal. Porém, a presença de uma base forte, como o KOH, causa a sua desprotonação e posterior conversão para formato de potássio (HCO₂K), o qual é solúvel em álcool. O formato de potássio também pode reagir com o isopropanol do meio reacional para formar o formato de isopropila (C₄H₈O₂), que é líquido. Com base nessas informações, realizou-se uma reação teste, na ausência de complexo, para a hidrogenação do CO₂.

- **Reação teste na ausência de complexo**

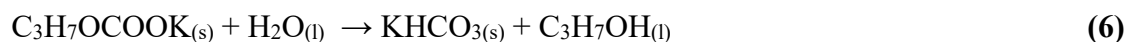
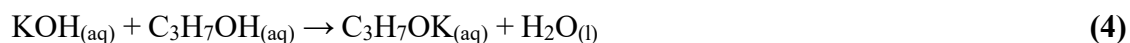
A reação teste foi realizada nas seguintes condições: ausência de complexo, 36 psi de CO₂ (10 mmol) e solução de KOH (0,5712 g; 10 mmol) em 25 mL de isopropanol deareado com argônio, 80 °C, durante 22h. Nesta condição, houve a formação de um sólido branco (0,8291 g) o qual foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ¹³C, de ¹H e TGA.

Uma busca na literatura¹³⁸ mostrou que o KOH presente em uma solução concentrada de etanol (EtOH), resulta na formação de etóxido de potássio (**Equação 1**), o qual reage com o CO₂ para formar o sal insolúvel de etilcarbonato de potássio (**Equação 2**). Finalmente, o

etilcarbonato de potássio reage com a água presente na solução e forma o bicarbonato de potássio, regenerando o EtOH via **Equação 3**. Porém, como é uma solução concentrada de etanol, a maior parte do precipitado foi obtido na forma de etilcarbonato de potássio (88,9 %), com uma menor quantidade de bicarbonato de potássio (11,1 %).

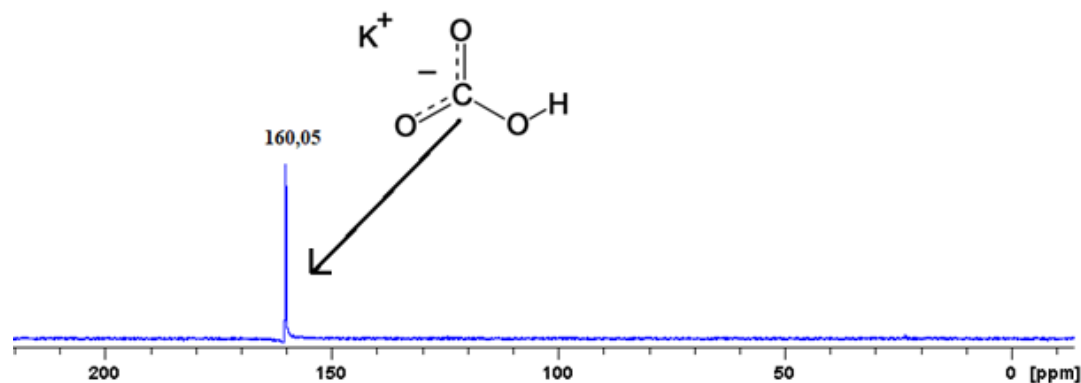


Entretanto, no presente trabalho utilizou-se isopropanol na reação teste. Dessa forma, o KOH pode reagir com o *i*PrOH, para formar o isopropóxido de potássio (**Equação 4**). Este pode capturar o CO₂ para formar o sal isopropilcarbonato de potássio (**Equação 5**), que em seguida reage com a água para resultar no bicarbonato de potássio e regeneração do *i*PrOH (**Equação 6**).



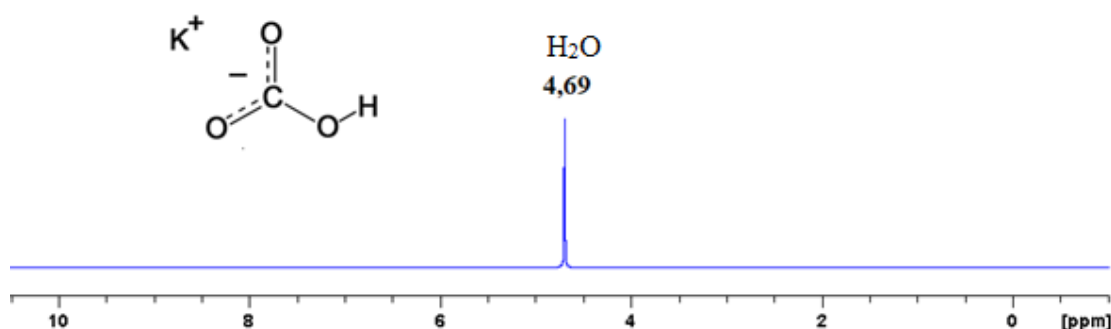
Os espectros de RMN ¹³C e ¹H do sal formado estão apresentados nas **Figuras 54 e 55**, respectivamente. Segundo a literatura¹³⁹, os sais de carbonato e bicarbonato de potássio em D₂O mostram sinais em 168,3 e 160,4 ppm, respectivamente, quando submetidos à análise por RMN ¹³C. Dito isto, o único sinal que aparece no Espectro da **Figura 54** é referente ao íon bicarbonato, uma vez que apresenta deslocamento químico de 160,05 ppm. No Espectro de RMN ¹H, nenhum outro sinal além de H₂O é visto, o que está de acordo para a estrutura do bicarbonato, devido à ausência de prótons adjacentes ao único hidrogênio da molécula. Com isso, pode-se sugerir que o sal obtido está puro na forma de KHCO₃, sem a presença de C₃H₇OCOOK.

Figura 54: RMN ^{13}C (D_2O ; 100,61 MHz) do sal formado na reação teste.



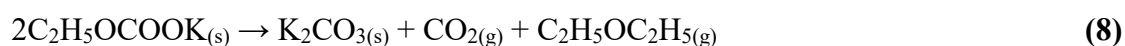
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 55: RMN ^1H (D_2O ; 400,13 MHz) do sal formado na reação teste.



Fonte: Dados da Pesquisa.

O Termograma do sal está apresentado na **Figura 56**. Segundo a literatura¹³⁸, o KHCO_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOK}$ são convertidos em K_2CO_3 via decomposição térmica abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$, conforme apresentado nas **Equações (7) e (8)**, respectivamente.

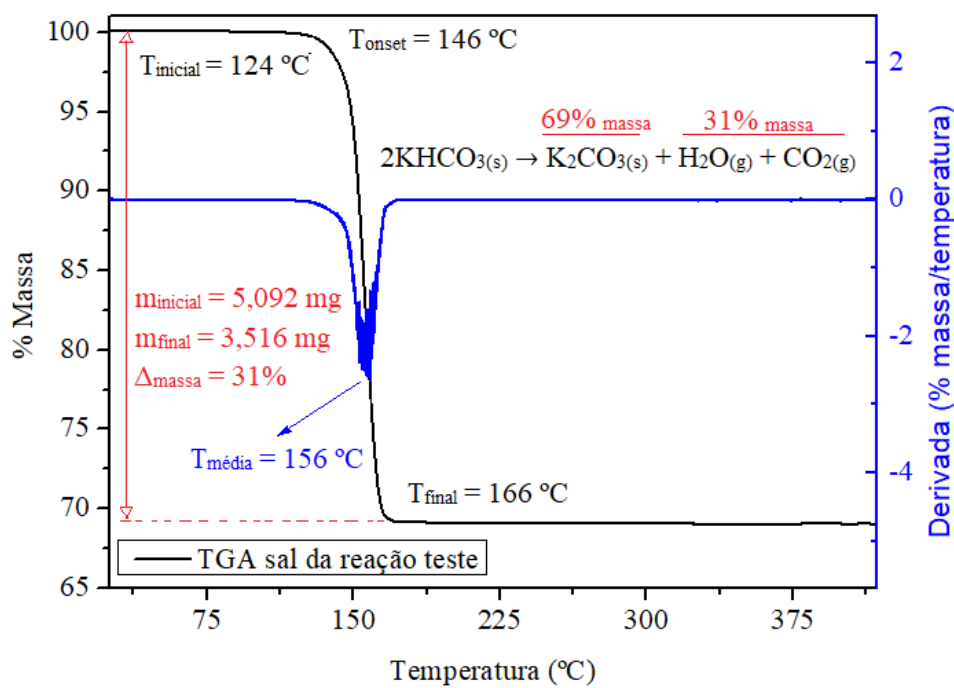


Como KHCO_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOK}$ se decompõem termicamente em K_2CO_3 , sua perda de peso teórica é de 31,0% e 46,1% de acordo com as **Equações (7) e (8)**, respectivamente. Portanto, os autores¹³⁸ determinaram que as composições de KHCO_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOK}$ na mistura é de 88,9 % para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOK}$ e 11,1% para KHCO_3 , ao se considerar a perda de peso do precipitado.

Como apresentado na **Figura 56**, ocorreu somente um evento para a decomposição do sal formado na reação teste, com perda de 31% de massa, que corresponde à decomposição

apresentado na Equação (7). Com isso, é possível dizer que o sal formado na reação teste é puramente KHCO_3 .

Figura 56: TGA do sal formado na reação teste.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Ao se comparar as estruturas do KHCO_3 e K_2CO_3 (resíduo do TGA), as principais diferenças encontradas neste último são a ausência da ligação O-H e a possibilidade adicional de mais uma estrutura de ressonância entre as ligações C-O (**Figura 57**). Essas diferenças podem ser visualizadas no Espectro vibracional na região do IV. Portanto, o sal formado na reação teste e o resíduo do TGA foram submetidos à análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A comparação dos Espectros obtidos está apresentada na **Figura 58**.

Figura 57: Estruturas de ressonância para o HCO_3^- e CO_3^{2-} .

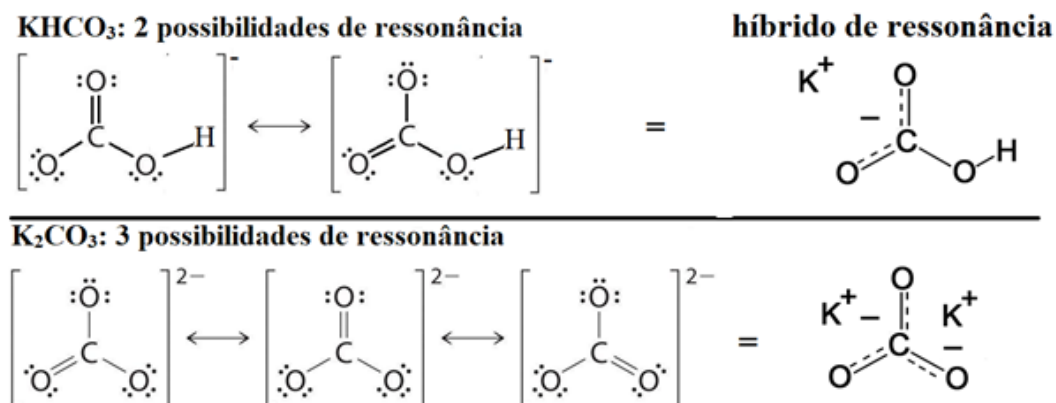
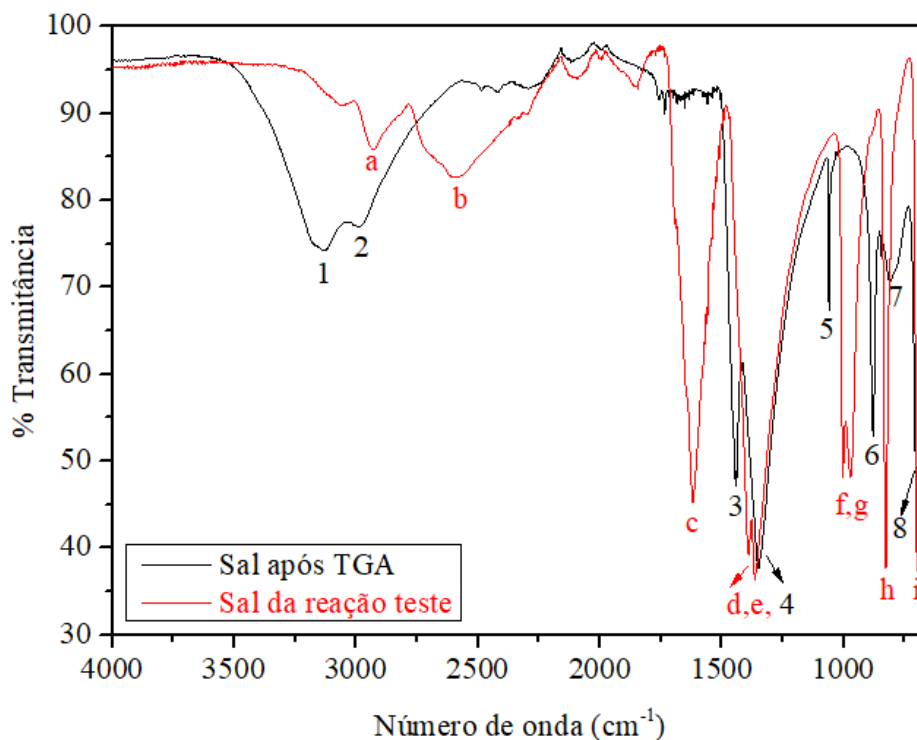


Figura 58: Espectro vibracional na região do IV para o sal formado na reação teste e resíduo do TGA.



Fonte: Dados da Pesquisa.

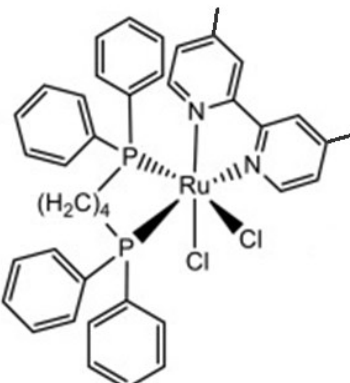
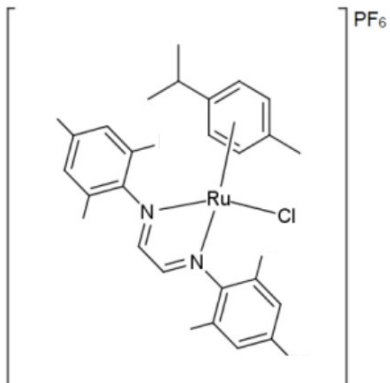
Ao analisar a **Figura 58**, a principal mudança que ocorre após o TGA é o desaparecimento da banda (c) na região de 1620 cm^{-1} . Esta banda é característica de estiramento assimétrico da ligação C=O presente no KHCO_3 (sal da reação teste). No Espectro do resíduo, esta banda foi deslocada para um número de onda menor, atribuída como banda (3) em 1442 cm^{-1} , devido às diferenças no híbrido de ressonância do K_2CO_3 em relação ao KHCO_3 , (no híbrido de ressonância, a dupla ligação C=O tende a obter um caráter parcialmente π , com uma força de ligação inferior). Também é possível ver o surgimento das bandas largas (1) em 3132 cm^{-1} e (2) em 2985 cm^{-1} , atribuídas como estiramento assimétrico e simétrico da ligação O-H, proveniente da umidade, uma vez que o K_2CO_3 é higroscópico. As bandas (a) e (b) também podem ser atribuídas como estiramento da ligação O-H, mas provenientes da estrutura do KHCO_3 . As bandas (d) em 1394 cm^{-1} , (e) em 1367 cm^{-1} e (4) em 1350 cm^{-1} são características de estiramento simétrico, simétrico e assimétrico, das ligações C-O, respectivamente. As bandas (5), (f) e (g), que ocorrem próximo a 1000 cm^{-1} , também podem ser atribuídas como estiramento simétrico das ligações C-O. As bandas (6) em 880 cm^{-1} , (7) em 811 cm^{-1} e (h) em 829 cm^{-1} , são referentes às deformações angulares fora do plano das ligações C-O. Já as bandas (i) e (8) são atribuídas como deformações angulares no plano das ligações C-O, ocorrendo em 700 cm^{-1} . [127](#). [140](#)

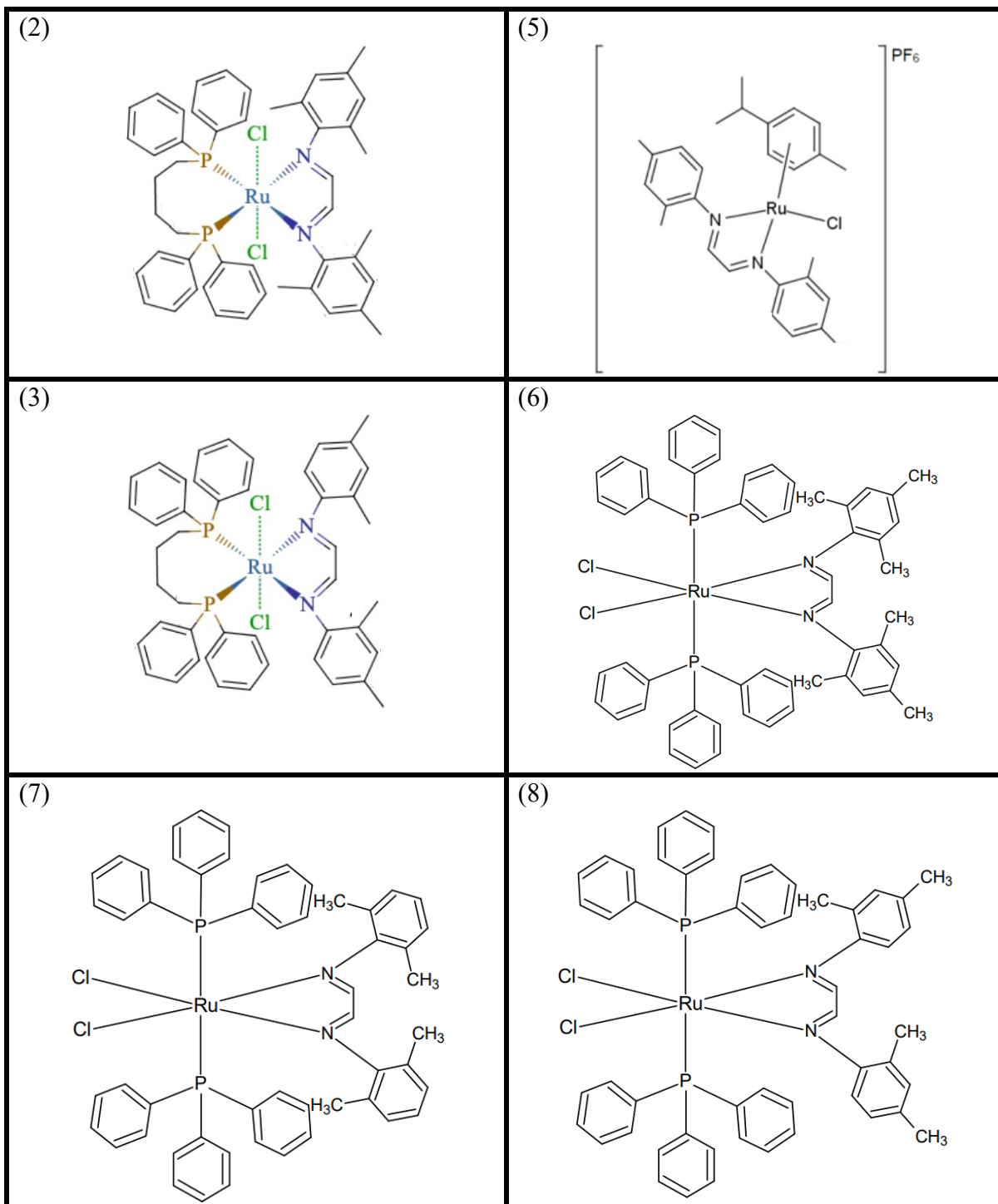
Com base nesses dados e considerando que o sal formado é KHCO_3 , a captura do CO_2 (10 mmol) pelo KOH (10 mmol) resultou na formação de 8,2 mmol de KHCO_3 (0,8291 g), que equivale a 82% de conversão do CO_2 .

- **Hidrogenação por transferência**

Os procedimentos experimentais para a realização dos ensaios catalíticos estão dispostos na seção **3 Parte Experimental**, no item **3.9 Ensaios catalíticos**, no presente documento. Após os procedimentos, a solução obtida na catálise foi imediatamente analisada por espectroscopia na região do infravermelho, para contestar o aparecimento, ou não, da banda de estiramento $\text{C}=\text{O}$ do ácido fórmico. Também foi observado a formação de um sólido branco. Este foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C e análise termogravimétrica (TGA). Ao todo, um total de 8 complexos foram testados (**Tabela 24**) e para todas as reações, um sal branco foi obtido. A partir disso, é esperado que, além da hidrogenação do CO_2 a ácido fórmico e sua posterior conversão à formato de potássio, o KHCO_3 identificado na reação teste também sofra hidrogenação à formato de potássio. Porém o sal obtido nessas reações possui as mesmas características espectrais do sal formado na reação teste, independente do complexo utilizado, indicando que não ocorreu a hidrogenação do CO_2 nem do KHCO_3 .

Tabela 24: Complexos utilizados nas reações de catálise.

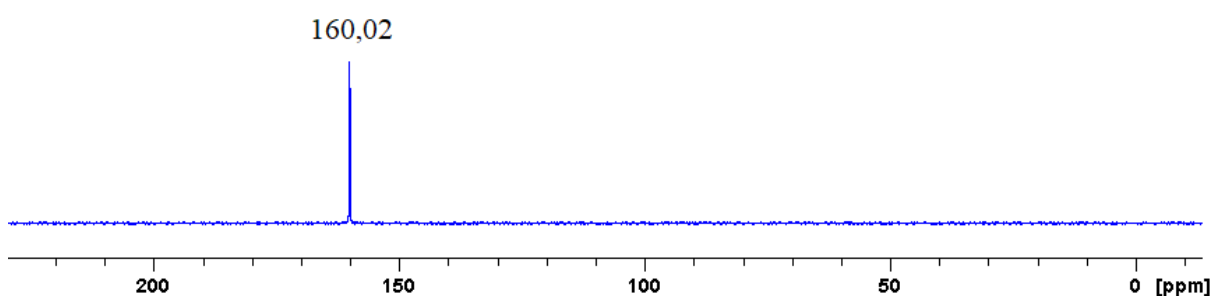
Complexos utilizados nas reações de catálise	
(1)	(4)
	



*Os complexos 1 ao 5 foram obtidos e caracterizados por alunos do nosso grupo de Pesquisa; o complexo 1 possui atividade na hidrogenação de acetofenona para fenil etanol (Ref. [142](#)); os complexos 2 e 3 possuem atividade na hidrogenação de ciclohexeno a cicloexano (Ref. [143](#)); já os complexos 4 e 5 possuem atividade na desidrogenação do ácido fórmico (Ref. [137](#)).

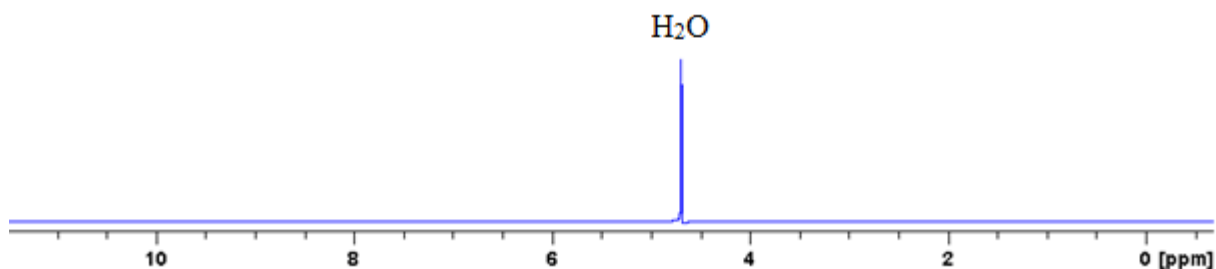
Os Espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para o sal formado estão apresentados nas **Figuras 59 e 60**. Tais figuras apresentam o mesmo perfil espectral do sal obtido na reação teste, indicando que os complexos não apresentaram atividade catalítica para hidrogenação do CO_2 , ou do KHCO_3 nas condições estudadas, uma vez que os produtos de interesse eram a formação do ácido fórmico e sua precipitação na forma de formato de potássio.

Figura 59: Espectro de RMN ^{13}C (D_2O ; 100,61 MHz) do sal formado na reação de catálise.



Fonte: Dados da Pesquisa.

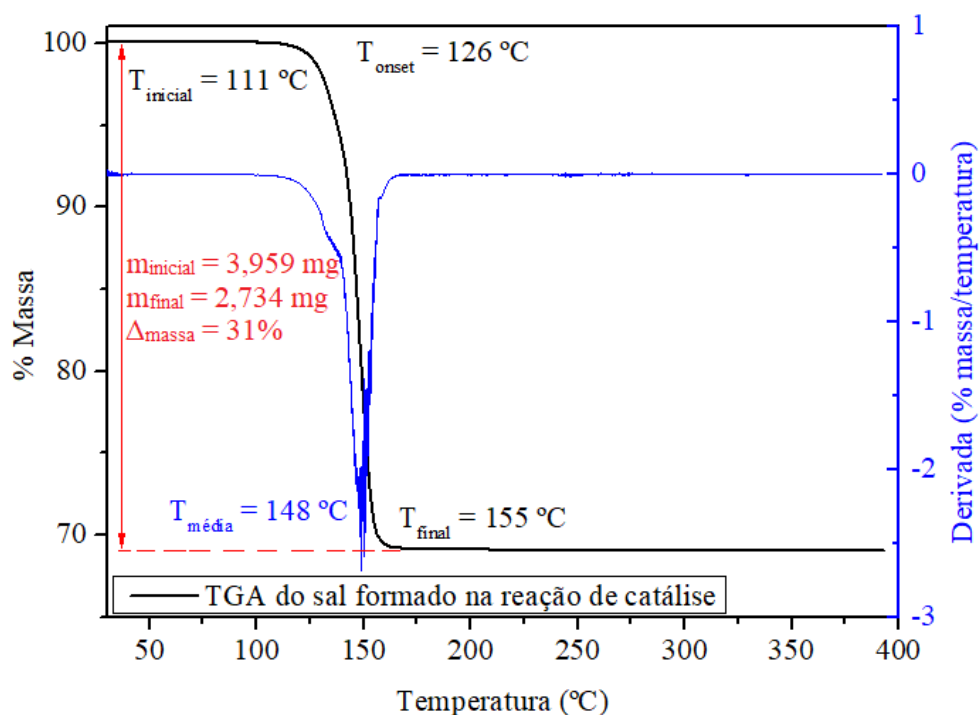
Figura 60: Espectro de RMN ^1H (D_2O ; 400,13 MHz) do sal formado na reação de catálise.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A análise por TGA desse sal (**Figura 61**) apresentou somente um evento, com a mesma perda de massa (31%) em comparação com o TGA do sal obtido na reação teste. A diferença observada aqui, é que a decomposição do sal ocorreu na menor temperatura, a qual pode estar relacionado à forma (granulometria) com a qual o sal da catálise precipitou (partículas menores se decompõem mais rapidamente, devido à área de contato maior).

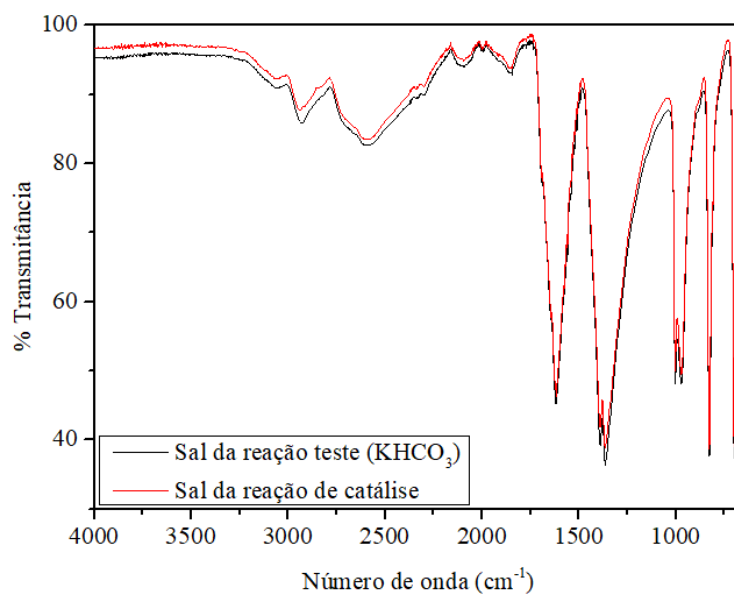
Figura 61: TGA do sal formado na reação com complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Uma comparação dos Espectros de IV do sal formado na catálise e do sal formado na reação teste está apresentado na **Figura 62**. Nela, é possível ver que não há diferença entre os espectros, indicando que os complexos não apresentaram atividade catalítica, na reação de transferência de hidrogênio do isopropanol para o CO_2 ou KHCO_3 .

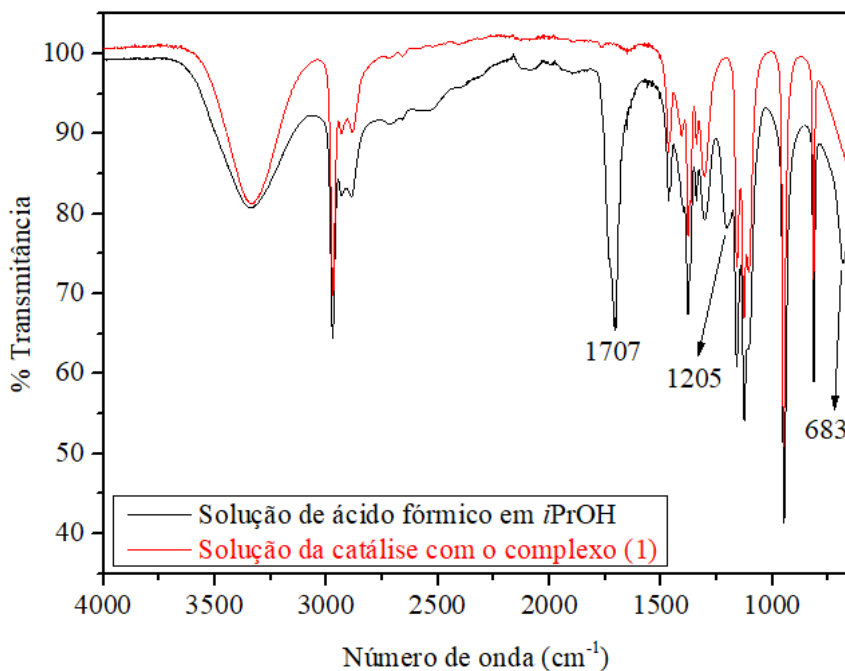
Figura 62: Comparação dos Espectros de IV do sal da catálise e do sal da reação teste.



Fonte: Dados da Pesquisa.

O Espectro IV da solução da catálise foi comparado com o de uma solução de ácido fórmico (1 mL) em isopropanol (24 mL), conforme apresentado na **Figura 63**.

Figura 63: Comparação dos Espectros de IV da solução da catálise e da solução de ácido fórmico em isopropanol.



Fonte: Dados da Pesquisa.

No Espectro da solução de ácido fórmico, é possível ver três bandas que se destacam em relação aos modos vibracionais que ocorrem para o isopropanol: a banda em 1707 cm^{-1} (estiramento assimétrico da ligação C=O), 1205 cm^{-1} (deformação angular da ligação C-OH) e 683 cm^{-1} (deformação no plano da ligação O-C-OH).^{144,145} Estas bandas não aparecem no espectro da solução da catálise, sugerindo, mais uma vez, que os complexos não apresentaram atividade na reação de transferência de hidrogênio do CO_2 ou KHCO_3 , para ácido fórmico ou formato de potássio.

5 Conclusão

Na técnica de análise elementar, os ligantes apresentaram valores experimentais condizentes com os valores teóricos calculados a partir de suas estruturas, indicando sua pureza. As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) permitiu identificar os estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada ligante. As análises dos espectros de RMN ^1H e de ^{13}C possibilitaram, por meio dos deslocamentos químicos, multiplicidades, integrais e cálculos das constantes de acoplamento, comprovar as estruturas propostas para cada um dos ligantes.

As análises por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível mostraram as transições eletrônicas que ocorrem para cada complexo, onde os resultados obtidos ficaram em concordância com os estudos utilizando DT-DFT. As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) permitiu identificar os estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada complexo. Também foi possível observar que o efeito da retroligação que ocorre entre Ru-N afeta diretamente a força de ligação C=N, diminuindo-a e deslocando as bandas de estiramento das ligações C=N para um menor número de onda em relação ao observado nos espectros para os ligantes livres.

As análises por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraram que os complexos contendo os ligantes 2,4,6-Trime e 2,6-Dime apresentam isomeria *cis* direcionada aos cloros, com átomos de fósforo *trans* um ao outro. No caso do complexo contendo o ligante 2,4-Dime, foi observado uma mistura de isômeros *cis-trans*, com três esteroisômeros possíveis.

Os estudos eletroquímicos por VC para os complexos mostraram que a variação dos ligantes diimínicos afeta a densidade eletrônica em torno do centro metálico, influenciando diretamente nos valores de potenciais de oxidação e redução. Além disso, a quantidade de processos redox observados nos voltamogramas está de acordo para uma estrutura monomérica e, acompanhado dos baixos valores de potencial de oxidação, pode-se sugerir que os cloros adotam a posição *cis* um em relação ao outro e *trans* ao ligante (N-N), em solução. As análises de condutimetria dos complexos refletiram no seu comportamento não eletrolítico em solução, com baixos valores de condutividade molar. As análises de luminescência dos complexos mostraram que ao excitar a banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), a desativação do singlete excitado permite a população de outros estados singletos, os quais mostram a emissão na região do visível.

Os ensaios catalíticos, via hidrogenação por transferência, mostraram que os complexos sintetizados neste trabalho não apresentaram atividade catalítica na hidrogenação do CO_2 .

Também foram testados outros 5 complexos previamente sintetizados e devidamente caracterizados por outros alunos do nosso grupo de pesquisa, os quais também não apresentaram resposta catalítica.

As condições da reação teste possibilitaram a obtenção de KHCO_3 puro a partir da captura do CO_2 pelo KOH , em isopropanol como solvente. Estudos na literatura utilizando metanol e etanol como solvente para a captura de CO_2 pelo KOH , resultaram em misturas de sais, com diferentes proporções. O método utilizado no presente trabalho pode servir como uma proposta tecnológica de captura, utilização e armazenamento do CO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. **Química Inorgânica**. Tradução: Ana Júlia Perrotti-Garcia. – 5ª Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.
- 2 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2003.
- 3 FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, et al. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.
- 4 BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination Chemistry**, Editorial Reverté, 1978.
- 5 COSTA, W. E. **Aspectos básicos sobre compostos de coordenação e funções de onda angulares**. São Luis: editora da UFMA, 2004.
- 6 COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1978.
- 7 HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**, 1976.
- 8 CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 4, p. 1429–1439, 2013.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35428D>
- 9 WERNER, A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. **Zeitschrift for anorganische Chemie**, v. 3, n. 1, p. 267–330, 1893.
<https://doi.org/10.1002/zaac.18930030136>
- 10 PAULING, L. The modern theory of valency. **Journal of the Chemical Society**. p. 1461, 1948. <https://doi.org/10.1039/JR9480001461>
- 11 GRIFFITH, J. S.; ORGEL, L. E. Ligand-field theory. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 11, n. 4, p. 381, 1957. <https://doi.org/10.1039/QR9571100381>
- 12 BETHE, H. Termaufspaltung in Kristallen. **Annalen der Physik**, v. 395, n. 2, p. 133–208, 1929. <https://doi.org/10.1002/andp.19293950202>
- 13 VAN VLECK, J. H. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. **Physical Review**, v. 41, n. 2, p. 208–215, 15 jul. 1932. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.208>
- 14 VAN VLECK, J. H. Valence Strength and the Magnetism of Complex Salts. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 12, p. 807–813, dez. 1935. <https://doi.org/10.1063/1.1749596>
- 15 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- 16 TELLO, Ana Cristina Mora. **Geração de conjuntos de funções de base Gaussianos para metais de transição do Sc - Zn a partir do método da coordenada geradora polinomial**.

2016. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016. <https://doi.org/10.11606/T.75.2017.tde-08022017-140934>

17 JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 3, n. 3, p. 273–295, 24 out. 2012. <https://doi.org/10.1002/wcms.1123>

18 DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 15 jan. 1989. <https://doi.org/10.1063/1.456153>

19 DUNNING, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 21, p. 9244–9253, jun. 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1367373>

20 WILSON, A. K. et al. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 16, p. 7667–7676, 22 abr. 1999. <https://doi.org/10.1063/1.478678>

21 BALABANOV, N. B.; PETERSON, K. A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 064107, 8 ago. 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1998907>

22 SILVA, P. P.; GUERRA, W. Rutênio. **Química Nova na Escola**, v. 34, n° 2, p. 99-100, 2012.

23 SABO-ETIENNE, S.; GRELLIER, M. Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry Based in part on the article Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry by Bruno Chaudret & Sylviane Sabo-Etienne which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition*. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 15 dez. 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0192>

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

25 CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfinas, aminas, iminas e hidretos**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. 87p.

26 NASCIMENTO, R. D.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; DEFLON, V. M.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. Mixed diphosphine/diamine ruthenium (II) isomers: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones. **Journal of**

Molecular Structure, v. 1151, p. 277-285, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.044>

27 ITO, T.; TAKAHASHI, K.; IWASAWA, N. Reactivity of a Ruthenium(0) Complex Bearing a Tetradentate Phosphine Ligand: Applications to Catalytic Acrylate Salt Synthesis from Ethylene and CO₂. **Organometallics**, v. 38, n. 2, p. 205–209, 24 dez. 2018.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00789>

28 KUBEIL, M. et al. Studies of Carbon Monoxide Release from Ruthenium(II) Bipyridine Carbonyl Complexes upon UV-Light Exposure. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 10, p. 5941–5952, 3 maio 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00599>

29 HEY, D. A. et al. Current advances on ruthenium(II) N-heterocyclic carbenes in hydrogenation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 374, p. 114–132, nov. 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.005>

30 BULDURUN, K.; ÖZDEMİR, M. Ruthenium(II) complexes with pyridine-based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones. **Journal of Molecular Structure**, v. 1202, p. 127266, fev. 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127266>

31 MATVEEVSKAYA, V. V. et al. Arene–Ruthenium(II) Complexes Containing 11H-Indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one Derivatives and Tryptanthrin-6-oxime: Synthesis, Characterization, Cytotoxicity, and Catalytic Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones. **ACS Omega**, v. 5, n. 19, p. 11167–11179, 7 maio 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01204>

32 MONTGOMERY, T. P.; JOHNS, A. M.; GRUBBS, R. H. Recent Advancements in Stereoselective Olefin Metathesis Using Ruthenium Catalysts. **Catalysts**, v. 7, n. 12, p. 87, 14 mar. 2017. <https://doi.org/10.3390/catal7030087>

33 VALENTE, A. et al. Ruthenium and iron metallodrugs: new inorganic and organometallic complexes as prospective anticancer agents. **Synthetic Inorganic Chemistry**, p. 223–276, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818429-5.00010-7>

34 SHEN, J. et al. Recent advances in ruthenium(II) and iridium(III) complexes containing nanosystems for cancer treatment and bioimaging. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 443, p. 214016, set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214016>

35 CONTI, L. et al. Combination of light and Ru(II) polypyridyl complexes: Recent advances in the development of new anticancer drugs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 469, p. 214656, out. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214656>

36 LAYER, R. W. The Chemistry of Imines. **Chemical Reviews**, v. 63, n. 5, p. 489–510, 1 out. 1963. <https://doi.org/10.1021/cr60225a003>

37 CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. **Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms**. Springer Science & Business Media, 2007.

- 38 MOLDOVEANU, S. C. Chapter 13 Pyrolysis of Amines and Imines. **Pyrolysis of Organic Molecules with Applications to Health and Environmental Issues**, p. 349–364, 2010. [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(09\)02813-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(09)02813-3)
- 39 WANG, C.-J. et al. Ruthenium complexes bearing tridentate 2-(methylthio)phenylsalicylaldimine Schiff-base ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 467, p. 198–203, out. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.004>
- 40 GRECIA LILIBETH SOLÓRZANO ANDINO. **SÍNTESE E AVALIAÇÃO ANTIBACTERIANA DE BASES DE SCHIFF**. Dissertação (mestrado em ciência farmacêutica) programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, Alagoas, 2021. <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/123456789/8855>
- 41 BULDURUN, K. et al. Synthesis, structural characterization and biological activities of metal(II) complexes with Schiff bases derived from 5-bromosalicylaldehyde: Ru(II) complexes transfer hydrogenation. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 2, p. 205–214, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.06.002>
- 42 OURARI, A. et al. Electrocatalytic oxidation of organic substrates with molecular oxygen using tetradentate ruthenium(III)-Schiff base complexes as catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 366–370, jul. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.021>
- 43 SINGH, A.; BARMAN, P. Recent Advances in Schiff Base Ruthenium Metal Complexes: Synthesis and Applications. **Topics in Current Chemistry**, v. 379, n. 4, 10 jun. 2021. <https://doi.org/10.1007/s41061-021-00342-w>
- 44 GHANGHAS, P. et al. Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 130, p. 108710, ago. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108710>
- 45 LIU, X.; HAMON, J.-R. Recent developments in penta-, hexa- and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 389, p. 94–118, jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.010>
- 46 BOULECHFAR, C. et al. Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 150, p. 110451, 1 abr. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110451>
- 47 GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 12, p. 1420–1450, 1 jul. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>
- 48 ZHANG, P.; NI, S.-F.; DANG, L. Steric and Electronic Effects of Bidentate Phosphine Ligands on Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 18, p. 2528–2536, 31 ago. 2016. <https://doi.org/10.1002/asia.201600611>

49 RODRIGUES, C. **Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ [(P)₂ = mono ou bifosfina; N = piridina ou derivados]**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, 2010. 128p.

50 Carbon Dioxide. By **Pub Chem**. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbon-dioxide> Acessado em 27/02/2023.

51 PARK, J. H. et al. Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 130980, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130980>

52 ZANDALINAS, S. I.; FRITSCHI, F. B.; MITTLER, R. Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster. **Trends in Plant Science**, v. 26, n. 6, p. 588-599. mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2021.02.011>

53 SALA, O. E. Global Biodiversity Scenarios for the Year 2100. **Science**, v. 287, n. 5459, p. 1770–1774, 10 mar. 2000. <https://doi.org/10.1126/science.287.5459.1770>

54 MAZDIYASNI, O.; AGHAKOUCHAK, A. Substantial increase in concurrent droughts and heatwaves in the United States. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 37, p. 11484–11489, 31 ago. 2015. <https://doi.org/10.1073/pnas.1422945112>

55 Lehmann, J., & Rillig, M. (2014). Distinguishing variability from uncertainty. **Nature Climate Change**, 4(3), 153–153. <https://doi.org/10.1038/nclima2133>

56 BIGOT, S. et al. Pivotal roles of environmental sensing and signaling mechanisms in plant responses to climate change. **Global Change Biology**, v. 24, n. 12, p. 5573–5589, 3 out. 2018. <https://doi.org/10.1111/gcb.14433>

57 GROSSIORD, C. et al. Plant responses to rising vapor pressure deficit. **New Phytologist**, v. 226, n. 6, p. 1550–1566, 20 mar. 2020. <https://doi.org/10.1111/nph.16485>

58 BAILEY-SERRES, J. et al. Genetic strategies for improving crop yields. **Nature**, v. 575, n. 7781, p. 109–118, nov. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1679-0>

59 SHI, W. et al. High day- and night-time temperatures affect grain growth dynamics in contrasting rice genotypes. **Journal of Experimental Botany**, v. 68, n. 18, p. 5233–5245, 9 out. 2017. <https://doi.org/10.1093/jxb/erx344>

60 GRAY, S. B. et al. Intensifying drought eliminates the expected benefits of elevated carbon dioxide for soybean. **Nature Plants**, v. 2, n. 9, 16132 set. 2016. <https://doi.org/10.1038/nplants.2016.132>

- 61 BORGHI, M. et al. Flowers and climate change: a metabolic perspective. **New Phytologist**, v. 224, n. 4, p. 1425–1441, 8 ago. 2019. <https://doi.org/10.1111/nph.16031>
- 62 **National Oceanic and Atmospheric Administration**/Earth System Research Laboratories - Global Monitoring Laboratory -. Disponível em <<https://gml.noaa.gov/ccgg/about.html>> Acessado em 27/02/2023.
- 63 ZHANG, Z. et al. Recent advances in carbon dioxide utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 125, p. 109799, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>
- 64 PARK, J. H. et al. Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 130980, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130980>
- 65 TAPIA, J. F. D. et al. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. **Sustainable Production and Consumption**, v. 13, p. 1–15, jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>
- 66 CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82–102, mar. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>
- 67 LI, L. et al. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. **Fuel**, v. 108, p. 112–130, jun. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.022>
- 68 CHAKRABARTI, A. et al. Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 26, p. 9491, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1JM11227A>
- 69 CHEN, C.; LOU, Z. Formation of C₆₀ by reduction of CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 1, p. 42–45, ago. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.04.008>
- 70 LI, Z. et al. A novel route to synthesize carbon spheres and carbon nanotubes from carbon dioxide in a molten carbonate electrolyzer. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 1, p. 208–216, 2018. <https://doi.org/10.1039/c7qi00479f>
- 71 DENG, B. et al. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO₂ in molten LiCl–KCl–CaCO₃: Critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 975–985, jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.025>
- 72 LI, Z. et al. Carbon dioxide electrolysis and carbon deposition in alkaline-earth-carbonate-included molten salts electrolyzer. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 19, p. 15663–15670, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02965B>
- 73 JESSOP, P. G.; IKARIYA, TAKAO.; NOYORI, RYOJI. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 2, p. 259–272, mar. 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00034a001>

- 74 WANG, W.-H. et al. CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12936–12973, 3 set. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197>
- 75 WESTHUES, N.; KLANKERMAYER, J. Transfer Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol Using a Molecular Ruthenium-Phosphine Catalyst. **ChemCatChem**, v. 11, n. 15, p. 3371–3375, 3 jul. 2019. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900932>
- 76 WESSELBAUM, S. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium-Phosphine Catalyst. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 30, p. 7499–7502, 15 jun. 2012. <https://doi.org/10.1002/anie.201202320>
- 77 SHA, F. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Non-Cu-based Heterogeneous Catalysts. **ChemSusChem**, 17 nov. 2020. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002054>
- 78 DU, X.-L. et al. Research Progress on the Indirect Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol. **ChemSusChem**, v. 9, n. 4, p. 322–332, 21 dez. 2015. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501013>
- 79 COUFOURIER, S. et al. Hydrogenation of CO₂, Hydrogenocarbonate, and Carbonate to Formate in Water using Phosphine Free Bifunctional Iron Complexes. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 3, p. 2108–2116, 14 jan. 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04340>
- 80 FEDERSEL, C.; JACKSTELL, R.; BELLER, M. State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 36, p. 6254–6257, 27 jul. 2010. <https://doi.org/10.1002/anie.201000533>
- 81 OHNISHI, Y. et al. Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 11, p. 4021–4032, 23 fev. 2005. <https://doi.org/10.1021/ja043697n>
- 82 KUMAR, A. et al. Transfer Hydrogenation of CO₂ and CO₂ Derivatives using Alcohols as Hydride Sources: Boosting an H₂-Free Alternative Strategy. **ACS Catalysis**, v. 12, n. 15, p. 8886–8903, 11 jul. 2022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01982>
- 83 SANZ, S.; BENÍTEZ, M.; PERIS, E. A New Approach to the Reduction of Carbon Dioxide: CO₂ Reduction to Formate by Transfer Hydrogenation in *i*PrOH. **Organometallics**, v. 29, n. 1, p. 275–277, 26 out. 2009. <https://doi.org/10.1021/om900820x>
- 84 MAJI, B. et al. Cyclic Amide-Anchored NHC-Based Cp*Ir Catalysts for Bidirectional Hydrogenation–Dehydrogenation with CO₂/HCO₂H Couple. **Organometallics**, v. 41, n. 23, p. 3589–3599, 10 nov. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00423>
- 85 ROHMANN, K. et al. Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Aciphos Complex in DMSO and DMSO/Water. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 31, p. 8966–8969, 30 jun. 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>

- 86 JOHNSON, M. C. et al. CO₂ Hydrogenation Catalyzed by a Ruthenium Protic N-Heterocyclic Carbene Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 8, p. 5996–6003, 29 mar. 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00417>
- 87 HUFF, C. A.; SANFORD, M. S. Catalytic CO₂ Hydrogenation to Formate by a Ruthenium Pincer Complex. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 10, p. 2412–2416, 25 set. 2013. <https://doi.org/10.1021/cs400609u>
- 88 MORET, S.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4017, 2 jun. 2014. <https://doi.org/10.1038/ncomms5017>
- 89 MUNSHI, P. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by Ruthenium Trimethylphosphine Complexes: The Accelerating Effect of Certain Alcohols and Amines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 27, p. 7963–7971, 13 jun. 2002. <https://doi.org/10.1021/ja0167856>
- 90 BODDIEN, A. et al. Continuous Hydrogen Generation from Formic Acid: Highly Active and Stable Ruthenium Catalysts. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 351, n. 14-15, p. 2517–2520, out. 2009. <https://doi.org/10.1002/adsc.200900431>
- 91 XU, R. et al. Thermocatalytic formic acid dehydrogenation: recent advances and emerging trends. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 43, p. 24241–24260, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1TA05910F>
- 92 ONISHI, N. et al. Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid. **Molecules**, v. 27, n. 2, p. 455, 11 jan. 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27020455>
- 93 GUAN, C. et al. An Update on Formic Acid Dehydrogenation by Homogeneous Catalysis. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 15, n. 7, p. 937–946, abr. 2020. <https://doi.org/10.1002/asia.201901676>
- 94 LOGES, B. et al. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 21, p. 3962–3965, 13 maio 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200705972>
- 95 FELLAY, C.; DYSON, PAUL J.; LAURENCZY, G. A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 21, p. 4030–4032, 13 maio 2008. <https://doi.org/10.1002/ange.200800320>
- 96 WEI, D. et al. Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a Mn-pincer complex in the presence of lysine. **Nature Energy**, v. 7, n. 5, p. 438–447, maio 2022. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01019-4>
- 97 LEITNER, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 20, p. 2207–2221, 3 nov. 1995. <https://doi.org/10.1002/anie.199522071>

- 98 JASON BONILLA, R.; JESSOP, P. G.; JAMES, B. R. Colloid-catalysed arene hydrogenation in aqueous/supercritical fluid biphasic media. **Chemical Communications**, n. 11, p. 941–942, 2000. <https://doi.org/10.1039/A907193H>
- 99 ZELLER, K.; SCHULER, P.; HAISS, P. The Hidden Equilibrium in Aqueous Sodium Carbonate Solutions – Evidence for the Formation of the Dicarboxate Anion. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 1, p. 168–172, 30 dez. 2004. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200400445>
- 100 KOVÁCS, G. et al. Theoretical investigation of catalytic HCO₃⁻ hydrogenation in aqueous solutions. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 53–60, jun. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.018>
- 101 EZHOVA, N. N. et al. **Russian Chemical Bulletin**, v. 51, n. 12, p. 2165–2169, 2002. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022162713837>
- 102 BRIEGER, G.; NESTRICK, T. J. Catalytic transfer hydrogenation. **Chemical Reviews**, v. 74, n. 5, p. 567–580, out. 1974. <https://doi.org/10.1021/cr60291a003>
- 103 WANG, D.; ASTRUC, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 13, p. 6621–6686, 10 jun. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
- 104 RAMOS, T. S. et al. Ruthenium-cymene containing pyridine-derived aldimine ligands: Synthesis, characterization and application in the transfer hydrogenation of aryl ketones and kinetics studies. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 892, p. 51–65, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.04.022>
- 105 FILONENKO, G. A. et al. Catalytic (de)hydrogenation promoted by non-precious metals – Co, Fe and Mn: recent advances in an emerging field. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 4, p. 1459–1483, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CS00334J>
- 106 GEHRMANN, S.; TENHUMBERG, N. Production and Use of Sustainable C₂-C₄ Alcohols – An Industrial Perspective. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 92, n. 10, p. 1444–1458, 14 ago. 2020. <https://doi.org/10.1002/cite.202000077>
- 107 KLANKERMAYER, J. et al. Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 26, p. 7296–7343, 30 maio 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>
- 108 KAR, S.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads. **Accounts of Chemical Research**, 5 set. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00324>
- 109 CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2201–2237, dez. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.007>

110 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. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1466–1478, 1 fev. 2000. <https://doi.org/10.1021/ja991638h>

111 MANNU, A.; GRABULOSA, A.; BALDINO, S. Transfer Hydrogenation from 2-propanol to Acetophenone Catalyzed by [RuCl₂(η⁶-arene)P] (P = monophosphine) and [Rh(PP)₂]X (PP = diphosphine, X = Cl⁻, BF₄⁻) Complexes. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 162, 1 fev. 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10020162>

112 HELTZEL, J. M. et al. Transfer hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate from glycerol under aqueous conditions. **Chemical Communications**, v. 54, n. 48, p. 6184–6187, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8CC03157F>

113 AZUA, A.; SANZ, S.; PERIS, E. Water-Soluble Ir^{III} N-Heterocyclic Carbene Based Catalysts for the Reduction of CO₂ to Formate by Transfer Hydrogenation and the Deuteration of Aryl Amines in Water. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 14, p. 3963–3967, 1 mar. 2011. <https://doi.org/10.1002/chem.201002907>

114 CHEONG, Y.-J. et al. Iridium(NHC)-Catalyzed Sustainable Transfer Hydrogenation of CO₂ and Inorganic Carbonates. **Catalysts**, v. 11, n. 6, p. 695, 31 maio 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11060695>

115 FEDERSEL, C. et al. A Well-Defined Iron Catalyst for the Reduction of Bicarbonates and Carbon Dioxide to Formates, Alkyl Formates, and Formamides. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 50, p. 9777–9780, 10 nov. 2010. <https://doi.org/10.1002/anie.201004263>

116 HULL, J. F. et al. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a proton-switchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 383–388, 1 maio 2012. <https://doi.org/10.1038/nchem.1295>

117 CHEONG, Y.-J. et al. Valorization of Chemical Wastes: Ir(biscarbene)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Inorganic Carbonates Using Glycerol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 18, p. 6972–6978, 10 abr. 2020. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00050>

118 AINEMBABAZI, D. et al. Efficient transfer hydrogenation of carbonate salts from glycerol using water-soluble iridium N-heterocyclic carbene catalysts. **Green Chemistry**, v. 22, n. 18, p. 6093–6104, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0GC01958E>

119 ARMAREGO, W.L.F; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals**. Burthworth/Heinemann, 4th Edition, London,1996.

120 FRISCH, M. J. et al Gaussian 09, Revision A.02, Inc., Wallingford CT, 2016.

121 LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 08 dez 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.22885>

122 HANS, M. et al. Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 11, p. 2318–2325, 25 nov. 2015. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.252>

123 STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 945–956, abr. 1966. <https://doi.org/10.1016/0022-1902%2866%2980191-4>

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

125 BATISTA, A. A. et al. Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂ and RuCl₂(PPh₃)₂(N–N) complexes (N=pyridine derivatives and N–N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of RuCl₂(PPh₃)₂(phen). **Polyhedron**, v. 20, n. 17, p. 2123–2128, jul. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00744-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00744-6)

126 HONORATO, J. et al. “Half-Sandwich”/RuII Anticancer Complexes Containing Triphenylphosphine and p-Substituted Benzoic Acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200076>

127 Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry**; Wiley: Hoboken, 2009.

128 Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2008.

129 SOUZA, P. H. M., Estudos Eletroquímicos de Complexos de Cu(II) de Antibióticos da Classe das Fluorquinolonas. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, **Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte**, 2011, 119p.

130 MAROÑ, A. M. et al. Luminescent phosphine ruthenium(II) complexes with 8-hydroxyquinoline derivative ligands. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 765–772, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.026>

131 MIECZNIKOWSKI, J. R. et al. Introduction to Homogenous Catalysis with Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alcohols: An Experiment for Undergraduate Advanced Inorganic Chemistry Students. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 5, p. 657–661, maio 2011. <https://doi.org/10.1021/ed1001575>

132 ALBRIGHT, T. A.; FREEMAN, W. J.; SCHWEIZER, E. E. Nuclear magnetic resonance studies. IV. Carbon and phosphorus nuclear magnetic resonance of phosphine oxides and related compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 40, n. 23, p. 3437–3441, nov. 1975. <https://doi.org/10.1021/jo00911a030>

133 GRAMINHA, A. E. et al. Ruthenium(II) complexes containing 2-pyridineformamide- and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and PPh₃: NMR and electrochemical studies of cis–trans-isomerization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 69, n. 4, p. 1277–1282, abr. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.005>

134 SANTIAGO, M. O. et al. ³¹P{¹H}-n.m.r. as a tool for identification of ruthenium isomers containing PPh₃ or 1,4-bis(diphenylphosphino)butane ligands. X-ray structures of the cis-{RuCl₂(PPh₃)₂ [4,4'-(*-X*)2-2,2'-bipy]} complexes [X=*-H*, *-Me*, *-SMe* and (*-Cl*, *-Me*)]. **Transition Metal Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 170–175, mar. 2005. <https://doi.org/10.1007/s11243-004-2238-5>

135 VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2006. 203 f.

136 GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 1, p. 81–122, out. 1971. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0)

137 DO PRADO, C. R. A. **Síntese de Compostos Organometálicos de Rutênio como Catalisadores da Desidrogenação do Ácido Fórmico**. Tese (Doutorado em Química em andamento). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023.

138 PAK, J.; HAN, S.-J.; WEE, J.-H. Precipitation of potassium-based carbonates for carbon dioxide fixation via the carbonation and re-carbonation of KOH dissolved aqueous ethanol solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 131669, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131669>

139 STUEBER, D. et al. Carbonates, Thiocarbonates, and the Corresponding Monoalkyl Derivatives. 1. Their Preparation and Isotropic ¹³C NMR Chemical Shifts. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 8, p. 1902–1911, 16 mar. 2001. <https://doi.org/10.1021/ic0012266>

140 MA, Y. et al. Raman and infrared spectroscopic quantification of the carbonate concentration in K₂CO₃ aqueous solutions with water as an internal standard. **Geoscience Frontiers**, v. 12, n. 2, p. 1018–1030, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.03.002>

141 STEFÁNSSON, A. et al. Magnesium bicarbonate and carbonate interactions in aqueous solutions: An infrared spectroscopic and quantum chemical study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 198, p. 271–284, fev. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.032>

142 SOUZA, L. C. M. et al. Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium. **RSC Advances**, v. 6, n. 58, p. 53130–53139, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA05616D>

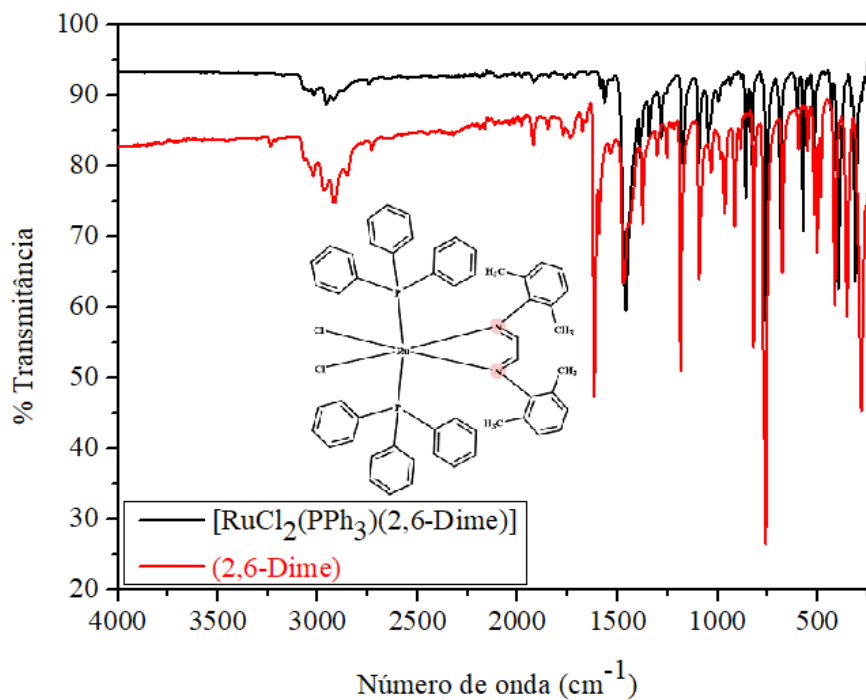
143 GUIMARÃES, E. C. **Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica em Reações de Hidrogenação de Alcenos dos Complexos de Fórmula Geral trans-[RuCl₂(dppb)(N-N)]**. 2022. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2020. 83 f.

144 CHAPMAN, D. The infrared spectra of liquid and solid formic acid. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 225, 1956. <https://doi.org/10.1039/JR9560000225>

145 THOMAS, O. Studies of the carboxyl group. Part II.—The potential function of the formate ion and the formic acid molecule. **Discuss. Faraday Soc.**, v. 9, n. 0, p. 339–350, 1950. <https://doi.org/10.1039/DF9500900339>

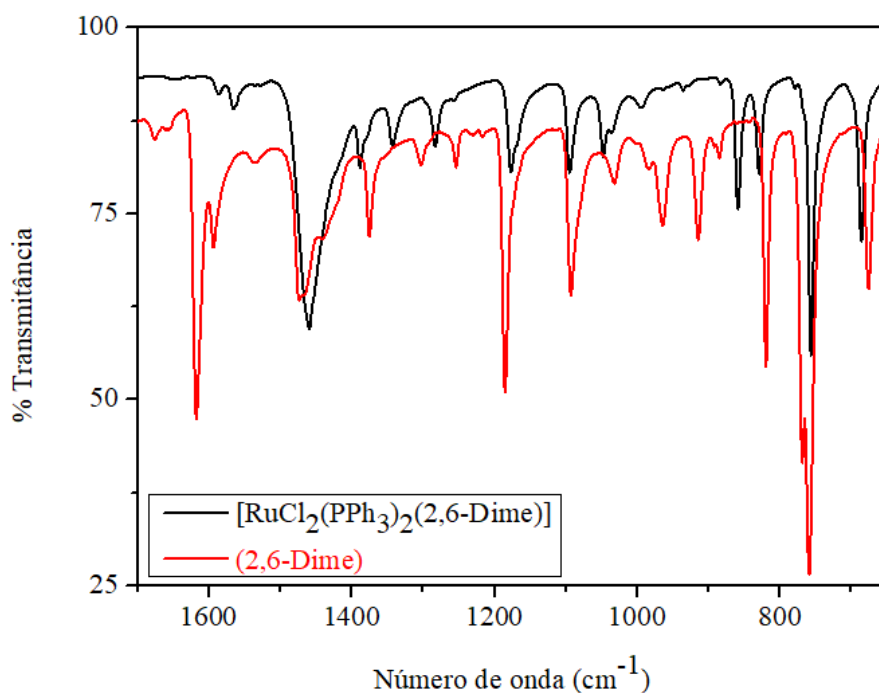
APÊNDICE A: Espectros de IV ampliados nas regiões entre 1700-200 cm^{-1} .

Figura 64: Espectro vibracional na região do IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



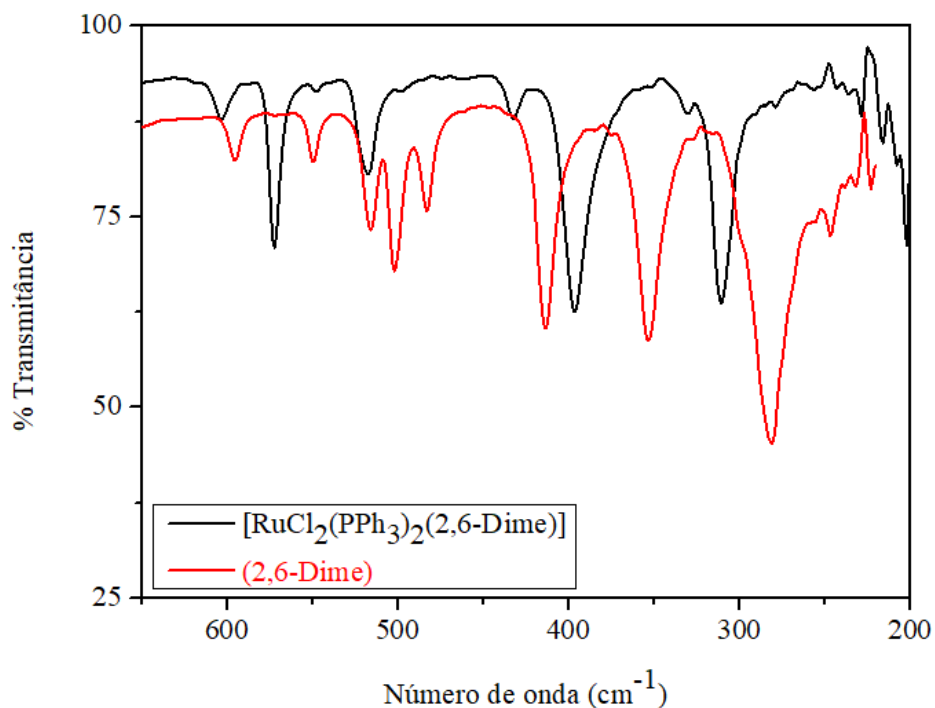
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 65: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.



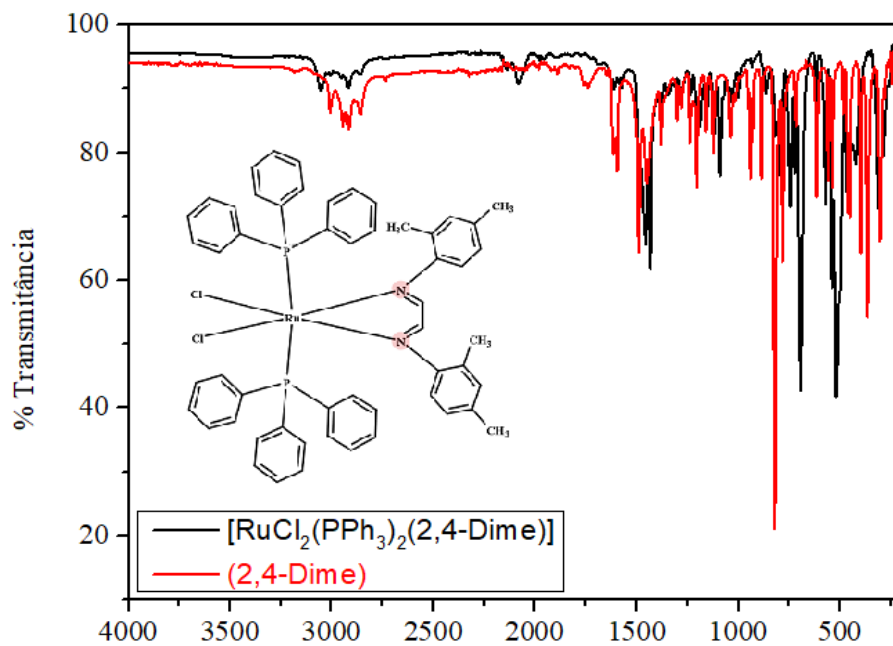
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 66: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.



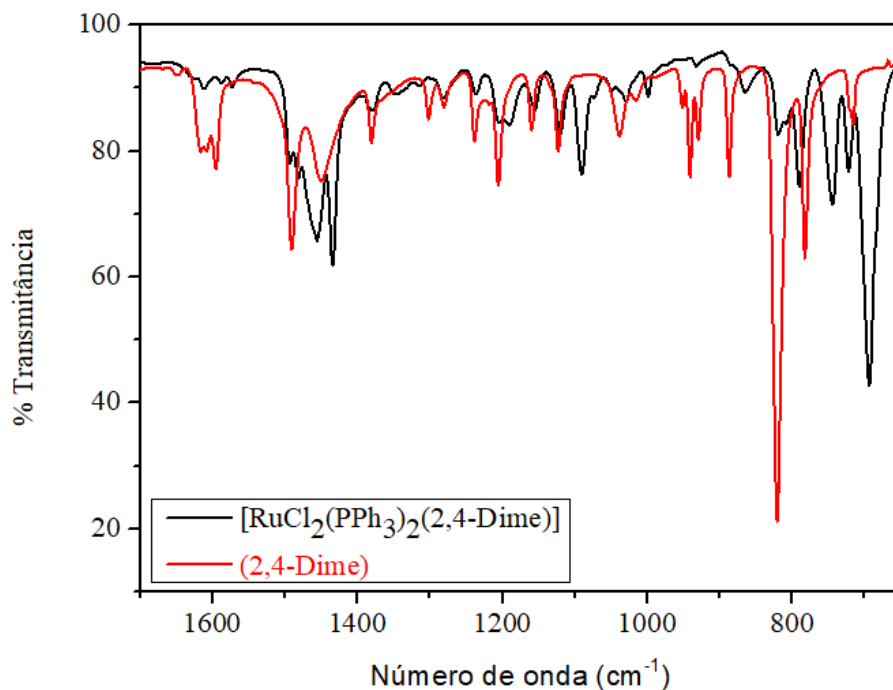
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 67: Espectro vibracional na região do IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



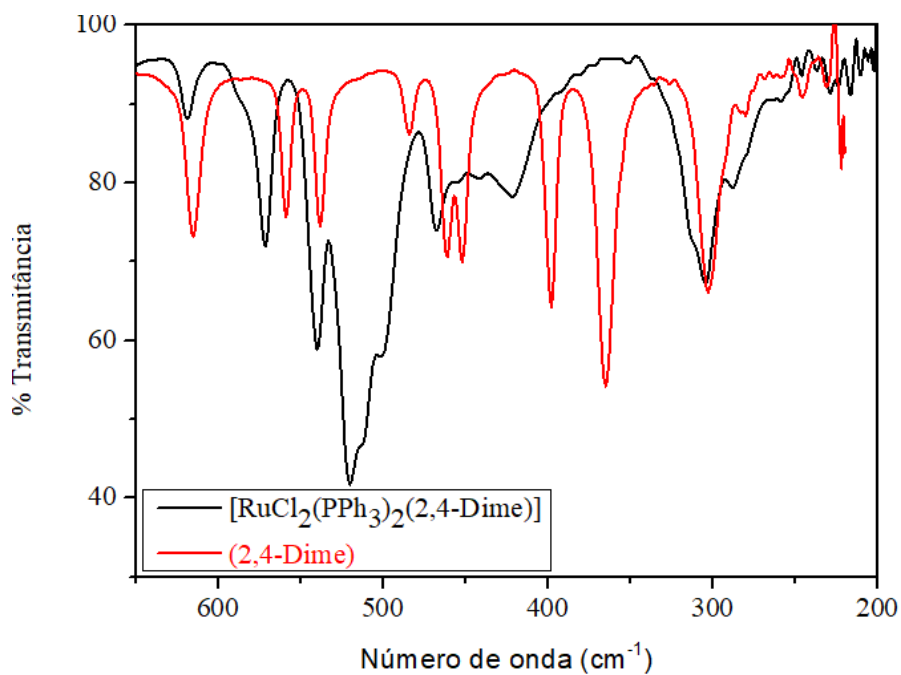
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 68: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 69: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.

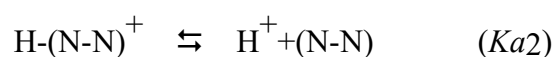
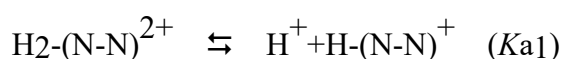


Fonte: Dados da Pesquisa.

APÊNDICE B: Estudos de pKa dos ligantes

Nesta seção está apresentado a metodologia utilizada para a determinação dos valores de pKa das diiminas (utilizadas na síntese dos complexos) a partir da titulação potenciométrica de seus ácidos conjugados.¹⁴⁶

O equilíbrio ácido-base da etapa de ionização da forma protonada pode ser representado pelas equações:

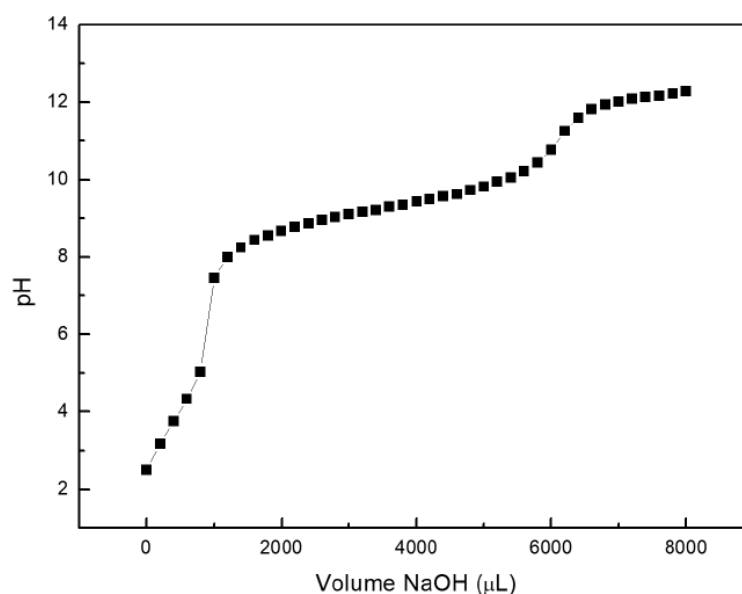


Procedimento:

Preparou-se uma solução de acetronila/água 30 % contendo NH_4BF_4 (109,8 mg; 100 mmol), HBF_4 (13 μL ; 100 μmol) e a diimina ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Essa solução foi transferida para um copo de camada dupla de borosilicato, onde foi agitada por cerca de 15 segundos para a total dissolução dos compostos. Finalmente, mediu-se o pH a cada adição de 200 μL de NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), previamente padronizado.

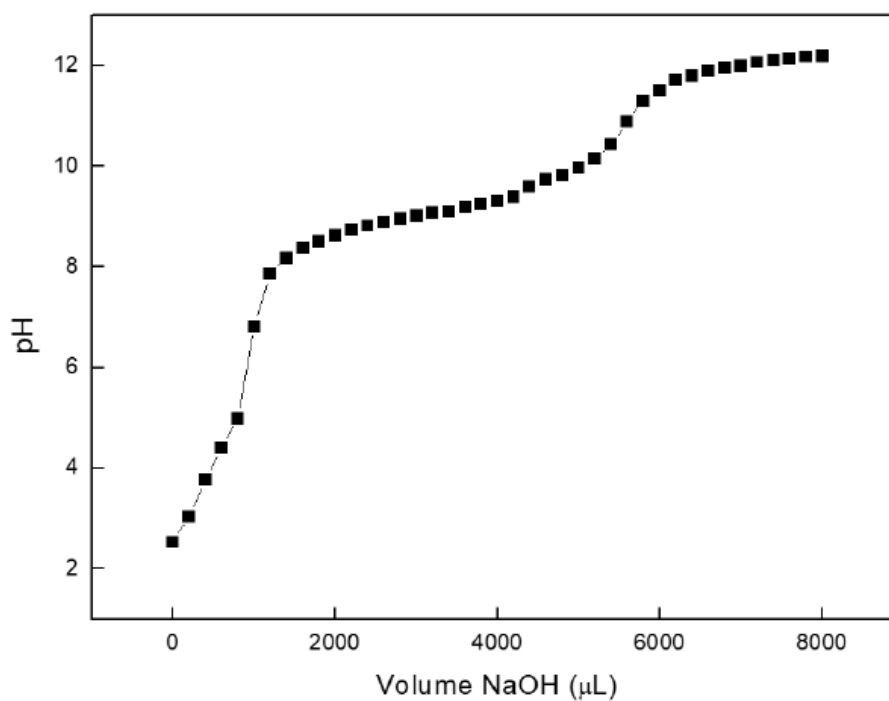
As curvas de titulação obtidas estão apresentadas a seguir.

Figura 70: Curva de titulação do ligante (2,4,6-Trime).



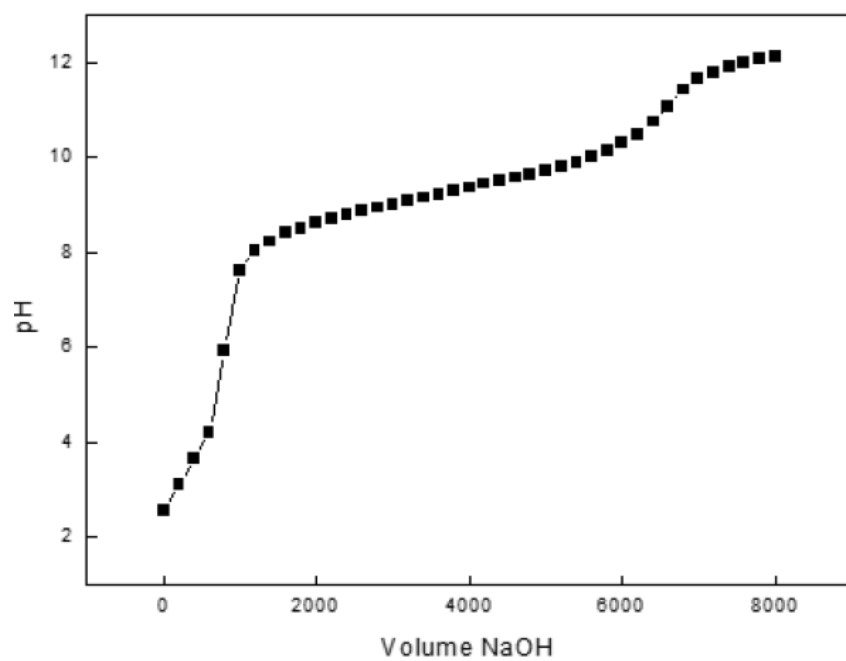
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 71: Curva de titulação do ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

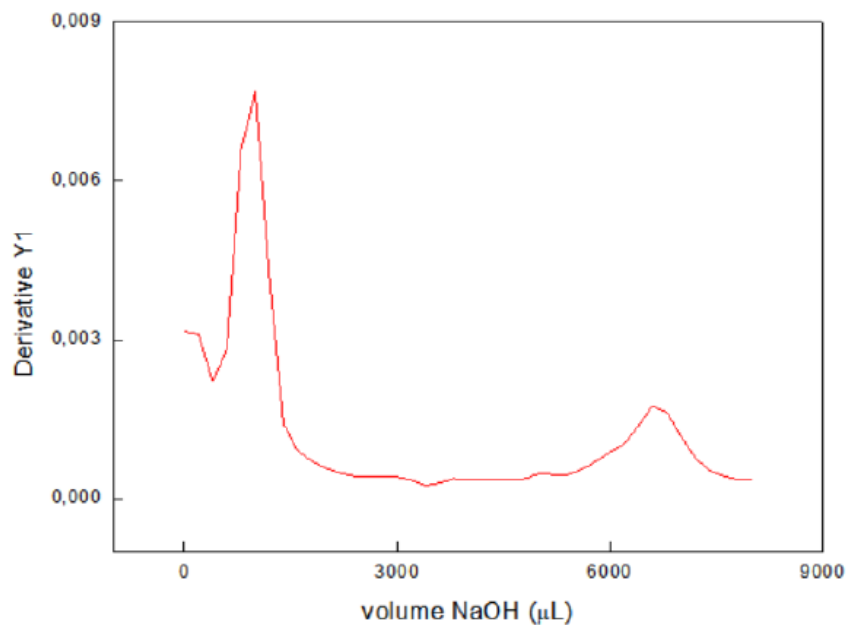
Figura 72: Curva de titulação do ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

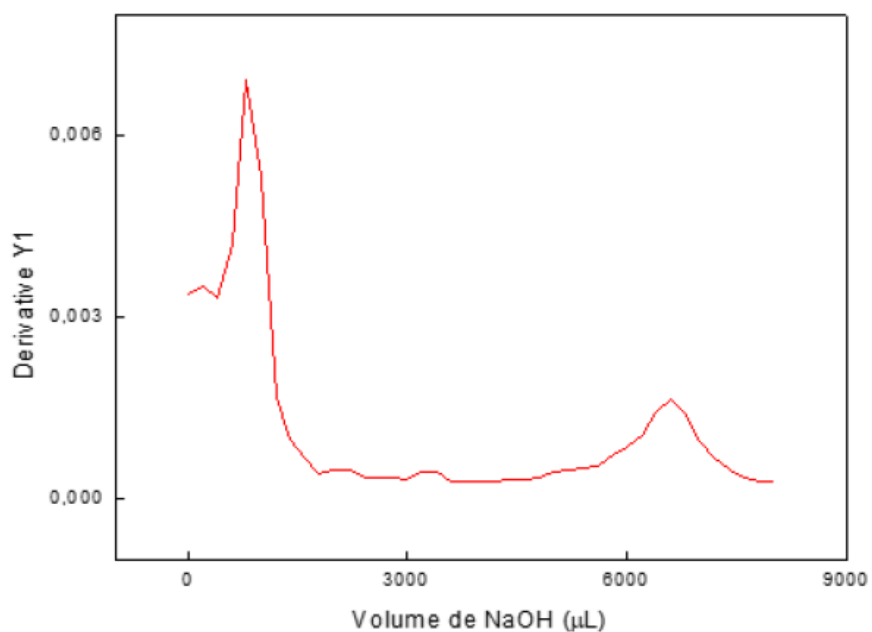
Os gráficos de derivada da curva de titulação mostram os pontos de viragem e estão apresentados a seguir.

Figura 73: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4,6-Trime).



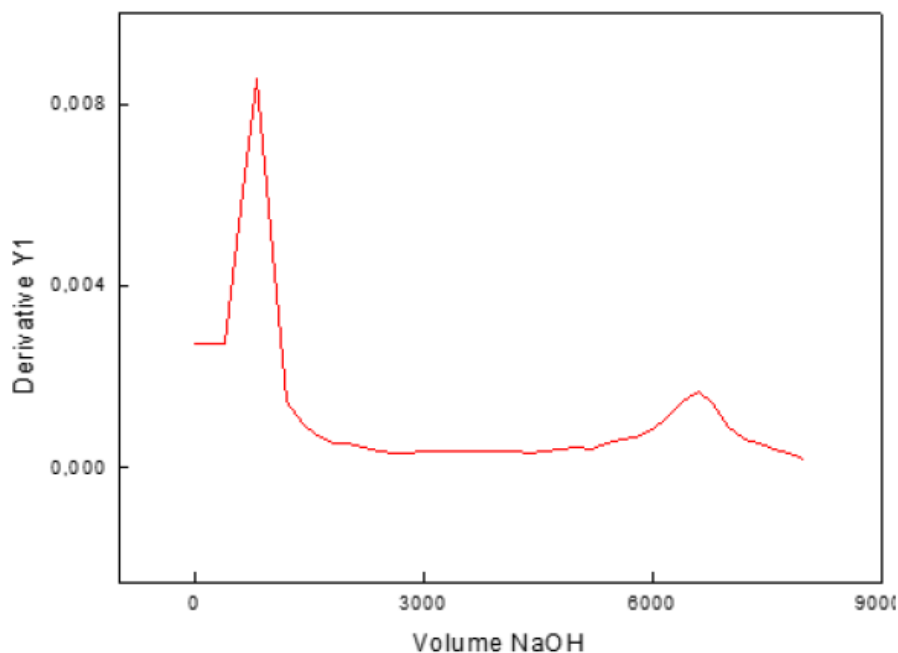
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 74: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 75: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

A **Tabela 25** mostra os valores obtidos para o pK_{a1} e pK_{a2} , cada um com o seu respectivo desvio padrão (DP) para 3 triplicatas.

Tabela 25: Valores de pK_{a1} e pK_{a2} e DP para os ligantes.

Diimina	$pK_{a1} \pm DP$	$pK_{a2} \pm DP$
(2,4,6-Trime)	$3,72 \pm 0,052$	$9,16 \pm 0,052$
(2,4-Dime)	$4,04 \pm 0,091$	$8,91 \pm 0,136$
(2,6-Dime)	$3,68 \pm 0,043$	$8,90 \pm 0,160$

Fonte: Dados da Pesquisa.

Os experimentos realizados para o estudo desses pK_a 's foram realizados pela Vitória B. Messias, durante um período de iniciação científica no nosso grupo.

Referência utilizada:

146 EL-GYAR, S.A.; HAMED, MMA, ABDALLA, EM, MAHMOUD, MR. Medium effects on the acid dissociation constants of some diimine heterocyclic bases. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, v. 124 (2), p. 127-133, 1993.

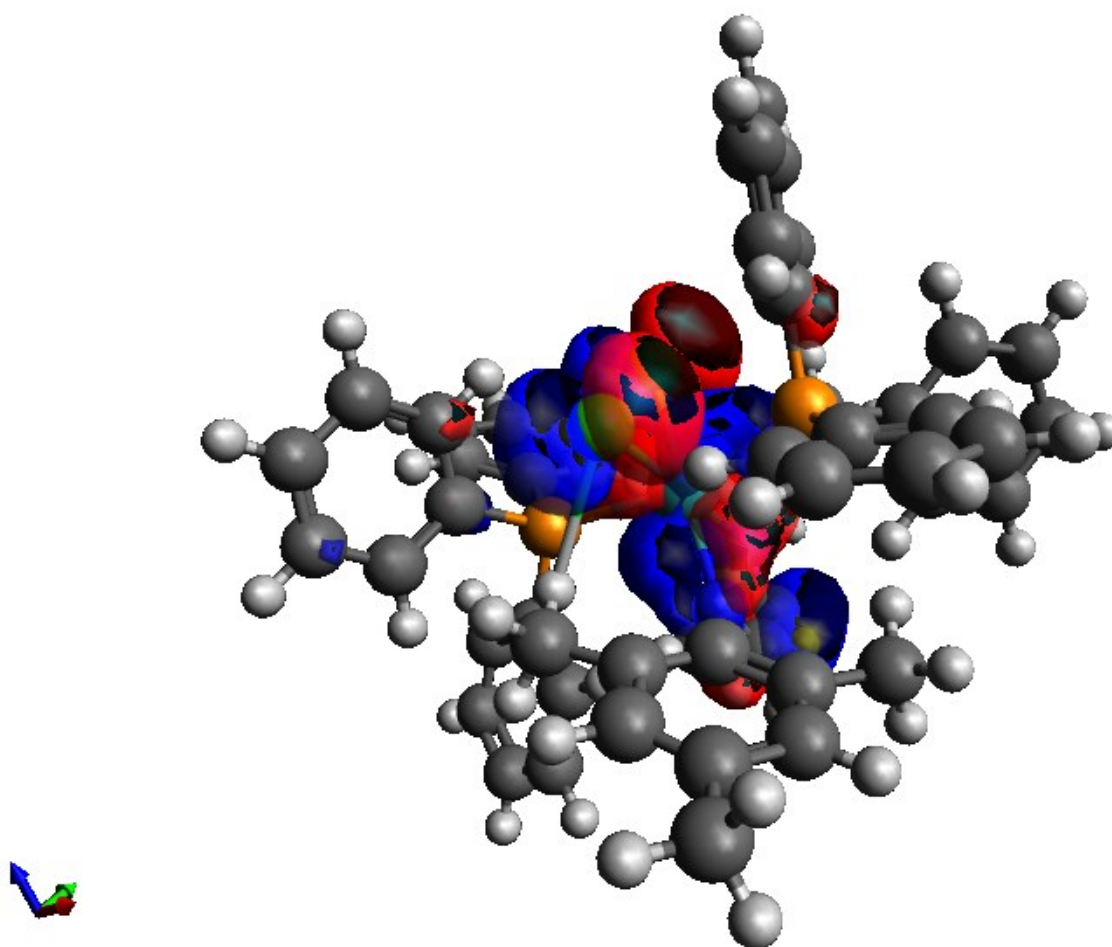
<https://doi.org/10.1007/BF00808670>

APÊNDICE C: Orbitais de fronteira calculados por DFT.

Para as Figuras a seguir, os átomos são identificados como:

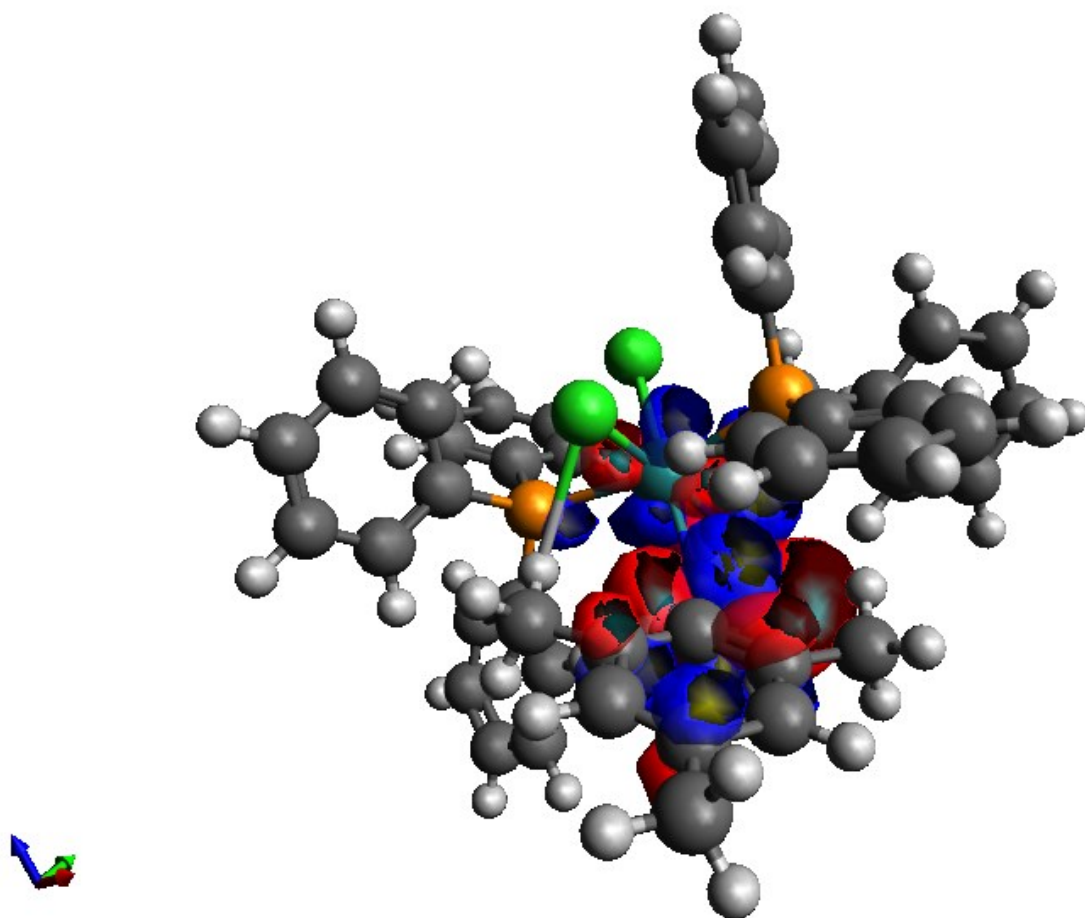
- Verde: Cloro;
- Azul claro: Rutênio;
- Azul escuro: Nitrogênio;
- Laranja: Fósforo;
- Branco: Hidrogênio;
- Cinza: Carbono.

Figura 76: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).



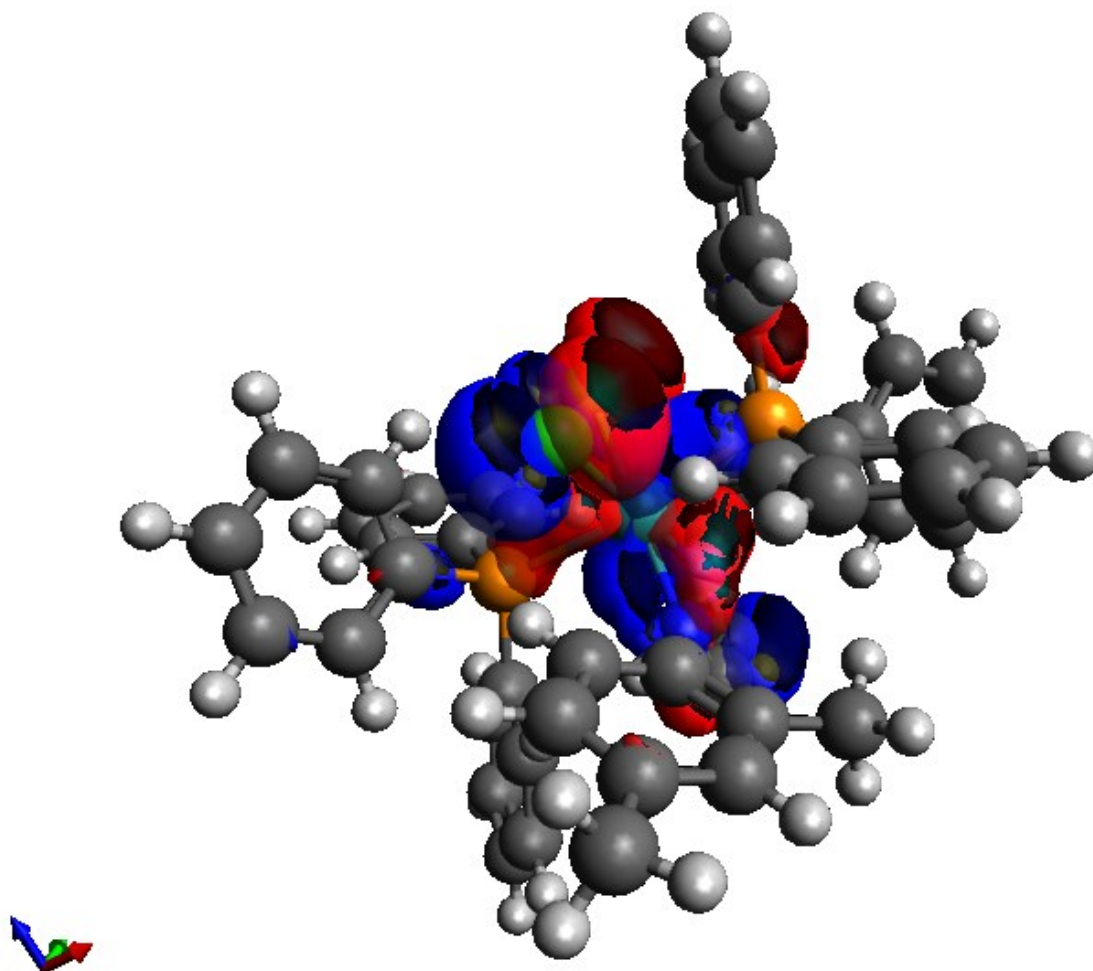
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 77: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).



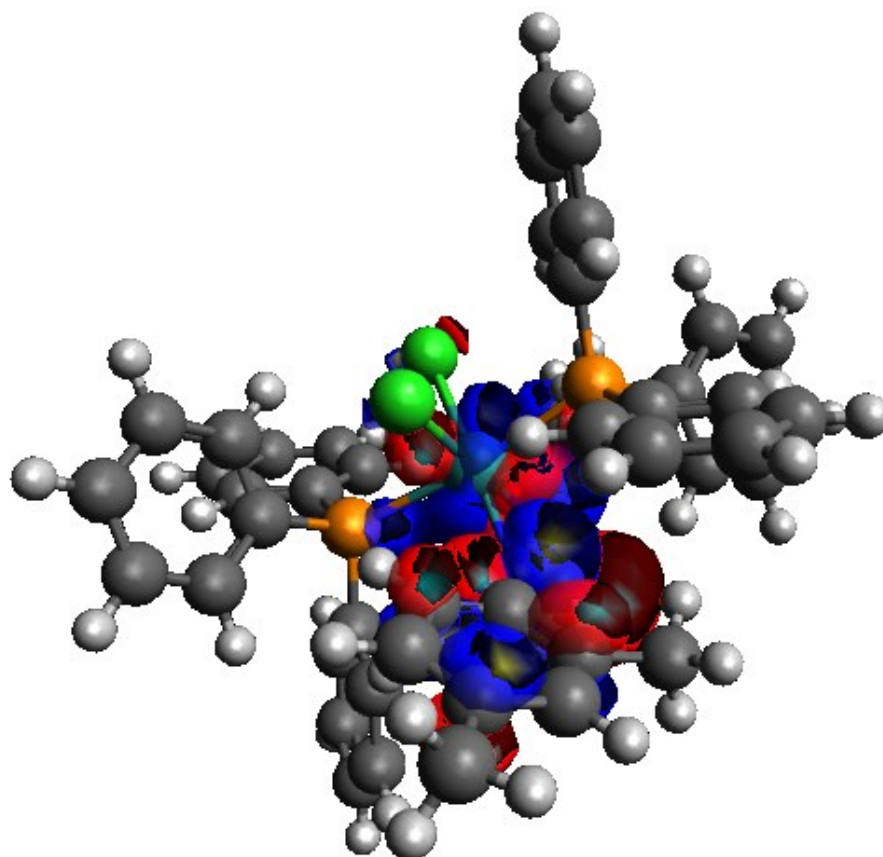
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 78: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).



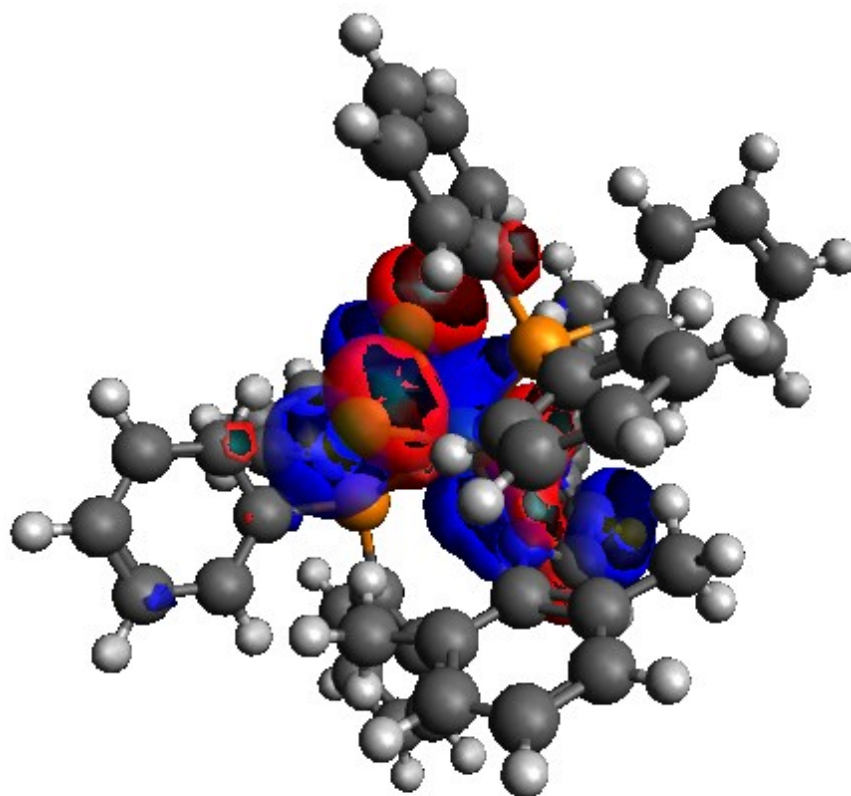
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 79: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).



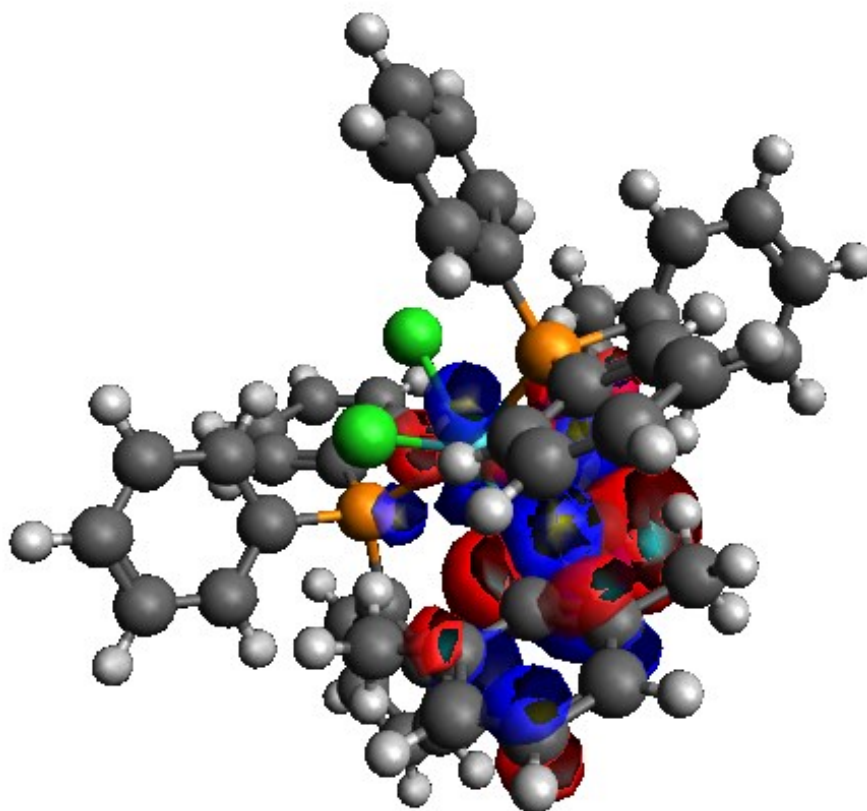
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 80: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 81: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.