



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



BÁRBARA PIRES DE SENE CAETANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO(II) COMO POTENCIAIS
CATALISADORES PARA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES N-C**

Uberlândia - MG, Junho de 2023

BÁRBARA PIRES DE SENE CAETANO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO(II) COMO POTENCIAIS
CATALISADORES PARA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES N-C.**

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

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Uberlândia - MG, Junho de 2023

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

C128 Caetano, Bárbara Pires de Sene, 1992-
2023 Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio(II) como potenciais catalisadores para formação de ligações N-C [recurso eletrônico] / Bárbara Pires de Sene Caetano. - 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.2023.413>

Inclui bibliografia.

1. Química. I. Bogado, André Luiz, 1976-, (Orient.).

II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.

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 5I - 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, 372, PPGQUI				
Data:	Trinta de junho de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:25
Matrícula do Discente:	12022QMI003				
Nome do Discente:	Bárbara Pires de Sene Caetano				
Título do Trabalho:	"Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio(II) como potenciais catalisadores para formação de ligações N-C"				
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 por meio de webconferência, link (<https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3a890c18b08c434ce48de77f8f067cd3e4%40thread.tacv2/1684756777665?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-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: Wendell Guerra, da Universidade Federal de Uberlândia; Lincoln Lucílio Romualdo, Universidade Federal de Catalão e André Luiz Bogado, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. André Luiz Bogado, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e de 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):

Aprovada.

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 **Andre Luiz Bogado, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2023, às 16:22, 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 **Wendell Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2023, às 16:22, 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 **Lincoln Lucilio Romualdo, Usuário Externo**, em 03/07/2023, às 10:34, 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 **4523141** e o código CRC **B6C27385**.

Referência:

Processo

nº

23117.036478/2023-61

SEI nº 4523141

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Luiz Bogado por todo apoio, dedicação, paciência e por tudo que tem me ensinado ao longo desses anos.

Aos companheiros do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI).

Ao Prof. Dr. Leonardo T. Ueno (ITA) pelas análises de DFT.

Ao Prof. Dr. Luciano M. Lião (IQ-UFG Campus Samambaia) pelas análises de ressonância magnética nuclear.

Ao Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo (IQ-UFCAT) pelas análises de espectrometria de massas.

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

RESUMO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados três ligantes carbenos N-heterocíclicos (tetrafluoroborato de 1,3-dimesitilimidazólio (IMes.HBF₄); tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazólio (*i*Pr.HBF₄); tetrafluoroborato de 1,3-dicicloexilimidazólio (ICy.HBF₄)) a partir da reação de fechamento do anel de seus respectivos doadores diimínicos com ácido tetrafluorobórico. A partir destes ligantes, foram sintetizados complexos organometálicos de fórmula geral [RuCl₂(NHC)(*p*-cym)] partindo do precursor metálico binuclear [RuCl(μ-Cl)₂(*p*-cym)]₂ (onde *p*-cym = *para*-cimeno). Todos os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível, infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono, análise elementar de CHN e condutividade molar iônica. Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível e infravermelho apresentaram resultados esperados de acordo com a literatura tanto para os ligantes quanto para os complexos. A ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi fundamental para identificar a estrutura dos ligantes e de seus respectivos complexos. Foi possível comprovar a coordenação do ligante ao centro metálico devido a presença de duplos dubletos característicos dos hidrogênios sp² do ligante *p*-cym na região entre 5,5 e 4,5 ppm. Os complexos foram, posteriormente, aplicados como pré-catalisadores em reações de N-alkilação de aminas via empréstimo de hidrogênio com álcool e apresentaram boa atividade catalítica. O complexo [RuCl₂(IMes)(*p*-cym)] apresentou melhor desempenho em ausência de base, com valor de TON de 152,0 e TOF de 6,3 h⁻¹ e o complexo [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)] teve seu melhor desempenho em presença de base, com valor de TON de 226,7 e TOF de 9,4 h⁻¹.

Palavras-chave: Carbenos N-heterocíclicos, Organocatálise, Complexos de rutênio, Complexos organometálicos, Catálise Homogênea.

ABSTRACT

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

In this work, three N-heterocyclic carbene ligands were synthesized and characterized from the ring-closing reaction of its corresponding diimine donors using tetrafluoroboric acid. These ligands were used to synthesize organometallic complexes of general formula $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ using the metallic binuclear $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2(p\text{-cym})]_2$ ($p\text{-cym}$ = *para*-cymene) as precursor. All compounds characterizations were performed using ultraviolet and visible spectroscopy, infrared spectroscopy, hydrogen and carbon nuclear magnetic resonance, elemental analysis and molar conductivity. Ultraviolet and visible and infrared spectra showed results according to literature for both ligands and complexes. Hydrogen nuclear magnetic resonance was fundamental to identify the structures of the ligands and its corresponding complexes. It was possible to prove the coordination of the ligand to the metallic center due to the presence of double doublets characteristic of the sp^2 hydrogens of the *p*-cym ligand in the region between 5.5 and 4.5 ppm. The complexes were Applied as pre-catalysts in reactions of N-alkylation of amines via hydrogen borrowing with alcohol and showed good catalytic activity. $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$ complex performed better in the absence of base, with a TON value of 152.0 and TOF of 6.3 h^{-1} , and $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ complex had its best performance in presence of base, with a TON value of 226.7 and TOF of 9.4 h^{-1} .

Keywords: N-heterocyclic carbenes, Organocatalysis, Ruthenium complexes, Organometallic complexes, Homogeneous catalysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Os primeiros NHCs mais estáveis: (A) imidazol-2-ilideno, (B) imidazolidin-2-ilideno, (C) benzimidazolin-2-ilideno e (D) 1,2,4-triazolin-5-ilideno.	12
Figura 2. Arranjo singleto em um sistema de carbeno estável.	13
Figura 3. Diagrama de energia entre uma reação na presença e ausência de catalisador.	14
Figura 4. Estrutura do doador ligante 2,4,6-trime.	20
Figura 5. Estrutura do doador NN-2,6- <i>i</i> Pr.	20
Figura 6. Estrutura do doador NN-ICy.	21
Figura 7. Estrutura do ligante IMes.HBF ₄	22
Figura 8. Estrutura do ligante <i>i</i> Pr.HBF ₄	22
Figura 9. Estrutura do ligante ICy.HBF ₄	24
Figura 10. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].	26
Figura 11. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)].	26
Figura 12. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)].	27
Figura 13. Espectro de absorção no ultravioleta e visível para os doadores diimínicos NN-2,4,6-trime, NN-2,6- <i>i</i> Pr e NN-ICy em acetonitrila.	30
Figura 14. Espectro de absorção no infravermelho para o ligante NN-2,4,6-trime.	31
Figura 15. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ ; 500,13 MHz) do NN-2,4,6-trime.	32
Figura 16. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ ; 125,77 MHz) do NN-2,4,6-trime.	33
Figura 17. Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível do ligantes IMes.HBF ₄ , <i>i</i> Pr.HBF ₄ e ICy.HBF ₄ em diclorometano a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , 1,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e 1,0x10 ⁻³ mol L ⁻¹ , respectivamente.	35
Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante IMes.HBF ₄	36
Figura 19. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ ; 500,13 MHz) do ligante IMes.HBF ₄	37
Figura 20. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ ; 125,77 MHz) do ligante IMes.HBF ₄	38
Figura 21. Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (NHC)(<i>p</i> -cym)] e do complexo precursor [RuCl(μ-Cl) ₂ (<i>p</i> -cym)] ₂ em diclorometano a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	40
Figura 22. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo precursor [RuCl(μ-Cl) ₂ (<i>p</i> -cym)].	42
Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].	44
Figura 24. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ ; 500,13 MHz) do complexo Ru-IMes. * pico não identificado.	46

Figura 25. Espectro de RMN- ¹ H (CDCl ₃ ; 500,13 MHz) do complexo precursor [RuCl(μ-Cl) ₂ (<i>p</i> -cym)].	47
Figura 26. Espectro de RMN- ¹³ C (CDCl ₃ ; 125,77 MHz) do complexo Ru-IMes.	48
Figura 27. Espectro de RMN 2D H- ¹³ C (CDCl ₃) do complexo Ru-ICy.	49
Figura 28. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].	51
Figura 29. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].	52
Figura 30. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)].	53
Figura 31. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo [RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)].	54
Figura 32. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)].	55
Figura 33. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo [RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)].	56
Figura 34. Curva de calibração para a Anilina.	58
Figura 35. Curva de calibração para o 2-feniletanol.	58
Figura 36. Cromatograma para anilina e 2-feniletanol.	60
Figura 37. Cromatograma da reação de N-alquilação da anilina catalisada pelo complexo RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)] na presença de KOC(CH ₃) ₃ .	63
Figura 38. Fragmento do primeiro produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)] na presença de KOC(CH ₃) ₃ , identificado como N-difeniletanimina.	64
Figura 39. Fragmento do segundo produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)], identificado como (1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina.	65
Figura 40. Cromatograma da reação de N-alquilação da anilina catalisada pelo complexo RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)] na presença de KOC(CH ₃) ₃ em diferentes condições.	67
Figura 41. Fragmento do produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo [RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)] na presença de base, identificado como N-(1-feniletil)anilina.	68
Figura 42. Produtos formados na reação de N-alquilação de aminas utilizando os complexos de fórmula geral [RuCl ₂ (NHC)(<i>p</i> -cym)] como catalisadores: (A) N-difeniletanimina; (B) (1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina; (C) N-(1-feniletil)anilina; (D) 3-fenilbutirofenona.	70

Lista de Esquemas

Esquema 1. Esquema geral de uma reação de N-alquilação utilizando o método de empréstimo de hidrogênio.	15
Esquema 2. Síntese dos doadores diimínicos.	19
Esquema 3. Síntese dos ligantes NHC.	21
Esquema 4. Desprotonação do carbeno e síntese do complexo de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$	25
Esquema 5. Reação de N-alquilação de uma amina utilizando um álcool ramificado.	28

Lista de Tabelas

Tabela 1. Concentrações (mol L ⁻¹) utilizadas para a construção das curvas de calibração.	28
Tabela 2. Dados de análise elementar para os doadores diimínicos.	29
Tabela 3. Principais atribuições de IV e RMN ¹ H e ¹³ C para os grupos imínicos dos precursores doadores do grupo R-N=C-R'.	33
Tabela 4. Dados de análise elementar para os ligantes NHCs.	34
Tabela 5. Principais atribuições de IV e RMN ¹ H e ¹³ C para o grupo R-N=C-R' dos ligantes NHCs e seus respectivos precursores doadores diimínicos.	39
Tabela 6. Valores experimentais de condutividade molar iônica para os ligantes NHCs a 20°C em diclorometano e a 25° em acetonitrila.	39
Tabela 7. Dados obtidos experimentalmente na análise de espectroscopia na região do UV/Vis em diclorometano a 1,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ para os complexos.	41
Tabela 8. Principais atribuições de IV e RMN ¹ H e ¹³ C para o grupo R-N=C-R' dos complexos [RuCl ₂ (NHC)(<i>p</i> -cym) e seus respectivos precursores ligantes NHCs.	45
Tabela 9. Valores experimentais de condutividade molar iônica para os ligantes NHCs e complexos [RuCl ₂ (NHC)(<i>p</i> -cym)] a 20°C em diclorometano e a 25°C em acetonitrila.	45
Tabela 10. Principais atribuições de deslocamentos químicos δ , multiplicidades e constantes de acoplamento <i>J</i> para os ligantes e complexos sintetizados neste trabalho.	50
Tabela 11. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/Vis do complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].	52
Tabela 12. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/vis do complexo [RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)].	54
Tabela 13. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/vis do complexo [RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)].	56
Tabela 14. Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas otimizadas dos complexos (1) Ru-IMes, (2) Ru- <i>i</i> Pr e (3) Ru-ICy.	57
Tabela 15. Equações da reta e coeficientes lineares para a anilina e 2-feniletanol.	59
Tabela 16. Tempos de retenção dos componentes da amostra.	59
Tabela 17. Concentrações de anilina e feniletanol em t = 0h e t = 24h utilizando diferentes complexos e na ausência de catalisador.	61
Tabela 18. Taxa de consumo e conversão dos substratos em produtos utilizando diferentes complexos e na ausência de catalisador.	61
Tabela 19. Compostos identificados após 24h de reação e seus respectivos tempos de retenção * produtos da reação.	63
Tabela 20. Taxas de conversão dos produtos formados na reação de N-alkilação de aminas catalisada pelo complexo [RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)] na presença de base.	66

Tabela 21. Taxas de conversão dos produtos formados na reação de N-alkilação de aminas catalisada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ na presença de base.	68
Tabela 22. Valores de TON e TOF calculados para os catalisadores $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$ e $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$	69

Lista de Abreviaturas

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

δ – Deslocamento químico em ppm

^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

J – Constante de acoplamento

TMS – trimetilsilano

TFD – Teoria do funcional da densidade

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia

m/z – razão massa/carga

NN – Ligante bidentado genérico com dois átomos de nitrogênio

IL – Transição intraligante

TCML – Transferência de carga metal-ligante

TON – *Turnover number*

TOF – *Turnover frequency*

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Rutênio	12
1.2	Carbenos N-Heterocíclicos	12
1.3	Catálise	14
2	Objetivos	16
3	Parte Experimental	17
3.1	Considerações Gerais	17
3.1.1	Obtenção da atmosfera inerte de Argônio	17
3.1.2	Solventes	17
3.1.3	Reagentes	17
3.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho	17
3.1.5	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	18
3.1.6	Ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio	18
3.1.7	Condutimetria.....	18
3.1.8	Análise elementar (C, H, N).....	18
3.1.9	Teoria do funcional da densidade (TFD)	18
3.1.10	Cromatografia em fase gasosa GC/FID.....	18
4	Síntese dos ligantes	19
4.1	N1-N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina (NN-2,4,6-trime).....	19
4.2	N1,N2-bis[2,6-bis(propano-2-il)fenil]etano-1,2-diimina (NN-2,6- <i>i</i> Pr)	20
4.3	N1,N2-diciclohexiletano-1,2-diimina (NN-ICy).....	20
4.4	Tetrafluoroborato de 1,3-dimesitilimidazólio (IMes.HBF ₄)	21
4.5	Tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazólio (<i>i</i> Pr.HBF ₄).....	22
4.6	Tetrafluoroborato de 1,3-dicicloexilimidazólio (ICy.HBF ₄).....	22
5	Síntese dos complexos	24
	Síntese dos complexos de Ru (II) contendo os ligantes Carbenos N-Heterocíclicos.....	24
5.1	[RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)].....	25
5.2	[RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)]	26

5.3	[RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)]	27
6	Curva de calibração	27
7	Ensaio catalítico	28
8	Resultados e Discussão	29
8.1	Ligantes diimínicos	29
8.1.1.	Análise elementar de CHN	29
8.1.2.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	29
8.1.3.	Espectroscopia na região do infravermelho	31
8.1.4.	Ressonância magnética nuclear	31
8.2.	Ligantes NHCs	34
8.2.1.	Análise elementar de CHN	34
8.2.2.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	34
8.2.3.	Espectroscopia na região do infravermelho	35
8.2.4.	Ressonância magnética nuclear	36
8.2.5.	Condutimetria	39
8.3.	Complexos [RuCl ₂ (NHC)(<i>p</i> -cym)]	40
8.3.1.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível	40
8.3.2.	Espectroscopia na região do infravermelho	42
8.3.3.	Condutimetria	45
8.3.4.	Ressonância magnética nuclear	45
8.3.5.	Teoria funcional da densidade	50
8.4.	Ensaio catalítico	57
9	Considerações finais	70
10	Referências	71

1 Introdução

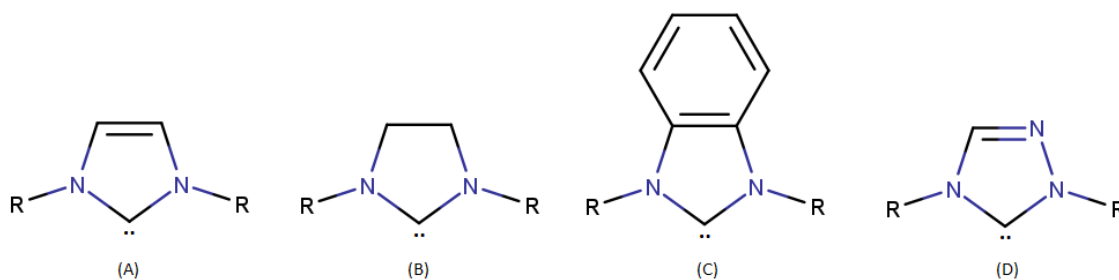
1.1 Rutênio

O Rutênio é um metal de transição de configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ localizado no grupo VIII da tabela periódica. Seu estado de oxidação varia entre -II e +VIII, sendo os mais comuns +II, +III e +IV e seus complexos são comumente constituídos por ligantes diimínicos, carbenos, fosfinas, dienos, entre outros.^[1,2,3,4] Por ser um elemento de baixa abundância, apresenta alto custo e é comercialmente encontrado na forma de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, um sal solúvel em água, metanol e etanol e precursor para diversos complexos que podem ser aplicados em química bioinorgânica, fotofísica, eletroquímica e em catálise.^[2,4,3] Há várias publicações acerca da aplicação de complexos organometálicos de rutênio em catálise homogênea, já que a presença de um centro metálico aumenta o rendimento dessas reações, além de serem aplicados em vários tipos de catálise, como em metátese de olefinas, acoplamento cruzado e N-alkilação de aminas, por exemplo.^[5] Complexos de rutênio também vêm sendo estudados como potenciais agentes antitumorais por apresentarem boa atividade antitumoral e menor toxicidade em relação a platina.^[2]

1.2 Carbenos N-Heterocíclicos

Segundo Pastre (2008, p. 873), “Os carbenos são espécies neutras contendo um átomo de carbono divalente com apenas seis elétrons de valência: dois em cada ligação e dois elétrons não-ligantes.”^[5] Os carbenos N-heterocíclicos, também conhecidos como NHCs, são cristais termodinamicamente estáveis utilizados como ligantes em química de coordenação, capazes de aumentar a capacidade dos metais de catalisar reações.^{[5][6]} Os primeiros NHCs mais estáveis caracterizados como (A) imidazol-2-ilideno e seu derivado saturado (B) imidazolidin-2-ilideno, (C) benzimidazol-2-ilideno e (D) 1,2,4-triazolin-5-ilideno foram descobertos em 1991 por Arduengo e colaboradores^[6] e estão apresentados na **Figura 1**.

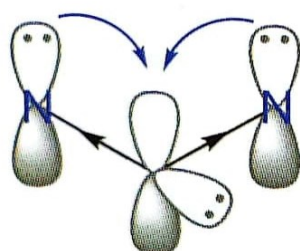
Figura 1. Os primeiros NHCs mais estáveis: (A) imidazol-2-ilideno, (B) imidazolidin-2-ilideno, (C) benzimidazol-2-ilideno e (D) 1,2,4-triazolin-5-ilideno.



Fonte: Literatura.^[5]

A estrutura A é o NHC mais comum, sendo desde a época de sua descoberta até hoje o foco de vários estudos, ainda sendo descobertas novas aplicações em diversas áreas da química. O centro carbênico é situado entre dois átomos de nitrogênio em um anel imidazólico aromático heterocíclico. Seu estado fundamental mais estável é o singleto, com um par isolado de elétrons localizado no orbital hibridizado sp^2 no plano do anel (HOMO) e um orbital p vazio perpendicular a ele (LUMO). Enquanto o heteroátomo possui efeito indutivo de retirada de elétrons σ , o par de elétrons adjacente a esse heteroátomo doa densidade eletrônica ao orbital p vazio, diminuindo a densidade eletrônica do centro carbênico. Isso confere aos NHCs sua característica mais importante: o forte caráter σ -doador.^[5, 7, 8]

Figura 2. Arranjo singleto em um sistema de carbeno estável.



Fonte: Literatura.^[8]

Além disso, a estabilidade dos NHCs também é promovida pela combinação de fatores eletrônicos e estéricos. A interação π que ocorre no anel imidazólico e a estabilização estérica oferecida por substituintes R volumosos, como mesitil (IMes) e isopropil (*i*Pr), ligados ao átomo de nitrogênio.^[7, 8]

O procedimento de formação de NHCs é basicamente a desprotonação de seus correspondentes sais azólicos utilizando uma base (como NaH, KH ou $KOC(CH_3)_3$) em THF. Por este ser um procedimento relativamente simples e por serem espécies estáveis à umidade e ao oxigênio, esta classe de ligantes têm sido uma alternativa ao uso de fosfinas na química de coordenação e química organometálica, uma vez que estes ligantes são mais estáveis ao ar.^[5, 7, 8]

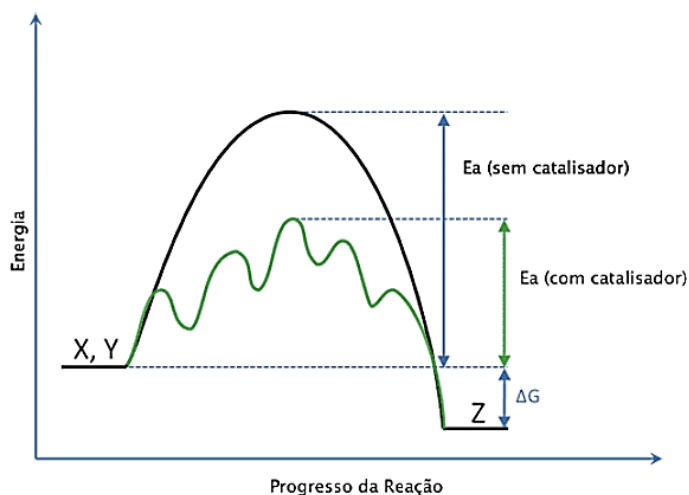
Carbenos N-heterocíclicos se ligam aos centros metálicos através de ligações coordenadas pelo seu par de elétrons. Apesar de serem fortes σ -doadores, pesquisas indicam que a ligação M-NHC em complexos de irídio com o ligante em arranjo trans envolve doação π do NHC para o centro metálico. Isso se deve ao menor comprimento de ligação o que resulta em uma doação parcial do orbital HOMO (π) do ligante para os orbitais d vazios do centro metálico, que são deficientes em elétrons.^[8]

Os NHCs são aplicados em estudos biológicos e farmacêuticos, química organometálica, fotofísica e, na maioria dos casos, em catálise.^[9,10] Estes ligantes são também comumente usados em uma variedade de reações orgânicas em ligações C-C e N-C, aminação, reação de Stetter, reações redox de aldeídos funcionais, entre outros. Quando isolados, podem ser utilizados como catalisadores orgânicos em diversas sínteses, como por exemplo aminação, hidroformilação, hidrogenação, reações de metátese etc. Por apresentarem forte caráter σ -doador, estes ligantes se tornam mais eficazes como catalisadores em alguns casos quando ligados a centros metálicos tais como rutênio, prata, cobalto, paládio, ferro, entre outros, em comparação com catalisadores convencionais.^[9,11]

1.3 Catálise

Um catalisador é um composto capaz de acelerar a reação através de parâmetros termodinâmicos, onde ocorre uma diminuição da energia de ativação ($\Delta^\ddagger G$) através de um caminho de reação alternativo sem que o mesmo seja consumido. Neste caminho alternativo, há a formação de intermediários instáveis e não-lábeis de energia de ativação mais baixa comparada com a reação não catalisada, e o produto é formado em uma etapa mais favorável em termos termodinâmicos.^[1, 12]

Figura 3. Diagrama de energia entre uma reação na presença e ausência de catalisador.



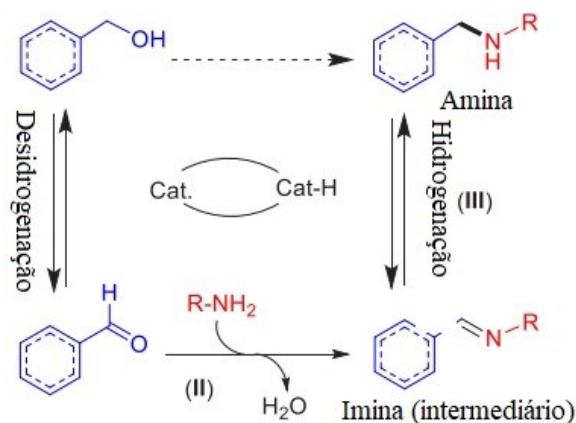
Fonte: Literatura.^[1]

Existem dois tipos de catálise: a catálise heterogênea, onde o catalisador possui grande superfície de contato e se encontra em uma fase diferente do meio reacional, e a catálise homogênea, onde o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase.^[1,9,17] Referente à catálise homogênea, devido ao fato de o catalisador geralmente ser um complexo organometálico solúvel, todos os sítios catalíticos são acessíveis e na maioria das vezes, pode-se fazer o ajuste da quimiosseletividade, regioseletividade e enantioseletividade do mesmo. Apesar de suas

vantagens, existe uma dificuldade de separação do produto da reação do catalisador.^[17] O método de separação do catalisador do meio reacional mais comumente utilizado por ser mais acessível é a destilação, que requer temperaturas elevadas, a não ser que o produto seja volátil. Porém muitos catalisadores são sensíveis a altas temperaturas, onde sua decomposição pode ocorrer abaixo de 150°C, levando a perda do mesmo, assim como outros métodos como cromatografia e extração.^[17] Sua aplicação é bastante abrangente, podendo ser adotada em várias reações como hidrogenação, oxidação, N-alkilação e formilação. A importância da catálise foi reconhecida pelo Prêmio Nobel da Química de 2021, intitulado “Organocatálise mediada por enamina e íon imínio”. Benjamin List e David MacMillan receberam o prêmio pelo desenvolvimento da organocatálise assimétrica, demonstrando que a prolina é um catalisador eficiente e pode conduzir este tipo de catálise.^[18]

As aminas são compostos orgânicos que contêm o grupo funcional $-NH_2$ em sua estrutura, sendo importantes e comumente aplicados na indústria farmacêutica, química de peptídeos e de produtos finos. Os métodos convencionais de N-alkilação de aminas são inviáveis por exigir o uso de reagentes tóxicos e/ou caros, além da baixa seletividade e geração estequiométrica de subprodutos, entre outros fatores.^[14] A N-alkilação de aminas com álcoois é um método interessante devido ao fato de ter como subproduto apenas a água (H_2O). Além disso, os álcoois são mais facilmente disponíveis se comparados com os haletos ou compostos carbonílicos, é facilmente convertido em um composto carbonílico devido à perda temporária do hidrogênio, tornando-se mais reativo com o nucleófilo.^[15,17] A N-alkilação de aminas catalisada por metais de transição utilizando álcoois como agentes alkilantes são feitas por um método conhecido por “*empréstimo de hidrogênio*” ou “*auto-transferência de hidrogênio*”.^[15] Este é um método simples e ambientalmente correto onde ocorre a formação de ligações C-C e C-heteroátomo em presença de catalisadores de metais de transição (Esquema 1).^[15,16]

Esquema 1. Esquema geral de uma reação de N-alkilação utilizando o método de empréstimo de hidrogênio.



Fonte: Adaptado da literatura.^[16]

O método de empréstimo de hidrogênio ocorre da seguinte forma: o hidrogênio é temporariamente removido de um álcool por um catalisador de metal de transição, formando assim um composto carbonílico, que é mais reativo e sofrerá um ataque nucleofílico da amina para formar um intermediário C=N. O intermediário formado será reduzido pelo complexo metal-hidreto e o ciclo catalítico se encerrará com a redução da ligação C=N causada pelo hidrogênio “emprestado” na primeira etapa, que é devolvido pelo catalisador e, por fim, chegando ao produto, a amina N-alquilada.^[16,19] Embora seja um método de baixo custo e viável devido a formação somente de água como subproduto, são necessárias altas temperaturas e maior tempo de reação para que haja a formação de produto.

Alguns fatores são os principais responsáveis pela seletividade e rendimento das reações. Estudos realizados por Fujita e colaboradores^[18] mostram que a N-alquilação da anilina catalisada pelo complexo $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (5,0 mol%Ir) e K_2CO_3 com excesso de 1-octanol em tolueno a 110°C por 17h formou apenas um produto: a benzilanilina, com taxa de conversão de 88%. Foi realizado o mesmo procedimento a 110°C por 40h e foram obtidos dois produtos. A seletividade nesta reação se mostrou maior para o produto monoalquilado (63%) do que para o produto dialquilado (36%). Ao substituir a anilina por benzilamina nesta reação de N-alquilação, a seletividade é invertida: a dialquilação é o produto majoritário da reação. Yigit e colaboradores^[19] trabalharam com a N-alquilação de aminas catalisada por complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$, com a finalidade de testar o efeito de bases fortes e fracas, tempos de reação, solvente e os próprios catalisadores. A reação foi feita com anilina e álcool benzílico. Como esperado, as reações apresentaram melhor eficiência em presença de base, sendo que a $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ apresentou melhor reatividade e a KOH foi a menos efetiva. Outras bases utilizadas foram Cs_2CO_3 e K_2CO_3 , que, na etapa de desidrogenação, interromperam a reação. Em tolueno, as reações apresentaram melhores rendimentos do que em dioxano. Neste trabalho, foram formadas apenas iminas e aminas monoalquiladas como produtos, sendo a amina o produto majoritário da reação com taxa de conversão entre 75% e 92%. Em temperaturas mais baixas e menor tempo de reação (100°C e 15h), a taxa de conversão da reação foi menor do que em temperatura mais elevada e maior tempo de reação (120°C e 24h).

2 Objetivos

- Sintetizar carbenos N-heterocíclicos contendo os ligantes 2,6-*i*Pr, 2,4,6-trime e cicloexil como substituintes periféricos nos NHCs;

- Caracterizar ligantes carbenos N-heterocíclicos utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono, infravermelho, ultravioleta e visível, espectrometria de massa e análise elementar (C, H, N);
- Sintetizar e caracterizar complexos organometálicos de rutênio(II) contendo ligantes NHCs utilizando as técnicas de espectrofotometria na região ultravioleta/visível, infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono e espectrometria de massas;

3 Parte Experimental

3.1 Considerações Gerais

3.1.1 Obtenção da atmosfera inerte de Argônio

Todas as sínteses foram feitas sob atmosfera inerte, que foi obtida pela passagem de fluxo de argônio através de um sistema de colunas contendo cloreto de cálcio, ácido sulfúrico concentrado, catalisador BTS e sílica gel. O procedimento adotado para manter o gás comercial seco a 99,999% consiste em manter a coluna com o catalisador a uma temperatura de 60°C para garantir a que o mesmo permaneça ativo. Procedência: Indústria Brasileira de Gases White Martins.

3.1.2 Solventes

Todos os solventes utilizados para sintetizar ligantes e complexos foram previamente purificados conforme sugere a literatura^[18]. Os solventes utilizados neste trabalho foram: tolueno, etanol, isopropanol, acetonitrila, acetato de etila, éter dietílico e diclorometano.

3.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), tolueno, THF, terc-butóxido de potássio ($\text{KOC}(\text{CH}_3)_4$), anilina, hexadecano e 2-feniletanol foram obtidas da marca Sigma-Aldrich®.

3.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Cary 630 da Agilent. As amostras foram inseridas diretamente no sensor ATR contendo um cristal de ZnSe. Faixa de varredura: $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.1.5 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com controlador de temperatura Shimadzu TCC-100. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico e as análises foram feitas na faixa de 200 a 800 nm.

3.1.6 Ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio

Todos os ligantes e complexos sintetizados neste trabalho foram submetidos a ressonância magnética nuclear. Foi utilizado um espectrofotômetro Bruker Avance III, 11,75 TESLA de 500,13 MHz. As análises foram feitas pelo Prof. Dr. Luciano Morais Lião no Laboratório de RMN do Departamento de Química da UFG – Goiânia. As amostras foram solubilizadas em CDCl_3 e os deslocamentos químicos foram baseados no trimetilsilano (TMS).

3.1.7 Condutimetria

A condutividade molar iônica dos ligantes NHCs e complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ foi realizada utilizando um condutivímetro Mettler Toledo Conductivity Meter FE30, utilizando um eletrodo Mettler Toledo modelo inLab®710 com constante de célula (k_{cel}) de $0,76 \text{ cm}^{-1}$ e sonda de temperatura acoplada ao eletrodo. As soluções foram preparadas em diclorometano e acetonitrila a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.8 Análise elementar (C, H, N)

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio de todos os compostos sintetizados neste trabalho foram realizados em um analisador CHNS-O Thermo Scientific FLASH 2000 no Laboratório de Compostos Inorgânicos – LCI da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal.

3.1.9 Teoria do funcional da densidade (TFD)

Os complexos de interesse deste trabalho foram submetidos a cálculos de funcional teórico da densidade, realizados pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Bases funcionais utilizadas nos cálculos: B3LYP/Lanl2dz para o centro metálico; 6-31G*(d) para os demais átomos, 6-31+G(d) para o *p*-cym em diclorometano.

3.1.10 Cromatografia em fase gasosa GC/FID

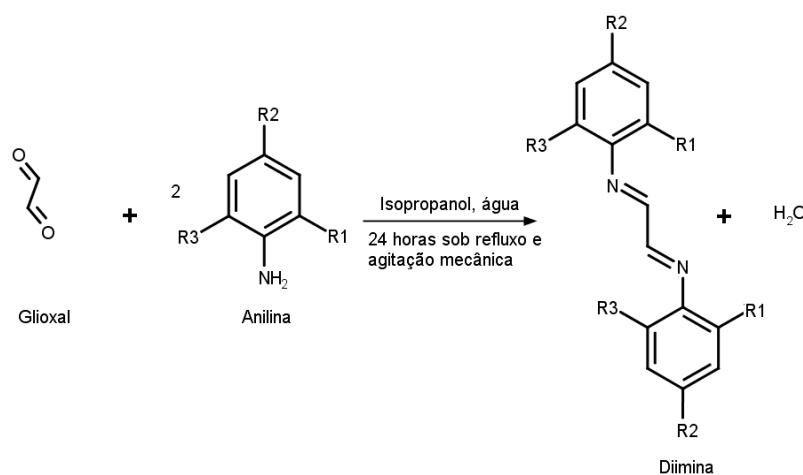
As curvas de calibração, bem como taxas de conversão das catálises foram determinadas através da cromatografia a gás utilizando um cromatógrafo Shimadzu CG-C Configurações do equipamento: tempo de análise de 13 minutos, temperatura do injetor 200°C ; temperatura do

detector de ionização por chama: 250°C; temperatura do forno: de 170°C a 200°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min, mantendo-se constante até o fim da análise. Fluxo de gás de 2,5 mL min⁻¹. Características da coluna cromatográfica: coluna capilar de fase semi-polar com comprimento de 30,0m, diâmetro interno de 0,25mm e espessura de filme de 0,25µm.

4 Síntese dos ligantes

• A rota de obtenção para os doadores diimínicos é descrita como se segue^[24]: Foram dissolvidos 30ml da anilina de interesse em 15 mL de isopropanol e, em seguida, adicionaram-se 1,73 mL (38mmol) de glioxal 40% em água. A mistura foi submetida a agitação magnética em refluxo durante 24 horas. Após este período, o produto foi mantido em repouso até atingir a temperatura ambiente e, posteriormente, resfriado a 8°C. O produto foi filtrado ainda frio e lavado com água gelada.

Esquema 2. Síntese dos doadores diimínicos.



Fonte: Adaptado da literatura.^[23]

4.1 N1-N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina (NN-2,4,6-trime)

O NN-2,4,6-trime foi obtido na forma de cristais amarelos. MM: 292,43 g/mol. Rendimento: 80,2% (3,8 g). CHN experimental (calculado) para C₂₀H₂₄N₂: C 81,9 (82,2) % ; 8,4 (8,3) %; 9,3% (9,6) %. IV (ATR, cm⁻¹): 1616 (ν_{C=N}). RMN-¹H (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 8,1 (s, 2 H, H-1); 6,93 (s, 4 H, H-4); 2,3 (s, 6 H, *p*-CH₃); 2,18 (s, 12H, *o*-CH₃). RMN-¹³C (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 163,5 (C-1); 147,4 (C-2); 134,2 (C-5); 129,0 (C-4); 126,6 (C-3); 20,8 (*p*-CH₃); 18,2 (*o*-CH₃).

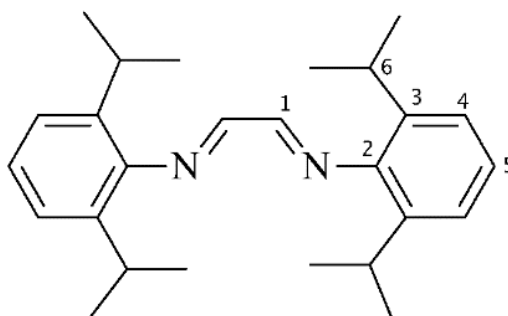
Figura 4. Estrutura do doador ligante 2,4,6-trime.

Fonte: A autora.

4.2 N1,N2-bis[2,6-bis(propano-2-il)fenil]etano-1,2-diimina (NN-2,6-*i*Pr)

O NN-2,6-*i*Pr foi obtido na forma de cristais amarelos. MM: 376,59 g/mol. Rendimento: 63,5% (3,8 g). CHN experimental (calculado) para C₂₆H₃₆N₂: C 84,51 (82,93) %; H 10,21 (9,64) %; N 7,33 (7,44) %. IV (ATR, cm⁻¹): 1626 (ν_{C=N}). RMN-¹H (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 8,1 (*s*, 2 H, H-1); 7,2 (*m*, 6 H, H-4); 2,9 (*m*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 4H, H-6); 1,2 (*d*, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 24 H, CH₃) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 163,3 (C-1); 148,0 (C-2); 136,7 (C-3); 125,1 (C-5); 123,2 (C-4); 28,1 (C-6); 23,4 (CH₃) ppm.

Figura 5. Estrutura do doador NN-2,6-*i*Pr.



Fonte: A autora.

4.3 N1,N2-diciclohexiletano-1,2-diimina (NN-ICy)

O NN'-ICy foi obtido na forma de cristais brancos. MM: 220,36 g/mol. (12,71% N). IV (ATR, cm⁻¹): 1595 (ν_{C=N}). RMN-¹H (CDCl₃, 500,13 MHz): δ (ppm) 7,9 (*s*, 2 H, H-1); 3,1 (*m*, 2 H, H-2); 1,8-1,3 (*m*, 20H, H-3, H-4, H-5) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 160,0 (C-1); 69,4 (C-2); 34,0 (C-3); 25,5 (C-5); 24,5 (C-4) ppm.

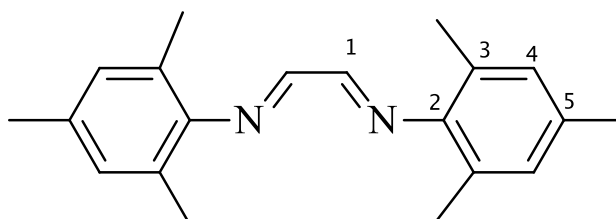
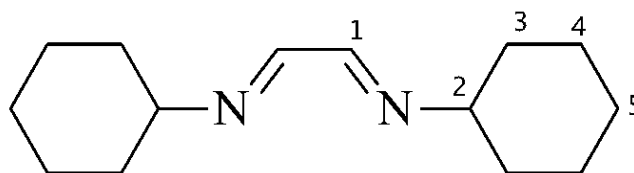
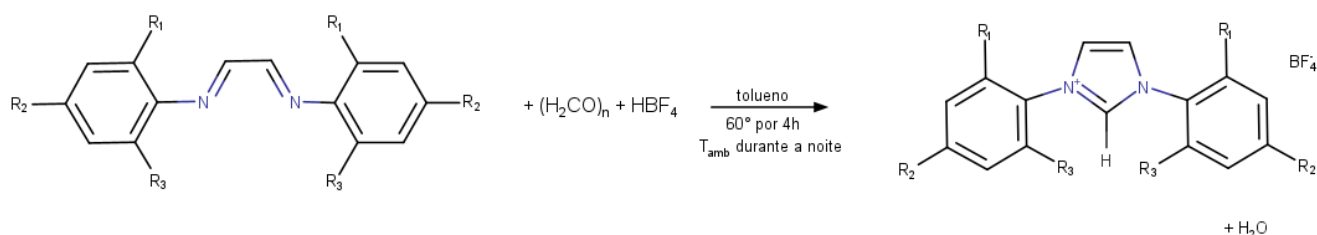


Figura 6. Estrutura do doador NN-ICy.

Fonte: A autora.

• A rota de obtenção dos ligantes NHC segue o método de Delaude^[23]: Em um Schlenk, foram adicionados 6,0 mmol de paraformaldeído, 20mL de tolueno e 7,0 mmol de HBF₄. A mistura foi submetida a agitação até a completa dissolução do paraformaldeído. Em seguida, foram adicionados 5,0 mmol da diimina de interesse (2,4,6-trime, 2,6-*i*Pr, ICy) em pequenas porções por 10 minutos. A mistura foi submetida a agitação por 4 horas em banho de glicerina a 60°C. Após este período, o balão foi resfriado lentamente até atingir temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado com funil de Büchner, lavado 4 vezes com 10mL de acetato de etila e seco a vácuo. O produto foi recristalizado a partir do isopropanol.

Esquema 3. Síntese dos ligantes NHC.

NHC	R ₁	R ₂	R ₃
IMes	CH ₃	CH ₃	CH ₃
<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	<i>i</i> Pr
ICy	H ₂	H ₂	H ₂

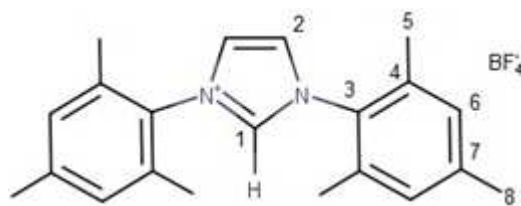
Fonte: Autora.

4.4 Tetrafluoroborato de 1,3-dimesitilimidazólio (IMes.HBF₄)

O ligante foi obtido na forma de cristais brancos. MM: 392,24 g/mol. Rendimento: 69,8% (2,75 g). CHN experimental (calculado) para C₂₁H₂₅N₂BF₄: C 64,6 (64,30) %; H 6,77% (6,42) %; N 7,69 (7,14) %. IV (ATR, cm⁻¹): 3000-2860 (ν_{C-H sp3}); 1680 (ν_{C=N}); 1530 (ν_{C=C}); 1060 (ν_{BF4}). RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz): δ (ppm) 8,8 (*s*, 1H, H-1); 7,5 (*d*, 2H, H-2, ³J_{H,H} = 0,78 Hz); 7,0

(s, 4H, H-6); 2,3 (s, 6H, H-8); 2,1 (s, 12H, H-5). RMN-¹³C (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 141,4 (C-1); 137,1 (C-3); 134,0 (C-4); 130,4 (C-7); 130,0 (C-6); 125,1 (C-2); 21,1 (C-8); 17,1 (C-5).

Figura 7. Estrutura do ligante IMes.HBF₄.

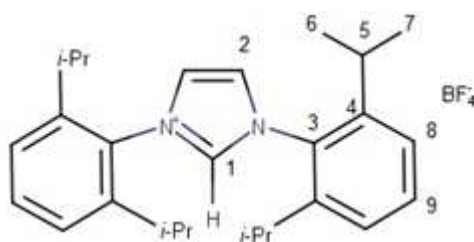


Fonte: A autora.

4.5 Tetrafluoroborato de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazólio (*i*Pr.HBF₄)

O ligante foi obtido na forma de cristais brancos. MM: 476,41 g/mol. Rendimento: 30,6% (570 mg). CHN experimental (calculado) para C₂₇H₃₇N₂BF₄: C 65,33 (68,07) %; H 7,66% (7,83) %; N 6,30 (5,88) %. IV (ATR, cm⁻¹): 2976-2870 (ν_{C-H} sp³); 1535 (ν_{C=N}); 1451 (ν_{C=C}); 1050 (ν_{HBF₄}). RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz): δ (ppm) 8,72-8,71 (t, 1H, H-1, ³J_{H,H} = 1,49 Hz); 7,86-7,85 (d, 2H, H-2, ³J_{H,H} = 0,87 Hz); 7,63-7,60 (t, 2H, H-9, ³J_{H,H} = 7,88 Hz); 7,40-7,39 (d, 4H, H-8, ³J_{H,H} = 7,88 Hz); 4,09-4,01 (m, 1H, CH(CH₃)₂ diimina, ³J_{H,H} = 18,25 Hz); 2,49-2,41 (hept, 4H, H-5, ³J_{H,H} = 6,81 Hz); 1,6 (s, 30H, CH₃ diimina); 1,33-1,31 (d, 14H, H-6, ³J_{H,H} = 6,89 Hz); 1,29-1,28 (d, 3H, CH(CH₃)₂ diimina, ³J_{H,H} = 5,59 Hz), 1,25-1,23 (d, 24H, H-6, ³J_{H,H} = 6,55 Hz). RMN-¹³C (CDCl₃, 125,77 MHz): δ (ppm) 145,0 (C-1); 137,0 (C-3); 132,3 (C-9); 126,6 (C-2); 124,8 (C-8); 29,1 (C-5); 24,4 (C-6); 23,8 (C-7). Os sinais em destaque em vermelho são referentes ao precursor amínico que não reagiu (ver Figura 3S em anexo).

Figura 8. Estrutura do ligante *i*Pr.HBF₄.



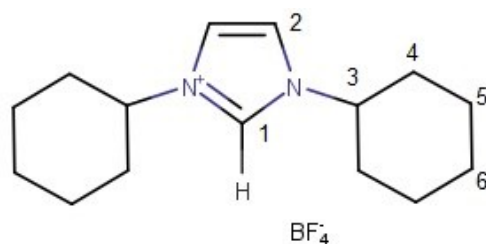
Fonte: A autora.

4.6 Tetrafluoroborato de 1,3-dicicloexilimidazólio (ICy.HBF₄)

O ligante foi obtido na forma de cristais brancos. MM: 320,18 g/mol. Rendimento: desconhecido. CHN experimental (calculado) para C₁₅H₂₅N₂BF₄: C 54,68 (56,26) %; H 7,65 (7,87) %; N 8,85 (8,75) %. IV (ATR, cm⁻¹): 2934-2860 (ν_{C-H} sp³); 1680 (ν_{C=N}); 1530-1460 (ν_{C=C}); 1060 (ν_{BF₄}). RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz): δ (ppm) 8,9 (s, 1H, H-1); 7,45-7,44 (d, 2H, H-2, ³J_{H,H} = 1,58

Hz); 4,35-4,28 (*m*, 2H, H-3, $^3J_{H,H} = 3,89$ Hz); 2,18-2,16 (*d*, 4H, H-4, $^3J_{H,H} = 11,22$ Hz); 1,92-1,82 (*m*, 4H, H-4, $^3J_{H,H} = 13,92$ Hz); 1,75-1,67 (*m*, 6H, H-5, $^3J_{H,H} = 4,27$ Hz); 1,51-1,42 (*m*, 4H, H-6, $^3J_{H,H} = 3,11$ Hz); 1,31-1,20 (*m*, 2H, H-5, $^3J_{H,H} = 3,60$ Hz). RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 125,77 MHz): δ (ppm) 133,1 (C-1); 120,3 (C-2); 60,0 (C-3); 33,3 (C-4); 24,9 (C-5); 24,5 (C-6).

Figura 9. Estrutura do ligante ICy.HBF₄.



Fonte: A autora.

5 Síntese dos complexos

Síntese dos complexos de Ru (II) contendo os ligantes Carbenos N-Heterocíclicos

Este procedimento foi dividido em duas etapas:

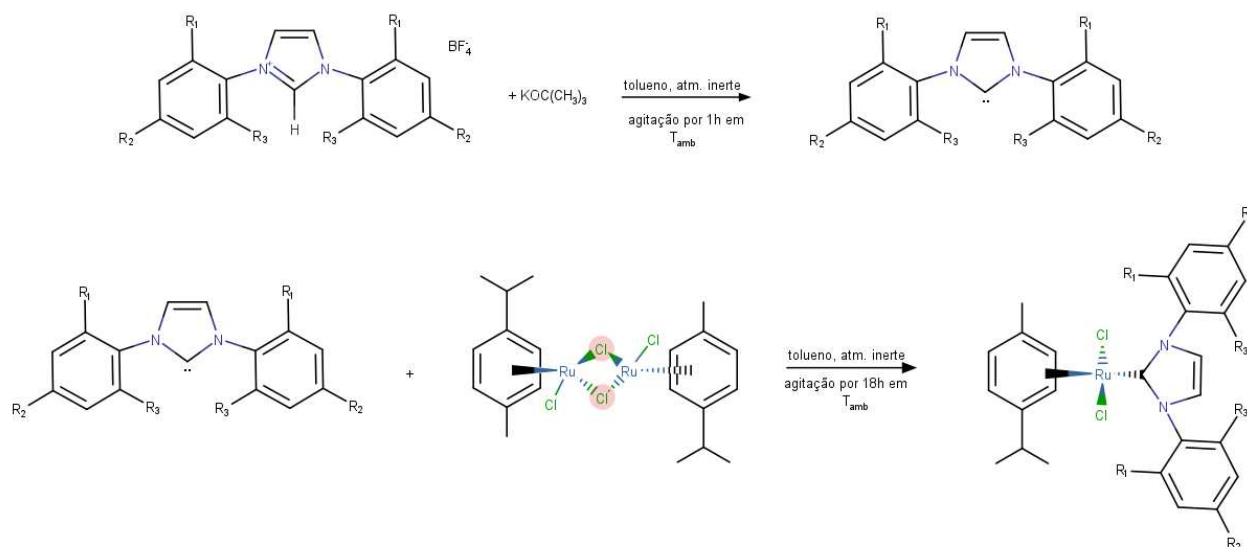
Primeira etapa: desprotonação do carbeno

Em um Schlenk, foram adicionados 10mL de tolueno, 0,35mmol do ligante e 0,35mmol de KOC(CH₃)₃. A mistura foi submetida a agitação por 1 hora.

Segunda etapa: síntese dos complexos [RuCl₂(NHC)(*p*-cym)]

Foi feita a transferência do ligante desprotonado da etapa anterior por cânula para um segundo Schlenk contendo 10mL de tolueno. Em seguida, foram adicionados 1,6mmol do precursor metálico [RuCl(μ-Cl)₂(*p*-cym)]. A mistura foi submetida a agitação em refluxo a 80°C por 18h. O solvente foi evaporado até cerca de 1mL e o produto foi recristalizado com éter dietílico.

Esquema 4. Desprotonação do carbeno e síntese do complexo de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$.

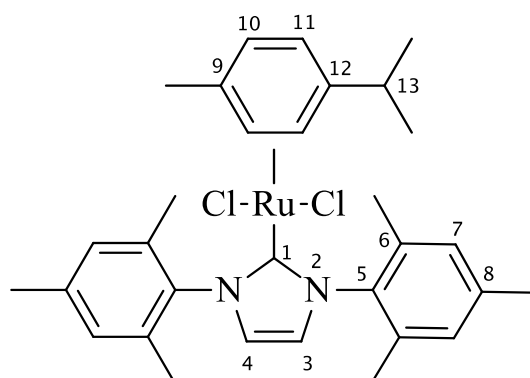


Fonte: Autora.

5.1 $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$

O complexo foi sintetizado na forma de pó alaranjado. MM: 610,63 g/mol. Rendimento: 35,4% (140 mg). IV (ATR, cm^{-1}): 2979-2845 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1600 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1485 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1071 (ν_{BF_4}). RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz): δ = 6,9 (*s*, 2 H, H-7); 5,0 (*d*, 2 H, ³*J*_{H,H} = 6,1 Hz, H-11), 4,8 (*d*, 2 H, ³*J*_{H,H} = 6,1 Hz, H-10); 4,5 (*ombro*, 2 H, H-3 e H-4); 2,9 (*hept.* 1 H, ³*J*_{H,H} = 6,9 Hz, H-13); 2,3 (*s*, 6 H, Mes-*o*-CH₃); 2,3 (*s*, 3 H, Mes-*p*-CH₃); 2,0 (*s*, 3 H, Cym-*p*-CH₃); 1,31 (*d*, 6 H, ³*J*_{H,H} = 6,9 Hz, Cym-CH(CH₃)₂). RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz): δ = 139,2 (C-6); 134,6 (C-5); 129,7 (C-7); 127,7 (C-8); 125,2 (C-3); 105,5 (C-12); 94,3 (C-9); 83,0 (C-11); 77,9 (C-10), 31,0 (Cym-CH(CH₃)₂); 2,4 (Cym-CH(CH₃)₂); 20,8 (Mes-*p*-CH₃); 18,4 (Mes-*o*-CH₃); 17,9 (Cym-*p*-CH₃) ppm. Uv/vis (CH₂Cl₂, 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm), (Log ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹): 230 (4,03), 278 (3,73), 340 (3,23), 430 (2,93).

Figura 10. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.

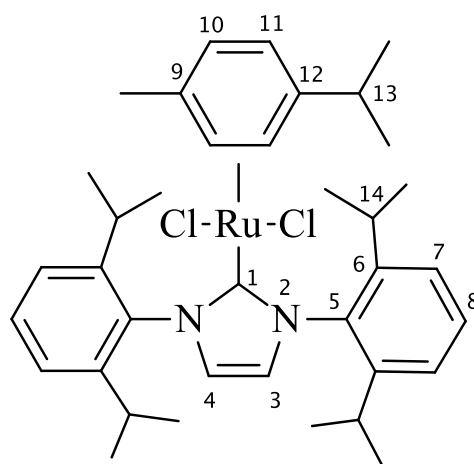


Fonte: Autora.

5.2 $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$

O complexo foi sintetizado na forma de pó alaranjado. MM: 695,74 g/mol. Rendimento: 28,6% (128 mg). IV (ATR, cm^{-1}): 2968-2856 ($\nu_{\text{C-H sp}^3}$); 1459 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1380 ($\nu_{\text{C=C}}$). RMN- ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz): $\delta = 8,1$ (*ombro*, 1 H, H-3), 7,5 (*t*, 1 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7,57$ Hz, H-8), 7,3 (*d*, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7,57$ Hz H-7); 5,4 (*d*, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 5,53$ Hz, H-11); 5,3 (*d*, 2 H $^3J_{\text{H,H}} = 5,53$ Hz, H-11); 2,9 (*m*, 1 H, H-13); 2,4 (*ombro*, 2 H, H-14); 2,1 (*s*, 3 H, Cym- $p\text{-CH}_3$); 1,30 – 1,16 (*m*, 28 H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. RMN- ^{13}C (CDCl_3 ; 125,77 MHz): $\delta = 145,3$ (C-6); 132,1 (C-8); 130,0 (C-5); 124,7 (C-7); 101,3 (C-12); 96,8 (C-9); 81,3 (C-11); 80,6 (C-10); 30,6 (C-13); 29,7 (C-14); 29,0, 24,9, 24,2, 22,1 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Uv/vis (CH_2Cl_2 , $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}), λ (nm), ($\text{Log } \epsilon$, L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$): 229 (4,06), 269 (3,74), 340 (3,27), 450 (3,28).

Figura 11. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.

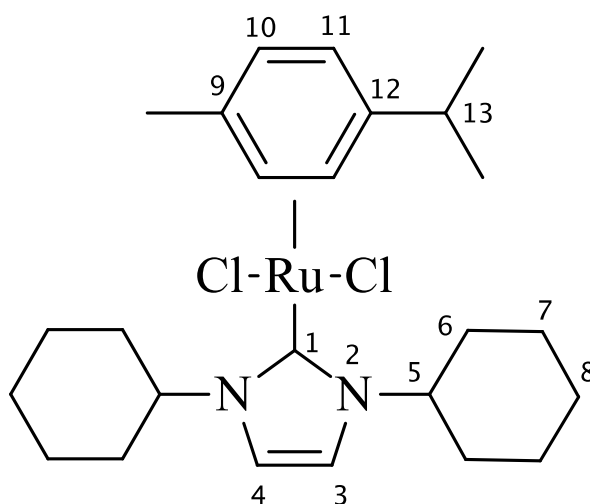


Fonte: Autora.

5.3 [RuCl₂(ICy)(*p*-cym)]

O complexo foi sintetizado na forma de pó cinza. MM: 539,18 g/mol. Rendimento: 58,3% (202 mg). IV (ATR, cm⁻¹): 2918-2835 (ν_{C-H sp³}); 1459 (ν_{C=N}); 1380 (ν_{C=C}). RMN-¹H (Fig. 40) (CDCl₃; 500,13 MHz): δ = 7,0 (*s*, 2 H, H-3 e H4); 5,4 (*d*, 2 H, ³J_{H,H} = 6,17 Hz), H-11); 5,1 (*d*, 2 H, ³J_{H,H} = 6,17 Hz); 4,8 (*tt*, 2 H, ³J_{H,H} = 11,8 Hz, H-5); 2,8 (*hept.* 1 H, ³J_{H,H} = 7,1 Hz, H-13); 2,1 (*s*, 3 H, *cym-p*-CH₃); 1,9 – 1,4 (*m*, 20 H, H-6, H-7 e H-8); 1,3 (*d*, 6 H, ³J_{H,H} = 7,1 Hz, *cym*-CH(CH₃)₂) ppm. RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz): δ = 171,3 (C-1); 118,4 (C-3); 105,1 (C-12); 97,3 (C-9); 59,3 (C-5); 35,9 (C-13); 29 – 23 (C-6, C-7 e C-8); 25,5 (*cym*-CH(CH₃)₂); 18,9 (*cym p*-CH₃) ppm. * picos não identificados. UV/vis (CH₂Cl₂, 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm), (Log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 230 (3,69), (244 (2,88), 415 (3,61).

Figura 12. Estrutura do complexo [RuCl₂(ICy)(*p*-cym)].



Fonte: Autora.

6 Curva de calibração

As curvas de calibração foram construídas a partir de diluições de soluções-padrão a 0,100 mol L⁻¹ de anilina e 0,150 mol L⁻¹ de 2-feniletanol em um balão volumétrico de 25 mL em THF a fim de analisar a conversão dos substratos em produtos. A Tabela a seguir mostra todas as diluições feitas para cada ponto da curva para a anilina, 2-feniletanol e padrão interno hexadecano.

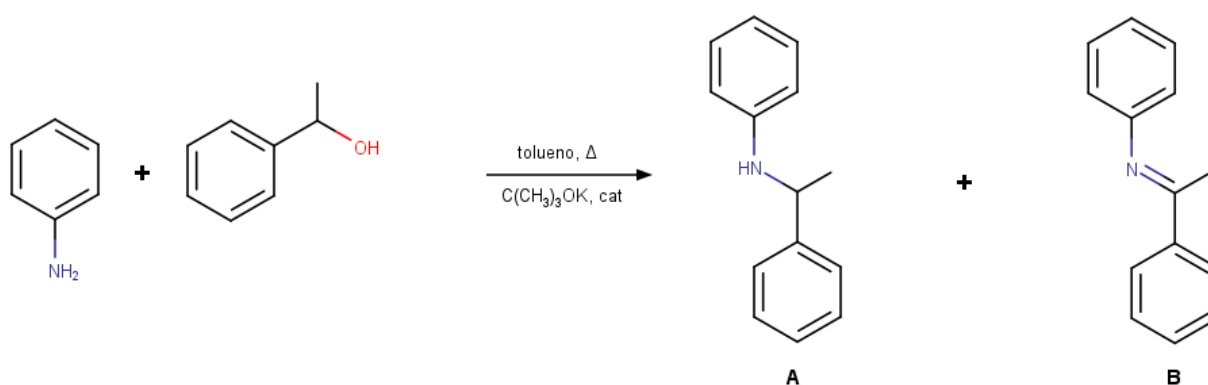
Tabela 1. Concentrações (mol L⁻¹) utilizadas para a construção das curvas de calibração.

Solução	Anilina	2-Feniletanol	Hexadecano
1	0,04	0,06	0,02
2	0,02	0,03	0,02
3	0,01	0,015	0,02
4	0,002	0,003	0,02
5	0,001	0,0015	0,02
6	0,0006	0,0009	0,02

7 Ensaios catalíticos

Em um frasco com tampa e rosca (4 mL), foram adicionados 3mL de tolueno, 1,0 mmol de anilina, 1,5 mmol de 2-feniletanol, 1,0 mmol de KOC(CH₃)₃, 0,01 mmol de catalisador e 0,025mmol (9,5 μL) do padrão interno hexadecano. A mistura foi submetida a agitação a 110°C em banho de glicerina durante 24h. Aliquotas foram analisadas por CG/FID nos tempos: t = 0h e t = 24h.

Esquema 5. Reação de N-alquilação de uma amina utilizando um álcool ramificado.



Fonte: A autora.

8 Resultados e Discussão

8.1 Ligantes diimínicos

8.1.1. Análise elementar de CHN

O resultado da análise elementar do ligante N,N'-2,4,6-trimetil está de acordo com os valores teóricos calculados a partir de sua estrutura, indicando sua pureza. Já o ligante NN-2,6-*i*Pr apresentou valores experimentais acima do esperado para os teores de C em relação aos cálculos teóricos, indicando a presença da amina precursora, ou ainda moléculas de solvente. O ligante ICy foi sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Valdemiro P.C. Jr da Unesp de Presidente Prudente, e foi utilizado como recebido.

Tabela 2. Dados de análise elementar para os doadores diimínicos.

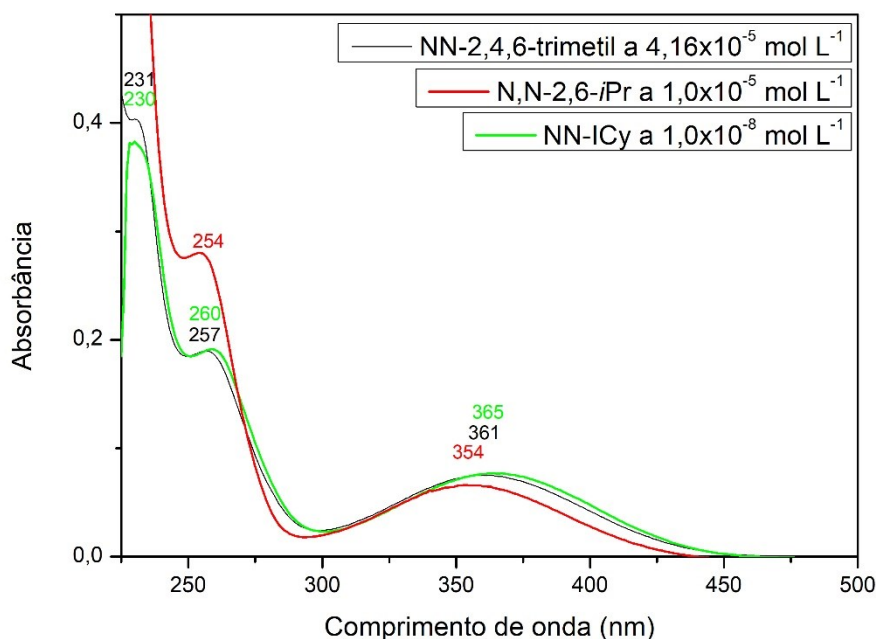
Composto	% C teor.	% C exp.	% H teor.	% H exp.	% N teor.	% N exp.
NN-2,4,6-trime	82,1%	81,9%	8,3%	8,4%	9,6%	9,3%
NN-2,6- <i>i</i> Pr	82,9%	84,5%	9,6%	10,2%	7,4%	7,3%

Fonte: Dados da pesquisa.

8.1.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para os doadores dos grupos diimínicos foram obtidos em acetonitrila a $4,16 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para NN-2,4,6-trime, $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para NN-2,6-*i*Pr e $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para NN-ICy e estão dispostos abaixo na Figura 13.

Figura 13. Espectro de absorção no ultravioleta e visível para os doadores diimínicos NN-2,4,6-trime, NN-2,6-*i*Pr e NN-ICy em acetonitrila.



Fonte: Dados da pesquisa.

O espectro de absorção do doador diimínico NN-2,4,6-trime apresenta três bandas na região do ultravioleta, sendo elas em $\lambda_1 = 231$ nm e $\log \epsilon = 4,10$ L mol⁻¹ cm⁻¹, $\lambda_2 = 257$ nm e $\log \epsilon = 3,78$ L mol⁻¹ cm⁻¹ referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C e em $\lambda_3 = 361$ nm e $\log \epsilon = 3,38$ L mol⁻¹ cm⁻¹, atribuído a transições intra-ligante (IL) do tipo $n \rightarrow \pi^*$ referente à ligação C=N.

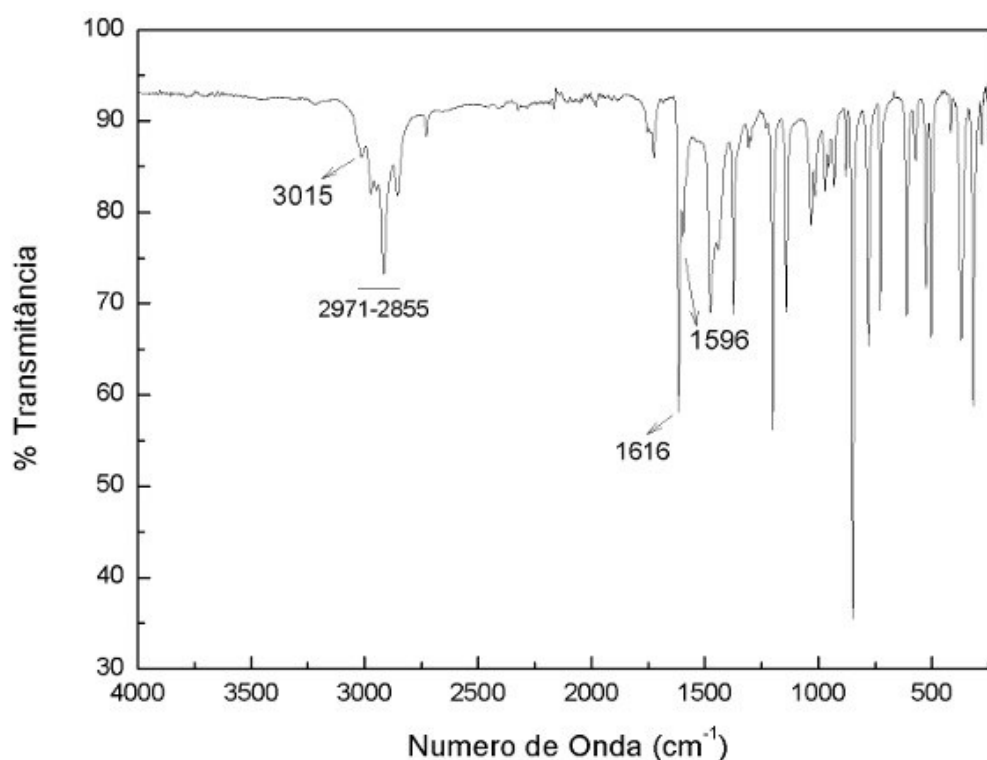
O espectro de absorção do doador diimínico NN-2,6-*i*Pr apresenta duas bandas de absorção na região do ultravioleta, a primeira em $\lambda_1 = 254$ nm e $\log \epsilon = 4,02$ L mol⁻¹ cm⁻¹ referente à transições intra-ligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C=C e em $\lambda_2 = 354$ nm e $\log \epsilon = 3,41$ L mol⁻¹ cm⁻¹ referente à transições intra-ligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ referente à ligação C=N.

O espectro de absorção do doador diimínico NN-ICy apresenta três bandas de absorção na região do ultravioleta, sendo elas em $\lambda_1 = 230$ nm e $\log \epsilon = 7,58$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e $\lambda_2 = 260$ nm e $\log \epsilon = 7,28$ L mol⁻¹ cm⁻¹ referentes à transições intra-ligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem na ligação C=N, e $\lambda_3 = 365$ nm e $\log \epsilon = 6,89$ L mol⁻¹ cm⁻¹, atribuído a transição intra-ligante (IL) do tipo $n \rightarrow \pi^*$ referente à ligação C=N. Este tipo de transição ocorre quando os elétrons π do anel e da ligação C=N saem do estado fundamental para um estado de maior energia.

8.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de absorção para o doador diimínico NN-2,4,6-trimetil está disposto na Figura 14 a seguir. Os estiramentos correspondentes às ligações C—H sp^2 são observadas em 3015 cm^{-1} para o NN-2,4,6-trimetil, em 3065 cm^{-1} para o NN-2,6-*i*Pr (**Figura 1S em anexo**) e em 3006 cm^{-1} para o NN-ICy (**Figura 2S em anexo**). Já os estiramentos das ligações C—H sp^3 dos grupos metil são observados no intervalo entre 2970 e 2855 cm^{-1} . Já entre 1616 e 1595 cm^{-1} têm-se os estiramentos correspondentes às ligações C=N. Os dados obtidos experimentalmente estão de acordo com a literatura.^[24]

Figura 14. Espectro de absorção no infravermelho para o ligante NN-2,4,6-trime.



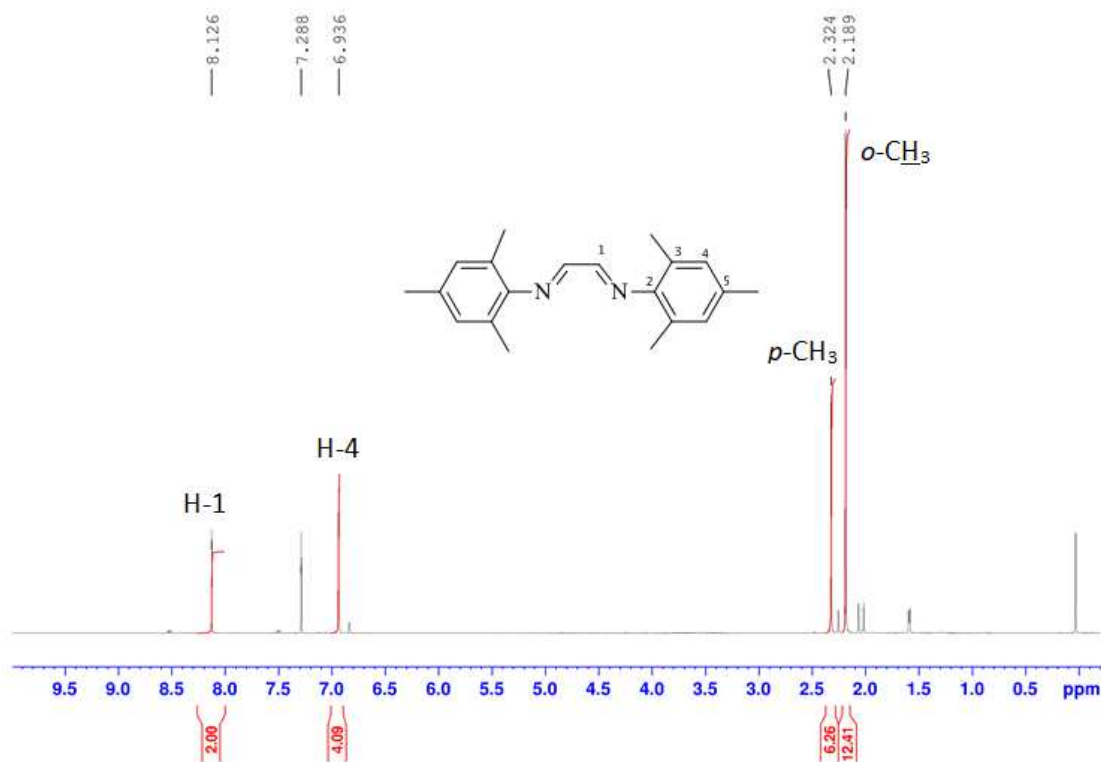
Fonte: Dados da pesquisa.

8.1.4. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN- ^1H e RMN- ^{13}C dos doadores dos grupos diimínicos NN-2,6-*i*Pr e NN-ICy estão dispostos **em anexo** nas **Figuras 3S-6S**.

Nos espectros de RMN- ^1H , foi possível observar singletos referentes ao hidrogênio sp^2 mais eletronegativos ligados ao nitrogênio em deslocamentos químicos maiores, entre $8,13$ e $7,95\text{ ppm}$. Os hidrogênios ligados aos anéis aromáticos do NN-2,6-*i*Pr e NN-2,4,6-trime se encontram em deslocamentos químicos menores, entre $7,21$ e $6,93\text{ ppm}$, respectivamente. Já os hidrogênios sp^3 do cicloexil e do grupo isopropil apresentaram picos entre $1,83$ e $1,35$ e $2,97$ e $1,23\text{ ppm}$, respectivamente. A Figura 15 representa o espectro de RMN- ^1H do doador NN-2,4,6-trime.

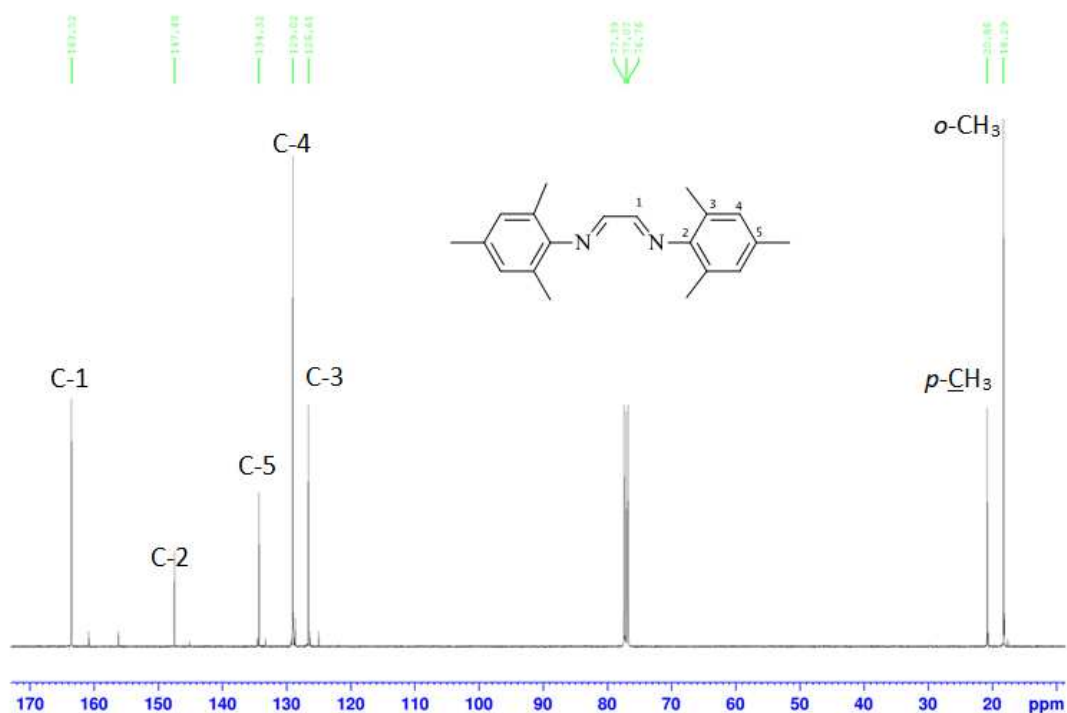
Figura 15. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do NN-2,4,6-trime.



Fonte: Dados da pesquisa.

No espectro de RMN-¹³C, observa-se os picos dos carbonos imínicos desblindados em 163,5 ppm para o NN-2,4,6-trime, em 163,3 ppm para o NN-2,6-*i*Pr e em 160,0 para o NN-ICy e os carbonos aromáticos entre 148,0 e 147,4 ppm. As metilas *para* e *orto* do ligante 2,4,6-trimetil apresentaram picos em 20,9 e 18,2 ppm, respectivamente, e os carbonos sp³ do ligante NN-2,6-*i*Pr em 28,1 e 23,4 ppm. Os carbonos sp³ do NN-ICy estão localizados em deslocamentos químicos maiores, entre 69,4 e 24,5 ppm. Todos os valores de deslocamentos químicos estão de acordo com a literatura.^[23] A Figura 16 representa o espectro de RMN-¹³C do NN²-2,4,6-trime.

Figura 16. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do NN-2,4,6-trime.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 3 mostra as principais atribuições de RMN ¹H e ¹³C e na região do infravermelho para os grupos R-N=C-R' dos doadores diimínicos.

Tabela 3. Principais atribuições de IV e RMN ¹H e ¹³C para os grupos imínicos dos precursores doadores do grupo R-N=C-R'.

Ligante	$\nu_{C=N}$ cm ⁻¹	δ ¹ H _{C=N} ppm	δ ¹³ C _{C=N} ppm
NN-2,4,6-trimetil	1616	8,12 (s, 2H)	163,5
NN-iPr	1626	8,13 (s, 2H)	163,3
NN-ICy	1595	7,95 (s, 2H)	160,0

Fonte: Dados da pesquisa.

8.2. Ligantes NHCs

8.2.1. Análise elementar de CHN

Os resultados obtidos na análise elementar do ligante IMes.HBF₄ se aproxima dos resultados calculados a partir de sua estrutura, apresentando um desvio percentual de $\pm 0,5\%$, o que indica a pureza deste ligante. O ligante *i*Pr.HBF₄ apresenta uma baixa %C experimental, indicando a presença de água presente no solvente após destilação e resíduos do ligante diimínico que não reagiu, e os teores de %H e %N dentro do desvio percentual de $\pm 0,5\%$. O ligante ICy.HBF₄ teve seu %H experimental exatamente igual ao valor calculado a partir de sua estrutura, porém as %C e %N experimentais foram mais altas do que o esperado. Essas diferenças podem ser atribuídas à resíduos do solvente e possíveis resíduos da amina precursora.

Tabela 4. Dados de análise elementar para os ligantes NHCs.

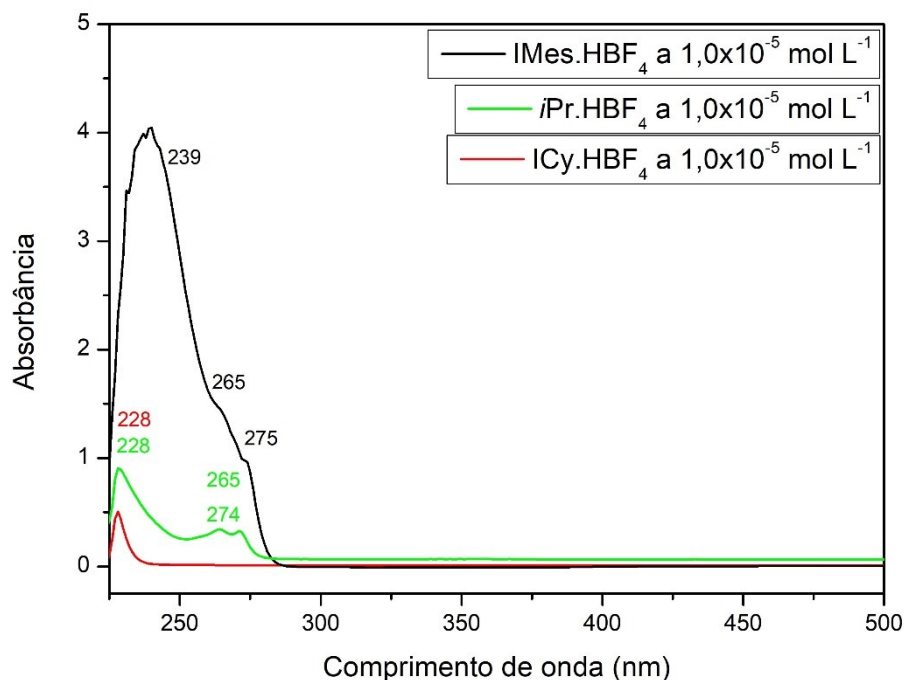
Composto	% C teor.	% C exp.	% H teor.	% H exp.	% N teor.	% N exp.
IMes.HBF ₄	64,30%	64,66%	6,42%	6,77%	7,14%	7,69%
<i>i</i> Pr.HBF ₄	68,07%	65,33%	7,83%	7,66%	5,88%	6,30%
ICy.HBF ₄	56,26%	54,68%	7,87%	7,65%	8,75%	8,75%

Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.2. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Os espectros de Uv/vis dos ligantes foram obtidos a partir de soluções em diclorometano e estão dispostos abaixo na Figura 17. Todos os ligantes apresentaram bandas de absorção apenas na região do ultravioleta. Não foram observadas bandas em 360 nm para os NHCs. Isto comprova o fechamento do anel, impedindo assim a transição $n \rightarrow \pi^*$ observada para os ligantes NN. O ligante IMes.HBF₄ apresentou três bandas na região do ultravioleta, sendo elas em $\lambda_1 = 239$ nm e $\log \epsilon = 3,51$ L mol⁻¹ cm⁻¹, $\lambda_2 = 265$ nm e $\log \epsilon = 3,04$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e em $\lambda_3 = 275$ nm e $\log \epsilon = 2,87$ L mol⁻¹ cm⁻¹. O ligante *i*Pr.HBF₄ também apresentou três bandas de absorção, sendo elas em $\lambda_1 = 228$ nm com $\log \epsilon = 4,83$ L mol⁻¹ cm⁻¹, $\lambda_2 = 265$ nm com $\log \epsilon = 3,04$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e em $\lambda_3 = 274$ nm com $\log \epsilon = 2,87$ L mol⁻¹ cm⁻¹. Para o ligante, ICy.HBF₄ foi observada apenas uma banda em $\lambda = 228$ nm e $\log \epsilon = 2,70$ L mol⁻¹ cm⁻¹. É esperado que o perfil deste espectro não seja semelhante aos outros ligantes NHCs devido a ausência de aromaticidade no substituinte cicloexil.

Figura 17. Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível dos ligantes IMes.HBF₄, *i*Pr.HBF₄ e ICy.HBF₄ em diclorometano a 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ e 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, respectivamente.

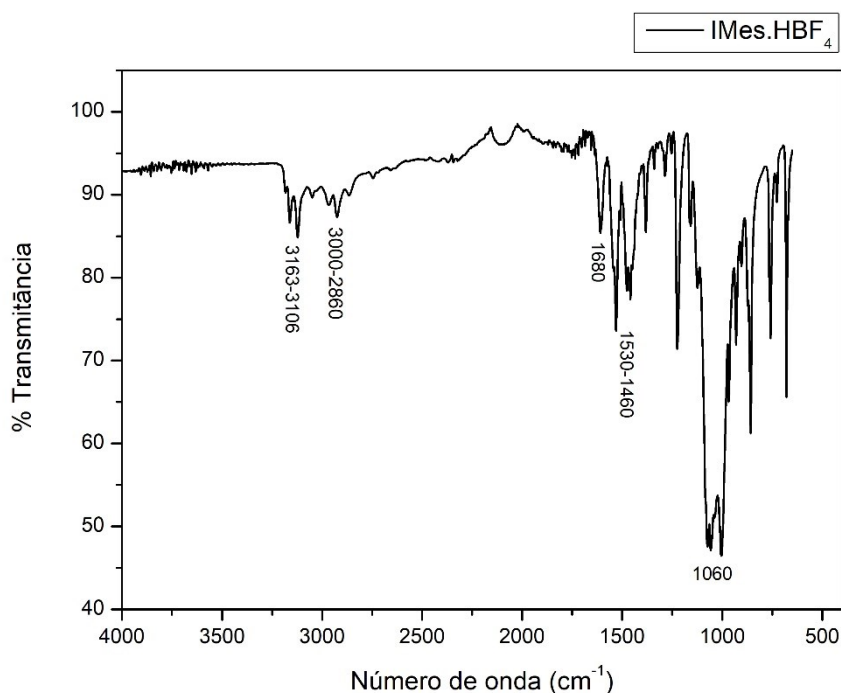


Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para os ligantes *i*Pr.HBF₄ e ICy.HBF₄ estão dispostos em anexo nas Figuras 7S e 8S. Nas regiões entre 3163 e 3032 têm-se os estiramentos referentes às ligações C—H sp² contidas nos ligantes NHCs. Entre 3000-2860, 2976-2870 e 2934-2863 cm⁻¹ é possível observar os estiramentos que correspondem às ligações C—H dos carbonos sp² contidos nos anéis aromáticos dos ligantes IMes.HBF₄ e *i*Pr.HBF₄, bem como as ligações C—H sp³ contidas no ICy.HBF₄, respectivamente. Os estiramentos referentes à ligação C=N contida no anel imidazólico são observadas em 1680, 1535 e 1556 cm⁻¹. Mais adiante, em 1530, 1451 e 1450 cm⁻¹ têm-se os estiramentos referentes às ligações C=C contidas nos anéis aromáticos. É possível observar um estiramento intenso característico do contra-íon BF₄⁻ em 1060, 1050 e 1035 cm⁻¹. Os estiramentos obtidos experimentalmente correspondem aos valores encontrados na literatura.^[20,21,24] A Figura abaixo representa o espectro do ligante IMes.HBF₄ na região do infravermelho.

Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante IMes.HBF₄.



Fonte: Dados da pesquisa.

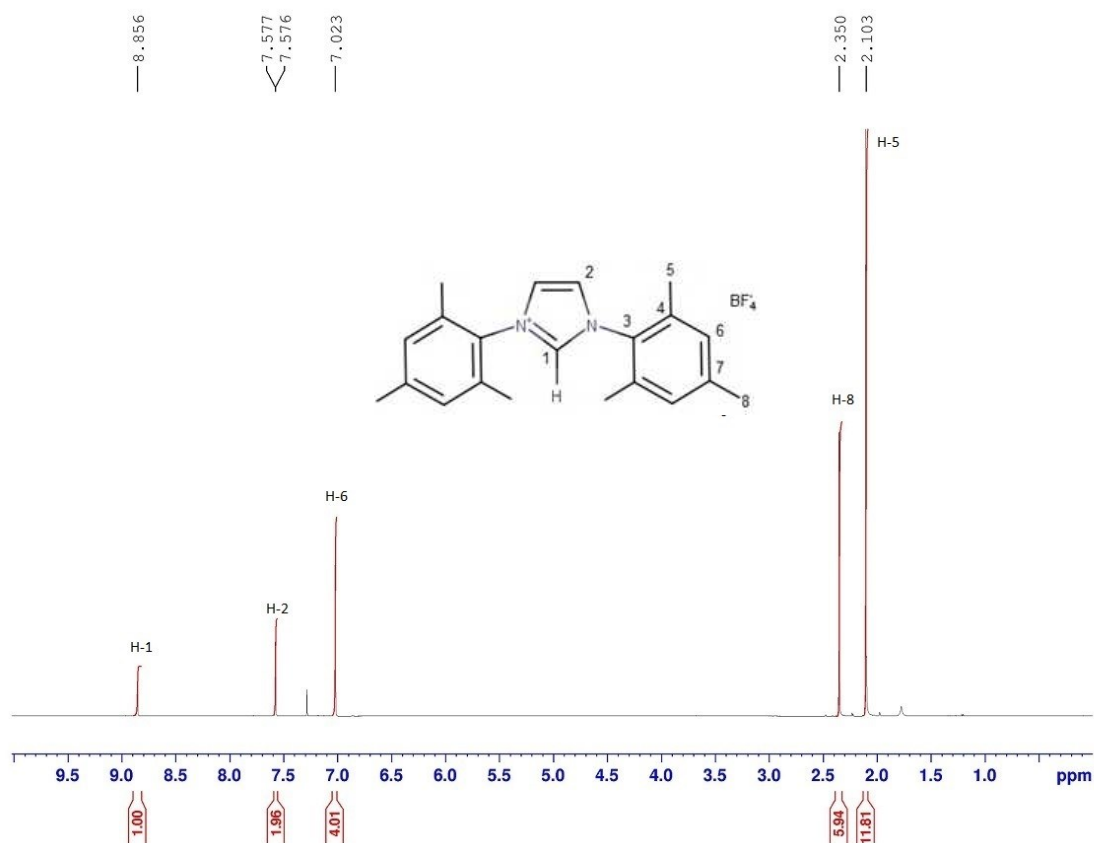
8.2.4. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C dos ligantes *i*Pr.HBF₄ e ICy.HBF₄, estão **em anexo** nas **Figuras 9S – 14S**, juntamente com os espectros de RMN 1D e 2D. Os deslocamentos químicos dos espectros de ¹H e ¹³C foram atribuídos com base nos valores das integrais nos espectros 1D de ¹H e na correlação dos espectros de 2D de HSQC ¹H – ¹³C (**Figuras 9S, 12S e 15S**) onde observam-se as correlações dos núcleos de H que estão diretamente ligados a núcleos de C. O espectro de HSQC ¹H – ¹³C (**Figura 15S em Anexo**) para o ICy.HBF₄ apresenta uma correlação entre o núcleo de H com núcleo de C diretamente ligado, assim como aos núcleos de C vizinhos. Esta técnica foi fundamental para a atribuição do deslocamento químico do C-3.

No espectro de RMN-¹H para os ligantes IMes.HBF₄ (disposto abaixo na Figura 19) e ICy.HBF₄, foi possível observar singletos para o hidrogênio ligado ao carbono carbênico num intervalo de deslocamento químico em 8,8 e 8,9 ppm, respectivamente. Para o *i*Pr.HBF₄, foi observado um tripleto em 8,7 ppm. Os hidrogênios contidos na ligação C=C do anel imidazólico apresentaram dubletos entre 7,4 e 7,8 ppm. Os hidrogênios *para* e *orto* do ligante IMes.HBF₄ apresentaram singletos em 2,3 e 2,1 ppm, respectivamente. Já os hidrogênios dos grupos *isopropil* contidos no ligante *i*Pr.HBF₄ apresentaram deslocamentos químicos menores; septeto entre 2,5 e

2,4 para $CH(CH_3)_2$ e 1,28 e dupletto entre 1,23 e 1,25 ppm para o grupo metila. No espectro do $iPr.HBF_4$ há um septeto entre 4,09 e 4,01 ppm e um pico intenso em 1,5 ppm atribuídos aos grupos $CH(CH_3)_2$ e metila do doador diimínico, indicando contaminação do ligante pelo doador ligante NN-2,6-*iPr* (ver anexo **Figura 3**). Os hidrogênios contidos nas ligações sp^3 do substituinte cicloexil no ligante ICy.HBF₄ apresentaram multipletos referentes ao acoplamento de spin entre 4,3 e 1,0 ppm.

Figura 19. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do ligante IMes.HBF₄.



Fonte: Dados da pesquisa.

No espectro de RMN-¹³C para os ligantes IMes,HBF₄ disposto na Figura 20, $iPr.HBF_4$ e ICy,HBF₄ foi observado um pico referente ao carbono carbênico em deslocamentos químicos maiores, em 141,4, 145,4 e 133,1 ppm, respectivamente. O carbono sp^2 do anel imidazólico apresentou um pico em 125,1 para o IMes.HBF₄ e em 120,3 ppm para o ICy.HBF₄. Para o ligante $iPr.HBF_4$, este sinal se deslocou para 137,0 ppm. Os carbonos sp^2 dos anéis aromáticos apresentaram picos entre 137,9 e 125,0 ppm para o IMes.HBF₄ e entre 137,0 e 124,8 ppm para o $iPr.HBF_4$. Já os carbonos *para* e *orto* do ligante IMes.HBF₄ apresentaram picos em 21,1 e 17,1 ppm, respectivamente. Os carbonos sp^3 do grupo *isopropil* apresentaram picos entre 29,1 e 23,8 ppm e os carbonos sp^3 do cicloexil apresentaram picos entre 60,0 e 24,5 ppm.

Os prótons de moléculas simétricas que se encontram em ambientes químicos idênticos são quimicamente equivalentes. Como consequência disso, esses prótons irão apresentar picos no mesmo deslocamento químico.^[21,23,24]

Figura 20. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do ligante IMes.HBF₄.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 5 mostra um comparativo entre as atribuições de RMN ¹H e ¹³C e na região do infravermelho para os grupos R-N=C-R' dos NHCs e seus respectivos precursores diimínicos. Foi observado para os ligantes *i*Pr.HBF₄ e ICy.HBF₄ o deslocamento do estiramento $\nu_{C=N}$ para menores números de onda. Os picos do carbono sp² do anel imidazólico dos NHCs também apresentaram menores valores de deslocamento químico no espectro de RMN-¹³C em comparação com seus precursores. Já o RMN-¹H dos NHCs apresentaram dubletos referentes ao hidrogênio sp² do anel imidazólico em menores deslocamentos químicos comparados com os singletos apresentados nos espectros de seus respectivos doadores diimínicos. O deslocamento dos picos no RMN ¹H e ¹³C para menores deslocamentos químicos, bem como o deslocamento da ligação C=N são indicativos de fechamento do anel.

Tabela 5. Principais atribuições de IV e RMN ^1H e ^{13}C para o grupo R-N=C-R' dos ligantes NHCs e seus respectivos precursores doadores diimínicos.

Ligante	$\nu_{\text{C=N}}$ cm^{-1}	δ $^1\text{H}_{\text{C=N}}$ ppm	δ $^{13}\text{C}_{\text{C=N}}$ ppm
IMes.HBF₄	1608	7,5 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 0,77$ Hz)	125,1
(NN-2,4,6-trime)	1616	8,12 (<i>s</i> , 2H)	163,5
<i>i</i>Pr.HBF₄	1535	7,8 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 0,87$ Hz)	137,0
(NN-2,6)- <i>i</i> Pr)	1626	8,13 (<i>s</i> , 2H)	163,3
ICy.HBF₄	1556	7,4 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1,58$ Hz)	120,3
(NN-ICy)	1595	7,95 (<i>s</i> , 2H)	160,0

Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.5. Condutimetria

A condutividade molar iônica dos ligantes e complexos sintetizados neste trabalho foi empregada a fim de determinar qual o tipo de eletrólito de cada espécie. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos experimentalmente para cada ligante em diclorometano e em acetonitrila a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, que foram comparados com os valores descritos na literatura. Os resultados obtidos para os ligantes NHC estão de acordo com a literatura, indicando que são eletrólitos 1:1.

Tabela 6. Valores experimentais de condutividade molar iônica para os ligantes NHCs a 20°C em diclorometano e a 25° em acetonitrila.

Composto	Condutividade ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	
	Acetonitrila *	Diclorometano **
IMes.HBF₄	116,7	22,0
<i>i</i>Pr.HBF₄	98,8	24,4
ICy.HBF₄	122,8	11,9

Fonte: Dados da pesquisa. * T = 25°C (faixa eletrólito 1:1 = 57 – 204 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$). ** T = 20°C (faixa eletrólito 1:1 = 12 – 77 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

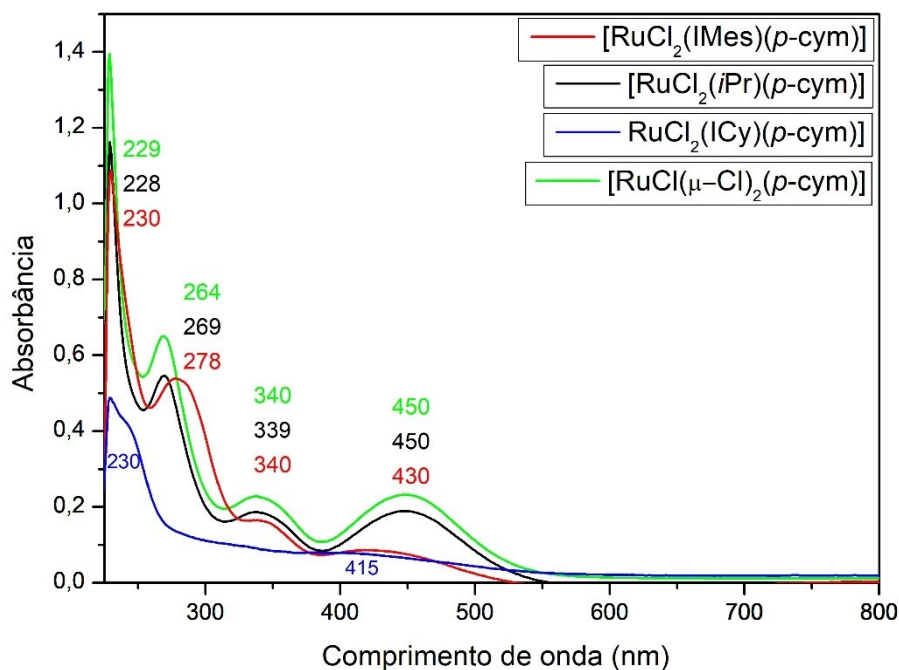
8.3. Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$

8.3.1. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foi utilizada para se fazer uma relação entre a energia associada às transições eletrônicas determinadas para cada complexo.

Pode-se dizer que os complexos Ru-IMes e Ru-*i*Pr têm perfis semelhantes, com quatro bandas de absorção bem definidas em comprimentos de onda próximos. Já o complexo Ru-ICy possui um perfil distinto com apenas três bandas de absorção, sendo duas delas na região do ultravioleta, em 230 e 244 nm e uma na região visível, em 415 nm. Esta diferença se dá devido a ausência de aromaticidade no cicloexil. Os espectros de UV/vis dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ foram obtidos a partir de soluções a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano e estão dispostos na Figura 21.

Figura 21. Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ e do complexo precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2(p\text{-cym})]_2$ em diclorometano a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela abaixo mostra os valores de comprimentos de onda e log de absorvidade molar para cada complexo.

Tabela 7. Dados obtidos experimentalmente na análise de espectroscopia na região do UV/Vis em diclorometano a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para os complexos.

Composto	λ (nm)	Log ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Tipo de transição observada
[RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)]	230	4,03	Intra-ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$
	278	3,73	Intra-ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$
	340	3,23	TCML
	430	2,93	TCML
[RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)]	229	4,06	Intra-ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$
	269	3,74	Intra-ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$
	340	3,27	TCML
	450	3,28	TCML
[RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)]	230	3,69	TCLM, $\pi \rightarrow \pi^*$
	244	2,88	TCLM, $\pi \rightarrow \pi^*$
	415	3,61	TCML

Fonte: Dados da pesquisa.

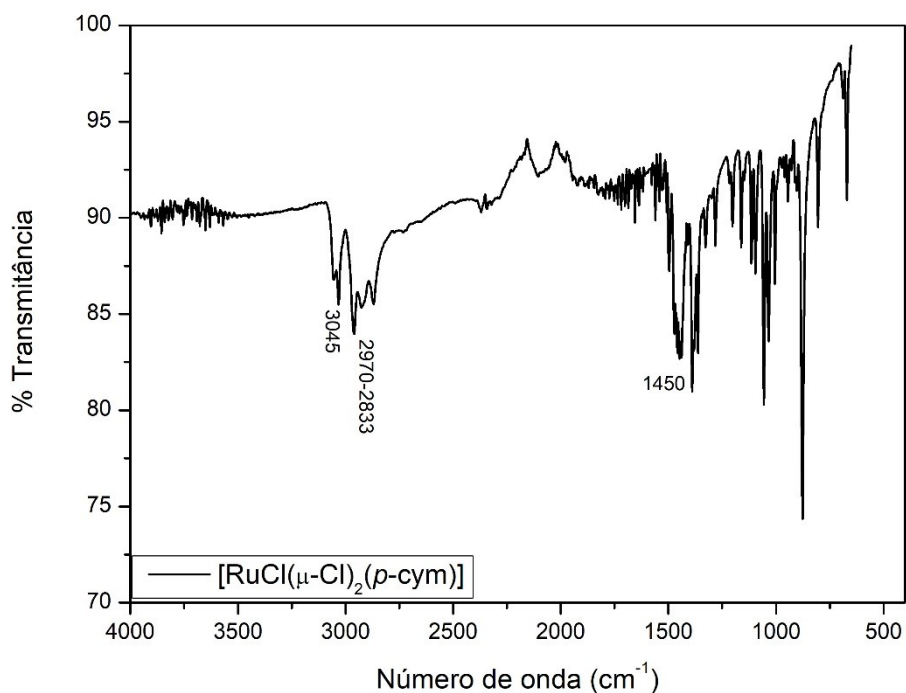
As bandas de absorção em comprimentos de onda de menor energia (<320 nm) dos complexos indicam transição de transferência de carga intra-ligante (IL) do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ nos complexos Ru-IMes e Ru-*i*Pr.HBF₄ e transferência de carga do ligante *p*-cym para o metal (TCLM) no complexo Ru-ICy. Já as bandas de absorção na região visível (>340nm) indicam transição de carga metal-ligante (TCML). Esta transição é característica de compostos de coordenação contendo ligantes orgânicos N-heterocíclicos em íons metálicos de Ru²⁺.^[9]

O espectro eletrônico do complexo precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2(p\text{-cym})]$ apresenta três bandas na região do ultravioleta e uma banda na região do visível, sendo elas em $\lambda_1 = 229 \text{ nm}$ e $\log \varepsilon = 4,14 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_2 = 269 \text{ nm}$ e $\log \varepsilon = 3,81 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_3 = 339 \text{ nm}$ e $\log \varepsilon = 3,35 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda_4 = 450 \text{ nm}$ e $\log \varepsilon = 3,36 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Em comparação com os demais complexos, é possível observar o deslocamento da banda de menor energia para comprimentos de onda maiores, indicativo de um efeito batocrômico. Em contrapartida, esta banda de menor energia dos complexos sofre um deslocamento para comprimentos de onda menores, indicando um efeito hipsocrômico como consequência da troca de ligantes.

8.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de infravermelho obtido para o precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2(p\text{-cym})]$ está disposto abaixo na Figura 22. O estiramento correspondente às ligações C—H sp^2 localiza-se em 3045 cm^{-1} . Em seguida, entre 2970 e 2833 cm^{-1} , tem-se os estiramentos referente às ligações C—H sp^3 contidas no grupo isopropil do $p\text{-cym}$ e em 1450 cm^{-1} , referente às ligações C=C do anel aromático.

Figura 22. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2(p\text{-cym})]$.

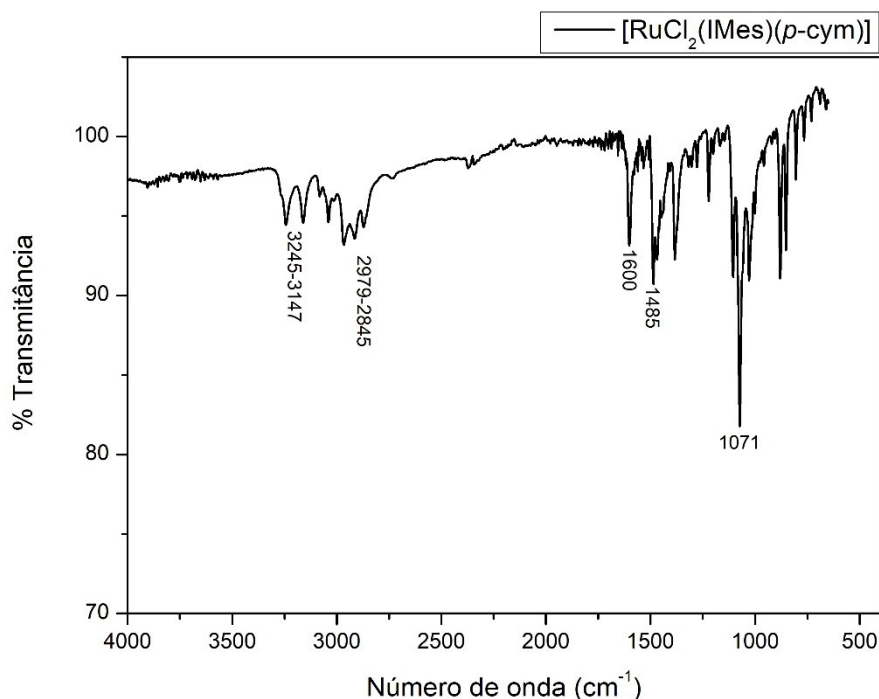


Fonte: Dados da pesquisa.

Para os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$, os primeiros estiramentos observados são referentes às ligações C—H sp^2 contidas nos anéis aromáticos do *p*-cym para o Ru-ICy em 3050 cm^{-1} e também dos substituintes IMes e *i*Pr entre $3245\text{-}3147$ e em 3050 cm^{-1} respectivamente. Nas regiões entre 2979 e 2833 cm^{-1} têm-se os estiramentos correspondentes às ligações C—H sp^3 contidas no *p*-cym e nos substituintes trimetil, *isopropil* e cicloexil. Mais adiante, pode-se observar os estiramentos de intensidade baixa-média da ligação C=N contida no anel imidazólico dos complexos Ru-IMes e Ru-ICy (**Figura 17S em anexo**) em 1597 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} . Os estiramentos referentes às ligações C=C dos anéis aromáticos do *p*-cym e dos substituintes trimetil e isopropil são observadas em 1490 cm^{-1} e em $1475\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$. Para o complexo Ru-*i*Pr (**Figura 16S em anexo**), foi observado que os estiramentos correspondentes às ligações C=N e C=C foram deslocados para números de onda menores, em 1459 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , devido ao efeito de retrodoação dos orbitais t_2g^6 do Ru(II) para os orbitais π^* do ligante NHC.

O espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo Ru-IMes e seu ligante via desprotonação do ligante carbeno com $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ é apresentado na Figura 23. Pode-se observar que o grupo funcional imina (C=N) apresenta estiramentos de intensidade variável em um intervalo entre 1690 e 1459 cm^{-1} . É possível observar também a diminuição da intensidade das bandas referentes ao estiramento $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ dos anéis aromáticos do *p*-cym e IMes. Uma vez que ocorre mudança de simetria entre uma espécie e outra, a mudança no espectro ocorre como consequência.

Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela abaixo correlaciona as atribuições dos de RMN ^1H e ^{13}C bem como os estiramentos $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ dos complexos com seus respectivos ligantes. Os complexos apresentaram deslocamento da ligação $\text{C}=\text{N}$ para números de onda menores em comparação a seus respectivos ligantes, evidenciando a coordenação do ligante ao centro metálico pela retirada de elétrons do grupo funcional que causa o enfraquecimento da ligação $\text{C}=\text{N}$.^[21,22,24] Já nos espectros de RMN- ^{13}C , o pico referente ao carbono sp^2 do anel imidazólico para o Ru-ICy apresentou menor valor de deslocamento com relação a seu ligante em 118,4 e o complexo Ru-*i*Pr não apresentou sinal para este carbono. Os espectros de RMN- ^1H para o Ru-IMes e Ru-*i*Pr apresentaram ombros referentes ao hidrogênio sp^2 do anel imidazólico, sendo que o primeiro complexo teve um deslocamento considerável para 4,5 ppm, enquanto seu respectivo ligante apresentou um duplete em 7,5 ppm e o segundo identificou apenas um hidrogênio. O complexo Ru-ICy, ao contrário dos demais, apresentou um singlete hidrogênio sp^2 do anel em 7,0 ppm enquanto seu ligante NHC apresentou um duplete.

Tabela 8. Principais atribuições de IV e RMN ^1H e ^{13}C para o grupo $\text{R-N=C-R}'$ dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ e seus respectivos precursores ligantes NHCs.

Composto	$\nu_{\text{C=N}}$ cm^{-1}	δ $^1\text{H}_{\text{C=N}}$ ppm	δ $^{13}\text{C}_{\text{C=N}}$ ppm
Ru-IMes	1600	4,5 (<i>ombro</i> , 2 H)	125,2
IMes.HBF ₄	1680	7,5 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 0,77$ Hz)	125,1
Ru-<i>i</i>Pr	1459	8,1 (<i>ombro</i> , 1 H)	-
<i>i</i> Pr.HBF ₄	1535	7,8 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 0,87$ Hz)	137,0
Ru-ICy	1545	7,0 (<i>s</i> , 2 H)	118,4
ICy. HBF ₄	1556	7,4 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{\text{HH}} = 1,58$ Hz)	120,3

8.3.3. Condutimetria

Os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ não apresentaram valores significativos de condutividade molar iônica, indicando que estes são espécies neutras.

Tabela 9. Valores experimentais de condutividade molar iônica para os ligantes NHCs e complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ a 20°C em diclorometano e a 25°C em acetonitrila.

Composto	Condutividade	
	(ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	
	Acetonitrila *	Diclorometano **
$[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$	-	0,2
$[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$	-	0,4
$[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$	-	1,2

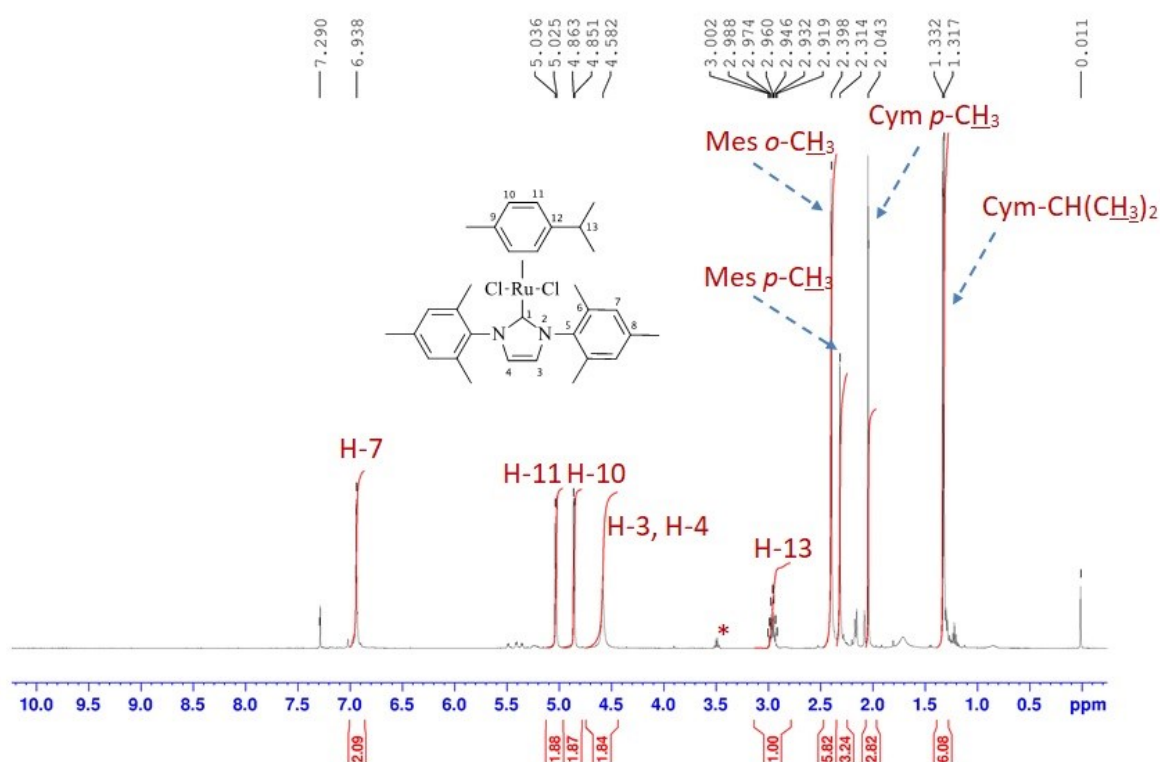
Fonte: Dados da pesquisa. * T = 25°C (faixa eletrólito 1:1 = 57 – 204 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹). ** T = 20°C (faixa eletrólito 1:1 = 12 – 77 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹)

8.3.4. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN- ^1H dos complexos apresentaram ombro e singlete referentes ao hidrogênio sp^2 do anel imidazólico para o Ru-*i*Pr e Ru-ICy (**Figuras 20S e 24S em anexo**) em

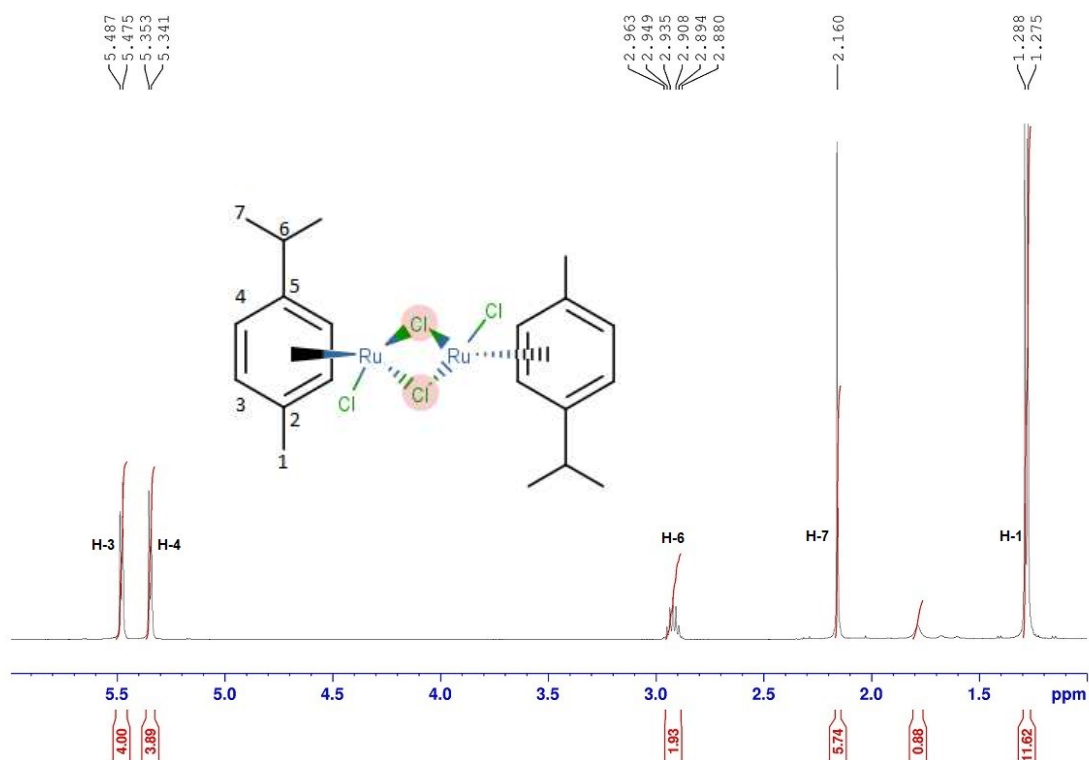
8,1 e 7,0 ppm, respectivamente. Para o Ru-IMes, apresentado na Figura 24, é possível evidenciar a desprotonação do ligante pela ausência do pico referente ao hidrogênio mais desblindado em 8,9 ppm (ver espectro de RMN- ^1H do ligante IMes.HBF $_4$ na Figura 19, pág. 25). Foi observado um ombro deslocado para 4,5 ppm. Foi possível constatar a presença do ligante *p*-cym pela presença de duplos dubletos referentes aos hidrogênios sp^2 do *p*-cym entre 5,5 e 4,8 ppm (ver espectro de RMN- ^1H do complexo precursor abaixo, na Figura 23). O hidrogênio sp^3 do isopropil (Cym-CH(CH $_3$) $_2$) apresentou dubletos em 1,31 e 1,38 ppm para Ru-IMes e Ru-ICy e um multipletto entre 1,30 e 1,16 ppm para Ru-*i*Pr.

Figura 24. Espectro de RMN- ^1H (CDCl $_3$; 500,13 MHz) do complexo Ru-IMes. * pico não identificado.



Fonte: Dados da pesquisa.

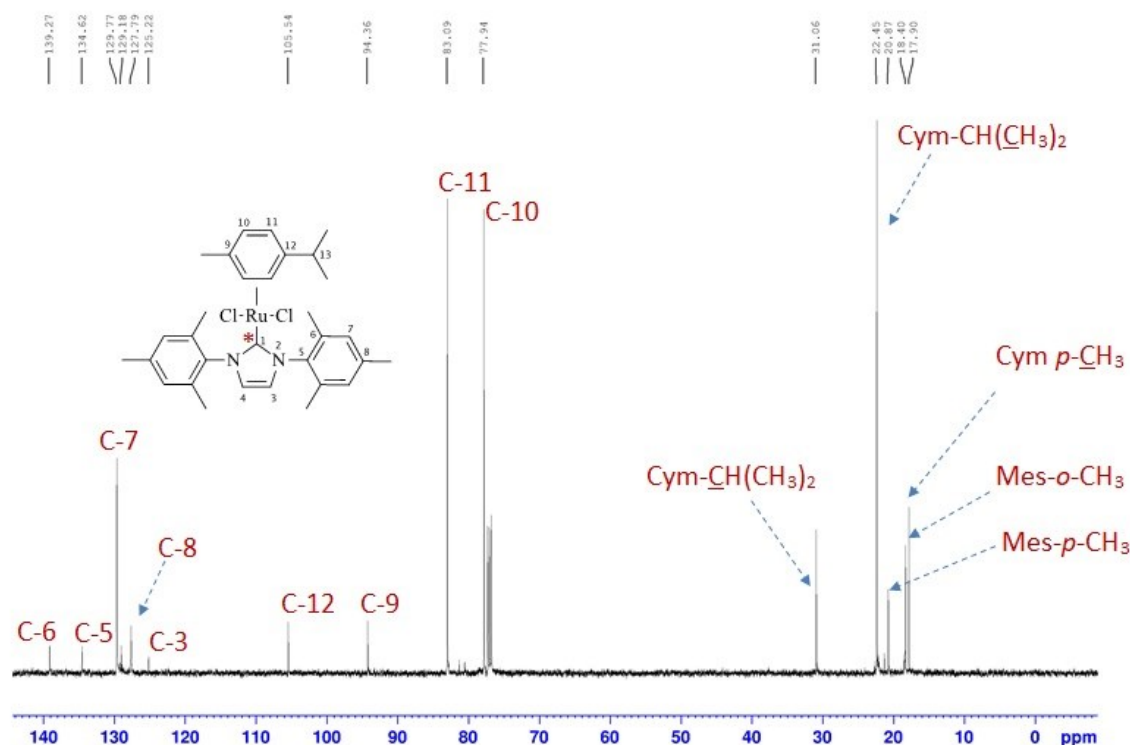
Figura 25. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do complexo precursor [RuCl(μ-Cl)₂(*p*-cym)].



Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de RMN-¹³C apresentaram picos referentes aos carbonos sp² do anel imidazólico em 125,2 e 118,4 ppm para o Ru-IMes (Figura 26 abaixo) e Ru-ICy (**Figura 25S em anexo**), respectivamente. O complexo Ru-*i*Pr (**Figura 21S em anexo**) não apresentou sinal para este carbono. Em deslocamentos químicos menores, têm-se os picos referentes aos carbonos sp³, entre 30,6 e 17,9 ppm.

Figura 26. Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do complexo Ru-IMes.

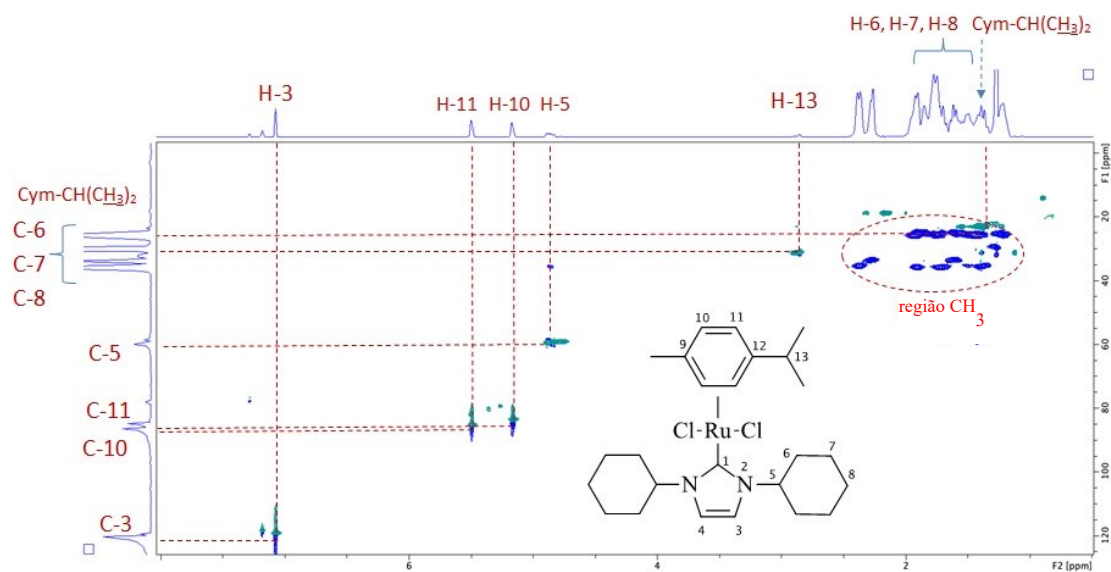


Fonte: Dados da pesquisa.

O carbono carbênico, ao se coordenar ao centro metálico, têm seu sinal deslocado da região de 140,0 ppm para deslocamentos químicos maiores, em torno de 170 ppm.^[23] Não foi observado sinal que indica a ligação Ru—C para os complexos Ru-IMes e Ru-*i*Pr. Porém, no espectro ¹H do Ru-IMes não foi observado que este carbono está ligado ao H-1, o que sugere que houve a ligação do mesmo ao centro metálico. Apenas o RMN-¹³C do complexo Ru-ICy apresentou um pico de baixa intensidade referente à ligação Ru—C em 171,30 ppm. O substituinte cicloexil apresenta em seus espectros do ligante livre e do complexo multipletos em deslocamentos químicos mais baixos que indicam acoplamento de spin.^[23,24]

O espectro 2D HSQC ¹H-¹³C é uma ferramenta útil para correlacionar carbonos e hidrogênios em uma estrutura, bem como identificar seus carbonos e hidrogênios vizinhos em moléculas mais complexas. A Figura abaixo mostra o espectro do complexo Ru-ICy, onde é possível ver uma maior concentração na região CH₃, em menores deslocamentos químicos, referentes aos hidrogênios dos substituintes cicloexil e isopropil do *p*-cym.

Figura 27. Espectro de RMN 2D ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo Ru-ICy.



A Tabela abaixo mostra as principais atribuições de deslocamento químico, multiplicidade, integral e constante de acoplamento de todos os compostos sintetizados neste trabalho.^[23,24,19] Os demais espectros de RMN- ^1H , RMN- ^{13}C , bem como os espectros 2D HSQC e HMBC ^1H - ^{13}C estão dispostos em Anexo, Figuras 18S e 19S, 22 e 23S, 26S.

Tabela 10. Principais atribuições de deslocamentos químicos δ , multiplicidades e constantes de acoplamento J para os ligantes e complexos sintetizados neste trabalho.

Composto	$-\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ (<i>p</i> -cym)	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$ (Im.)	$\text{N}=\text{CH}-\text{N}$	$\text{CH}=\text{CH}$ (<i>p</i> -cym)
IMes.HBF ₄	-	7,57 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{H,H} = 0,78$ Hz)	8,8 (<i>s</i> , 1H, H-1)	-
Ru-IMes	1,3 (<i>d</i> , 6 H, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz)	4,5 (<i>ombro</i> , 2 H)	-	5,0 (<i>d</i> , 2 H, $^3J_{H,H} = 6,1$ Hz)
<i>i</i> Pr.HBF ₄	-	7,86-7,85 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{H,H} = 0,86$ Hz)	8,72-8,71 (<i>t</i> , 1H, H-1, $^3J_{H,H} = 1,49$ Hz)	-
Ru- <i>i</i> Pr	1,30 – 1,16 (<i>m</i> , 28 H)	8,1 (<i>ombro</i> , 1 H, H-3)	-	5,4 (<i>d</i> , 2 H, $^3J_{H,H} = 5,53$ Hz)
ICy.HBF ₄	-	7,45-7,44 (<i>d</i> , 2H, $^3J_{H,H} = 1,58$ Hz)	8,92 (<i>s</i> , 1H, H-1)	-
Ru-ICy	1,3 (<i>d</i> , 6 H, $^3J_{H,H} = 7,1$ H)	7,0 (<i>s</i> , 2 H)	-	5,1 (<i>d</i> , 2 H, $^3J_{H,H} = 6,17$ Hz)

Fonte: Dados da pesquisa.

8.3.5. Teoria funcional da densidade

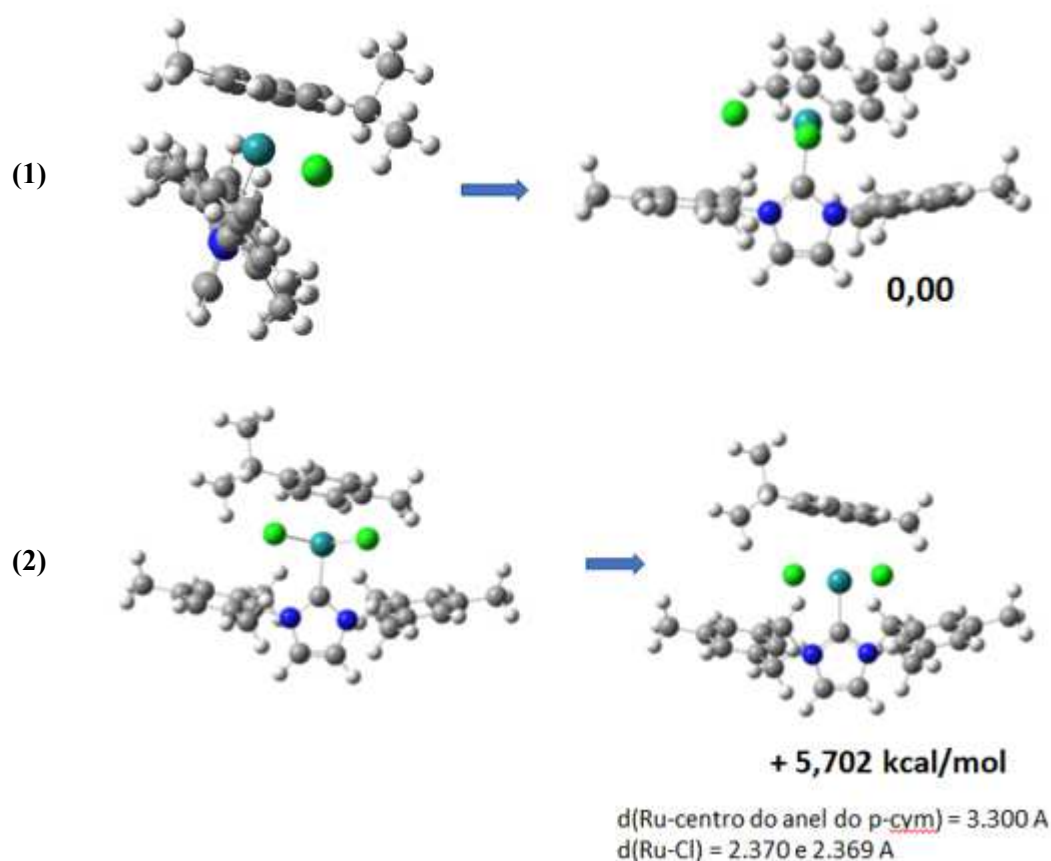
As análises de TD-DFT foram usadas para analisar as estruturas e prever os espectros de UV/vis dos complexos finais e também suas transições eletrônicas. As bases funcionais utilizadas

nos complexos foram: B3LYP/Lan12dz para o centro metálico, 6-31G*(d) para os demais átomos e 6-31+G(d) para o *p*-cym em diclorometano.

a. [RuCl₂(IMes)(*p*-cym)]

O complexo Ru-IMes apresentou oito geometrias otimizadas (**Figura 27S em anexo**) em que há variações nas posições do cloro com relação ao *p*-cym, porém o espectro de UV/vis de somente uma delas apresentou maior semelhança ao espectro obtido experimentalmente. Esta geometria mostra uma leve inclinação do *p*-cym, onde o grupo metil está mais próximo do cloro do que o *isopropil* e sua diferença de energia é de +5,7 kcal mol⁻¹ em relação a uma estrutura escolhida arbitrariamente com energia igual a 0,0 kcal mol⁻¹, como mostra a Figura 28.

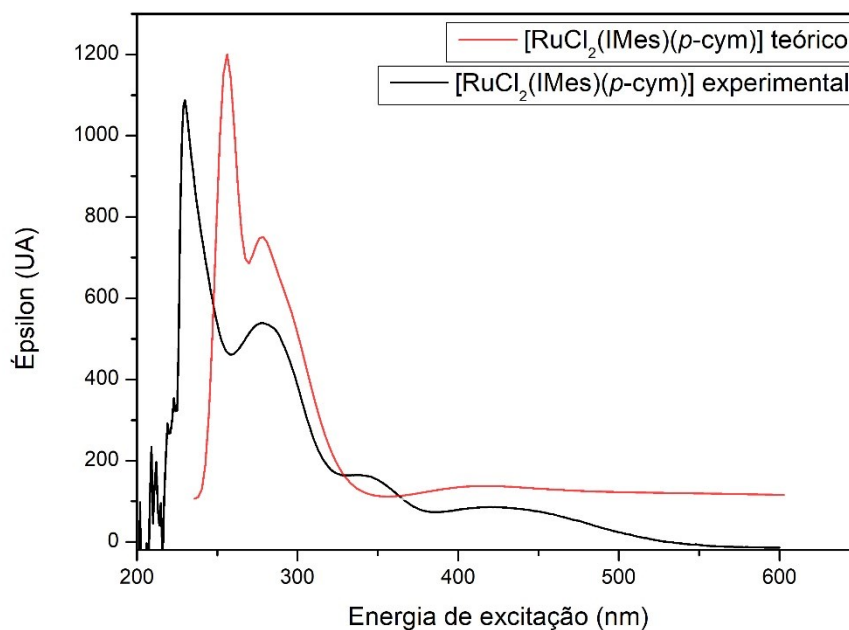
Figura 28. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl₂(IMes)(*p*-cym)].



Fonte: Dados da pesquisa.

Foi aplicada no espectro teórico uma base difusa a fim de corrigir e minimizar possíveis erros de energia. A comparação entre espectros teórico e experimental é apresentada na Figura abaixo.

Figura 29. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.



Fonte: Dados da pesquisa.

É possível observar a semelhança na intensidade das duas bandas na região do ultravioleta, sendo que a de maior energia do espectro experimental é mais deslocada para comprimentos de onda ainda menores em relação ao espectro teórico. Além disso, o espectro obtido experimentalmente apresentou uma banda extra, em 340 nm. Já a banda na região do visível no espectro experimental apresentou um deslocamento discreto para comprimentos de onda de menor energia. Os valores de comprimentos de onda estão dispostos na tabela abaixo.

Tabela 11. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/Vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.

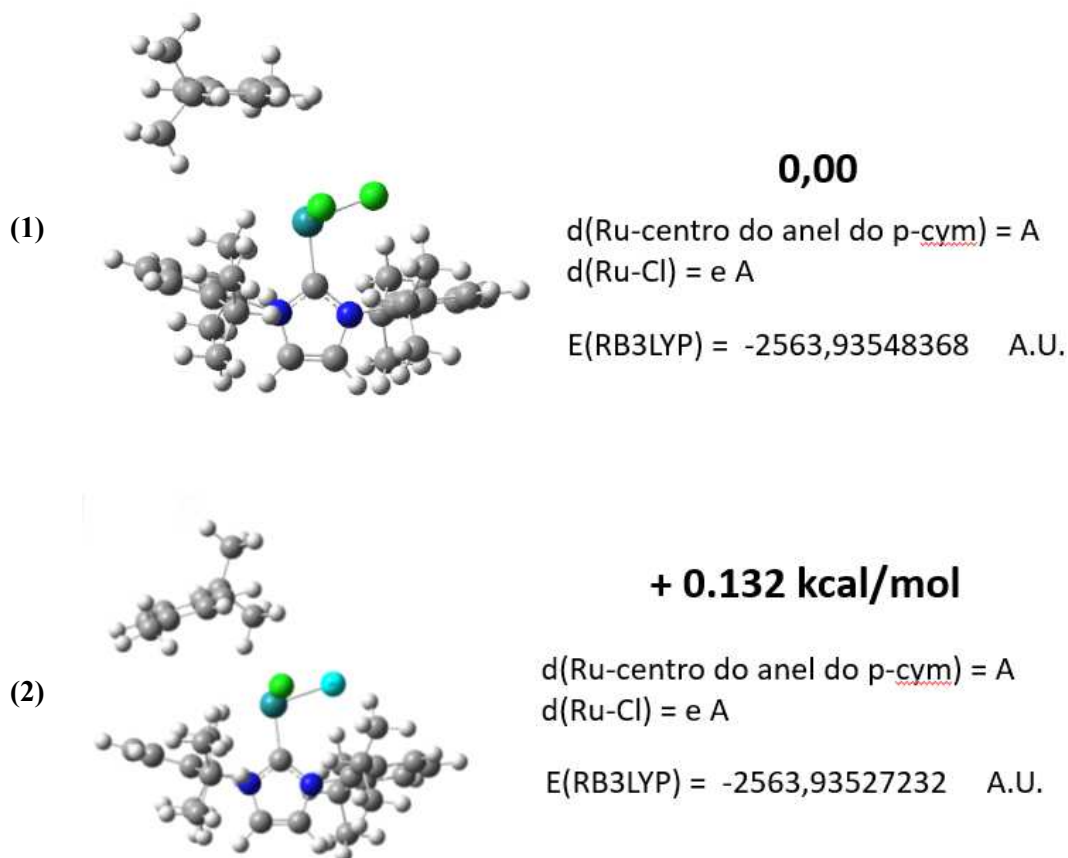
$\lambda_{\text{teórico}}$	$\lambda_{\text{experimental}}$
256	230
278	278
-	340
410	430

Fonte: Dados da pesquisa.

b. [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)]

O complexo Ru-*i*Pr apresentou quatro geometrias otimizadas (**Figura 28S em anexo**): a posição do *p*-cym está *trans* ao cloro, mas em diferentes rotações no espaço. O espectro teórico que mais se assemelha ao experimental teve uma diferença energética de +0,132 kcal mol⁻¹ em relação à estrutura de menor energia escolhida arbitrariamente, como mostra a Figura 30.

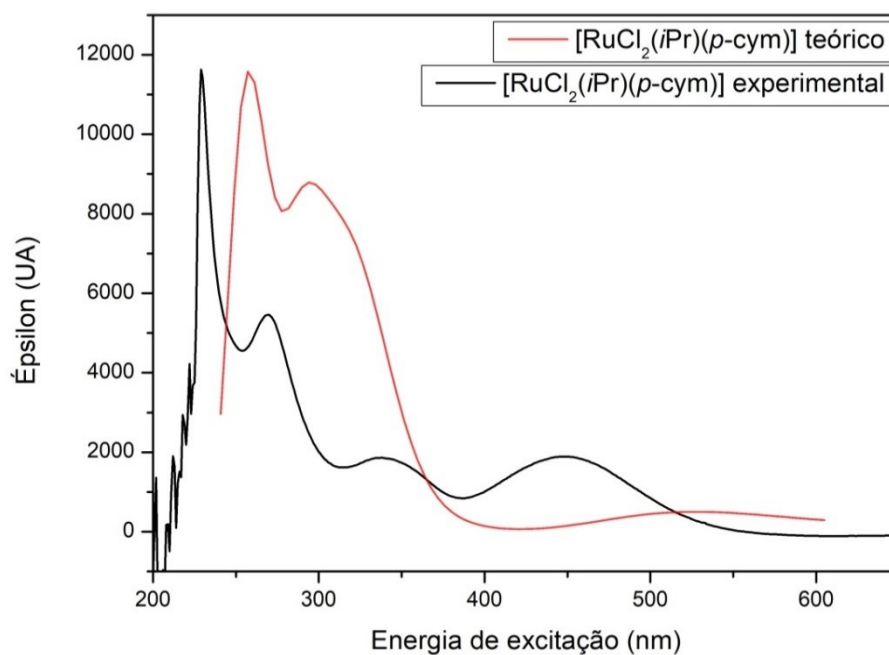
Figura 30. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)].



Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando os espectros deste complexo, nota-se que todas as bandas do espectro obtido experimentalmente são mais deslocadas para maiores energias e há uma banda adicional em 340 nm que não é observada no espectro teórico disposto na Figura a seguir.

Figura 31. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Tabela 12 abaixo mostra os valores de comprimentos de onda teóricos e experimentais para este complexo.

Tabela 12. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/vis do complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.

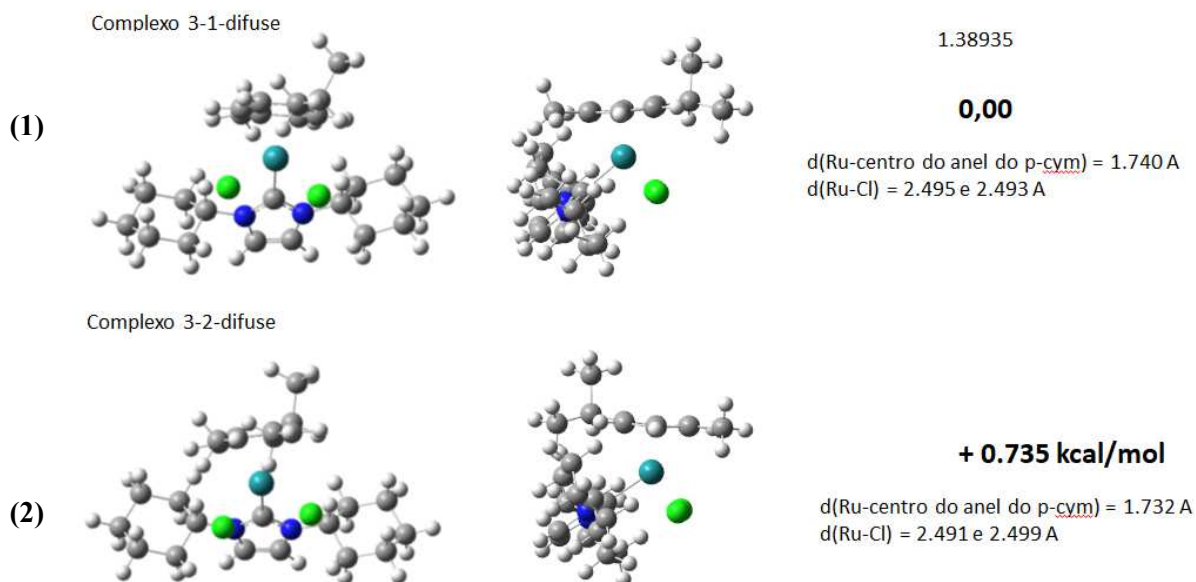
$\lambda_{\text{teórico}}$	$\lambda_{\text{experimental}}$
257	229
295	269
-	340
524	450

Fonte: Dados da pesquisa.

c. **[RuCl₂(ICy)(p-cym)]**

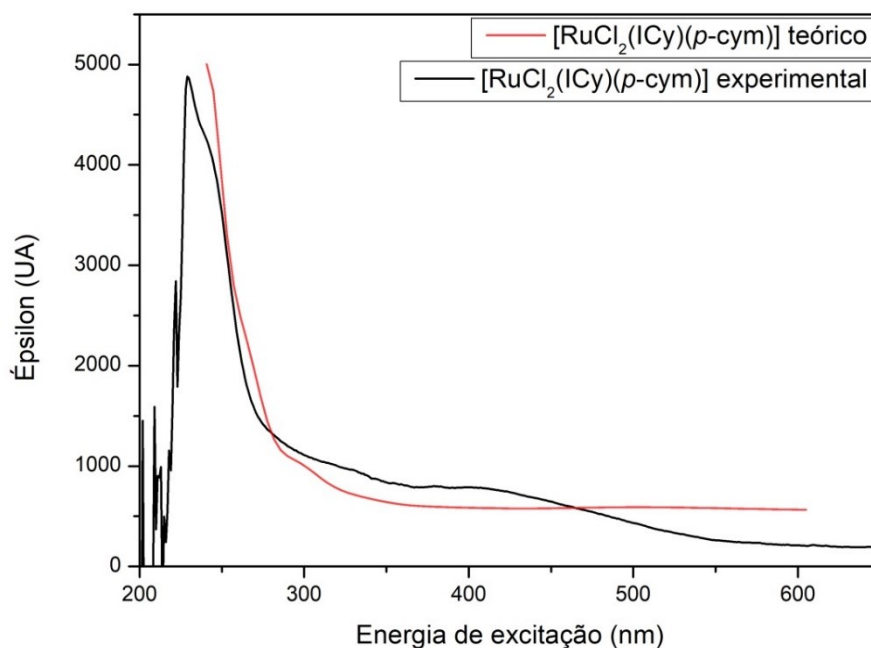
O complexo Ru-ICy apresentou somente uma geometria otimizada, onde há uma leve mudança de conformação entre elas. Uma delas é a geometria de menor energia escolhida arbitrariamente. A diferença energética entre as duas geometrias é de 0,735 kcal mol⁻¹.

Figura 32. Geometria (1) arbitrária de energia igual à zero e (2) otimizada semelhante ao espectro UV/Vis experimental do complexo [RuCl₂(ICy)(p-cym)].



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 33. Espectros de absorção no ultravioleta e visível teórico e calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$.



Fonte: Dados da pesquisa.

O perfil dos espectros apresenta grande semelhança, embora o espectro teórico tenha apenas uma banda de absorção enquanto o experimental apresenta duas e é deslocado para comprimentos de onda de maior energia.

A Tabela a seguir mostra os valores de comprimentos de onda teóricos e experimentais para este complexo.

Tabela 13. Comprimentos de onda teóricos e experimentais para os espectros de UV/vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$.

$\lambda_{\text{teórico}}$	$\lambda_{\text{experimental}}$
237	230
-	415

Fonte: Dados da pesquisa.

A partir das estruturas otimizadas dos complexos, foi analisada a composição dos orbitais HOMO e LUMO de cada um. Para isso, foi utilizado o método da população atômica de Hirshfield^[29], baseado na partição da densidade de deformação atômica. Este método determina

a quantidade de densidade eletrônica transferida durante a formação da molécula. Algumas das vantagens deste método são: resultados consistentes com conceitos básicos da química, como a regra da eletronegatividade e possibilidade de fazer cálculo do potencial eletrostático externo e da energia de interação entre moléculas ou entre partes de uma mesma molécula.^[29] As composições dos orbitais para cada um dos complexos estão apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 14. Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas otimizadas dos complexos (1) Ru-IMes, (2) Ru-*i*Pr e (3) Ru-ICy.

Espécie	Orbital	% Ru	% Cl	% <i>p</i> -cym	% Ligante
(1)	HOMO (1)	60,68	13,75	4,77	20,78 (IMes)
(1)	LUMO (1)	70,15	21,00	3,70	5,12 (IMes)
(2)	HOMO (2)	72,21	22,62	0,38	4,79 (<i>i</i> Pr)
(2)	LUMO (2)	71,41	20,54	0,48	7,57 (<i>i</i> Pr)
(3)	HOMO (3)	44,18	27,28	19,05	9,48 (ICy)
(3)	LUMO (3)	50,41	17,67	30,33	1,55 (ICy)

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se que, para o complexo Ru-*i*Pr, há um percentual muito próximo de contribuição do metal e do *p*-cym para os orbitais HOMO e LUMO, o que não acontece com os demais complexos. Isso acontece porque, comparado com os substituintes IMes e ICy, o *i*Pr doa mais densidade de carga para o metal, o tornando mais nucleofílico e conseqüentemente aumentando sua contribuição percentual no orbital HOMO. Adicionalmente, ocorre o aumento desta contribuição no orbital LUMO.

8.4. Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram feitos a partir do método de empréstimo de hidrogênio para N-alquilação de aminas utilizando álcool, que consiste basicamente na redução de um intermediário insaturado em produto através de um metal-hidreto que é utilizado catalisador (Esquema 1). Para isso, os complexos sintetizados neste trabalho foram utilizados como pré-catalisadores nas reações.

A técnica empregada para determinar a conversão de substrato em produto foi a cromatografia gasosa utilizando uma coluna semi-polar com fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano. Uma vez que a área dos picos são proporcionais às suas concentrações, os cromatogramas foram utilizados como padrão analítico para calcular a

concentração dos substratos no início e final da reação. Para isso, foram utilizadas curvas de calibração construídas a partir de soluções-padrão contendo um padrão interno de concentração conhecida (Tabela 1). As Figuras 30 e 31 mostram as curvas obtidas para a anilina e 2-feniletanol.

Figura 34. Curva de calibração para a Anilina.

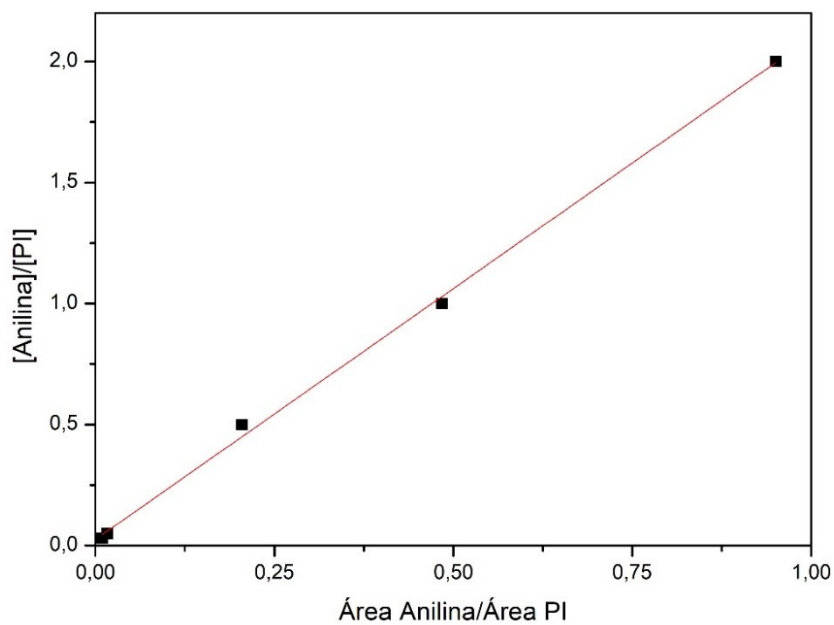
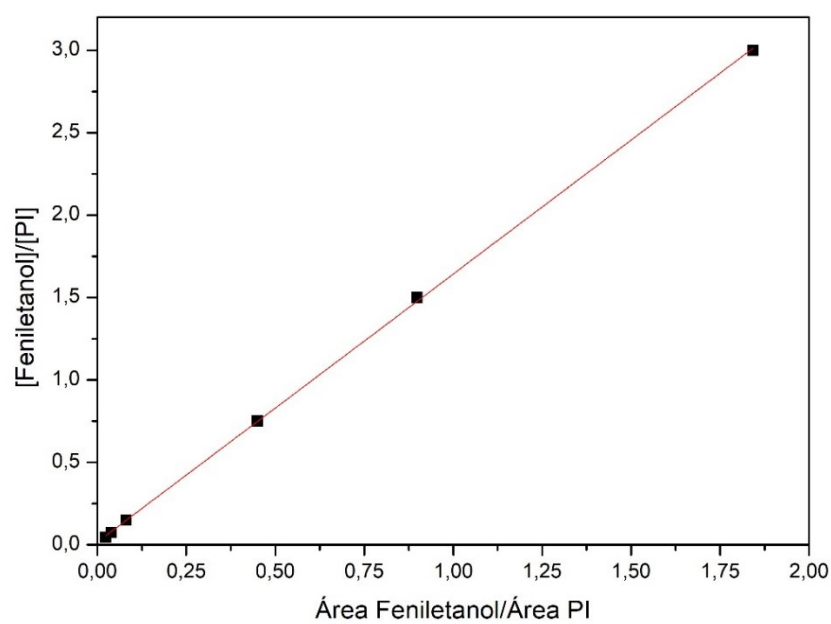


Figura 35. Curva de calibração para o 2-feniletanol.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir destas curvas, foram obtidas as equações da reta que foram utilizadas posteriormente para determinar a conversão de substrato em produto (Tabela 15).

Tabela 15. Equações da reta e coeficientes lineares para a anilina e 2-feniletanol.

	Equação da reta	Coefficiente de correlação linear (R²)
Anilina	$y = 2,0727x + 0,0256$	0,9986
2-Feniletanol	$y = 1,6252x + 0,0175$	0,9999

Fonte: Dados da pesquisa.

Os cromatogramas das curvas de calibração apresentam os tempos de retenção dos substratos, que estão dispostos na Tabela a seguir.

Tabela 16. Tempos de retenção dos componentes da amostra.

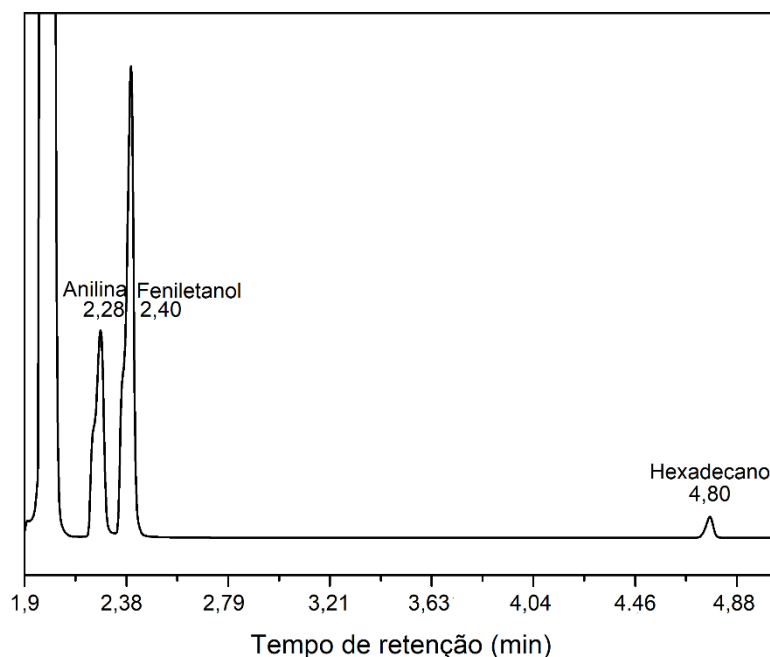
Composto	Tempo de retenção (min)
Anilina	2,28
2-Feniletanol	2,40
Hexadecano	4,80

Fonte: Dados da pesquisa.

Componentes polares apresentam maior afinidade com as colunas semi-polares em relação aos componentes apolares. Como a anilina e o 2-feniletanol apresentam maior afinidade com a coluna, estes foram eluídos em 2,28 e 2,40 minutos, respectivamente. O hexadecano é o componente menos polar da amostra, ficando retido na coluna por mais tempo e apresentando seu pico em maior tempo de retenção, em 4,80 minutos.

A Figura abaixo apresenta o cromatograma com os tempos de retenção de cada componente da reação.

Figura 36. Cromatograma para anilina e 2-feniletanol.



Fonte: Dados da pesquisa.

De acordo com Esquema 1, o complexo metal-hidreto tem como função reduzir o intermediário formado na reação, o levando ao produto. Para que ocorra a formação de um complexo metal-hidreto, é necessário que o álcool da reação empreste seu hidrogênio a um complexo metálico. Deste modo, tem-se que o catalisador desta reação é a espécie M-H, enquanto o complexo organometálico irá atuar como pré-catalisador na reação. Propõe-se, assim, que os complexos aqui sintetizados sejam os pré-catalisadores das reações de N-alkilação de aminas.

Alguns fatores devem ser levados em conta para esse tipo de reação, como temperatura, tipo de solvente e o tipo da base a serem utilizados. Por exemplo, bases orgânicas e inorgânicas fortes como $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ e NaOH e solventes apolares de constante dielétrica (ϵ) entre 2 e 10 como o tolueno ou THF apresentam melhores rendimentos. A influência da temperatura depende do substrato; aminas aromáticas e heteroaromáticas apresentam diferentes intervalos de temperatura ideal para que se obtenham bons rendimentos. No caso da anilina, o melhor intervalo de temperatura para que a reação ocorra é entre 80°C e 120°C .^[25, 26, 27]

Os ensaios catalíticos foram feitos com todos os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ na presença e ausência de uma base orgânica forte a 110°C utilizando tolueno como solvente. As concentrações foram determinadas utilizando cromatografia gasosa, a partir da diferença de área entre os picos no tempo = 0h e tempo = 24h. A reação também foi feita

apenas na presença e ausência de base para entender melhor a influência dos complexos como pré-catalisadores no consumo de substrato. A Tabela 17 apresenta a variação da concentração dos substratos ao início e final da reação, sendo possível, posteriormente, analisar as taxas de conversão de substrato em produto (ver Esquema 5, pág. 16).

Tabela 17. Concentrações de anilina e feniletanol em $t = 0h$ e $t = 24h$ utilizando diferentes complexos e na ausência de catalisador.

Amostra	[Anilina] _{0h}	[Anilina] _{24h}	[Feniletanol] _{0h}	[Feniletanol] _{24h}
Ru-IMes + base*	0,9618	0,4068	1,0591	0,3531
Ru-IMes	0,6744	0,2097	1,0932	0,09240
Ru-<i>i</i>Pr + base*	0,7301	0,0369	0,7750	0,0006
Ru- <i>i</i> Pr	0,7934	0,3727	1,2250	0,6223
Ru-ICy + base*	0,9873	0,4206	1,0797	0,5925
Ru-ICy	0,2409	0,2280	0,3674	0,3650
Sem catalisador + base*	0,3927	0,3739	0,4894	0,5233
Sem catalisador	0,2508	0,2416	0,3862	0,3821

Fonte: Dados da pesquisa. * base utilizada: KOC(CH₃)₃.

A partir dos dados de concentração inicial e final dos substratos, foram obtidas as porcentagens de anilina e 2-feniletanol ao final da reação, que foram convertidos em taxa de consumo e conversão de substrato em produto, como mostra a Tabela 18.

Tabela 18. Taxa de consumo e conversão dos substratos em produtos utilizando diferentes complexos e na ausência de catalisador.

Amostra	% anilina após 24h	% Conversão anilina	% 2-feniletanol após 24h	% Conversão 2-feniletanol
Ru-IMes + base	10,86	89,14	67,44	32,56
Ru-IMes	31,09	68,90	8,45	91,55
Ru-<i>i</i>Pr + base	5,05	94,94	0,08	99,92
Ru- <i>i</i> Pr	46,98	53,02	50,80	49,20
Ru-ICy + base	42,60	57,40	54,88	45,12
Ru-ICy	94,64	5,36	99,34	0,66
Sem catalisador + base	95,21	4,79	94,90	5,09
Sem catalisador	96,35	3,64	98,95	1,05

Fonte: Dados da pesquisa.

A reação sem catalisador foi feita com o intuito de se comparar a influência do mesmo para este tipo de reação. Nota-se que, mesmo em presença de uma base forte e nas condições ideais de solvente e temperatura^[22], a taxa de conversão da anilina em produto foi de menos de 5%. Na

ausência de base e catalisador, a taxa de conversão de substratos em produtos foi ainda mais baixa. Isto evidencia que é necessário a presença de um catalisador para que haja o consumo dos substratos.

Observa-se uma diminuição considerável na concentração dos substratos na presença dos pré-catalisadores, indicando que a reação aconteceu de forma satisfatória na presença dos mesmos, com exceção do complexo Ru-ICy em ausência de base, que apresentou taxa de conversão muito próxima das reações sem catalisador. O complexo Ru-IMes apresentou melhor desempenho na presença de base, onde 89,14% de anilina e 32,56% de 2-feniletanol foram convertidos em produto. Já na ausência de base, houve maior taxa de conversão de 2-feniletanol (91,55%) do que anilina (68,90%). O complexo que apresentou melhor atividade catalítica foi o Ru-*i*Pr na presença de base, com taxa de conversão da anilina de 94,94% e de 2-feniletanol de 99,92%.

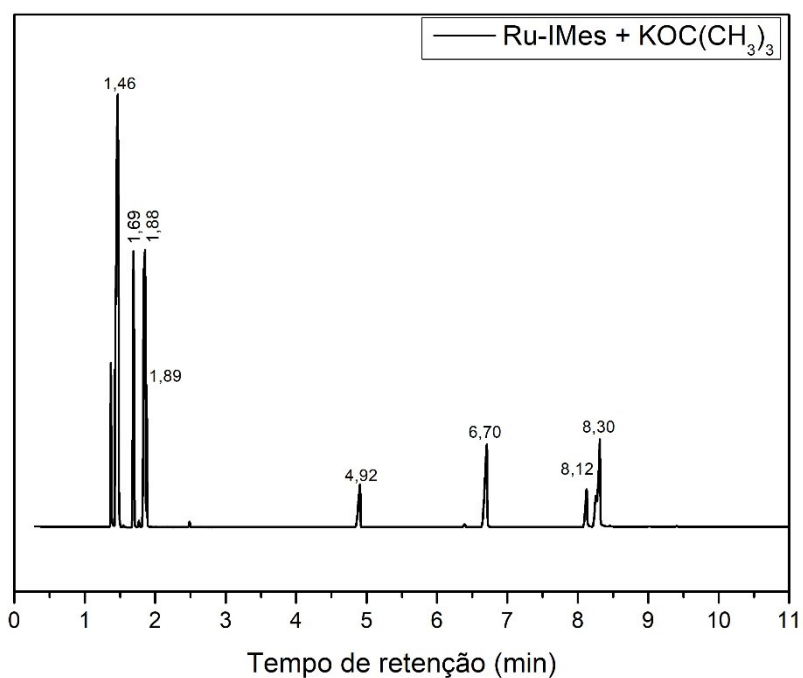
A reação catalisada pelo complexo Ru-ICy em presença de base apresentou boa taxa de conversão para os substratos, porém na ausência de base, apenas 5,36% de anilina e 0,66% de 2-feniletanol foram consumidos. A ausência de aromaticidade do substituinte cicloexil mostra influência no desempenho deste complexo; substituintes mais volumosos ligados ao centro metálico fazem com que o complexo apresente melhor atividade catalítica devido aos seus efeitos estéricos causados pelos substituintes volumosos *i*Pr e IMes dos ligantes NHCs.

Para identificar os produtos formados e a seletividade da reação, foi utilizada a espectroscopia de massa. Esta é uma técnica baseada na ionização da amostra, onde suas moléculas serão transformadas em íons gasosos e acelerados através de um campo eletromagnético. Os íons são separados com base na razão massa/carga (m/z) de cada componente da amostra e o espectro de massa irá fornecer o número de íons detectado em função da razão m/z de cada componente. O peso molecular das moléculas da amostra será determinado a partir da razão m/z do íon molecular.^[23,28]

A análise foi realizada em um espectrômetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás. No início da análise, a temperatura foi programada e mantida a 170° por 2 minutos. Em seguida, houve um aumento de 30°C/minuto até atingir 180°C, sendo mantida constante por mais 2 minutos. Posteriormente, houve mais um aumento de temperatura de 50°C/minuto, mantido por mais 2 minutos. A temperatura do injetor foi definida em 270°C e foi utilizado o método de ionização de elétrons a 70 eV e He como gás de arraste a uma vazão constante de 1 mL/min. As análises foram feitas no intervalo de varredura de m/z 35-350. A temperatura da fonte de detecção seletiva de massa foi de 230°C e a temperatura da fonte MS, de 150°C.

A Figura abaixo apresenta o cromatograma da reação de N-alquilação da anilina com 2-feniletanol catalisada pelo Ru-IMes na presença de uma base orgânica forte, onde 89,14% da anilina e 32,56% do 2-feniletanol foram convertidos em produtos.

Figura 37. Cromatograma da reação de N-alquilação da anilina catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})$ na presença de $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da espectrometria de massas, foi possível identificar todos os componentes da amostra, bem como os produtos formados nesta reação e seus respectivos tempos de retenção, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19. Compostos identificados após 24h de reação e seus respectivos tempos de retenção * produtos da reação.

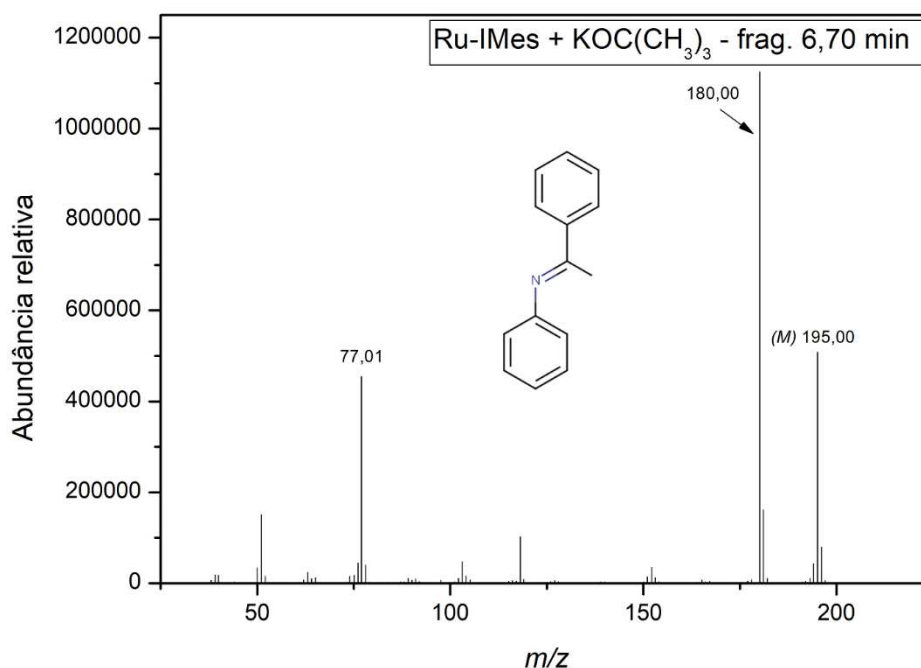
Composto	Tempo de retenção (min)
Tolueno	1,46
Anilina	1,69
2-Feniletanol	1,88
Hexadecano	4,92

N-difeniletanimina*	6,70
(1-feniletil)(fenilmetilideno)amina	8,12
3-fenilbutirofenona*	8,30

Fonte: Dados da pesquisa.

O choque entre as moléculas causado pela aceleração dos íons gasosos faz com que haja a perda de um elétron para formar um cátion radical e absorção de energia durante o choque com os elétrons incidentes. Devido a excitação do íon molecular, ocorre a fragmentação desta molécula, que é detectável no espectro de massa. Os fragmentos deste íon molecular fornecem informações estruturais importantes para identificação dos componentes presentes na amostra.^[24] A partir desta reação, foram obtidos três produtos e a partir destes fragmentos, foi possível identificá-los. A Figura 38 mostra o fragmento do primeiro produto, identificado como N-difeniletanimina.

Figura 38. Fragmento do primeiro produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})$ na presença de $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, identificado como N-difeniletanimina.

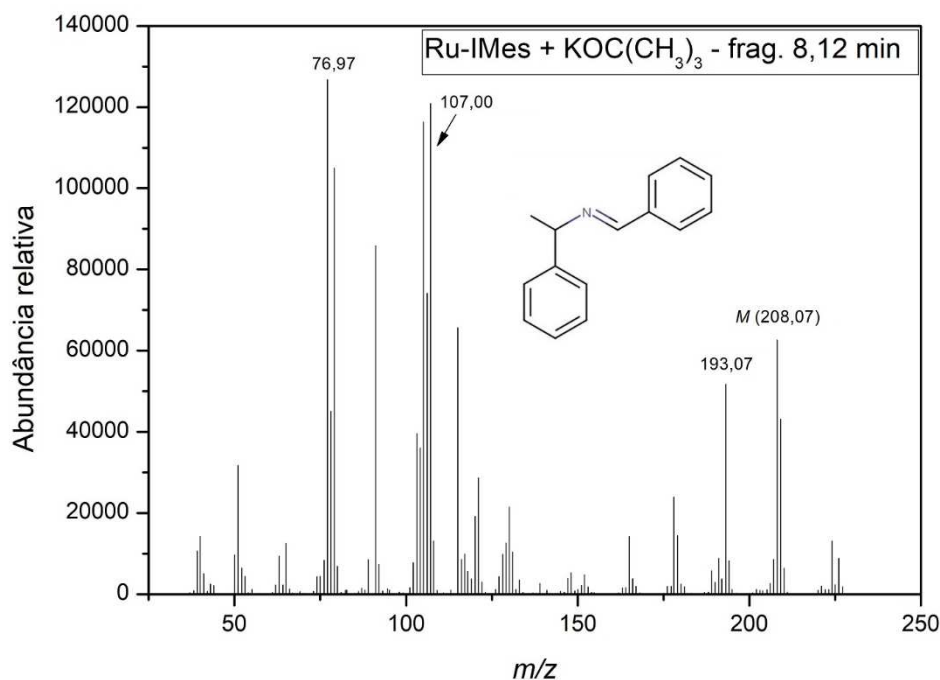


Fonte: Dados da pesquisa.

Neste espectro, tem-se o pico do íon molecular (M) à direita, sendo o de maior razão m/z (195,00) e os demais fragmentos da molécula à esquerda. O maior pico do espectro é atribuído ao

fragmento de maior abundância, neste caso, referente à perda do grupo CH_3 , resultando no fragmento $\text{H}_5\text{C}_6\text{-C}^+=\text{N-C}_6\text{H}_5$ ($m/z = 180,00$). O segundo fragmento de maior abundância refere-se ao fragmento fenil (C_6H_5^+ , $m/z = 77,01$). O segundo produto foi identificado como (1-feniletil)(fenilmetilideno)amina ($m/z = 208,07$).

Figura 39. Fragmento do segundo produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})$, identificado como (1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina.



Fonte: Dados da pesquisa.

O íon fragmento de maior abundância relativa detectado no espectro foi o fragmento fenil (C_6H_5^+ , $m/z = 76,97$). Também foram detectados fragmentos $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CH-CH}_3$ em $m/z = 107,00$ e um fragmento devido a perda do CH_3 ($m/z = 193,07$). Foi identificado um subproduto da reação, resultado do possível acoplamento feniletanol-feniletanol, 3-fenilbutirofenona ($m/z = 224,04$) (Anexo, Figura 29S). Seu íon fragmento de maior abundância é o $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CH}^+\text{-CH}_3$ ($m/z = 104,89$).

A partir das áreas dos picos dos produtos formados, foi feito o cálculo da seletividade da reação utilizando a **Equação 1**:

$$\%produto = \frac{Aprod. \times \%conv.}{\Sigma P1, P2, P3}$$

Onde: $A_{\text{prod.}}$ = área do produto de interesse

$\% \text{conv}$ = taxa de conversão do reagente limitante da reação (anilina)

$\Sigma_{P1,P2,P3}$ = somatória da área dos produtos 1, 2 e 3.

A partir destes cálculos, foi constatado que 36,51% da anilina consumida na reação foi convertida em (1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina, sendo este o produto majoritário. A Tabela abaixo mostra as taxas de conversão de todos os produtos da reação.

Tabela 20. Taxas de conversão dos produtos formados na reação de N-alkilação de aminas catalisada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$ na presença de base.

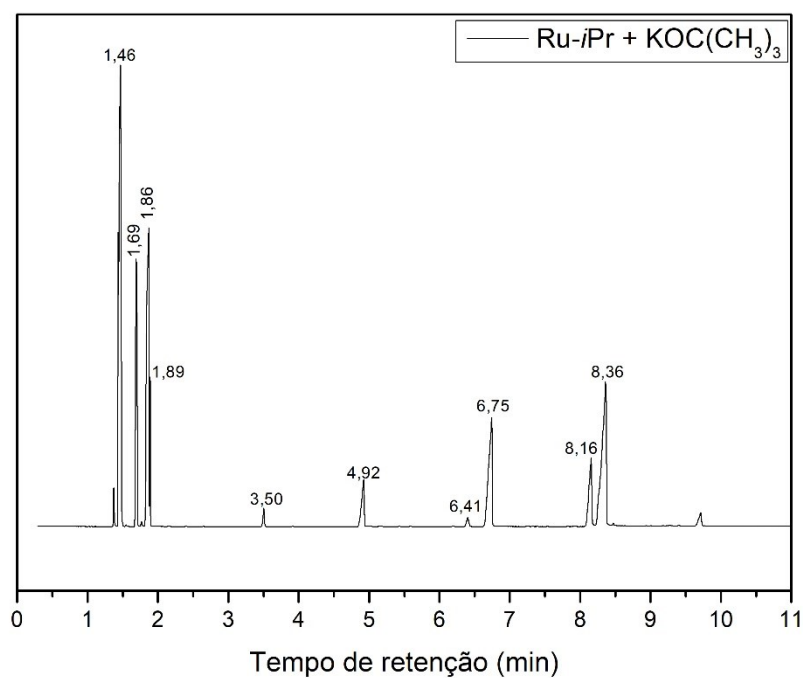
Produto	Rendimento (%)
N-difeniletanimina	18,27
(1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina	36,51
3-fenilbutirofenona	34,36

Fonte: Dados da pesquisa.

Para a reação catalisada pelo complexo Ru-IMes na ausência de base houve uma boa taxa de conversão dos substratos, porém não foi identificada a formação de nenhum produto no cromatograma desta reação (ver **Figura 30S em Anexo**). O mesmo foi observado para a reação catalisada pelo Ru-ICy na presença de base. Apesar da alta taxa de conversão dos substratos, houve o consumo dos precursores, porém não foi detectada a conversão dos produtos de interesse para o estudo. (ver **Figura 31S em Anexo**).

Foi realizado um teste alterando-se as proporções dos substratos e temperatura para analisar a seletividade da reação: 1,2 mmol de anilina, 2,81 mmol de 2-feniletanol, 2,81 mmol de $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, 1,4 mL de tolueno e 2,5 mol% ($1,0 \times 10^{-5}$ mol) de Ru-*i*Pr como catalisador a 90°C por 24h. A taxa de conversão da anilina foi de apenas 13,71% e não foi constatado consumo de 2-feniletanol, porém, além dos produtos esperados para esta reação, foi observada a formação de um produto em 6,41 min, identificado como N-(1-feniletil)anilina. O cromatograma para esta reação está disposto na Figura abaixo.

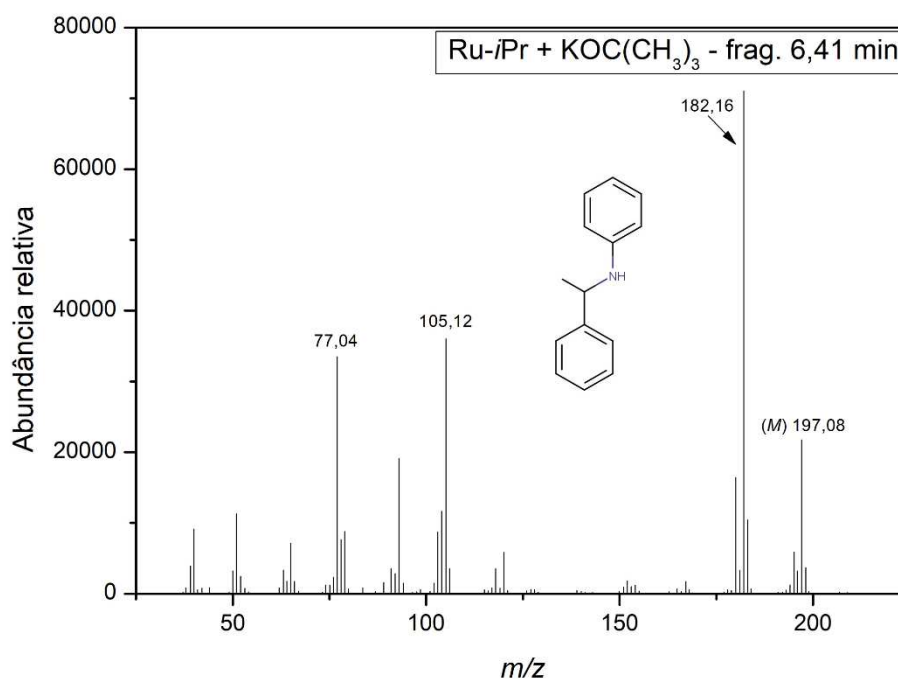
Figura 40. Cromatograma da reação de N-alkilação da anilina catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})$ na presença de $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ em diferentes condições.



Fonte: Dados da pesquisa.

Foi identificado um fragmento de 2,6-diisopropilanilina, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2^+$, $m/z = 177,17$), decorrente da contaminação do complexo pela anilina que não foi completamente consumida na síntese do precursor diimínico. O produto da reação, identificado como N-(1-feniletil)anilina $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^+$, $m/z = 197,08$) apresentou como fragmento mais abundante o íon molecular com perda do grupo CH_3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNH}^+$, $m/z = 182,16$).

Figura 41. Fragmento do produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ na presença de base, identificado como N-(1-feniletil)anilina.



Foi feito o cálculo de seletividade para todos os produtos e intermediários formados na reação catalisada pelo complexo Ru-*i*Pr e os resultados estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21. Taxas de conversão dos produtos formados na reação de N-alquilação de aminas catalisada pelo complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ na presença de base.

Produto	%Conversão
N-(1-feniletil)anilina	0,25
N-difeniletanimina	6,18
(1-feniletil)- (fenilmetilideno)amina	2,67
3-fenilbutirofenona	4,62

Fonte: Dados da pesquisa.

A partir dos cálculos de seletividade, foi possível constatar que o produto majoritário desta reação temperatura mais baixa, é seletiva para a N-difeniletanimina.

A eficiência de um catalisador é medida através de dois parâmetros: sua produtividade (TON – *turnover number*), onde é fornecida a informação sobre a quantidade de ciclos que o catalisador sobrevive, e sua atividade (TOF – *turnover frequency*), que tem relação com sua produtividade. O TON é calculado dividindo-se o número de mols de produto da reação pelo número de mols do catalisador e o TOF é calculado pela divisão do TON pelo tempo de reação, em h⁻¹. O ideal é que o catalisador tenha altos valores de TON e TOF para que seja considerado bom.^[30] Por exemplo, em uma reação de alquilação da anilina com álcool benzílico^[28] utilizando vários complexos de diferentes metais de transição como catalisadores, foi possível concluir a partir dos seus valores de TON que o complexo [RuCl(μ-Cl)₂(*p*-cym)] (720) não catalisa bem a reação em comparação com o complexo [Ru(COD)Cl₂]_n. (5900). Porém, um complexo organometálico de rutênio contendo NHCs como ligantes e sintetizado a partir do [RuCl(μ-Cl)₂(*p*-cym)] apresentou atividade catalítica melhor do que do seu precursor, apresentando TON de 33000 devido aos seus substituintes mais volumosos. O mesmo foi observado para um complexo de paládio e seu respectivo precursor.^[28] Sendo assim, foram calculados estes parâmetros para as reações de N-alquilação da anilina para os complexos de fórmula geral [RuCl₂(NHC)(*p*-cym)], dispostos na Tabela 22.

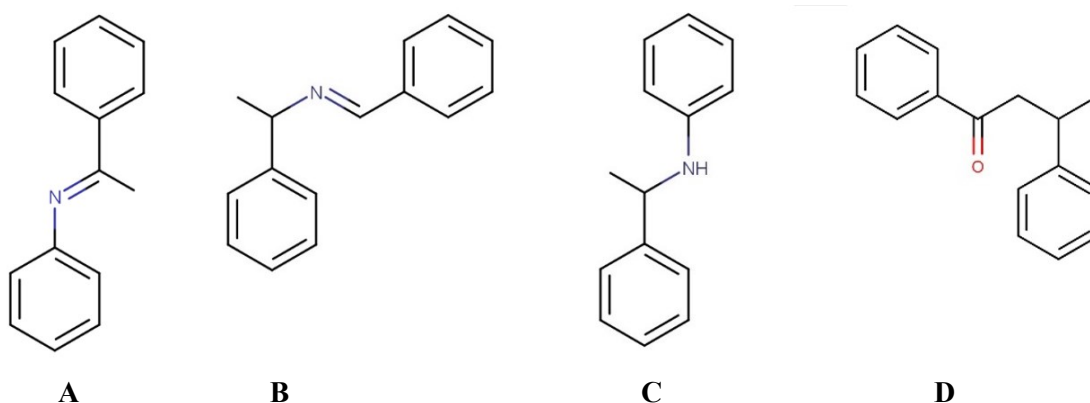
Tabela 22. Valores de TON e TOF calculados para os catalisadores [RuCl₂(IMes)(*p*-cym)] e [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)].

Catalisador	TON	TOF (h ⁻¹)
[RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)] + base	133,5	5,6
[RuCl ₂ (IMes)(<i>p</i> -cym)]	152,0	6,3
[RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)] + base	226,7	9,4
[RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)]	137,5	5,7
[RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)] + base	137,5	5,7
[RuCl ₂ (ICy)(<i>p</i> -cym)]	4,2	0,2
[RuCl ₂ (<i>i</i> Pr)(<i>p</i> -cym)] + base a 90°C	0,1	4,0x10 ⁻³

Fonte: Dados da pesquisa.

A partir dos dados obtidos nos experimentos, é possível dizer que os catalisadores são eficientes em reações de N-alkilação de aminas. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$ apresentou boa atividade catalítica na reação, formando os produtos de interesse com bons valores de TON e TOF mesmo na ausência de base. O complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ apresentou o maior valor de TON e TOF na presença de base, embora não sido constatado nenhum produto em seu cromatograma. Já para este complexo em outras condições, foi observada a formação do produto esperado para esta reação, a N-(1-feniletil)anilina, o que não foi observado para as demais reações. Entretanto, em temperatura mais baixa, as taxas de conversão dos substratos, bem como os valores de TON e TOF não foram satisfatórios. São necessários novos experimentos para confirmar a formação de produtos utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$. A Figura abaixo mostra todos os produtos formados na reação de N-alkilação de aminas neste trabalho.

Figura 42. Produtos formados na reação de N-alkilação de aminas utilizando os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{NHC})(p\text{-cym})]$ como catalisadores: (A) N-difeniletanimina; (B) (1-feniletil)-(fenilmetilideno)amina; (C) N-(1-feniletil)anilina; (D) 3-fenilbutirofenona.



Fonte: Dados da pesquisa.

9 Considerações finais

Os ligantes e complexos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção UV/Vis e infravermelho, análise elementar, RMN- ^1H e RMN- ^{13}C e condutimetria.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível foi fundamental para confirmar a presença das bandas de transferência intraligante dos ligantes NHCs e também as bandas de transferência de carga metal-ligante dos complexos devido a configuração t_{2g}^6 dos complexos de Ru(II). Através da espectroscopia de absorção no infravermelho, foi possível identificar os estiramentos $\nu_{\text{C=N}}$ dos grupos C=N presentes nos ligantes carbenos N-heterocíclicos

e seus complexos, confirmando a coordenação do ligante ao centro metálico pelo deslocamento deste estiramento para números de onda menores devido à retirada de elétrons do grupo funcional.

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) foi uma técnica de suma importância para prever as estruturas dos compostos sintetizados neste trabalho e ainda para identificar possíveis contaminações presentes nos complexos, comparando os espectros dos mesmos com seus respectivos ligantes. Ainda, foi possível comprovar que houve a coordenação destes ligantes ao centro metálico.

A análise condutimétrica foi utilizada para comprovar a neutralidade dos complexos.

Todos os complexos foram utilizados em catálise homogênea para reações de N-alkilação de aminas via empréstimo de hidrogênio. Os mesmos apresentaram taxas de conversão acima de 50% com valores de TON acima de 130. O complexo [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)] em presença de base apresentou o maior valor de TON (226,7) e TOF (9,4). Já o complexo [RuCl₂(IMes)(*p*-cym)] mostrou melhor desempenho na ausência de base, com altos valores de TON (152,0) e TOF (6,3). Isso significa que os complexos de fórmula geral [RuCl₂(NHC)(*p*-cym)] podem ser promissores como pré-catalisadores.

10 Referências

- [1] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2006. Cap. 18, p. 455-466.
- [2] WANG, D. ASTRUC, D. **Magnetically recoverable Ruthenium catalysts in Organic synthesis**. *Molecules* 2014, 19, 4635-4653. <https://doi.org/10.3390/molecules19044635>
- [3] CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfinas, aminas, iminas e hidretos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. 2010, 101p.
- [4] SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Rutênio**. *Química Nova na Escola*, v. 34, n° 2, p. 99-100, 2012.
- [5] PASTRE, J. C., CORREIA, C. R. D., **Catalisadores contendo carbenos N-heterocíclicos como ligantes: propriedades, sínteses, aplicações e comparação com outros ligantes**. *Química Nova na Escola*, v. 31, n°. 4, 872-884, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000400028>

- [6] ARDUENGO, A. J., DIAS, H. V. R., HARLOW, R. L., KLINE, M. **Electronic stabilization of nucleophilic carbenes.** J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 5530-5534. <https://doi.org/10.1021/ja00040a007>
- [7] BIJU, A. T. **N-heterocyclic carbenes in organocatalysis.** 1 ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2019. <https://doi.org/10.1002/9783527809042>
- [8] NOLAN, S. P. **N-heterocyclic carbenes: Effective tools for organometallic synthesis.** 1 ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2014.
- [9] NAIR, V. BINDU, S., SREEKUMAR, V. **N-Heterocyclic carbenes: Reagents, not just ligands!** Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5130 -5135 <https://doi.org/10.1002/anie.200301714>
- [10] MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; DONALD A. T. **Química Inorgânica.** 5 ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.
- [11] DENK, M. K., RODEZNO, J. M., GUPTA, S., LOUGH, A. J. **Synthesis and reactivity of subvalent compounds part 11. Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes.**
- [12] RAMOS, T. S. **Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio(II) contendo ligantes N-N doadores.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. 2017. 88p.
- [13] RODRIGUES, M. V. **Estudos sobre Carbenos N-heterocíclicos e reações de polimerizações com derivados imidazólios.** 2013. Dissertação de Mestrado em Química - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- [14] SILVA, J. A. D. **Complexos organometálicos contendo carbenos N-heterocíclicos: Síntese, caracterização e reatividade.** Tese de Doutorado em Química - Departamento de Química do Instituto Federal de Minas Gerais. 2009.
- [15] DE, S., JOÓ, F., HORVÁTH, H. UDVARDY, A., CZÉGÉNI, C. E. **Stirring or milling? First synthesis of Rh(I)-(di-N-heterocyclic carbene) complexes both in solution and in a ball mill.** Journal Of Organometallic Chemistry, 918 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121308>
- [16] DONTIREDDY, S. N. R., ILLAM, P. M., RIT A. **Ruthenium(II) complexes of heteroditopic N-heterocyclic carbene ligands: efficient catalysts for C-N bond formation via a hydrogen-borrowing strategy under solvent-free conditions.** Inorganic Chemistry, 2020 59 (3) 1835-1847 <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03049>
- [17] COLE-HAMILTON, D. J. **Homogeneous catalysis - New approaches to catalyst separation, recovery and recycling.** Science, Vol. 299,14 March 2003. <https://doi.org/10.1126/science.1081881>

- [18] MLA style: **Popular information. NobelPrize.org.** Nobel Prize Outreach AB 2023. Mon. 29 May 2023. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/popular-information/>>
- [19] FUJITA, K. I., LI, Z., OZEKI, N., YAMAGUCHI, R. **N -Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a Cp*Ir complex.** *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 2687-2690
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)00371-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)00371-X)
- [20] YIGIT, B., KARACA, E. Ö., YIGIT, M., GÜRBÜZ, N., ARSLAN, H., ÖZDEMİR, I. **Active ruthenium(II)-NHC complexes for alkylation of amines with alcohols using solvent-free conditions.** *Polyhedron* 175 (2020) 114234
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114234>
- [21] ÁLVAREZ, J. G. **Special Issue: "Advances in homogeneous catalysis"**. *Molecules*, 2020.
- [22] ROBERTS, C. W. **Organic solvents: physical properties and methods of purification. vol. VII of technique of Organic Chemistry.** *Science*, 1955, Vol.122 (3168), p.521-521
<https://doi.org/10.1126/science.122.3168.521-a>
- [23] DELAUDE, L.; DEMONCEAU, A.; HANS, M.; LORKOWSKI, J. **Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors.** *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. V. 11, p. 2318-2325, 2015. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.252>
- [24] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia.** 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- [25] RAMOS, T. S. **Síntese e caracterização de complexos organometálicos de Rutênio(II) contendo ligantes N-N doadores.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia. 2017, 88p.
- [26] MA, X., GUILLET, S. G., PENG, M. HECKE, K. V., NOLAN, S. P. **A simple synthesis of [RuCl₂(NHC)(p-cymene)] complexes and their use in olefin oxidation catalysis.** *Dalton Trans.*, 2021, 50, 3959 <https://doi.org/10.1039/D1DT00030F>
- [27] KOZLOV, A. S., AFANASYEV, O. I., CHUSOV, D. **Borrowing hydrogen amination: Whether a catalyst is required?** *Journal of Catalysis* 413 (2022) 1070-1076
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.08.014>
- [28] PODYACHEVA, E., AFANASYEV, O. I., VASILYEV, D. V. et al. **Borrowing hydrogen amination reactions: a complex analysis of trends and correlations of the various reaction parameters.** *ACS Catalysis*, 2022, 12, 7142–7198
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01133>
- [29] HIRSHFIELD, F. L. **Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities.** *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 44, 129-138 (1977)
<https://doi.org/10.1007/BF00549096>

[30] KOZUCH, S., MARTIN, J. M. L. **"Turning over" definitions in catalytic cycles.** ACS Catal. 2012, 2, 2787–2794 <https://doi.org/10.1021/cs3005264>

ANEXOS

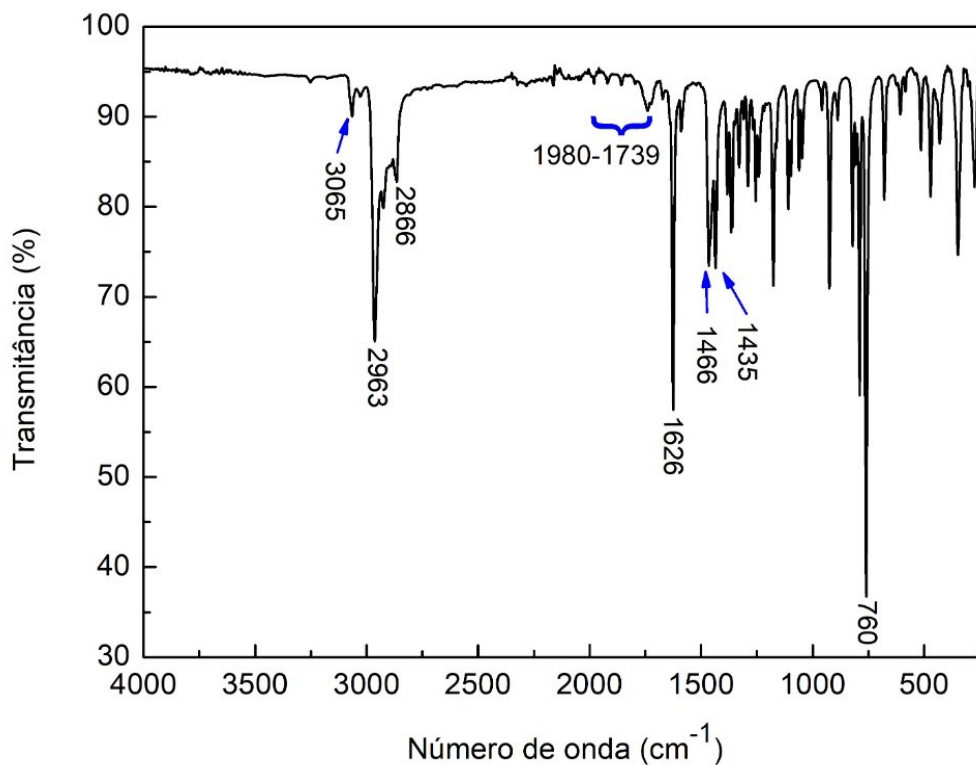
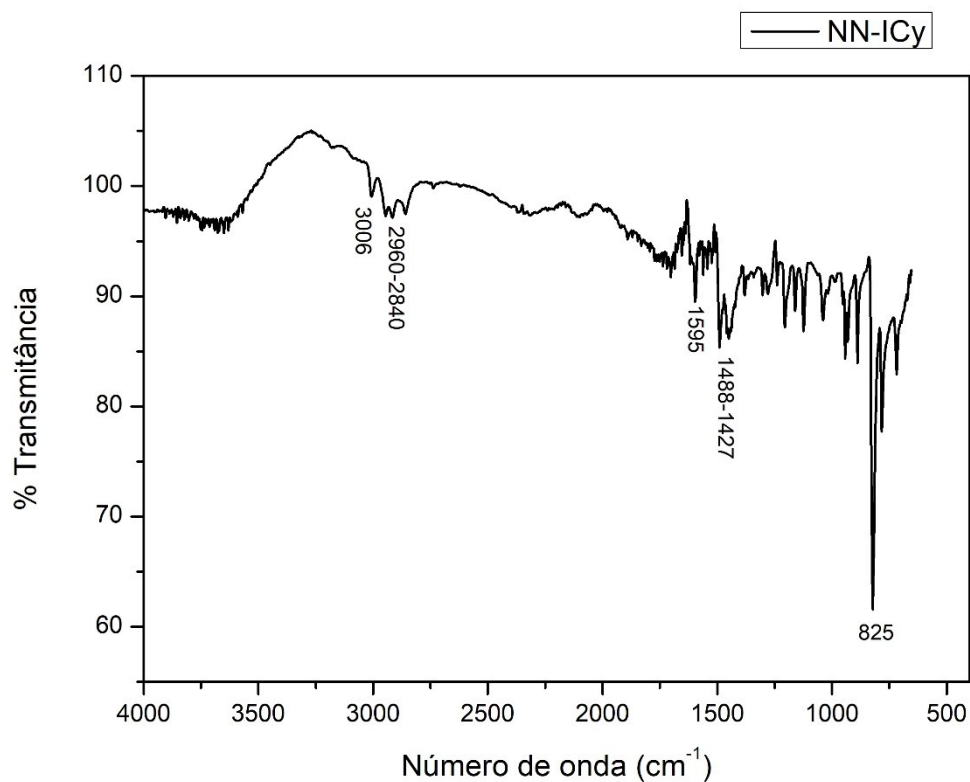
Figura 1: Espectro de absorção no infravermelho para o ligante NN-2,6- *i*Pr.**Figura 2:** Espectro de absorção no infravermelho para o ligante NN-ICy.

Figura 3: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do NN-2,6- *i*Pr.

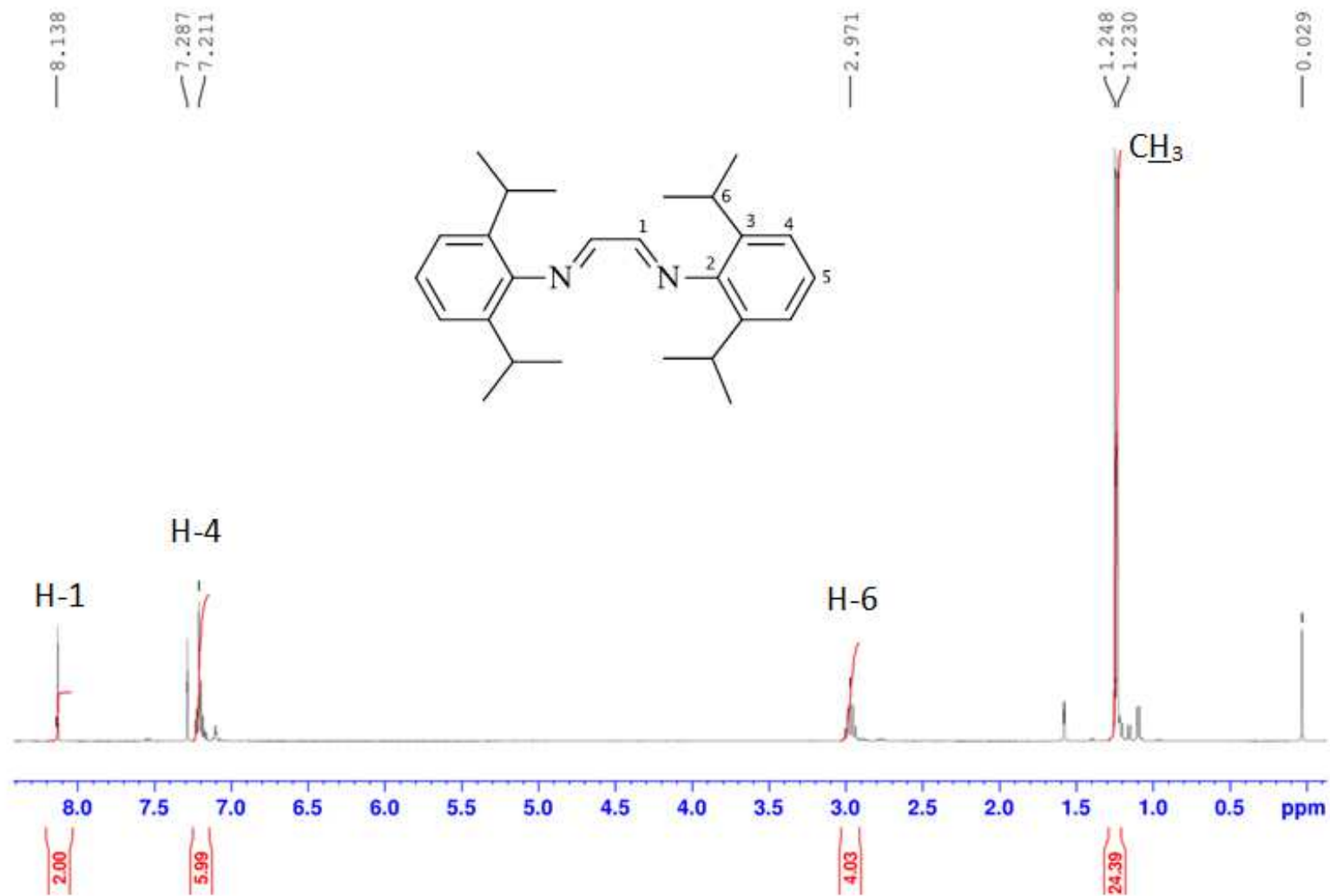


Figura 4: Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do NN-2,6-*i*Pr.

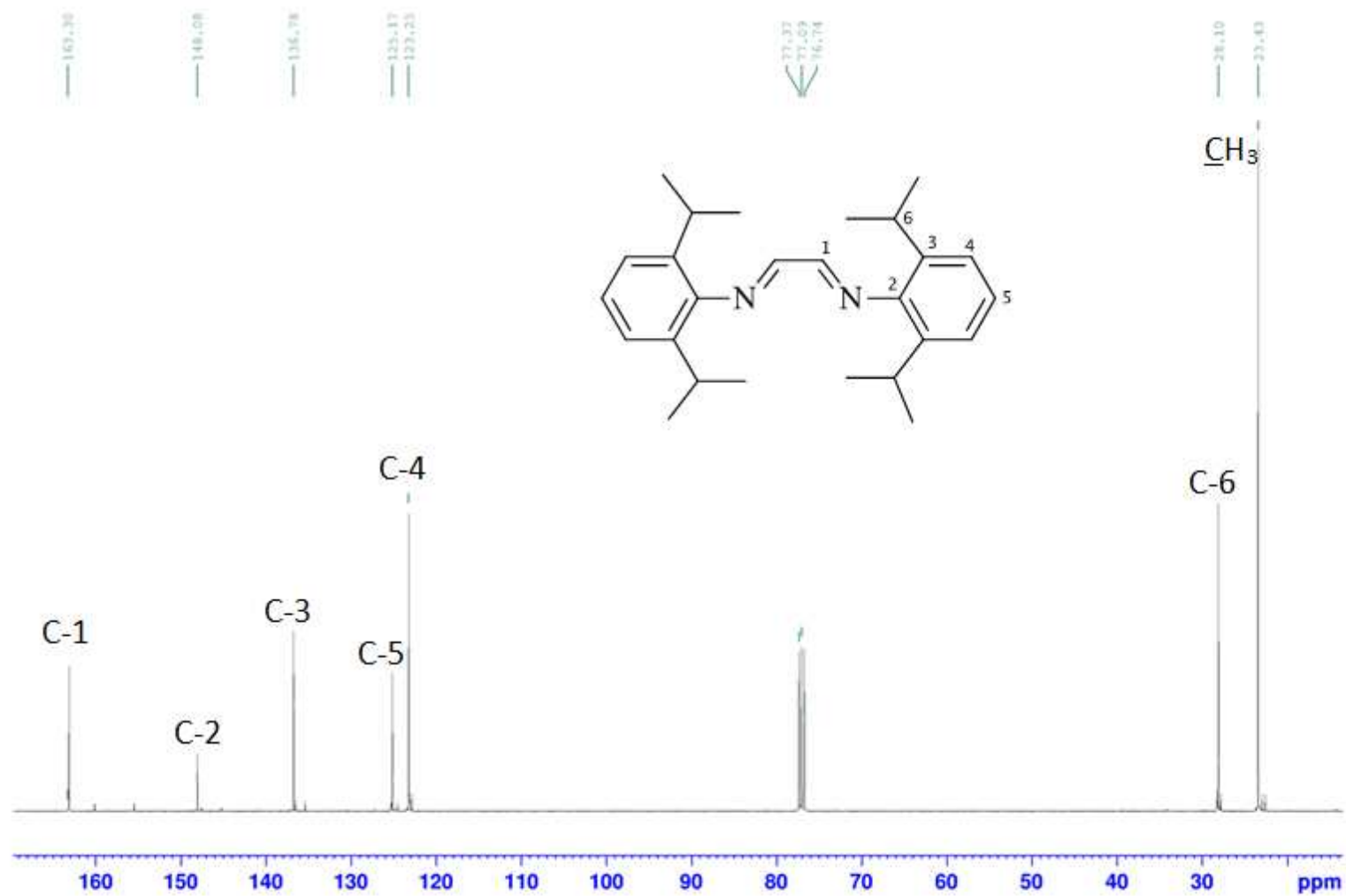


Figura 5: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do NN-ICy.

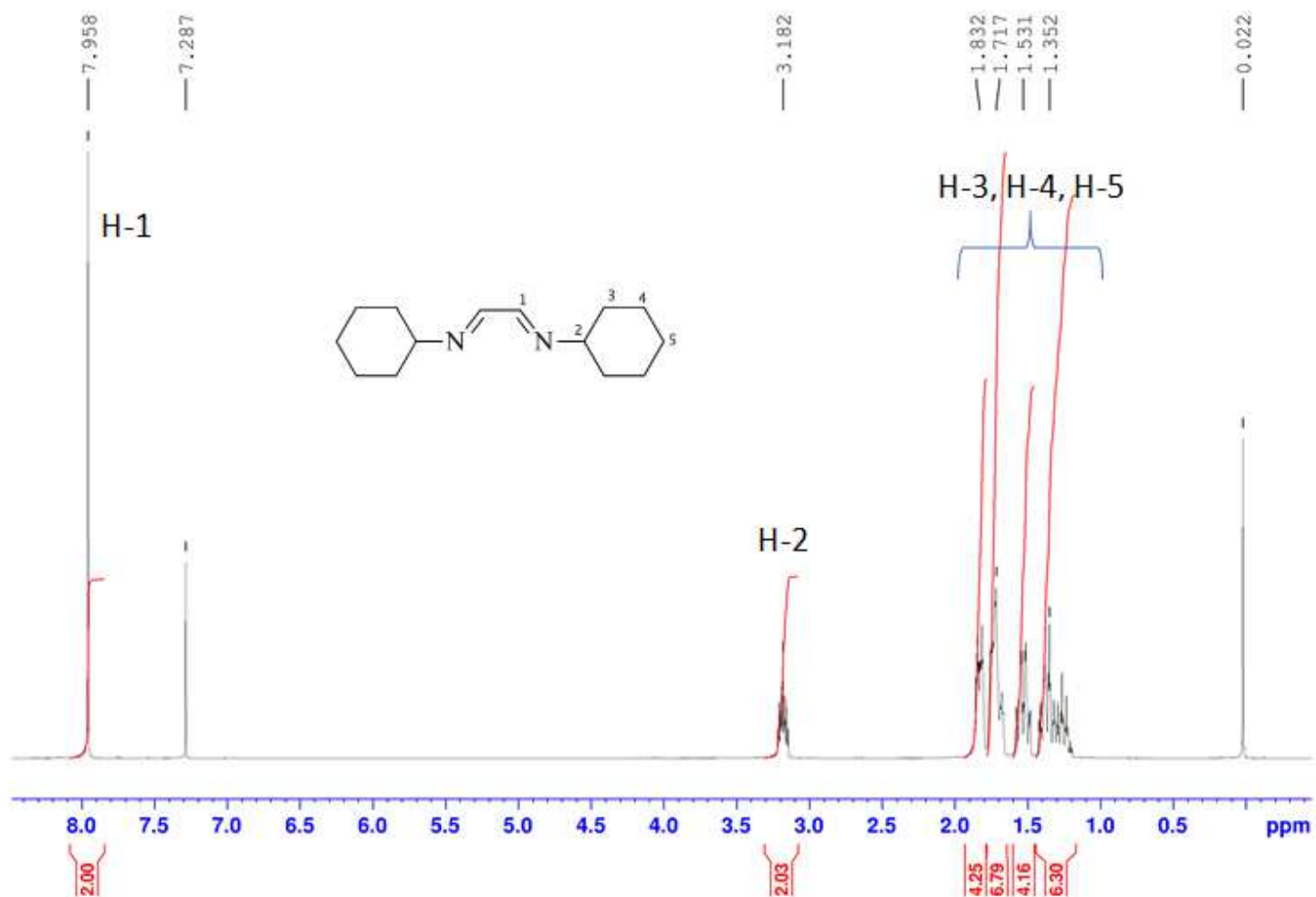


Figura 6: Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do NN-ICy.

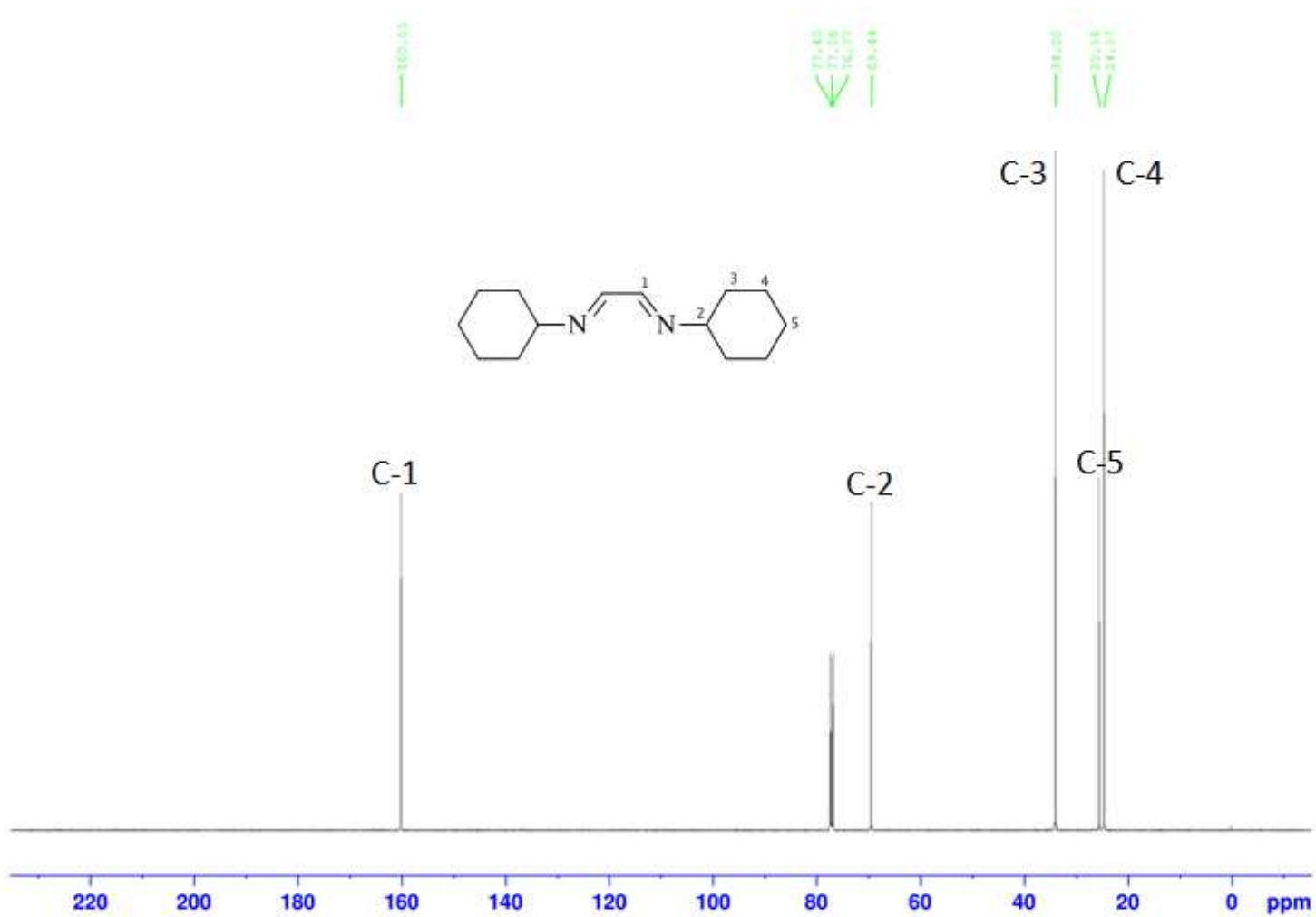


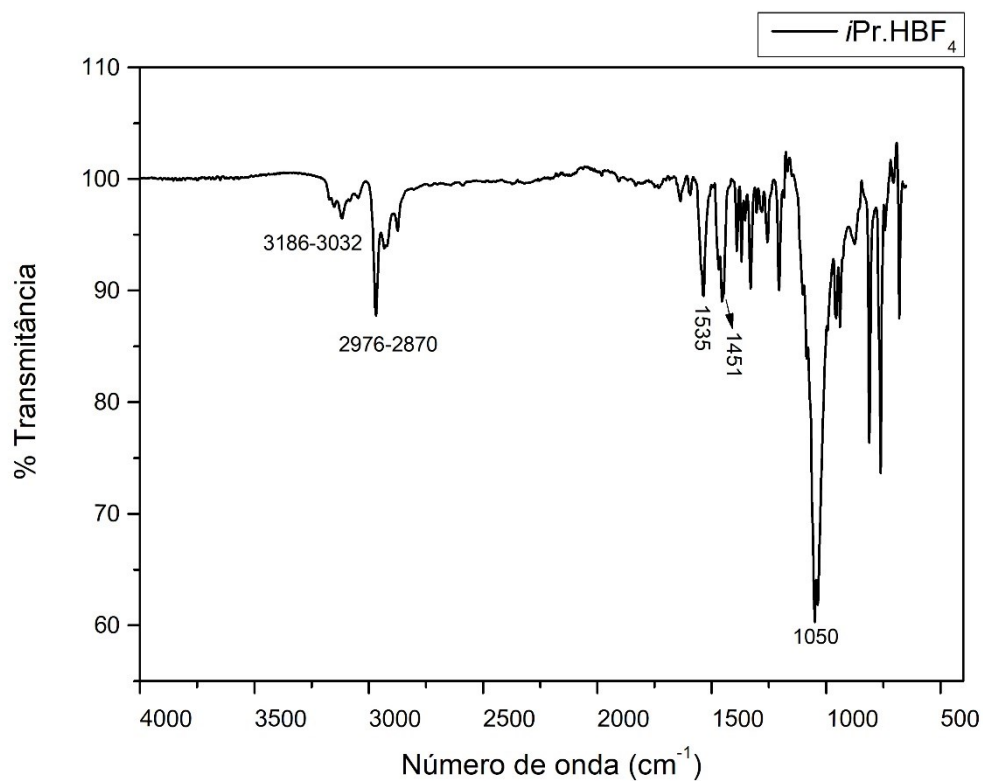
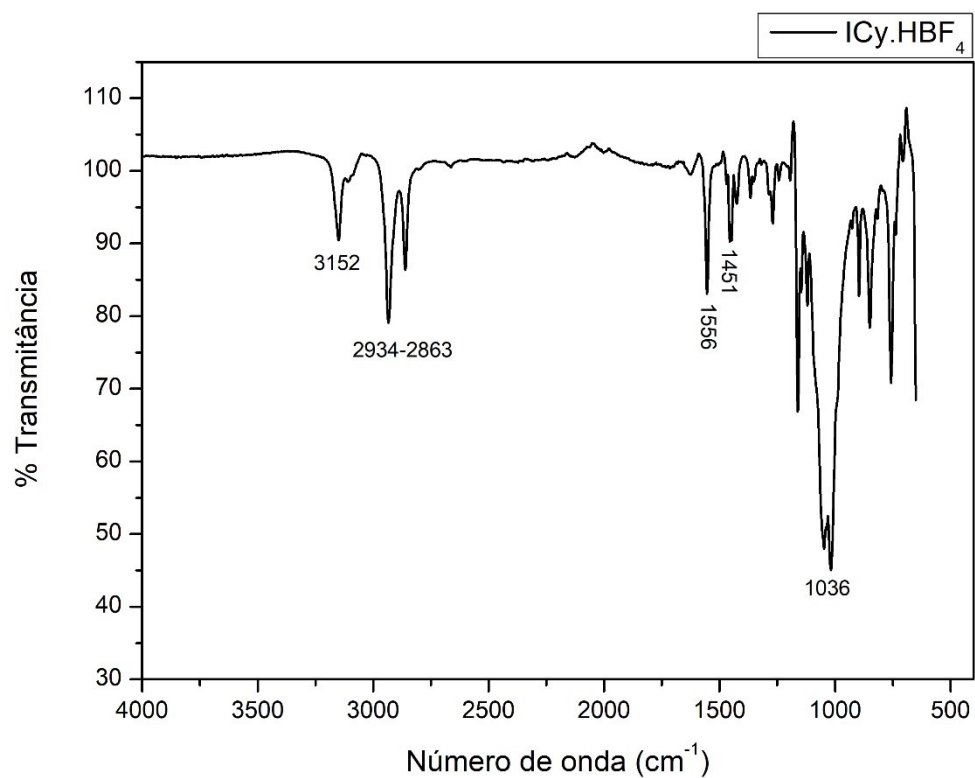
Figura 7: Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante *iPr*.HBF₄**Figura 8:** Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante ICy.HBF₄.

Figura 9: Espectro de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do ligante IMes.HBF $_4$.

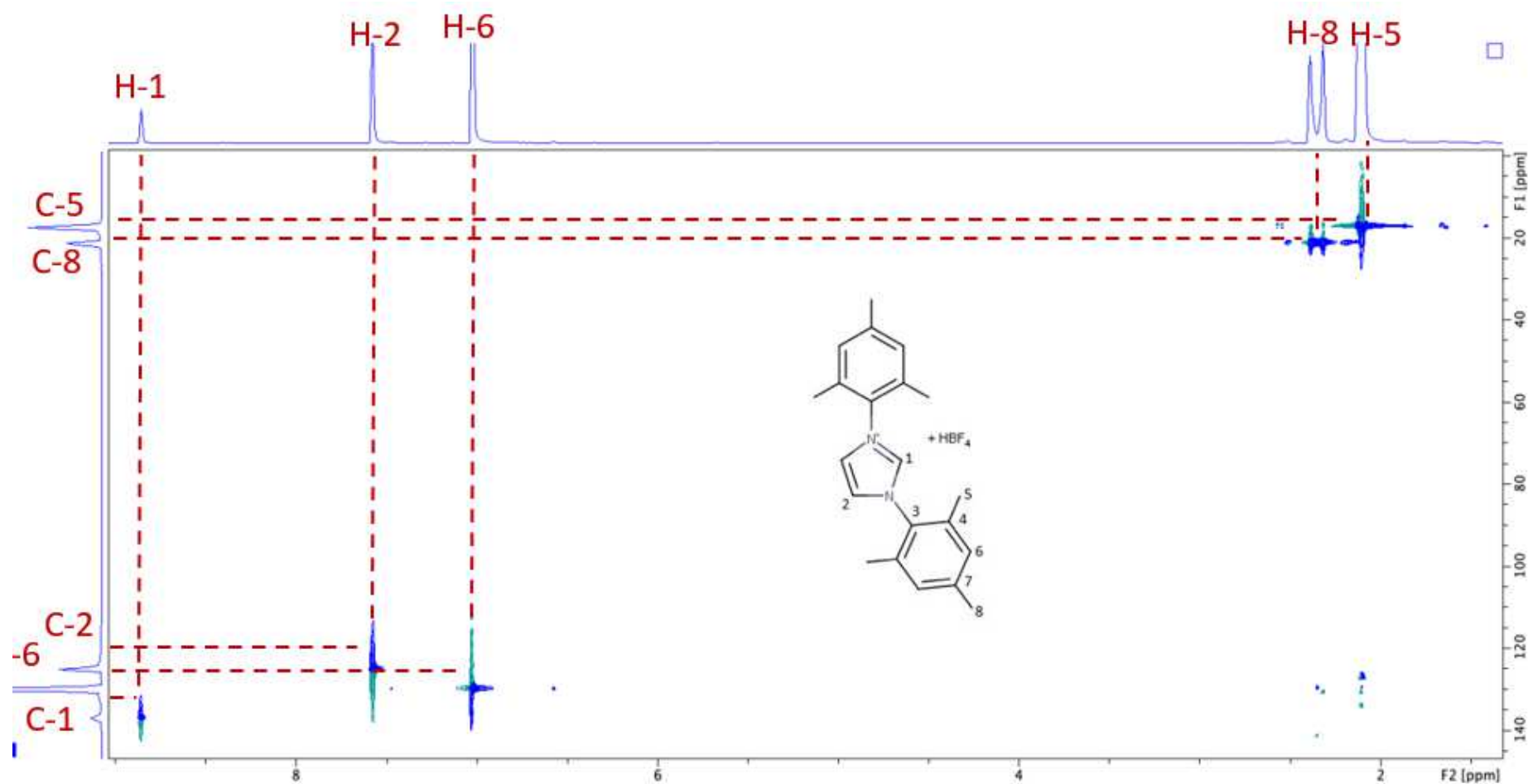


Figura 10: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do ligante *i*Pr.HBF₄.

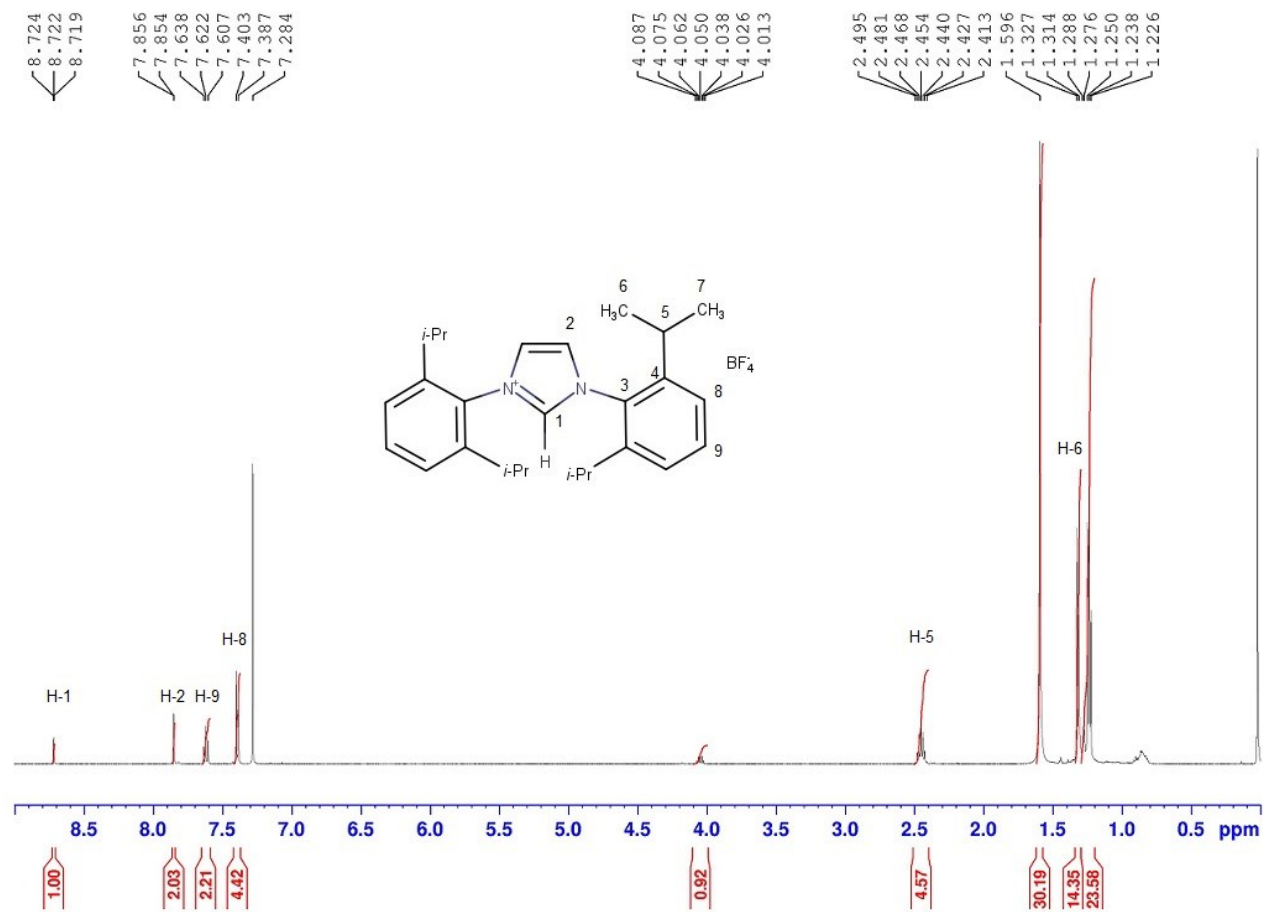


Figura 12: Espectro de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do ligante *i*Pr.HBF₄.

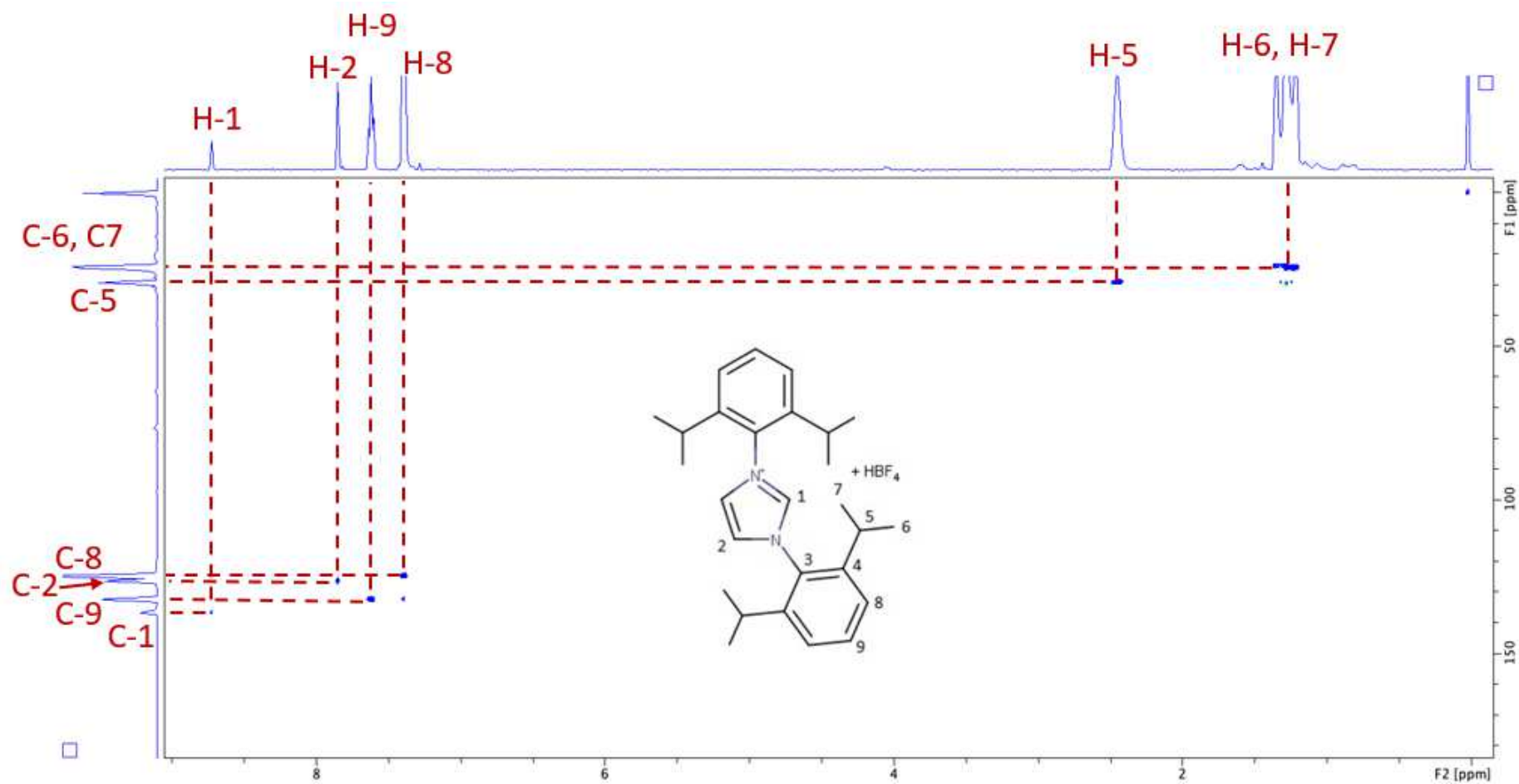


Figura 13: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do ligante ICy.HBF₄.

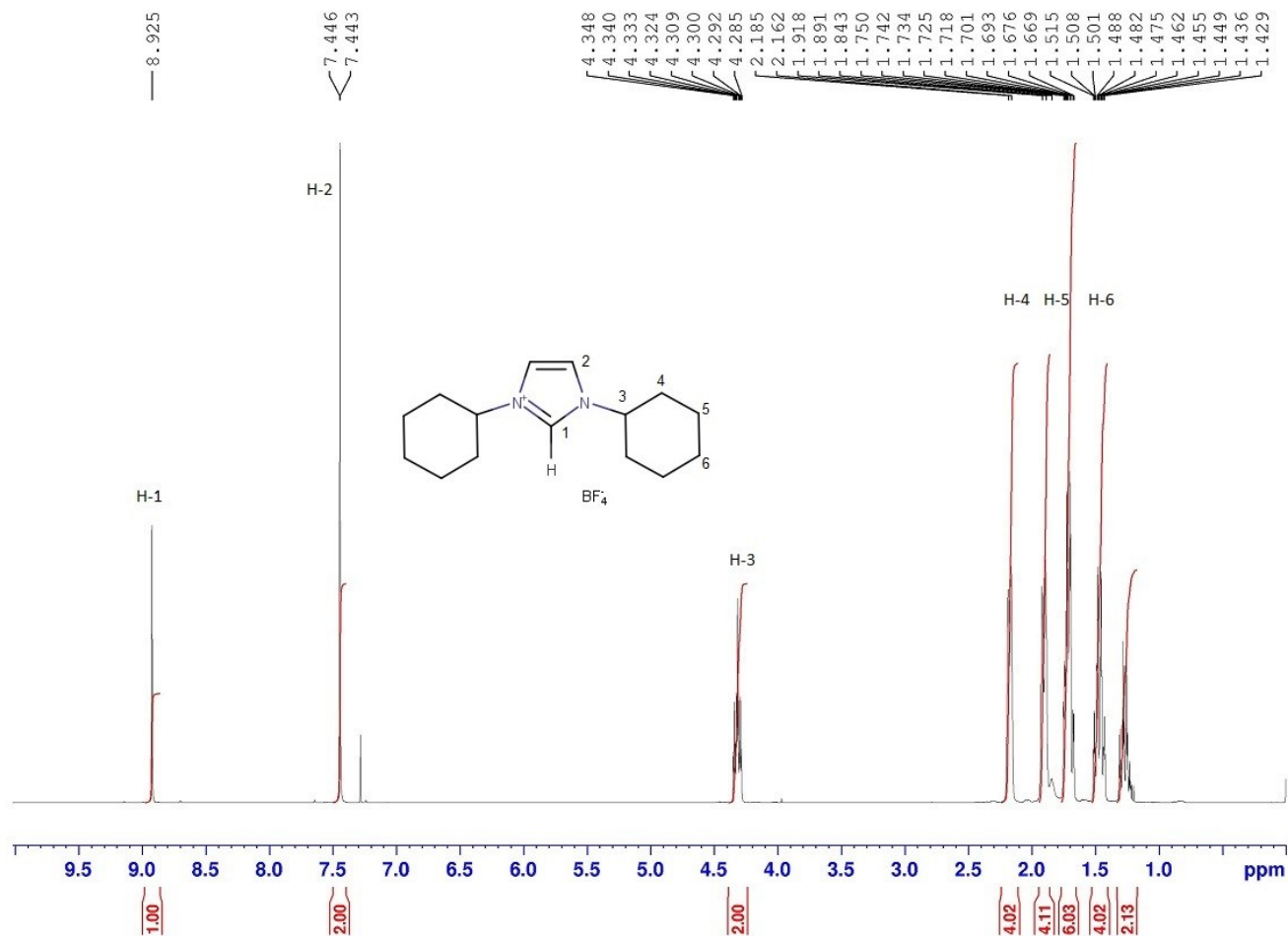


Figura 14: Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do ligante ICy.HBF₄.

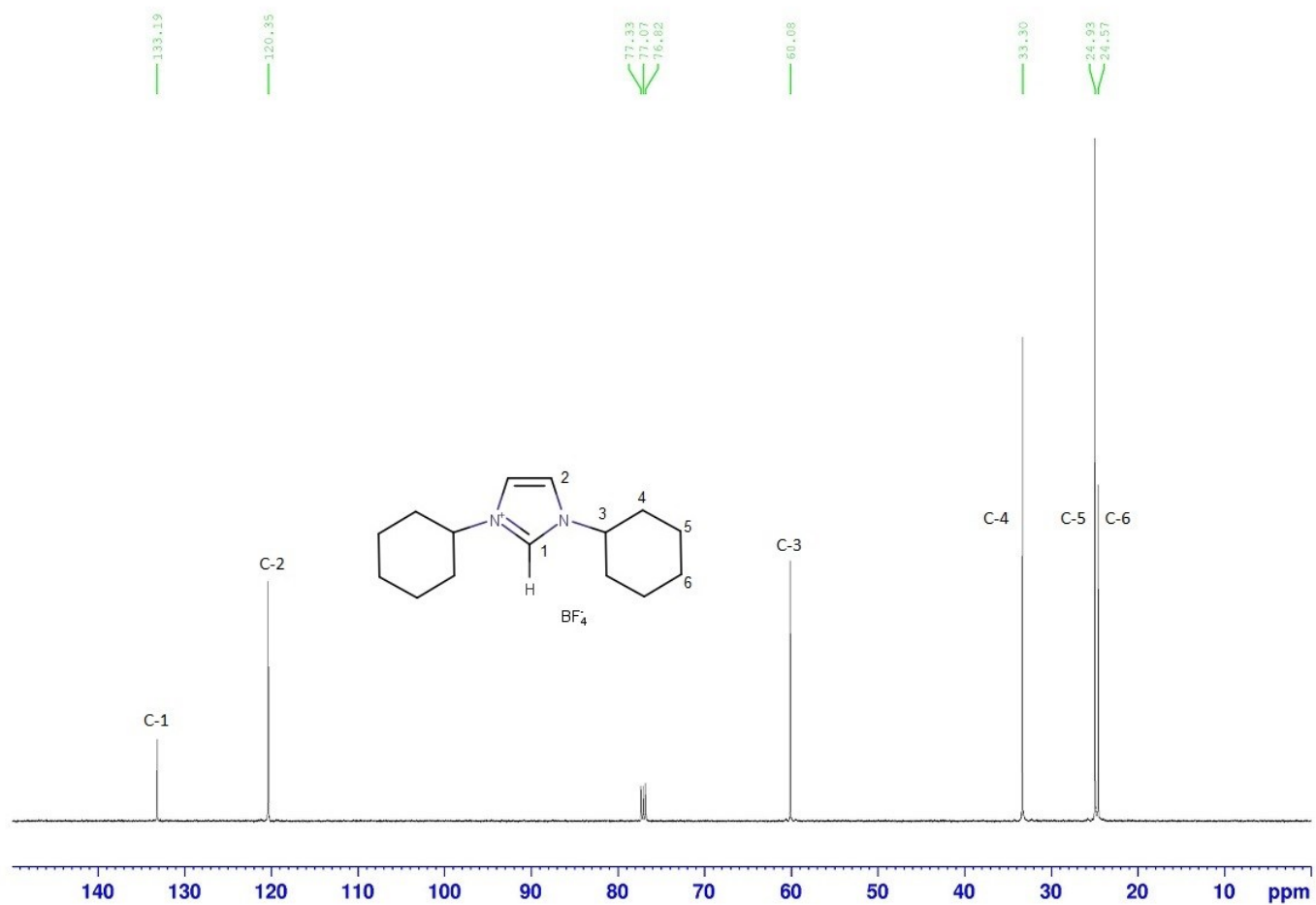


Figura 15: Espectro de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do ligante ICy.HBF $_4$

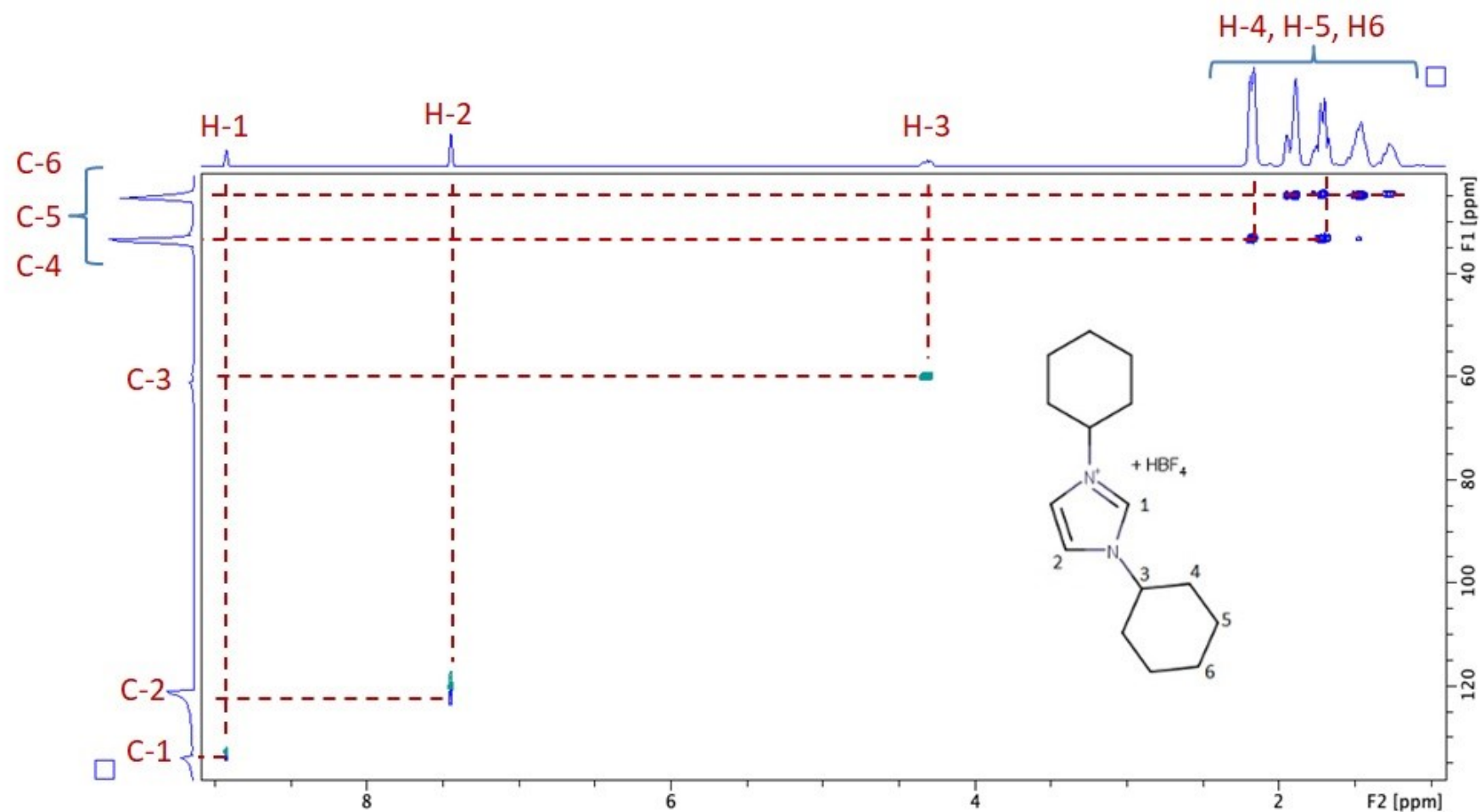


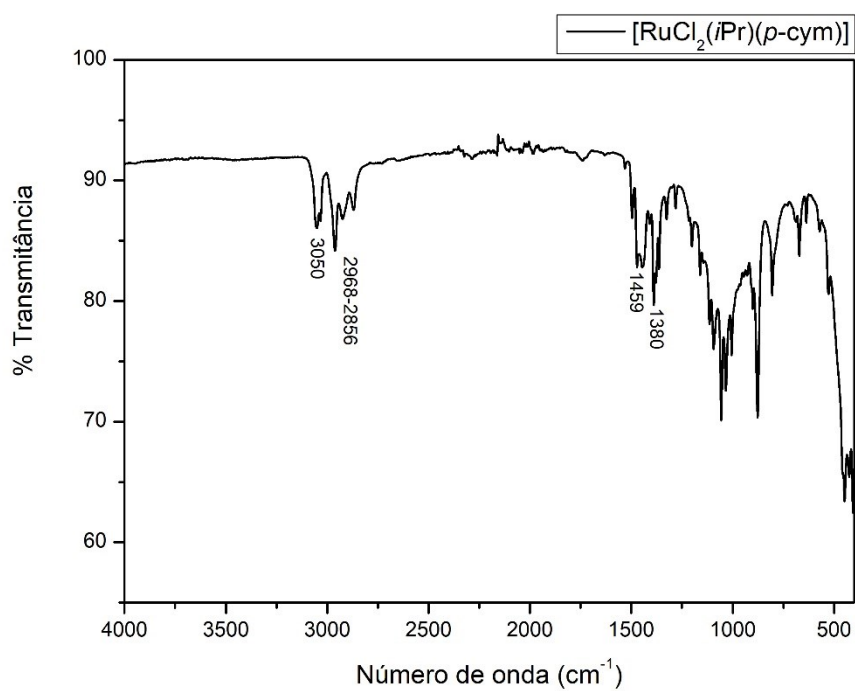
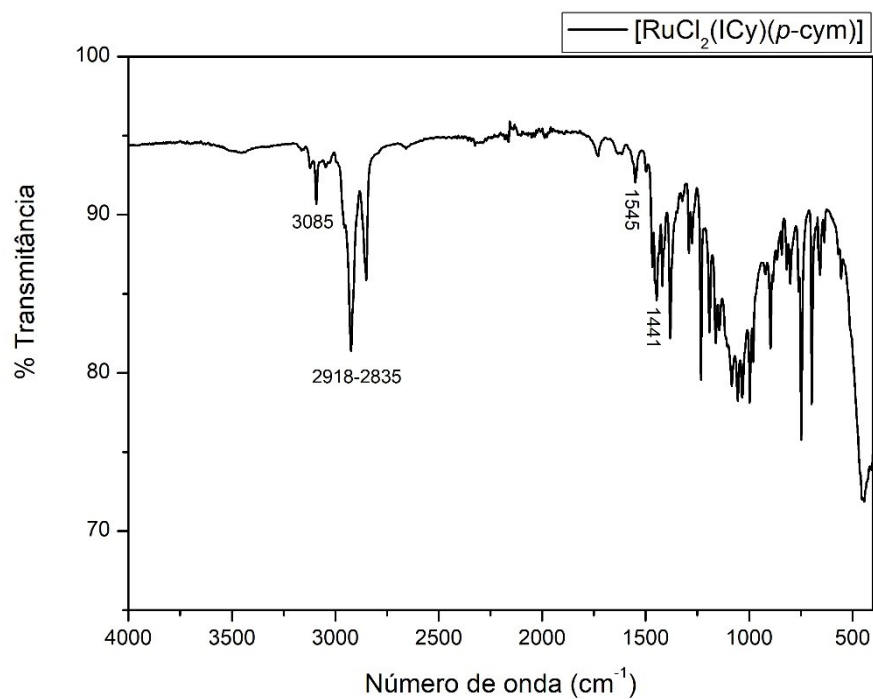
Figura 16: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.**Figura 17:** Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$.

Figura 18: Espectro de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.

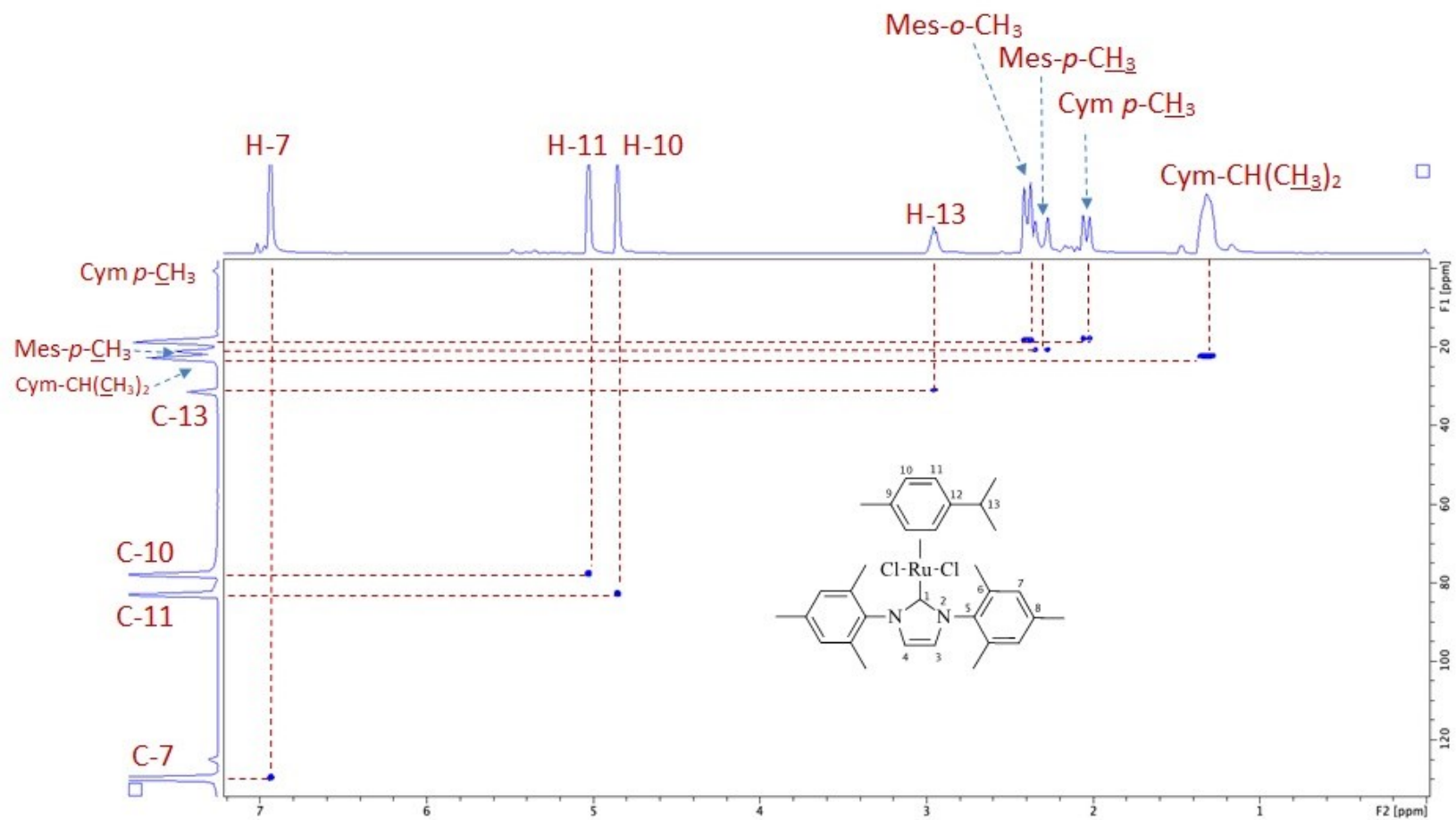


Figura 19: Espectro de RMN 2D HMBC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$.

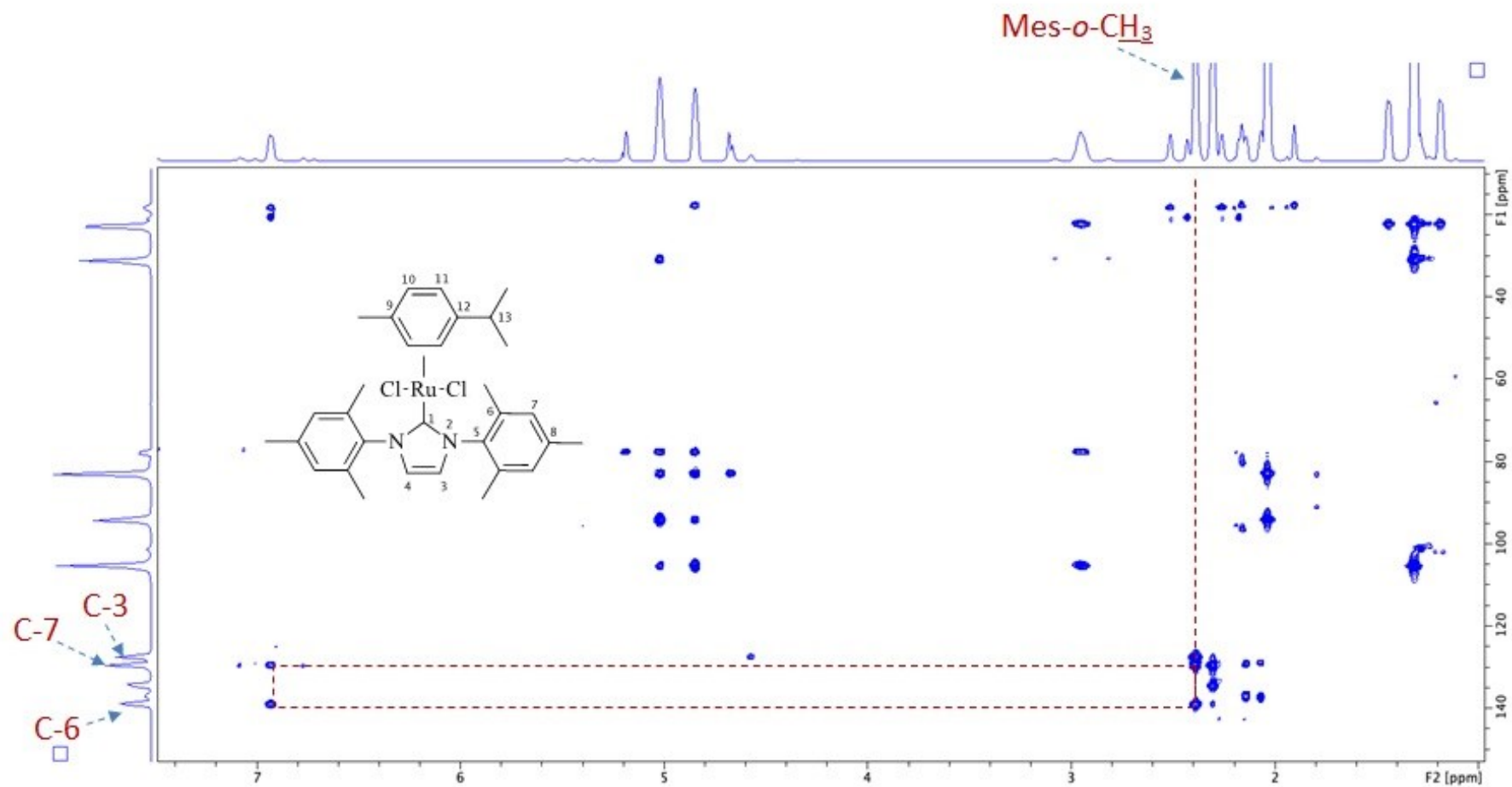


Figura 20: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do complexo [RuCl₂(*i*Pr)(*p*-cym)].

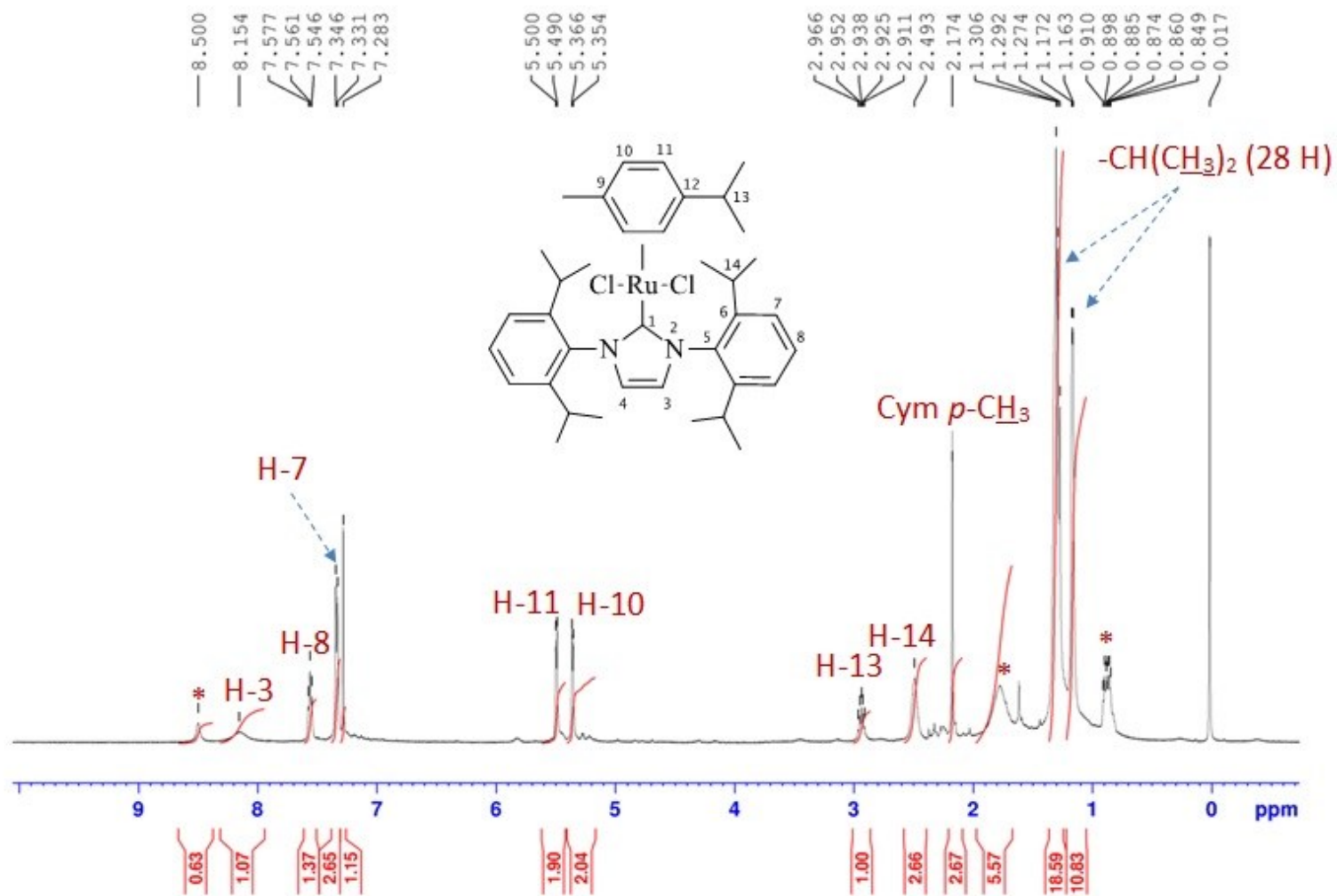


Figura 21: Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃; 125,77 MHz) do complexo [RuCl₂(iPr)(*p*-cym)].

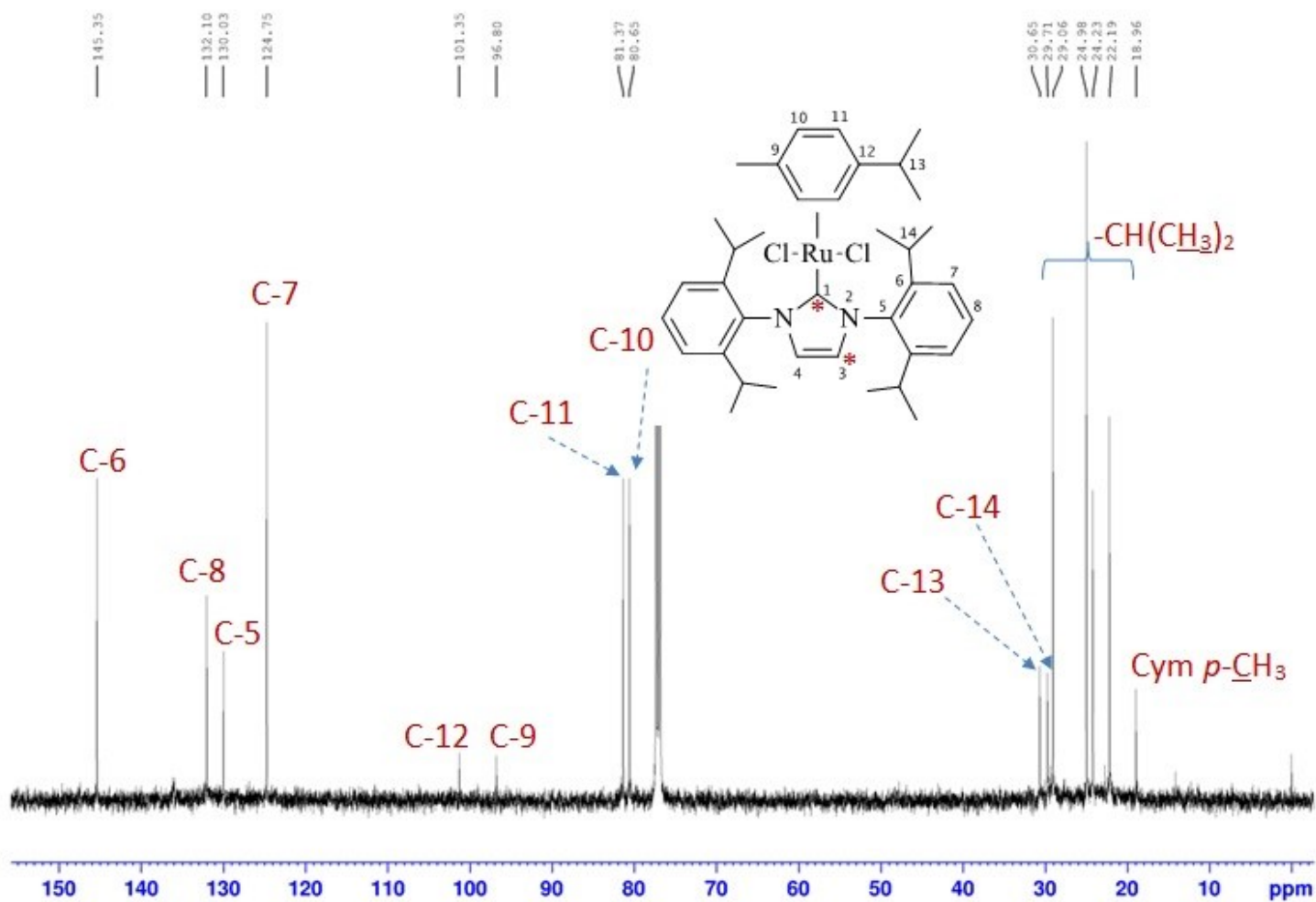


Figura 22: Espectro de RMN 2D HSQC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.

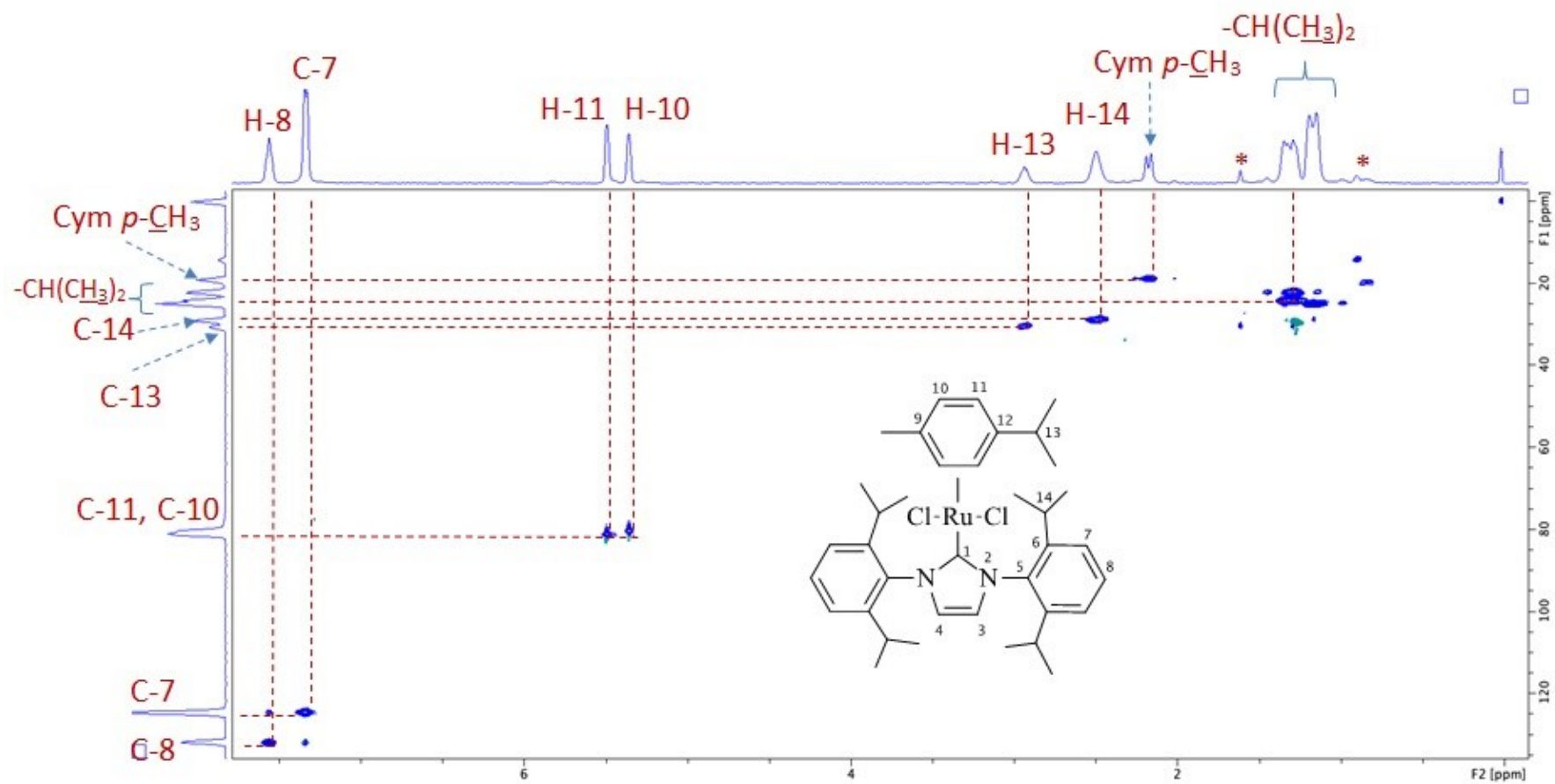


Figura 23: Espectro de RMN 2D HMBC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$.

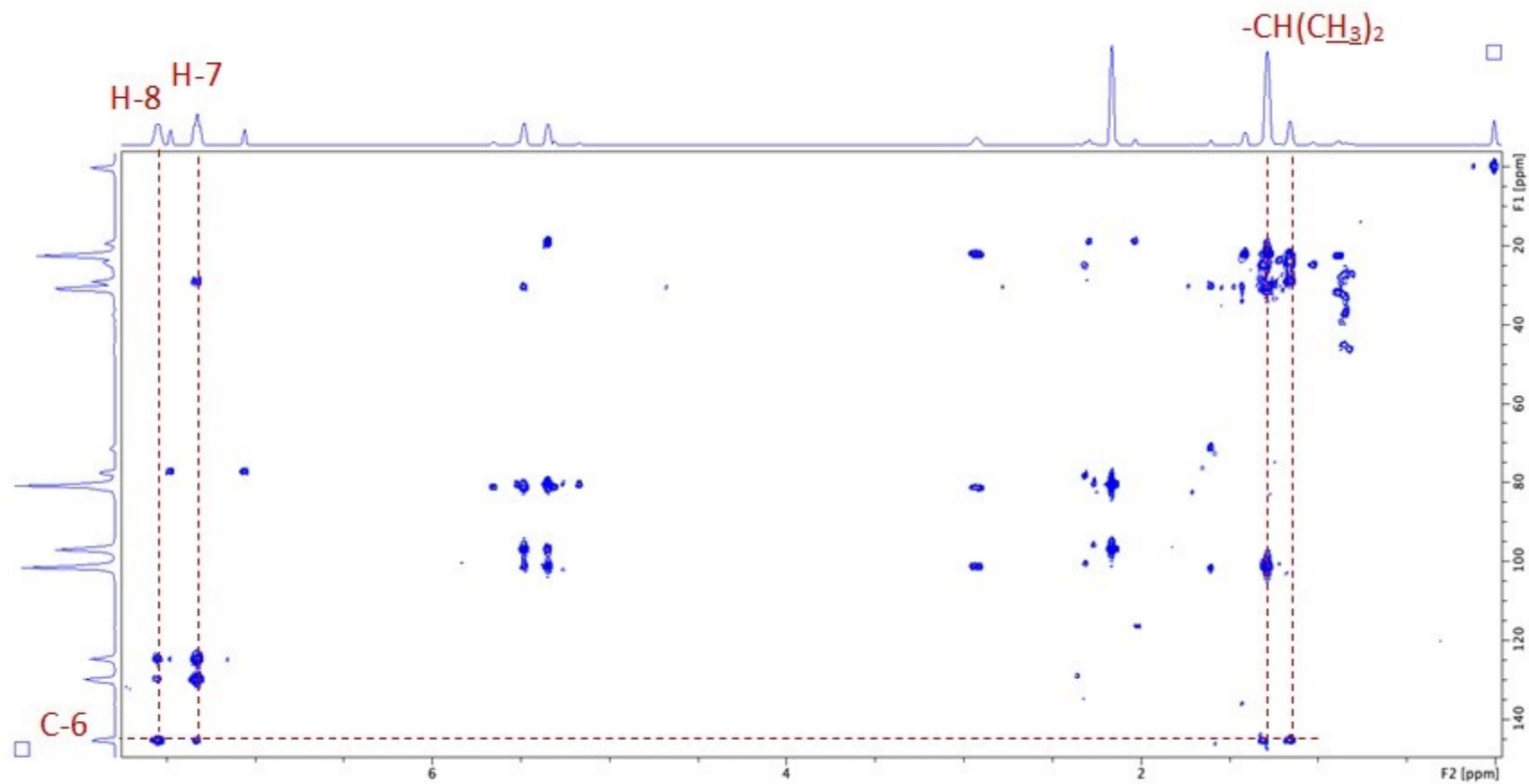


Figura 24: Espectro de RMN-¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) do complexo [RuCl₂(ICy)(*p*-cym)].

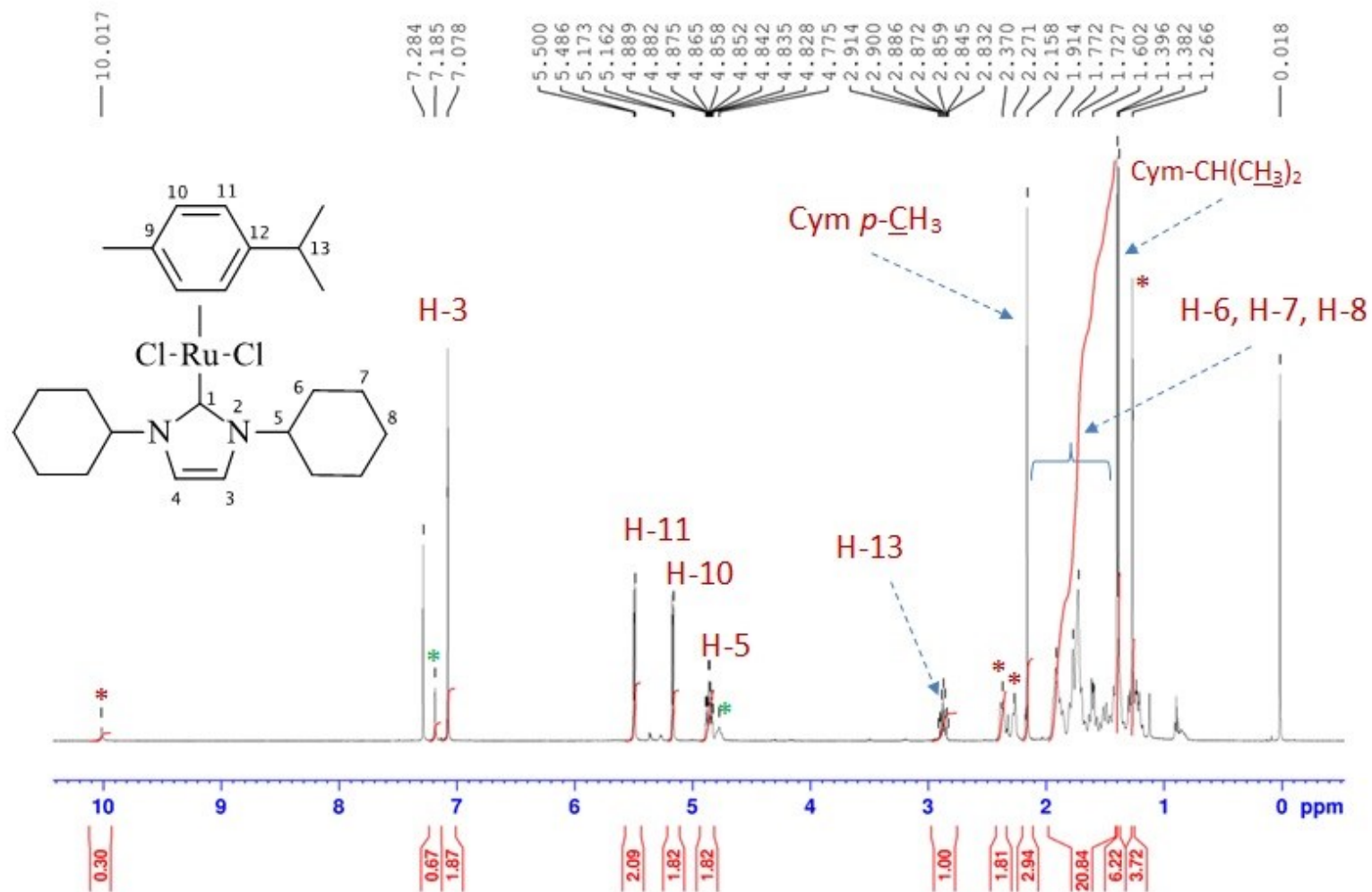


Figura 25: Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3 ; 125,77 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$.

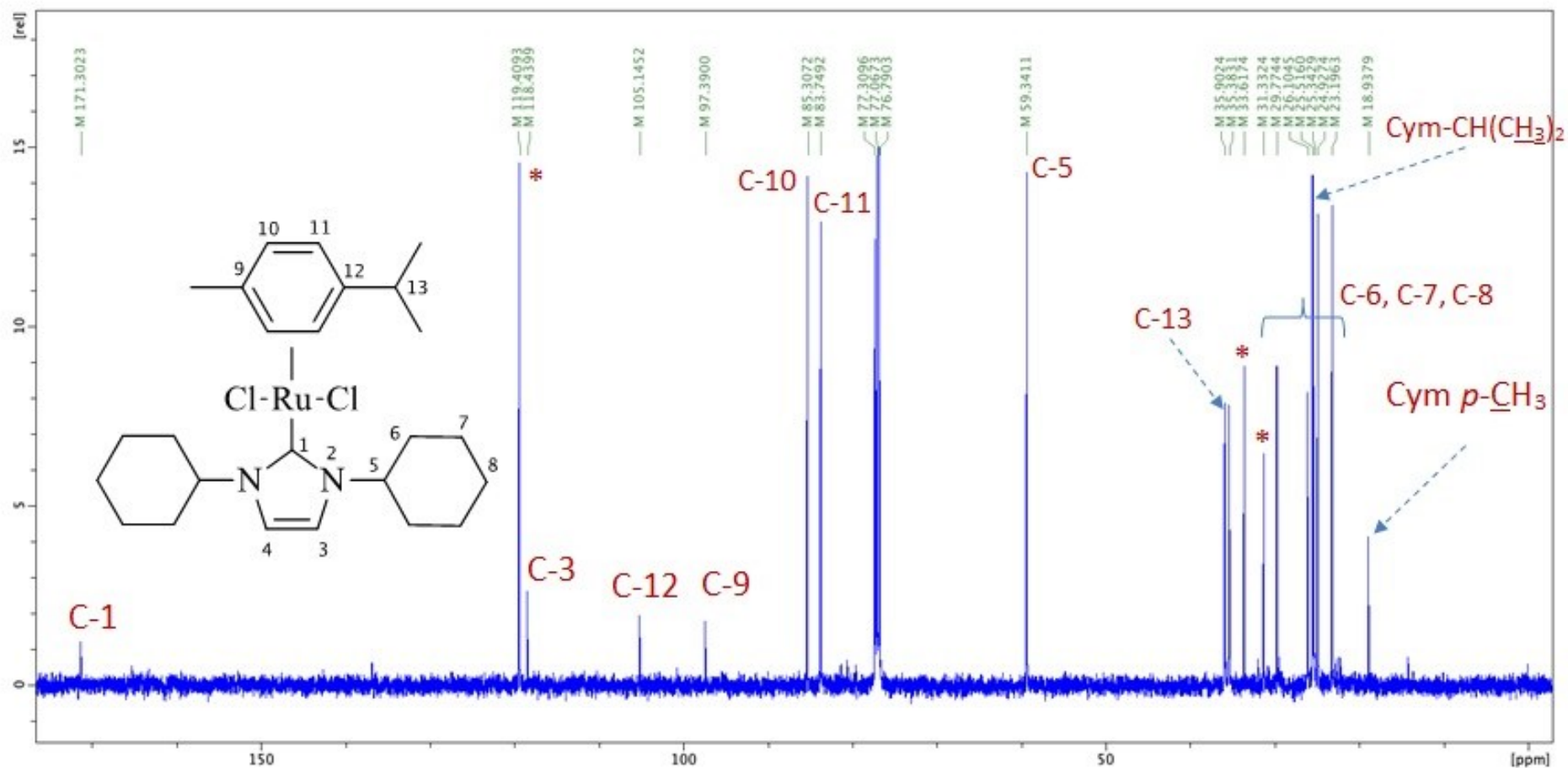


Figura 26: Espectro de RMN 2D HMBC ^1H - ^{13}C (CDCl_3) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})]$.

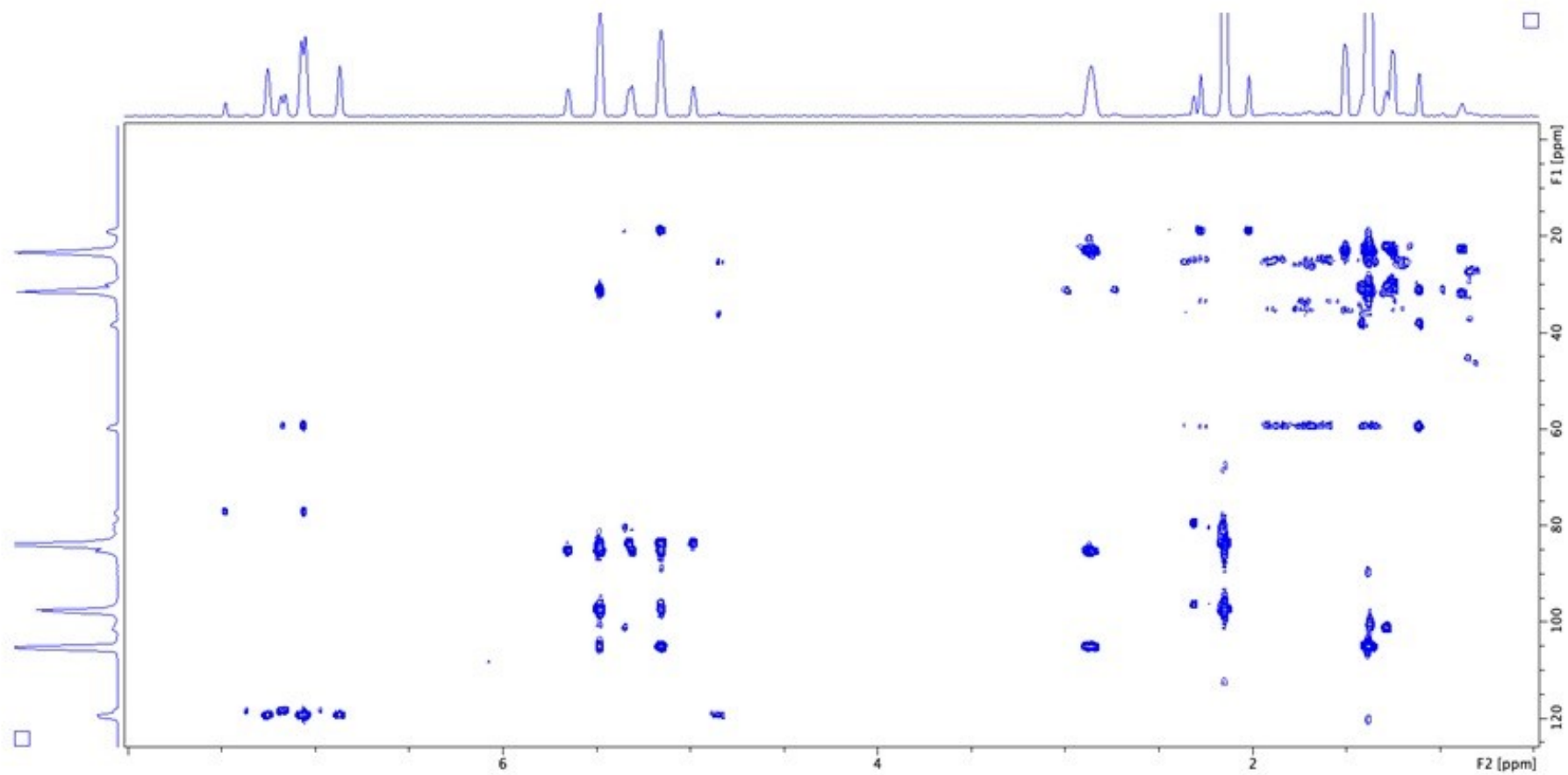
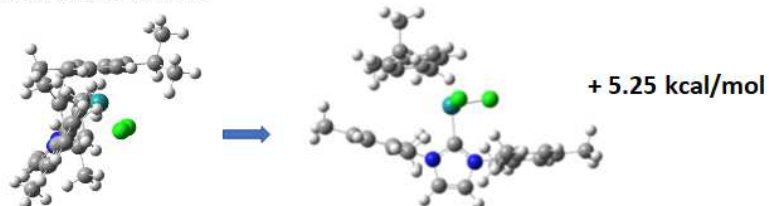
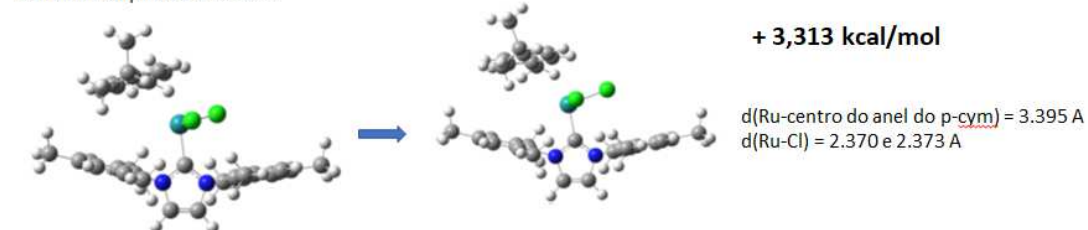


Figura 27: Geometrias otimizadas para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cym})]$ a partir da análise de TD-DFT.

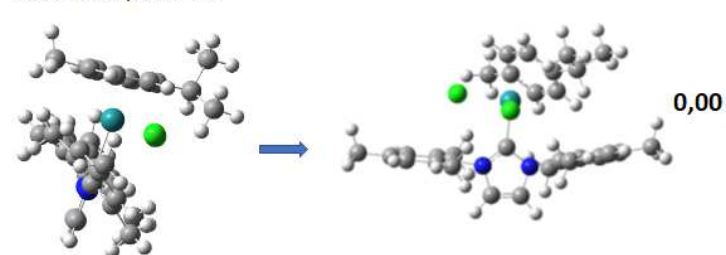
Barbara-Complexo1-1-2



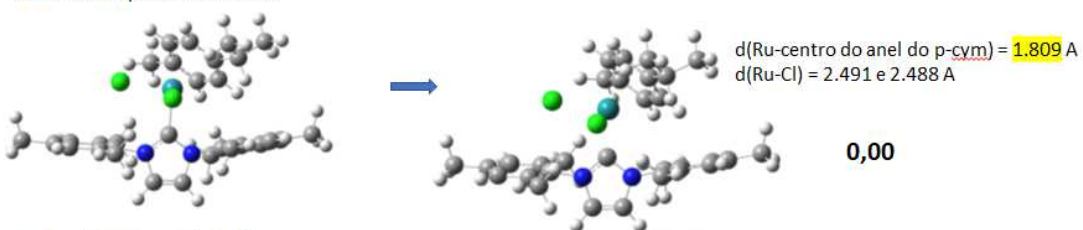
Barbara-Complexo1-1-2-difuse



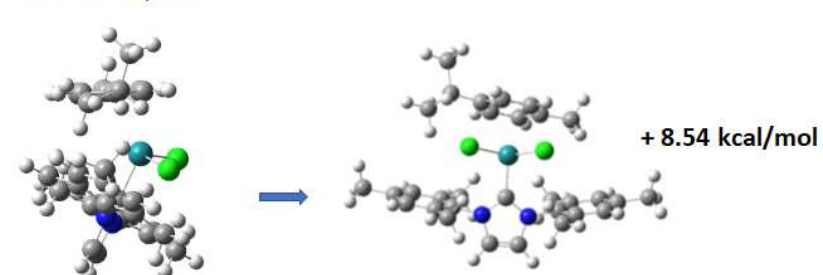
Barbara-Complexo1-1-3



Barbara-Complexo1-1-3-difuse



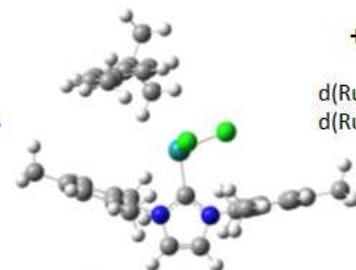
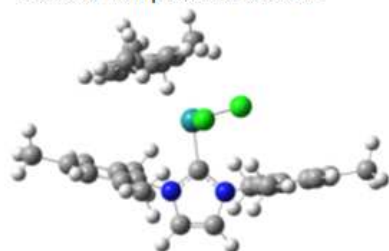
Barbara-Complexo1-1-4



Barbara-Complexo1-1-4-difuse



Barbara-Complexo1-2-2-difuse

**+ 1,517 kcal/mol** $d(\text{Ru-centro do anel do p-cym}) = 4.255 \text{ \AA}$
 $d(\text{Ru-Cl}) = 2.360 \text{ e } 2.361 \text{ \AA}$

Barbara-Complexo1-2-3-difuse

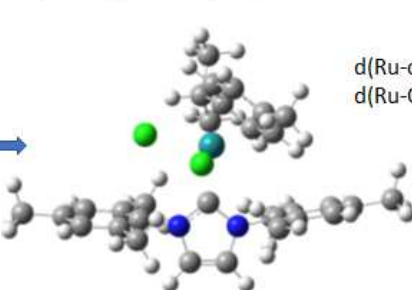
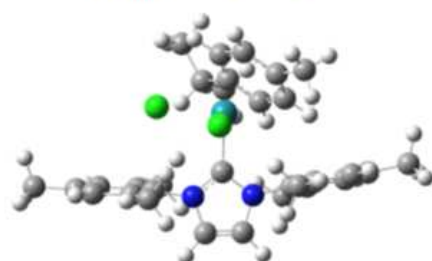
 $E(\text{RB3LYP}) = -2328,08001649 \text{ A.U.}$ $d(\text{Ru-centro do anel do p-cym}) = 1.874 \text{ \AA}$
 $d(\text{Ru-Cl}) = 2.485 \text{ e } 2.491 \text{ \AA}$ **+ 0,059 kcal/mol**

Figura 28: Geometrias otimizadas para o complexo $[\text{RuCl}_2(i\text{Pr})(p\text{-cym})]$ a partir da análise de TD-DFT.

Complexo 2-1-3-difuse



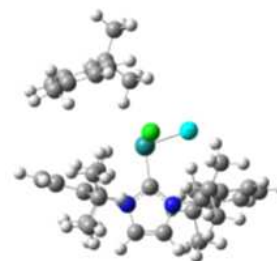
+ 1.366 kcal/mol

$d(\text{Ru-centro do anel do } p\text{-cym}) = \text{A}$

$d(\text{Ru-Cl}) = e \text{ \AA}$

$E(\text{RB3LYP}) = -2563,93330562 \text{ A.U.}$

Complexo 2-2-2-difuse



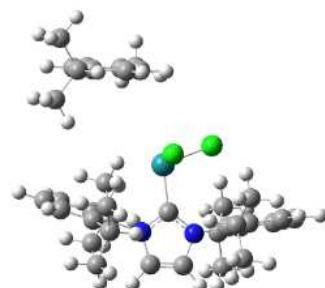
+ 0.132 kcal/mol

$d(\text{Ru-centro do anel do } p\text{-cym}) = \text{A}$

$d(\text{Ru-Cl}) = e \text{ \AA}$

$E(\text{RB3LYP}) = -2563,93527232 \text{ A.U.}$

Complexo 2-1-4-difuse



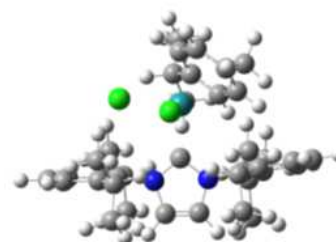
0,00

$d(\text{Ru-centro do anel do } p\text{-cym}) = \text{A}$

$d(\text{Ru-Cl}) = e \text{ \AA}$

$E(\text{RB3LYP}) = -2563,93548368 \text{ A.U.}$

Complexo 2-2-3-difuse



+ 2.462 kcal/mol

$d(\text{Ru-centro do anel do } p\text{-cym}) = \text{A}$

$d(\text{Ru-Cl}) = e \text{ \AA}$

$E(\text{RB3LYP}) = -2563,93155912 \text{ A.U.}$

Figura 29: Fragmento do segundo produto da reação de N-alquilação catalisada pelo complexo Ru-IMes, identificado como 3-fenilbutirofenona.

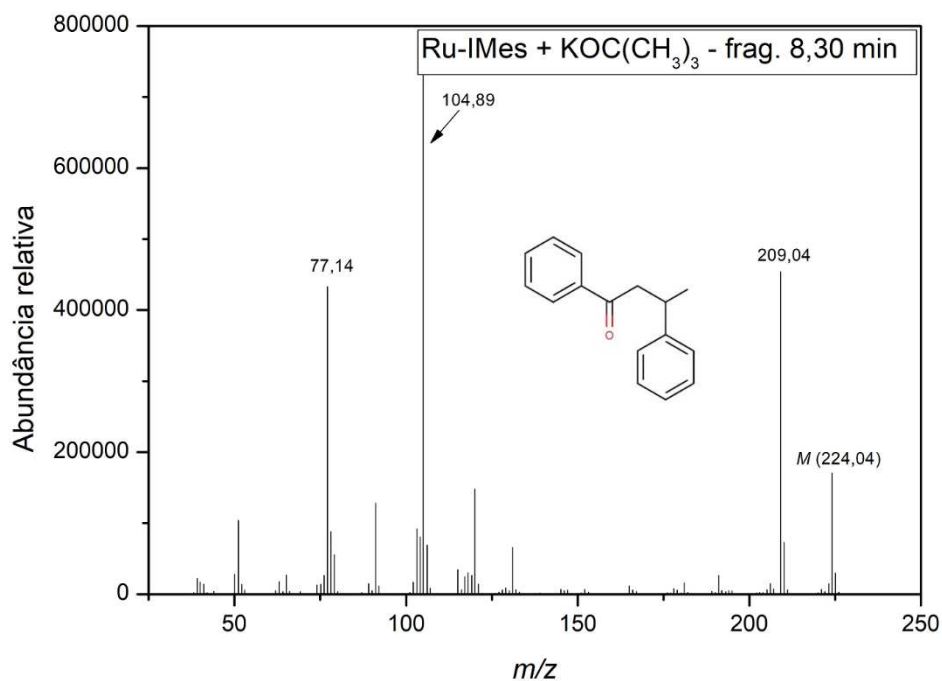


Figura 30: Cromatograma da reação de N-alquilação da anilina catalisada pelo complexo RuCl₂(IMes)(*p*-cym)] na ausência de KOC(CH₃)₃.

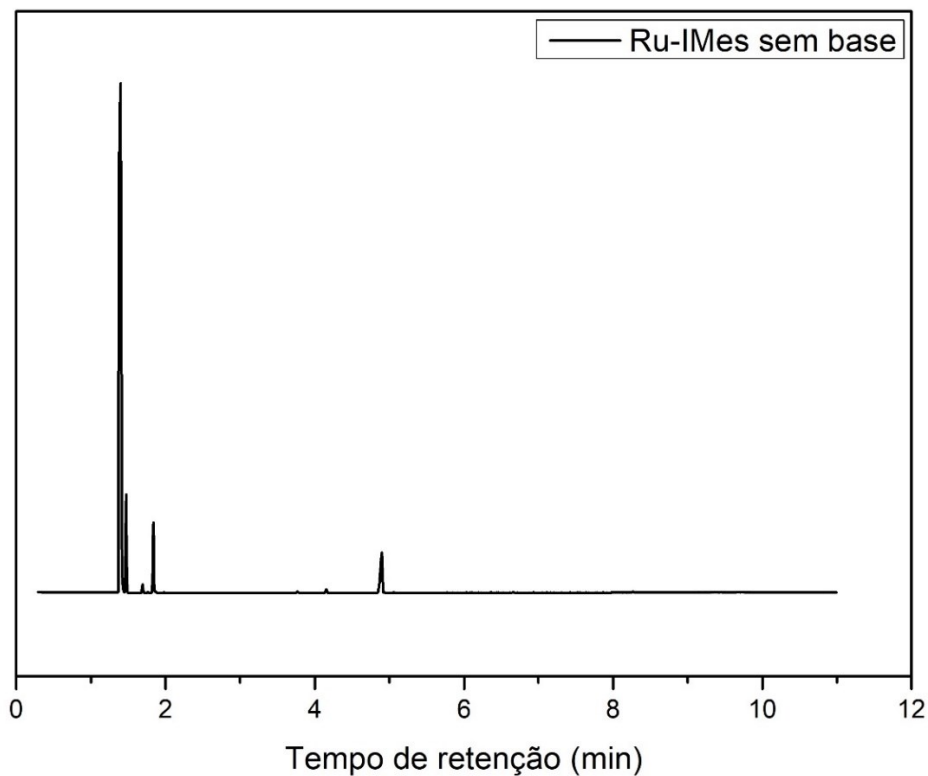


Figura 31. Cromatograma da reação de N-alkilação da anilina catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{ICy})(p\text{-cym})$ na presença de $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$.

