



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LABORATÓRIO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS

*Síntese de Compostos Organometálicos de  
Rutênio como Catalisadores da  
Desidrogenação do Ácido Fórmico*

Doutorando: Cássio Roberto Arantes do Prado

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia-MG

2023

CÁSSIO ROBERTO ARANTES DO PRADO

*Síntese de Compostos Organometálicos de  
Rutênio como Catalisadores da  
Desidrogenação do Ácido Fórmico*

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Uberlândia-MG

2023

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

P896	Prado, Cássio Roberto Arantes do, 1990-
2023	Síntese de Compostos Organometálicos de Rutênio como Catalisadores da Desidrogenação do Ácido Fórmico [recurso eletrônico] / Cássio Roberto Arantes do Prado. - 2023.
<p>Orientador: André Luiz Bogado. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.567">http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.567</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Química. I. Bogado, André Luiz, 1976-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p>	

CDU: 54

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



## ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química			
Defesa de:	Defesa de Doutorado Acadêmico, 145, PPGQUI			
Data:	Vinte de outubro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:30 h	Hora de encerramento:
Matrícula do Discente:	11923QMI001			
Nome do Discente:	Cássio Roberto Arantes do Prado			
Título do Trabalho:	"Compostos Organometálicos de Rutênio aplicados como Catalisadores da Desidrogenação do Ácido Fórmico"			
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 Ácido Fórmico Catalisada por Complexos Organometálicos de Rutênio"			

Reuniu-se, por *webconferência*,  
[link https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3a15a791cd25d248b1808751c7024a9afb%40thread.tacv2/1695772754456?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%228dd9254f-2a76-41d0-9c80-8b09af54c677%22%7d](https://teams.microsoft.com/l/meetupjoin/19%3a15a791cd25d248b1808751c7024a9afb%40thread.tacv2/1695772754456?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: - Renata Galvão de Lima, da Universidade Federal de Uberlândia/ICENP; Guedmiller Souza de Oliveira, da Universidade Federal de Uberlândia; Dalmo Mandelli, da Universidade Federal do ABC; Benedito dos Santos Lima Neto, da Universidade de São Paulo/São Carlos, e André Luiz Bogado, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. André Luiz Bogado, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do 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(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

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

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 23/10/2023, às 09:38, 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 **Guedmiller Souza de Oliveira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/10/2023, às 10:11, 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 **Renata Galvão de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/10/2023, às 11:15, 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 **Dalmo Mandelli, Usuário Externo**, em 06/11/2023, às 11:23, 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 **Benedito dos Santos Lima Neto, Usuário Externo**, em 11/11/2023, às 15:20, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4861417** e o código CRC **4CDA7304**.

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao Prof. Dr. André Luiz Bogado pela orientação por toda a jornada construída desde a iniciação científica, há mais de 10 anos atrás.*

*A todos os amigos e colegas que estão ou já passaram pelo do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI).*

*A todos os professores do ICENP e do IQ que contribuíram no meu crescimento acadêmico.*

*Aos amigos do CT-Infra III que sempre estavam a disposição para ajudar.*

*Aos funcionários do CT-Infra I pela amizade cultivada nos últimos anos.*

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

*A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.*

*E a todos que de alguma forma contribuíram nesta jornada.*

## Resumo

O presente trabalho propõe a síntese de novos compostos organometálicos para serem aplicados como catalisadores na reação de desidrogenação do ácido fórmico. O ácido fórmico foi escolhido por conter 4,4 % de hidrogênio, sendo uma boa fonte de hidrogênio molecular ( $H_2$ ). O metal escolhido foi o rutênio e o *p*-cimeno e compostos diimínicos foram utilizados como ligantes. As diiminas foram sintetizadas a partir de reações de condensação entre diferentes tipos de anilinas e o gioxal. Os complexos têm fórmula geral  $[RuCl(\eta^6\text{-areno})(N-N)](PF_6)$ , onde  $\eta^6\text{-areno}$  = *para*-cimeno e N-N =  $\alpha$ -diiminas; (1) = 2,6-dimetilanilina, (2) = 2,4-dimetilanilina, (3) = 2,4,6-trimetilanilina, (4) = 2,6-diisopropilanilina, (5) = bifenilamina, (6) = 4-fluoranilina, (7) = 4-cloroanilina e (8) = cicloexilamina. Suas características foram estudadas por diversas técnicas experimentais, como a espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis, na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^1H$  e de  $^{13}C$  e análise elementar (C, H, N). O passo seguinte foi a realização das sínteses dos complexos de rutênio a serem empregados como catalisadores, seguido pelo estudo de suas propriedades. Pelo infravermelho foi possível observar bandas referentes ao estiramento da ligação entre o rutênio e o nitrogênio em regiões próximas a  $430\text{ cm}^{-1}$ , indicando a coordenação dos ligantes diimínicos ao metal, verificando também a presença da banda referente ao contra-íon  $PF_6^-$ , que se localizam na região de  $800\text{ cm}^{-1}$ . As análises por RMN de  $^1H$  dos complexos apresentaram sinais em torno de 8 ppm, referentes aos núcleos de hidrogênio ligados aos carbonos imínicos, além de sinais na região compreendida entre 4 e 6 ppm, característicos dos hidrogênios do anel do *p*-cimeno. Os espectros de RMN  $^{13}C$  mostraram sinais acima de 150 ppm, que são atribuídos aos carbonos diretamente ligados ao nitrogênio da dimina e entre 78-100 ppm, relacionado aos carbonos do anel do *p*-cimeno. As análises elementares estão de acordo com os teores de C, N e H para as estruturas sugeridas. Cálculos de TD-DFT mostraram a possibilidade da formação de confôrmeros para os complexos obtidos, devido a orientação do anel do *p*-cimeno em relação aos demais ligantes. O estudo catalítico começou pela determinação da razão catalisador/ácido fórmico, partindo-se do complexo precursor como referência, sendo definida a proporção 1:1200 como a mais ideal. Logo após, os complexos sintetizados que continham o *p*-cimeno e as  $\alpha$ -diiminas como ligantes foram utilizados como catalisadores. O melhor resultado foi para o complexo (1), que teve conversão média de  $88,45 \pm 1,18\%$  e TOF médio de  $584,59 \pm 21,02\text{ h}^{-1}$ , com uma segunda adição de ácido

fórmico atingindo uma conversão de 93 % e TOF igual a 889 h<sup>-1</sup>. A análise por cromatografia gasosa utilizando um detector de condutividade térmica (TCD) confirmou que os produtos obtidos na reação eram o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, sem a presença de CO, efetivando a reação envolvida como a desidrogenação do ácido fórmico. Estudo da variação da base indicou a necessidade de uma base de Brønsted-Lowry, como trietilamina (NEt<sub>3</sub>). A presença de bases de Lewis promoveu o decréscimo da atividade catalítica., O estudo da variação da temperatura permitiu através das equações de Arrhenius e de Eyring a determinação de parâmetros físico-químicos da reação, tais como: energia de ativação (*Ea*), variação da energia livre de Gibbs de ativação e variação da entropia de ativação da reação. Estes resultados indicaram que a reação é espontânea ( $\Delta G^\ddagger = + 12,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), em um mecanismo dissociativo ( $\Delta S^\ddagger = 49,50 \text{ eu}$ ). A partir dos resultados de cinética, de termodinâmica do estado ativado, e cálculos de DFT, um mecanismo para a desidrogenação do ácido fórmico foi proposto, onde ocorre a formação de um hidreto complexo como intermediário de reação e a base de Brønsted-Lowry atua como um ativador do sistema. Foi realizada a síntese do hidreto complexo, um dos intermediários do mecanismo proposto. A análise por infravermelho deste composto apresentou uma banda em 2111 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento da ligação Ru-H. O último passo foi o acompanhamento da reação entre o hidreto complexo e o HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> por UV/Vis, com objetivo de regenerar a formação do complexo contendo o ligante clorido (**1**).

Palavras-Chave: hidrogênio, rutênio, desidrogenação, ácido fórmico.

## Abstract

The present work proposes the synthesis of new organometallic compounds to be applied as catalysts in the dehydrogenation reaction of formic acid. Formic acid was chosen because it contains 4.4% hydrogen, being a good source of molecular hydrogen ( $H_2$ ). The metal chosen was ruthenium and *p*-cymene and diimine compounds were used as ligands. Diimines were synthesized from condensation reactions between different types of anilines and glyoxal. The complexes have the general formula  $[RuCl(\eta^6\text{-arene})(N-N)](PF_6)$ , where  $\eta^6\text{-arene}$  = *para*-cymene and N-N =  $\alpha$ -diimines; (1) = 2,6-dimethylaniline, (2) = 2,4-dimethylaniline, (3) = 2,4,6-trimethylaniline, (4) = 2,6-diisopropylaniline, (5) = biphenylamine, (6) = 4-fluoroaniline, (7) = 4-chloroaniline and (8) = cyclohexylamine. Its characteristics were studied by various experimental techniques, such as electronic absorption spectroscopy in the UV/Vis region, in the infrared region,  $^1H$  and  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance and elemental analysis (C, H, N). The next step was to carry out the syntheses of the ruthenium complexes to be used as catalysts, followed by the study of their properties. Using infrared, it was possible to observe bands referring to the stretching of the bond between ruthenium and nitrogen in regions close to  $430\text{ cm}^{-1}$ , indicating the coordination of the diimine ligands to the metal, also verifying the presence of the band referring to the  $PF_6^-$  counter-ion, which is located in the region of  $800\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$  NMR analyzes of the complexes showed signals around 8 ppm, referring to the hydrogen nuclei linked to the imine carbons, in addition to signals in the region between 4 and 6 ppm, characteristic of the hydrogens of the *p*-cymene ring. The  $^{13}C$  NMR spectra showed signals above 150 ppm, which are attributed to the carbons directly linked to the diimine nitrogen and between 78-100 ppm, related to the carbons of the *p*-cymene ring. Elemental analyzes are in agreement with the C, N and H contents for the suggested structures. TD-DFT calculations showed the possibility of forming conformers for the complexes obtained, due to the orientation of the *p*-cymene ring in relation to the other ligands. The catalytic study began by determining the catalyst/formic acid ratio, starting from the precursor complex as a reference, with the ratio 1:1200 being defined as the most ideal. Soon after, the synthesized complexes containing *p*-cymene and  $\alpha$ -diimines as ligands were used as catalysts. The best result was for complex (1), which had an average conversion of  $88.45 \pm 1.18\%$  and average TOF of  $584.59 \pm 21.02\text{ h}^{-1}$ , with a second addition of formic acid reaching a conversion of 92.61% and TOF equal to  $889\text{ h}^{-1}$ . Analysis by gas chromatography using a thermal conductivity detector (TCD)

confirmed that the products obtained in the reaction were H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, without the presence of CO, effecting the reaction involved as the dehydrogenation of formic acid. Study of base variation indicated the need for a Brønsted-Lowry base, such as triethylamine (NEt<sub>3</sub>). The presence of Lewis bases promoted a decrease in catalytic activity. The study of temperature variation allowed, through the Arrhenius and Eyring equations, the determination of physical-chemical parameters of the reaction, such as: activation energy (*E<sub>a</sub>*), variation of the Gibbs free energy of activation and variation of the entropy of activation of the reaction. These results indicated that the reaction is spontaneous ( $\Delta G^\ddagger = + 12.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), in a dissociative mechanism ( $\Delta S^\ddagger = 49.50 \text{ eu}$ ). From the results of kinetics, thermodynamics of the activated state, and DFT calculations, a mechanism for the dehydrogenation of formic acid was proposed, where the formation of a complex hydride occurs as a reaction intermediate and the Brønsted-Lowry base acts as a system activator. The synthesis of complex hydride, one of the intermediates of the proposed mechanism, was carried out. Infrared analysis of this compound showed a band at 2111 cm<sup>-1</sup>, characteristic of the stretching of the Ru-H bond. The last step was to monitor the reaction between the complex hydride and HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> by UV/Vis, with the aim of regenerating the formation of the complex containing the chloride ligand (1).

Keywords: hydrogen, ruthenium, dehydrogenation, formic acid.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido Fórmico
ATR	Reflectância Total Atenuada
bipy	2,2'-bipiridina
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
dppb	1,4-bis(bifenilfosfina)butano
EtOH	Etanol
GMIT	Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo
HOMO	Orbital Molecular mais Alto Ocupado
HTBA	Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio
IL	Transição intraligante
IV	Infravermelho
ln, log	Logaritmo natural, logaritmo de base 10
LUMO	Orbital Molecular mais Baixo Desocupado
N-N	Ligante Diimínico
NOE	Efeito Nuclear Overhauser
py	Piridina
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
t	Tempo
T	Temperatura
TCML	Transferência de Carga Metal-Ligante

TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
TOF	Frequência de turn-over
UA	Unidade Arbitraria
UV/Vis	Ultravioleta/Visível
v/v	Razão volume por volume

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Angstrom
$A$	Fator pré-exponencial
$\text{cm}^{-1}$	Número de onda
$E$	Potencial
$E_a$	Energia de Ativação
eV	elétron-volt
g, mg, kg	grama, milograma, quilograma
h	hora
$h$	constante de Planck
Hz, MHz	Hertz, Megahertz
$J, \text{kJ}$	Joule, quilojoule
J	Constante de acoplamento
$k$	Constante de velocidade
$k_b$	Constante de dissociação básica
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_{cel}$	Constante de cela
K	Kelvin
$K^\ddagger$	Constante termodinâmica de equilíbrio
$\text{kcal mol}^{-1}$	Quilocaloria por mol
L, mL, $\mu\text{L}$	Litro, mililitro, microlitro

mmol	milimol
mol L <sup>-1</sup>	Concentração Molar
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
n	Número de Mols
nm	Nanômetro
ppm	Partes por Milhão
R	Constante dos Gases Ideais
R <sup>2</sup>	Coeficiente de Determinação
°C	Grau Celsius
µA	Microampère
δ	Deslocamento químico nos espectros de RMN
ν	Frequência de estiramento
λ	Comprimento de onda
ε	Coeficiente de extinção molar
Λ <sub>m</sub>	Condutividade Molar
ΔG <sup>‡</sup>	Energia Livre de Gibbs de Ativação
ΔH <sup>‡</sup>	Entalpia de Ativação
ΔS <sup>‡</sup>	Entropia de Ativação

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Complexo [RuCl( $\mu$ -Cl)(p-cimeno)] <sub>2</sub> .....	27
Figura 2: Modos de coordenação possíveis entre $\alpha$ -diiminas e um metal.....	29
Figura 3: Diagrama de energia para uma reação com catalisador e sem catalisador. ....	30
Figura 4: Principais usos do H <sub>2</sub> . .....	33
Figura 5: Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma célula de combustível de H <sub>2</sub> .....	37
Figura 6: Projetos de H <sub>2</sub> no Brasil.....	40
Figura 7: Diretrizes e eixos do Programa Nacional do Hidrogênio. .....	41
Figura 8: Participação das fontes de energias renováveis na oferta interna de energia.	43
Figura 9: Consumo energético por setor em 2022.....	43
Figura 10: Comparativo da matriz elétrica brasileira em 2021 e 2022. ....	44
Figura 11: Esquema de uma célula de combustível de ácido fórmico direto. ....	46
Figura 12: Espectro UV-Vis do ligante 2,4,6-trimetil. (Solvente: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ; (Temperatura: 25 °C).....	58
Figura 13: Espectro UV-Vis para o ligante 2,4-dimetil. (Solvente: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); (Temperatura: 25 °C).....	58
Figura 14: Espectro infravermelho do ligante 2,4,6-trimetil. ....	60
Figura 15: Espectro RMN <sup>1</sup> H para o ligante 2,4,6-trimetil (500,13 MHz. Solvente: CDCl <sub>3</sub> ). ....	63
Figura 16: Espectro RMN <sup>13</sup> C para o 2,4,6-trimetil. (125,75 MHz. Solvente: CDCl <sub>3</sub> ). ..	65
Figura 17: Espectro UV-Vis para o complexo [RuCl(p-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF <sub>6</sub> . (Solvente: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); (Temperatura: 25 °C).....	71
Figura 18: Espectro IV do complexo [RuCl(p-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF <sub>6</sub> (em laranja) e do ligante 2,4,6-trimetil (em azul). .....	73

Figura 19: Recorte na região de 900 a 200 cm <sup>-1</sup> , para evidenciar os estiramentos característicos do complexo.....	74
Figura 20: Espectro RMN <sup>1</sup> H para o complexo [RuCl(p-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF <sub>6</sub> , com zoom nas áreas destacadas acima. (500,13 MHz. Solvente: CDCl <sub>3</sub> ). .....	76
Figura 21: Espectro RMN <sup>13</sup> C para o complexo [RuCl(p-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF <sub>6</sub> , com zoom nas áreas destacadas acima. (125,75 MHz. Solvente: CDCl <sub>3</sub> ). .....	78
Figura 22: Recorte da região de 2,4-3,0 ppm de espectros RMN <sup>1</sup> H para o complexo (6), realizado em diferentes temperaturas. (500,13 MHz. Solvente: CDCl <sub>3</sub> ).....	80
Figura 23: Espectro NOESY para o complexo (6), com irradiações nos septetos da isopropila.....	81
Figura 24: Espectro NOESY para o complexo (6), com irradiações nos dupletos da isopropila. ....	82
Figura 25: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 1-a (à direita) e 1-b (à esquerda) calculados em DFT. ....	83
Figura 26: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 1-a (em azul), 1-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto). .....	84
Figura 27: Função Fukui f- (a esquerda) e f+ (a direita) para o complexo 1-a (acima) e para o complexo 1-b (abaixo). ....	86
Figura 28: Diferença energética HOMO-LUMO entre a estrutura 2-2b, que possui o menor valor de GAP (à direita), e a estrutura 2-1b (à esquerda), que possui o maior valor de GAP entre todas as oito estruturas possíveis, calculados por DFT. ....	88
Figura 29: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 2-2b (em azul), 2-1b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto). ....	89
Figura 30: Função Fukui f- (a esquerda) e f+ (a direita) para o complexo 2-1b (acima) e para o complexo 2-2b (abaixo). ....	91
Figura 31: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 3-a (à direita) e 3-b (à esquerda) calculados em DFT. ....	92
Figura 32: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 3-a (em azul), 3-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto). ....	93

Figura 33: Função Fukui f- (a esquerda) e f+ (a direita) para o complexo 3-a (acima) e para o complexo 3-b (abaixo).....	94
Figura 34: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 4-a (à direita) e 4-b (à esquerda) calculados em DFT .....	95
Figura 35: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 4-a (em azul), 4-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto). .....	96
Figura 36: Função Fukui f- (a esquerda) e f+ (a direita) para o complexo 4-a (acima) e para o complexo 4-b (abaixo).....	98
Figura 37: Gráfico de barras referente a conversão do ácido fórmico a H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> .....	101
Figura 38: Gráfico de barras comparativo para as proporções de 1:1000; 1:1200 e 1:1317. ....	104
Figura 39: Cromatograma obtido a partir da coleta de 300 μL do gás gerado pela reação de decomposição do ácido fórmico. ....	105
Figura 40: Volume de gás produzido (H <sub>2</sub> em azul e CO <sub>2</sub> em laranja) versus tempo. ..	107
Figura 41: Gráfico de barras comparativo para todas as bases utilizadas. ....	111
Figura 42: Gráfico de Arrhenius referente a reação de dehidrogenação do ácido fórmico. ....	114
Figura 43: Gráfico de Eyring referente a reação de dehidrogenação do ácido fórmico. ....	115
Figura 44: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do ácido fórmico. (Energia livre de Gibbs em kcal mol <sup>-1</sup> e calculada a 333,15 K).....	117
Figura 45: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do ácido fórmico, com níveis de energia calculado por TD-DFT. (Energia livre de Gibbs (em vermelho) em kcal mol <sup>-1</sup> e calculada a 333,15 K; Energia livre (em preto) e variação da energia livre de Gibbs (em azul)).....	117
Figura 46: Estrutura esperada para o complexo [RuH(p-cimeno)(2,6-dimetil)]PF <sub>6</sub> . ...	120

Figura 47: Espectro UV-Vis do complexo (1) (em laranja) e do seu correspondente com um hidreto no lugar do cloro (em azul). (Solvante: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ). (Temperatura: 25 °C); (Concentração: 1,79 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ).....	120
Figura 48: Espectro infravermelho do complexo (1) (em laranja) e do seu correspondente com um hidreto no lugar do cloro (em azul). (Temperatura: 25 °C).....	121
Figura 49: Espectros UV-Vis para o hidreto complexo (amarelo), para o complexo (1) (azul) e para a reação entre o hidreto-complexo e HNEt <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> no tempo de 0 min (roxo), 90 min (vermelho) e 180 min (verde).....	122
Figura 50: Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação entre o hidreto complexo e o HNEt <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	123

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Exemplo de rota de síntese dos ligantes diimínicos. ....	50
Esquema 2: Síntese do complexo precursor. ....	51
Esquema 3: Exemplo de rota de síntese de compostos de rutênio. ....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Possíveis reações de decomposição do ácido fórmico e suas propriedades termodinâmicas.....	47
Tabela 2: Dados e procedência dos reagentes utilizados.....	49
Tabela 3: Grupo-R para cada complexo sintetizado.....	52
Tabela 4: Dados obtidos por análise elementar para cada ligante.....	57
Tabela 5: Resultados obtidos através da técnica de UV-Vis para os ligantes.....	59
Tabela 6: Resultados obtidos a partir da técnica de infravermelho.....	60
Tabela 7: Valores de pKa e desvio padrão calculados para os ligantes diimínicos.....	61
Tabela 8: Dados obtidos por análise elementar .....	70
Tabela 9: Valores de condutividade determinados para os compostos de rutênio (Concentração = $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> a 28 °C). .....	70
Tabela 10: Resultados obtidos através da técnica de UV-Vis.....	72
Tabela 11: Resultados obtidos através da técnica de infravermelho.....	74
Tabela 12: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 1-a e 1-b.....	83
Tabela 13: Bandas observadas para as estruturas 1-a e 1-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:.....	84
Tabela 14: Diferença energética calculada entre os orbitais HOMO-LUMO para cada estrutura possível e a energia de estabilização das estruturas, considerando a de menor energia como 0,00 kcal mol <sup>-1</sup> . .....	87
Tabela 15: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as possíveis estruturas do complexo 2.....	88
Tabela 16: Bandas observadas para as estruturas 2-1b e 2-2b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:.....	90

Tabela 17: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 3-a e 3-b.....	92
Tabela 18: Bandas observadas para as estruturas 3-a e 3-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:.....	93
Tabela 19: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 4-a e 4-b.....	95
Tabela 20: Bandas observadas para as estruturas 4-a e 4-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:.....	96
Tabela 21: Tempo e TOF para 100% de conversão de ácido fórmico em H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> em função da relação molar catalisador/ácido fórmico.....	99
Tabela 22: Dados obtidos a partir das reações de desidrogenação do ácido fórmico para cada complexo utilizado. ....	100
Tabela 23: Dados obtidos a partir das reações de desidrogenação do ácido fórmico para os complexos (1), (2), (3) e (5), a 50 % de conversão.....	102
Tabela 24: Valores de velocidade média e de k de pseudo-primeira ordem calculados para cada complexo. ....	102
Tabela 25: Dados obtidos a partir dos resultados dos cromatogramas.....	106
Tabela 26: Equivalentes em porcentagem e volume de H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> produzidos pela reação de desidrogenação.....	106
Tabela 27: Dados obtidos a partir dos resultados dos cromatogramas.....	107
Tabela 28: Dados obtidos utilizando tripropilamina como base.....	108
Tabela 29: Dados obtidos a partir das reações utilizando água e etanol. ....	109
Tabela 30: Dados obtidos a partir das reações utilizando soluções de formiato de sódio e de formiato de potássio.....	109
Tabela 31: Dados obtidos a partir das reações utilizando uma solução de terc-butóxido de potássio.....	110
Tabela 32: Dados obtidos referentes as reações de desidrogenação em diferentes temperaturas.....	112

Tabela 33: Valores de velocidade média e de  $k$  de pseudo-primeira ordem calculados para diferentes valores de temperatura..... 113

Tabela 34: Parâmetros Físico-Químicos calculados da reação de dehidrogenação do ácido fórmico, a temperatura de 60 °C..... 115

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>27</b>
<i>1.1 Rutênio e complexos.....</i>	27
<i>1.2 Ligantes Diimínicos.....</i>	28
<i>1.3 Catálise.....</i>	29
<i>1.4 Importância do hidrogênio .....</i>	32
<i>1.4.1 Propriedades gerais .....</i>	32
<i>1.4.2 Meios de produção e utilização .....</i>	33
<i>1.4.3 Pontos positivos e negativos .....</i>	37
<i>1.4.4 Projeções de uso no Brasil.....</i>	38
<i>1.5 Panorama energético brasileiro em 2022.....</i>	42
<i>1.6 Ácido Fórmico e a reação de desidrogenação.....</i>	44
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>48</b>
<b>3. Metodologia.....</b>	<b>49</b>
<i>3.1 Reagentes e Solventes.....</i>	49
<i>3.2 Sínteses e Reações .....</i>	50
<i>3.2.1 Ligantes .....</i>	50
<i>3.2.2 Complexo Precursor [RuCl(<math>\mu</math>-Cl)(<i>p</i>-cimeno)]<sub>2</sub> .....</i>	50
<i>3.2.3 Complexos Organometálicos com fórmula geral [RuCl(<math>\eta^6</math>-areno)(N-N)]<sup>+</sup> .....</i>	51
<i>3.2.4 Decomposição do Ácido Fórmico .....</i>	52
<i>3.3 Técnicas Instrumentais .....</i>	52
<i>3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....</i>	52
<i>3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) .....</i>	53

<b>3.3.3 Análise Elementar .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.4 Condutimetria .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.6 Determinação do pKa dos ligantes diimínicos .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.7 Modelagem molecular .....</b>	<b>54</b>
<b>4. Resultados .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1 Caracterização dos ligantes diimínicos .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.1 N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (2,6-dimetil) .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1.2 N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (2,4-dimetil) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.3 N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina (2,4,6-trimetil) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.4 N1,N2-bis[2,6-bis(propan-2-il)fenil]etano-1,2-diimina (2,6-diisopropil) .</b>	<b>55</b>
<b>4.1.5 N1,N2-bis({[1,1'-bifenil]-4-il})etano-1,2-diimina (Bifenil) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1.6 N1,N2-bis(4-fluorfenil)etano-1,2-diimina (4-fluor) .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.7 N1,N2-bis(4-clorofenil)etano-1,2-diimina (4-cloro) .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1.8 N1,N2-dicicloexiletano-1,2-diimina (cicloexil).....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Análise Elementar .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) .....</b>	<b>57</b>
<b>4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.5 Determinação do pKa dos ligantes diimínicos .....</b>	<b>61</b>
<b>4.6 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H) .....</b>	<b>62</b>
<b>4.7 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (<sup>13</sup>C).....</b>	<b>64</b>
<b>4.8 Complexos organometálicos .....</b>	<b>66</b>
<b>4.8.1 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,6-dimetil)]PF<sub>6</sub> (1).....</b>	<b>66</b>
<b>4.8.2 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,4-dimetil)]PF<sub>6</sub> (2).....</b>	<b>66</b>

<b>4.8.3 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF<sub>6</sub> (3) .....</b>	<b>67</b>
<b>4.8.4 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF<sub>6</sub> (4) .....</b>	<b>67</b>
<b>4.8.5 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(bifenil)]PF<sub>6</sub> (5) .....</b>	<b>68</b>
<b>4.8.6 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(4-fluor)]PF<sub>6</sub> (6) .....</b>	<b>68</b>
<b>4.8.7 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(4-cloro)]PF<sub>6</sub> (7) .....</b>	<b>68</b>
<b>4.8.8 [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(cicloexil)]PF<sub>6</sub> (8) .....</b>	<b>69</b>
<b>4.9 <i>Análise Elementar</i>.....</b>	<b>69</b>
<b>4.10 <i>Análise Condutimétrica</i>.....</b>	<b>70</b>
<b>4.11 <i>Espectroscopia UV-Vis</i>.....</b>	<b>71</b>
<b>4.12 <i>Espectroscopia IV</i>.....</b>	<b>73</b>
<b>4.13 <i>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H)</i> .....</b>	<b>75</b>
<b>4.14 <i>Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (<sup>13</sup>C)</i>.....</b>	<b>77</b>
<b>4.15 <i>Espectroscopia diferencial NOE</i>.....</b>	<b>80</b>
<b>4.16 <i>Modelagem Molecular</i> .....</b>	<b>82</b>
<b>4.16.1 Complexo [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,6-dimetil)]PF<sub>6</sub> (1) .....</b>	<b>83</b>
<b>4.16.2 Complexo [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,4-dimetil)]PF<sub>6</sub> (2) .....</b>	<b>87</b>
<b>4.16.3 Complexo [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF<sub>6</sub> (3) .....</b>	<b>91</b>
<b>4.16.4 Complexo [RuCl(<i>p</i>-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF<sub>6</sub> (4).....</b>	<b>95</b>
<b>4.17 <i>Decomposição do Ácido Fórmico</i> .....</b>	<b>98</b>
<b>4.17.1 Otimização da razão catalisador/ácido fórmico.....</b>	<b>99</b>
<b>4.17.2 Aplicação dos compostos de rutênio como catalisadores .....</b>	<b>100</b>
<b>4.17.3 Otimização da razão catalisador/ácido fórmico para o melhor complexo .....</b>	<b>103</b>
<b>4.17.4 Identificação dos gases produzidos .....</b>	<b>104</b>
<b>4.17.5 Aplicação de outros reagentes como base .....</b>	<b>108</b>

<b>4.17.6 Aplicação das reações de desidrogenação com variação de temperatura</b>	111
<b>4.18 Proposta de Mecanismo</b>	116
<b>4.19 Observação da formação do hidreto complexo</b>	119
<b>5. Conclusões</b>	124
<b>6. Referências Bibliográficas</b>	126
<b>Apêndice A - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para os ligantes</b>	137
<b>Apêndice B – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) para os ligantes</b>	141
<b>Apêndice C – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) para os ligantes</b>	145
<b>Apêndice D – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>13</sup>C) para os ligantes diimínicos</b>	153
<b>Apêndice E – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para os complexos sintetizados</b>	161
<b>Apêndice F – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) para os complexos sintetizados</b>	165
<b>Apêndice G – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) para os complexos</b>	169
<b>Apêndice H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>13</sup>C)</b>	181
<b>Apêndice I - Modelagem Molecular</b>	193
<b>Anexo A</b>	246

## 1. Introdução

### 1.1 Rutênio e complexos

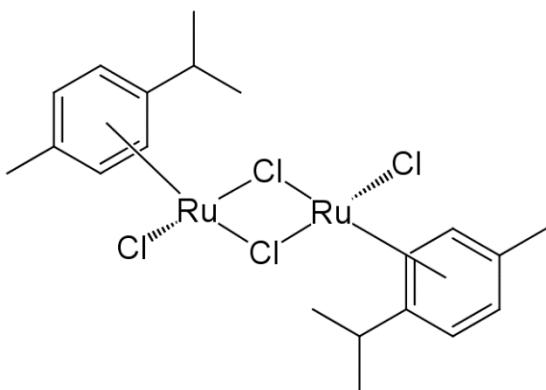
A química envolvendo os complexos de rutênio tem atraído muita atenção devido à grande variedade de estruturas e reatividades apresentadas pelos seus compostos. A transferência de elétrons é uma das características de vários complexos de rutênio, bem como a habilidade de catalisar quantitativamente e qualitativamente um grande número de reações<sup>1-4</sup>.

O composto mais comumente utilizado como precursor em síntese é o tricloreto de rutênio triidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), com as reações de troca de ligante normalmente sendo realizadas em atmosfera inerte e/ou na presença de agentes redutores<sup>5-6</sup>.

Atualmente os compostos de rutênio são amplamente estudados nas mais diversas áreas, podendo ser aplicados como catalisadores<sup>7-12</sup>, agentes antitumorais<sup>13-16</sup>, sensibilizadores em células solares<sup>17,18</sup> e em processos de degradação fotocatalítica<sup>19,20</sup>, biotecnologia e química medicinal<sup>21</sup>, e como agentes modificadores em eletrodos<sup>26,27</sup>.

Os compostos organometálicos de rutênio que contêm o grupo  $\eta^6$ -areno são amplamente estudados<sup>7-10,13,15,16,22</sup>. Compostos desse tipo são encontrados como dímeros, como por exemplo no complexo da figura 1, conhecido como  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$ .

Figura 1: Complexo  $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(p\text{-cimeno})]_2$ .



Fonte: Adaptação da literatura<sup>67</sup>.

Este complexo é muito utilizado como precursor de outros compostos, devido a facilidade de se labilizar a ligação Ru-Cl, permitindo assim a substituição do cloro por outros ligantes. Uma das funções dos *p*-cimeno é proteger e estabilizar baixos estados de

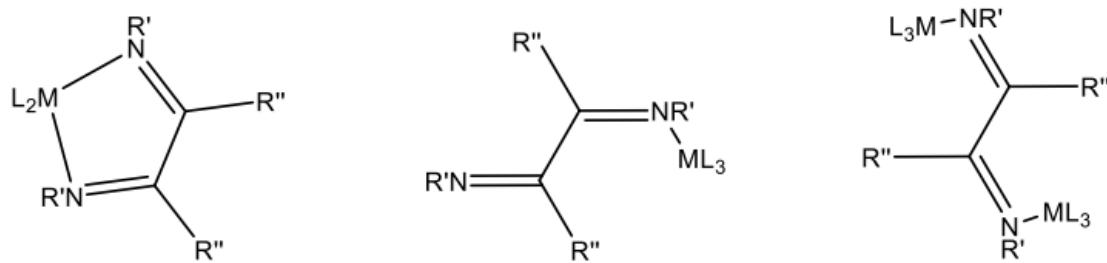
oxidação do rutênio, tal como Ru<sup>2+</sup>, protegendo o centro metálico e evitando a oxidação a Ru<sup>3+</sup>. A ligação entre o *p*-cimeno e o rutênio ocorre através de uma retrodoação de caráter  $\pi$ , envolvendo a interação de um orbital 4d<sup>6</sup> do metal com a orbital p $\pi^*$ , vazio, do arenô. A coordenação ao centro metálico envolve três sítios de coordenação, deixando os demais sítios do metal disponíveis para outros ligantes. São considerados bons ligantes espectadores, devido a relativa inércia a reações de substituição. Na literatura, é comum encontrar complexos contendo arenos associados a ligantes bidentados de nitrogênio, como as  $\alpha$ -diiminas, por exemplo, e a ligantes bidentados de oxigênio, fósforo e enxofre<sup>23</sup>. Algumas das principais aplicações dos complexos de rutênio contendo arenos são na área biológica, como agentes antitumorais<sup>13,15,16</sup> e antiprotozoários<sup>24,25</sup>, e na área de catálise, como catalisadores em diversas reações orgânicas<sup>7-10</sup>.

## 1.2 Ligantes Diimínicos

Uma imina é um composto ou um grupo funcional que contém uma ligação dupla entre um átomo de carbono e de nitrogênio, com o átomo de carbono tendo as suas demais ligações sendo simples e o átomo de nitrogênio estando ligado a um hidrogênio ou a um grupo orgânico alquil ou aril<sup>28</sup>. Caso os grupos substituintes não seja o hidrogênio, as iminas também são conhecidas como base de Schiff. O nitrogênio possui hibridização sp<sup>2</sup> e um par de elétrons livre, podendo atuar como uma base de Lewis. Assim como os alquenos, que também possuem dupla ligação, é comum que os compostos contendo iminas apresentem isomeria do tipo E/Z<sup>28-29</sup>. São comuns na natureza e participam de diversas reações bioquímicas, sendo também utilizadas na indústria<sup>29</sup>. Por consequência, diiminas são compostos orgânicos que apresentam dois grupos iminicos. Por possuir dois átomos de nitrogênio contendo um par de elétrons livre, uma molécula contendo uma diimina pode se coordenar a um átomo central pelos dois átomos doadores, sendo classificada como um ligante bidentado. Elas têm sido amplamente utilizadas na química de coordenação de metais de transição, geralmente coordenando centros metálicos<sup>30</sup>. Os ligantes diimínicos têm a capacidade de estabilizar metais em baixo estado de oxidação, através da retrodoação. Os orbitais  $\pi^*$  vazios do ligante, de baixa energia, são capazes de se sobrepor com orbitais *d* do metal (ricos em elétrons) de forma muito eficaz. Através dessa interação, o metal devolve parte da densidade eletrônica para os ligantes, em contraste com as interações  $\sigma$ , de forma que o metal atua como acceptor e os ligantes como doadores<sup>1-3</sup>.

As diiminas são muito versáteis, possuindo diversas aplicações nas áreas de síntese organometálica e de catálise. Elas podem ser sintetizadas por condensação entre aminas primárias com dialdeídos ou dicetonas, na proporção de 2:1, resultando em uma molécula que contém duas ligações do tipo  $\text{RN}=\text{CR}$ . Um exemplo de rota de síntese para ligantes diimínicos é entre o glioxal (um dialdeído) e derivados de anilina (uma amina aromática), resultando em compostos  $\alpha$ -diimínicos, que além dos grupos aromáticos, contém uma base  $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$  estável. Esses compostos podem ser utilizados como ligantes do tipo N-N', que tem a capacidade de se coordenar a um centro metálico, sendo que em alguns casos pode ocorrer a formação de anéis quelatos heterocíclicos de cinco membros. Nessas moléculas, os átomos de nitrogênio encontram-se em planos espaciais diferentes entre eles, mas quando há a coordenação a um metal, conformações diferentes podem ser assumidas. São conhecidos três tipos de modos de ligação entre os ligantes N-N'-diimínicos e um metal. No segundo modo de coordenação a molécula funciona como um ligante monodentando, onde somente um dos átomos de nitrogênio atua como um doador, coordenando-se ao metal, resultando em um composto mononuclear e no terceiro modo cada átomo de nitrogênio se coordena a um centro metálico, formando um composto binuclear. No segundo e terceiro modos, os átomos de nitrogênio encontram-se em planos espaciais diferentes, igualmente antes da coordenação<sup>31-33</sup>. A figura 2 ilustra os modos de coordenação entre uma  $\alpha$ -diimina e um centro metálico.

Figura 2: Modos de coordenação possíveis entre  $\alpha$ -diiminas e um metal.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>31</sup>.

### 1.3 Catálise

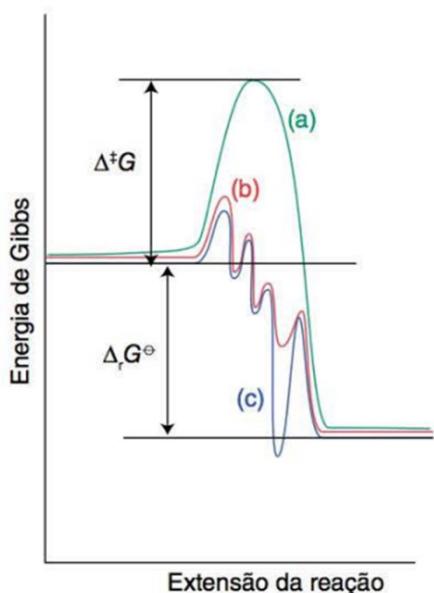
A catálise é um processo no qual ocorre um aumento na velocidade de uma reação devido à adição de uma substância, o catalisador. A catálise pode ser simplesmente definida como a ação do catalisador sobre uma determinada reação<sup>1,5</sup>. O termo

"catalisador" foi utilizado no ano de 1836 por Jöns Jacob Berzelius, com o intuito de explicar várias reações de decomposição e transformação. Berzelius relatava que os catalisadores possuíam poderes especiais que podiam influenciar na afinidade das substâncias químicas<sup>34</sup>. No entanto, o conceito de catálise foi inventado e descrito em um livro em 1794, por Elizabeth Fulhame, com base em seus experimentos de oxidação e redução<sup>35</sup>.

A catálise é dividida em dois tipos: a homogênea, onde o catalisador encontra-se na mesma fase em que ocorre a reação (não há mudança de fase); e a heterogênea, que ocorre próximo ou na superfície entre duas fases formadas entre o catalisador e o meio reacional, ou por intermédio de uma interface, pois se observa durante a reação a existência de duas fases<sup>1,2</sup>.

A velocidade de obtenção dos produtos será maior em uma reação onde há a presença de catalisador quando comparada a uma reação não catalisada. Sua função é gerar uma rota alternativa para a reação, com uma menor energia de ativação. O catalisador muda o mecanismo da reação através da formação de um ou mais intermediários, sendo que estes apresentam máximos de energia de ativação ( $E_a$ ) menores do que as energias observadas para uma reação sem a presença do catalisador. Os intermediários catalíticos produzidos precisam ser instáveis e lábeis, para que o produto da reação seja liberado em uma etapa termodinamicamente favorável. A função do catalisador é alterar a cinética de uma determinada reação, sem afetar a termodinâmica e o sentido do equilíbrio. O catalisador é regenerado ao término do processo catalítico, mas ele pode não voltar a ter a mesma eficiência, não possuindo uma duração ilimitada. A figura 3 apresenta um diagrama de energia que mostra a diferença de  $E_a$  entre uma reação catalisada e uma não catalisada<sup>2</sup>.

Figura 3: Diagrama de energia para uma reação com catalisador e sem catalisador.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>2</sup>.

A quantidade de processos químicos industriais que utilizam catalisadores em pelo menos uma etapa está crescendo ano após ano<sup>38</sup>. O uso de catalisadores pode contribuir na diminuição da quantidade de reagentes necessária para uma reação e diminuir o consumo de energia e a geração de subprodutos e resíduos<sup>36</sup>. A síntese orgânica é a principal beneficiada pelos catalisadores, favorecida principalmente pelas propriedades dos compostos de metais de transição. Os compostos de rutênio, por exemplo, são amplamente estudados para uso em catálise heterogênea<sup>37</sup>.

Em processos industriais de larga escala, normalmente são utilizados catalisadores homogêneos. Seus principais atrativos são a alta seletividade na formação de produtos de alta pureza e a facilidade de dispersão de calor em reações exotérmicas, mas apresentam como desvantagens o uso de compartimentos de grande tamanho e a necessidade de uma etapa de separação do produto do meio reacional<sup>1,38</sup>.

Para que uma molécula seja considerada um bom catalisador, é necessário que ele tenha algumas propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Ter uma alta atividade resulta em reações muito rápidas, mesmo em pequenas concentrações de catalisador, ou seja, ocorre uma alteração na velocidade de reação. Uma forma de se mensurar uma atividade catalítica é calcular o número de ciclos que um catalisador sobrevive<sup>1,38</sup>. Algumas formas de determinar a eficiência catalítica são calculando o número de renovação (TON, *turnover number*) e a frequência de renovação (TOF, *frequency number*). TON está relacionado à produtividade do catalisador e uma das formas de se

calcular é dividir a quantidade em mol do produto formado por mol de catalisador, e TOF está relacionado à atividade do catalisador, e pode ser calculado dividindo o valor de TON por uma unidade de tempo, normalmente hora. Quanto maior esses valores, maior atividade o catalisador possui, mas para que possa haver uma comparação entre diferentes catalisadores, estes precisam ser analisados nas mesmas condições de temperatura e concentração<sup>38</sup>. A seletividade implica na conversão de um produto de alto grau de pureza, evitando ou diminuindo a formação de subprodutos. Normalmente, é mais importante o catalisador possuir uma alta seletividade do que uma alta atividade. A estabilidade também é um ponto importante para ser levado em consideração. É comum a perda de atividade e seletividade com o uso prolongado, o que pode levar à decomposição ou contaminação. Um bom catalisador precisa ter alta estabilidade química, térmica e mecânica<sup>1,38</sup>.

## 1.4 Importância do hidrogênio

### 1.4.1 Propriedades gerais

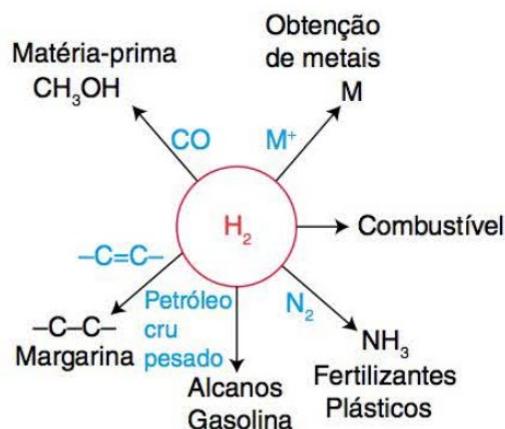
O hidrogênio é o elemento químico mais simples, sendo composto por um próton e um elétron e tendo peso atômico padrão de  $1,008 \text{ g mol}^{-1}$ , é o elemento químico mais leve existente. É o mais abundante no universo, sendo o décimo em massa no planeta. Sua forma elementar não é estável nas condições normais, mas pode ser encontrado associado a outra molécula de hidrogênio, na forma de gás, ou associado com outros elementos, como o oxigênio, formando a água, ou ao carbono, formando hidrocarbonetos, estando presente em todas as formas de vida e em grande parte dos minerais da crosta terrestre. Por ser muito mais leve que o ar atmosférico (densidade de  $0,09 \text{ kg m}^{-3}$ ), escapa facilmente para o espaço, tendo baixa ocorrência na atmosfera inferior da Terra (cerca de 0,5 ppm). As forças intermoleculares entre as moléculas são muito fracas por causa da baixa quantidade de elétrons presente, assim a condensação do hidrogênio molecular a 1 atm só acontece abaixo de -253 °C (20 K). O hidrogênio molecular é considerado uma molécula quase inerte, devido ao comprimento de ligação entre os átomos de hidrogênio ser muito pequeno (74 pm), não reagindo facilmente. Para que ocorra a quebra da forte ligação, é necessário a utilização de catalisadores<sup>1,39</sup>. No entanto, o H<sub>2</sub> é altamente inflamável na atmosfera e sua entalpia de combustão é de -286 kJ mol<sup>-1</sup>. Apesar de não possuir quantidade significativa na atmosfera terrestre ou em depósitos subterrâneos, o nível de H<sub>2</sub> em ambientes anaeróbicos (como nos solos encharcados e sedimentos no fundo de lagos profundos e fontes hidrotermais) é centenas de vezes maior. Muitos

organismos microbianos anaeróbicos liberam H<sub>2</sub> como um subproduto de seus processos metabólicos, que será utilizado posteriormente por organismos microbianos aeróbicos. Assim como acontece com outros elementos, como o nitrogênio, o oxigênio e o carbono, o hidrogênio também participa de um ciclo no planeta<sup>39,41</sup>.

#### 1.4.2 Meios de produção e utilização

Atualmente, o hidrogênio é muito utilizado na indústria como matéria prima e como fonte de energia. Grande parte do H<sub>2</sub> é produzido a partir do gás natural usando-se reforma a vapor. Outro método de obtenção utilizado consiste na gaseificação do carvão. Estes métodos emitem dióxido de carbono, que contribui para o aumento do efeito estufa. Por causa de todo o risco envolvido, a produção do H<sub>2</sub> geralmente ocorre na própria indústria que o utilizará como parte de seu processo industrial. Os principais usos são na síntese da amônia (processo Haber), na hidrogenação de gorduras insaturadas, no craqueamento do petróleo e na manufatura em grande escala de produtos químicos orgânicos, dentre outros, como demonstra a figura 4<sup>1,39-43</sup>.

Figura 4: Principais usos do H<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>1</sup>.

As estratégias energéticas e ambientais dos países têm se voltado para encontrar soluções que enfrentem os desafios relacionados à redução das emissões de carbono em setores de difícil mitigação. Dentro do contexto das políticas de recuperação ambiental nas economias, inicialmente lideradas pelos países europeus, o hidrogênio produzido através da eletrólise da água com o uso de fontes de energia renovável, tem sido reconhecido como uma alternativa estratégica aos combustíveis fósseis para garantir um abastecimento sustentável de energia a longo prazo em setores difíceis de descarbonizar,

além de desempenhar um papel crucial como tecnologia de armazenamento de energia para enfrentar o aumento da integração de fontes renováveis intermitentes nos sistemas elétricos<sup>73,74,75</sup>.

São vários os processos de obtenção de hidrogênio conhecidos atualmente, que normalmente são classificados em um sistema de cores para representar diferentes rotas tecnológicas<sup>74,79</sup>. Os mais conhecidos e empregados são:

*Hidrogênio preto e hidrogênio marrom:* são produzidos a partir do carvão mineral, por gaseificação. As cores estão relacionadas ao tipo de carvão utilizado, com a obtenção de hidrogênio através do antracito sendo considerada como hidrogênio preto e a partir da hulha como hidrogênio marrom. O monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), são liberados para a atmosfera, sem nenhum tratamento prévio. A tendência é que este método se torne menos relevante e seja substituído gradualmente<sup>74,79</sup>.

*Hidrogênio cinza:* Um dos métodos mais utilizados atualmente, sua produção é baseada na reforma a vapor do gás natural. Assim como o processo anterior, os subprodutos produzidos são liberados para a atmosfera. Apesar disso, seu grande uso é devido a toda a sua tecnologia envolvida estar bem desenvolvida e estabelecida, além de ter uma boa eficiência de conversão. Assim como os métodos anteriores, deve perder espaço para métodos mais sustentáveis<sup>74,79</sup>.

*Hidrogênio azul:* o processo de produção de hidrogênio por este método é o mesmo do hidrogênio cinza, mas a principal diferença é que há a captura do carbono, não o liberando para a atmosfera, sendo armazenado em reservatórios subterrâneos. No entanto, não reduz a pegada de carbono, ainda havendo emissões associadas ao transporte e ao armazenamento de carbono<sup>74,79</sup>.

*Hidrogênio turquesa:* baseado na quebra das ligações entre os átomos de carbono e hidrogênio do metano, através da pirólise. O resultado é a produção de hidrogênio molecular na sua forma gasosa e de carbono sólido na forma de grafite<sup>74,79</sup>.

*Hidrogênio rosa:* este meio de produção de hidrogênio utiliza-se de energia nuclear como fonte de energia na eletrólise do vapor de água através do calor gerado por um reator nuclear. Não há a emissão de gases como o dióxido de carbono no processo, além de ser uma fonte constante de energia<sup>70,74,79</sup>.

*Hidrogênio verde:* é um dos métodos de produção mais estudados atualmente, pois não envolve a utilização de nenhuma fonte de carbono e utiliza-se de energias renováveis como fonte de energia. É produzida na sua grande maioria pela eletrólise da água. O subproduto da sua combustão é a água<sup>70,74,79</sup>.

*Hidrogênio amarelo:* é o tipo de hidrogênio produzido a partir do uso da energia solar para eletrolisar as moléculas de água, sendo uma subdivisão do método verde. Apesar de ser uma fonte livre de emissões de carbono, ainda esbarra nos altos custos de produção dos painéis solares, a baixa eficiência de conversão da energia solar em elétrica e o grande espaço que estas ocupam<sup>70,74,79</sup>.

*Hidrogênio branco:* refere-se à extração natural ou geológica do hidrogênio, sendo mais encontrados em depósitos subterrâneos<sup>74,79</sup>. No Brasil, já existem estudos de exploração desse recurso. As fontes naturais de geração de hidrogênio ( $H_2$ ) de origem geológica incluem a radiólise, a oxidação de minerais de ferro, a interação com enxofre e a decomposição do íon amônia<sup>71,73</sup>.

Apesar de ser bastante utilizado, a Agência Internacional de Energia (IEA) criticou recentemente essa classificação baseada em cores. Ela adverte que essas terminologias têm demonstrado falta de utilidade na tomada de decisões de contratação, desestimulando possíveis investidores. A IEA sugere a utilização da intensidade de emissões na produção de hidrogênio como base para estabelecer regulamentações nacionais relativas ao hidrogênio, visando a facilitação da interoperabilidade entre regulamentações e mercados em diversas nações, recomendando a utilização do termo "hidrogênio de baixa emissão". O termo "hidrogênio de baixa emissão" é definido de forma conceitual como o hidrogênio que é produzido utilizando diversos métodos, tecnologias e fontes de energia que geram uma quantidade reduzida de gases de efeito estufa ao longo de seu ciclo de produção, ou que incorporam tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS), incluindo aquelas que atingem emissões negativas de carbono, como o hidrogênio renovável de origem biológica com CCS<sup>74</sup>.

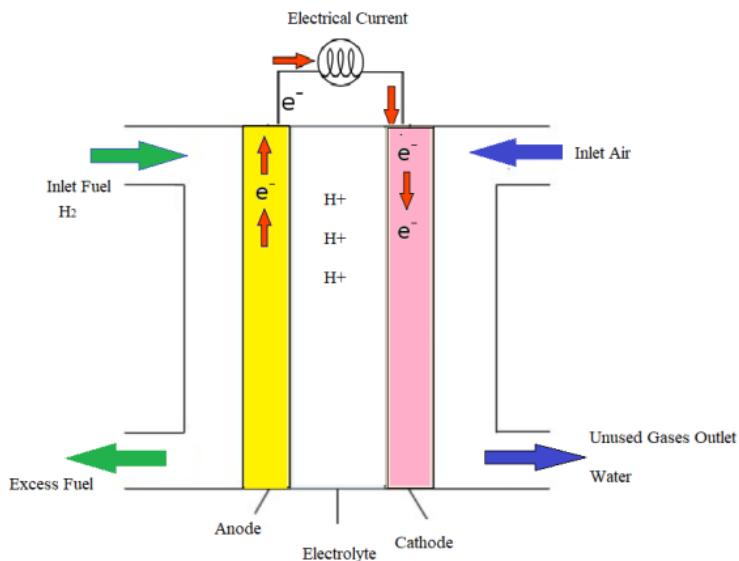
Segundo a IEA, as projeções de longo prazo sobre o consumo global de hidrogênio puro devem saltar dos 73 milhões de toneladas produzidos em 2018 para valores ao redor de 200 e 500 milhões de toneladas para 2050, resultados que dependerão do quanto avançado estarão as políticas de redução de emissões de dióxido de carbono no mundo, atreladas a redução do consumo dos combustíveis fosséis<sup>73</sup>.

Grande parte do interesse atual pelo H<sub>2</sub> é o seu uso como combustível. A reação do hidrogênio com o oxigênio libera grande quantidade de energia, que pode ser utilizada como força motriz, convertendo a energia química gerada em energia mecânica. Seu principal atrativo é a não geração de poluentes, uma vez que o subproduto da reação é a formação de água. Normalmente, nos veículos à hidrogênio, a reação ocorre em uma célula combustível, que converte a energia química produzida em energia elétrica através de reações de oxirredução, mas também existem veículos onde a queima ocorre em um motor de combustão interna. Atualmente já existem diversos tipos de veículos que utilizam o hidrogênio como combustível<sup>39-42</sup>. Na linha automotiva, existem dois modelos de carros a hidrogênio que estão comercialmente disponíveis para compra em alguns países: o Toyota Mirai e o Hyundai Nexo. Em termos energéticos, esse tipo de veículo é muito mais eficiente do que os atuais. Em 2021, o Toyota Mirai percorreu 845 milhas (cerca de 1360 km), batendo o recorde de distância mais longa percorrida por um veículo elétrico de célula de combustível de hidrogênio sem reabastecimento, com emissão zero de CO<sub>2</sub>. O veículo consumiu 5,65 kg de hidrogênio e caso outro automóvel baseado em gasolina fosse utilizado, cerca de 664 libras (mais de 301 kg) de CO<sub>2</sub> seriam emitidos ao ambiente. Seu consumo foi equivalente a 64,62 km/L de gasolina, sendo muito mais eficiente<sup>44</sup>. O principal entrave ainda para o uso em massa de veículos baseados em células combustíveis a hidrogênio é o alto custo de produção. Há estudos em desenvolvimento para o uso de hidrogênio como força motriz em aviões, barcos e ônibus. Futuramente, o hidrogênio pode desempenhar um papel importante, substituindo em parte ou totalmente os combustíveis fosséis<sup>39</sup>.

Uma célula combustível de hidrogênio é um dispositivo eletroquímico que converte a energia química armazenada no hidrogênio e no oxigênio em energia elétrica, calor e água. Em um lado da célula, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) é colocado no lado do ânodo da célula combustível, onde será separado em íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e elétrons (e<sup>-</sup>) por algum agente catalisador. Os elétrons liberados na reação no ânodo não conseguem passar diretamente pela célula combustível para o cátodo, pois o eletrólito no interior da célula é um isolante de elétrons, sendo encaminhados para um circuito externo, criando uma corrente elétrica. Os íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) gerados no ânodo migram através de um eletrólito, normalmente uma membrana polimérica de troca de íons, em direção ao cátodo, onde os íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) se combinam com oxigênio (O<sub>2</sub>) do ambiente ou de um suprimento de ar, resultando na formação de água (H<sub>2</sub>O). A reação no cátodo libera

elétrons que se juntam aos elétrons do ânodo, completando o circuito elétrico, gerando uma corrente elétrica. Um diagrama demonstrando o processo encontra-se na figura 5:

Figura 5: Diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma célula de combustível de H<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>82</sup>.

#### 1.4.3 Pontos positivos e negativos

Assim como qualquer outro tipo de fonte de energia, o uso do hidrogênio molecular possui pontos positivos e negativos<sup>39</sup>. As principais vantagens do uso do H<sub>2</sub> são:

- Fonte de energia renovável e abundante: Apesar de não estar disponível em sua forma molecular, a disponibilidade de hidrogênio é tão grande que é praticamente impossível de esgotá-la, principalmente em relação a outras fontes de energia, embora ainda possa exigir muitos recursos para o seu melhor aproveitamento atualmente<sup>39,41</sup>.
- Fonte de energia limpa: A água é o principal subproduto de sua combustão, que não causa nenhum prejuízo ao meio ambiente, podendo ser convertida posteriormente em água potável, servindo a astronautas a bordo de naves ou estações espaciais<sup>39,41</sup>.
- Atóxica: Não causa nenhum dano à saúde humana e animal, sendo muito mais segura em relação a outras fontes de combustível, como a energia nuclear por fissão (que gera muitos resíduos radioativos) e ao gás natural (muito poluente)<sup>39,41-43</sup>.

- Mais eficiente do que outras fontes de energia: O hidrogênio é um tipo de energia muito eficiente, pois tem a capacidade de transportar muita energia por quilo de combustível. Um automóvel movido a energia de hidrogênio percorrerá mais quilômetros do que um com a mesma quantidade de gasolina. Além disso, a alta quantidade de energia liberada pelo hidrogênio faz que este se torne uma fonte de combustível ideal para foguetes e naves espaciais. Agências espaciais, como a NASA, utilizaram o hidrogênio líquido como combustível em seus foguetes e nos antigos ônibus espaciais, que reaproveitavam a água produzida para uso da tripulação<sup>39-43</sup>.

Os pontos negativos são:

- Fonte de energia ainda cara: Os principais processos de extração de hidrogênio (como a reforma a vapor) possuem custo operacional ainda muito elevado, sendo o principal motivo pelo qual não é amplamente utilizado em todo o planeta. Mesmo sendo abundante, o elevado custo ainda limita sua ampla utilização. Muitos trabalhos de pesquisa e inovação estão sendo estudados a fim de descobrir maneiras mais baratas e sustentáveis de se aproveitar o hidrogênio como fonte de energia<sup>39,40</sup>.

- Difícil armazenamento: O hidrogênio é muito menos denso do que qualquer outro elemento ou molécula. Para que ele se mantenha suas propriedades como uma fonte de energia, se torna necessário comprimi-lo até o estado líquido e armazenando-o em temperaturas muito baixas. Devido a esse fato, é necessário comprimi-lo até o estado líquido e armazená-lo em temperaturas muito baixas, tornando o transporte e uso comum pouco viável<sup>39,40</sup>.

- Não é a fonte de energia mais segura: O hidrogênio é altamente inflamável e uma pequena quantidade pode gerar uma explosão. Além disso, o hidrogênio é inodoro, tornando quase impossível detectar vazamentos, o que requer a instalação de sensores para detectar possíveis fugas<sup>39,40</sup>.

- Difícil de transportar: os principais meios de transportar o hidrogênio na forma de gás são através de gasodutos e em cilindros pressurizados, e na forma líquida, em veículos criogênicos<sup>39,40</sup>.

#### **1.4.4 Projeções de uso no Brasil**

No Brasil, pouco se utiliza como fonte de energia no Brasil, mas em 2022 foi divulgado o Plano Decenal de Expansão de Energia, que dedica uma parte do plano ao

estudo das projeções de uso do hidrogênio molecular até 2031. O Brasil tem um grande potencial de ser um exportador de hidrogênio verde no futuro, devido principalmente a abundância de fontes renováveis disponíveis no país, com destaque para as fontes eólica e solar<sup>73,74,75</sup>.

No âmbito de projetos de pesquisa e desenvolvimento que estão em andamento, os destaques são os de Furnas e o da EDP Brasil. O foco de Furnas é a avaliação da utilização do hidrogênio para armazenamento de energia e uso em células combustíveis, enquanto a EDP Brasil tem como objetivo a substituição parcial do carvão em usinas termelétricas, utilizando hidrogênio/amônia no processo, produzindo o hidrogênio a partir da eletrólise pelo método amarelo, baseado na utilização da energia gerada pelo Sol<sup>73,74,75</sup>.

Quem já produz hidrogênio em pequena escala são as usinas nucleares de Angra I e II, que o utilizam para aplicações internas. A planta de produção de hidrogênio tem capacidade de 150 kg/dia, podendo chegar a até 300 kg/dia, segundo a Eletronuclear. E a partir do funcionamento comercial de Angra III, chegaria a 500 kg/dia. Este método se enquadraria como hidrogênio rosa, pois é produzido por usinas nucleares. O hidrogênio produzido e utilizado nas usinas de Angra é descartado na atmosfera. Para ter algum valor comercial, o gás teria que passar por um processo de purificação. Além destes, existem outros projetos em diferentes fases estágios até o ano de 2021<sup>73,74,75</sup>, que estão listados na figura 6:

Figura 6: Projetos de H<sub>2</sub> no Brasil

Projeto	Empresa	Local	Escala	Estágio
Purificação de H <sub>2</sub> gerado	Eletronuclear	Angra I e II - RJ	150-300 kg H <sub>2</sub> /d	P&D
H <sub>2</sub> V	PTI	Foz do Iguaçu-PR	Piloto	P&D
H <sub>2</sub> V híbrido (UHE e FV)	PTI	CESP – SP	Piloto	P&D
H <sub>2</sub> V híbrido (UHE e FV)	Furnas	Itumbiara-GO	Piloto	P&D
Reforma a vapor de bioCH <sub>4</sub> para produzir bioH <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> V	Yara com CH <sub>4</sub> da Raizen	Interior de SP	20.000m <sup>3</sup> /d	Comercial em 2023
H <sub>2</sub> V em transporte público	Neoenergia	CE		MoU
Fertilizante (NH <sub>3</sub> V)	Unigel	Camaçari – BA	Comercial	Conversão no final de 2022
H <sub>2</sub> V e NH <sub>3</sub> V de eólica	Enterprize Energy	RN	Comercial	MoU
H <sub>2</sub> V	Fortescue	Porto do Açu - RJ	Comercial (300 MW e 250 kt NH <sub>3</sub> )	MoU
H <sub>2</sub> V	Fortescue	Porto do Pecém - CE	Comercial	MoU
H <sub>2</sub> V	Enegix	Porto do Pecém - CE	Comercial (600 kt H <sub>2</sub> )	MoU
H <sub>2</sub> V	Qair	Porto do Pecém - CE	Comercial (540 MW)	MoU
H <sub>2</sub> V	White Martins (Linde/Praxair)	Porto do Pecém - CE	Comercial	MoU
H <sub>2</sub> V	EDP	Porto do Pecém - CE	Comercial (250 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /h)	MoU
H <sub>2</sub> azul e verde	Qair	Porto de Suape - PE	Comercial (540 MW)	MoU
H <sub>2</sub> V	Neoenergia	PE	Piloto	MoU

Fonte: Retirado da literatura<sup>73</sup>.

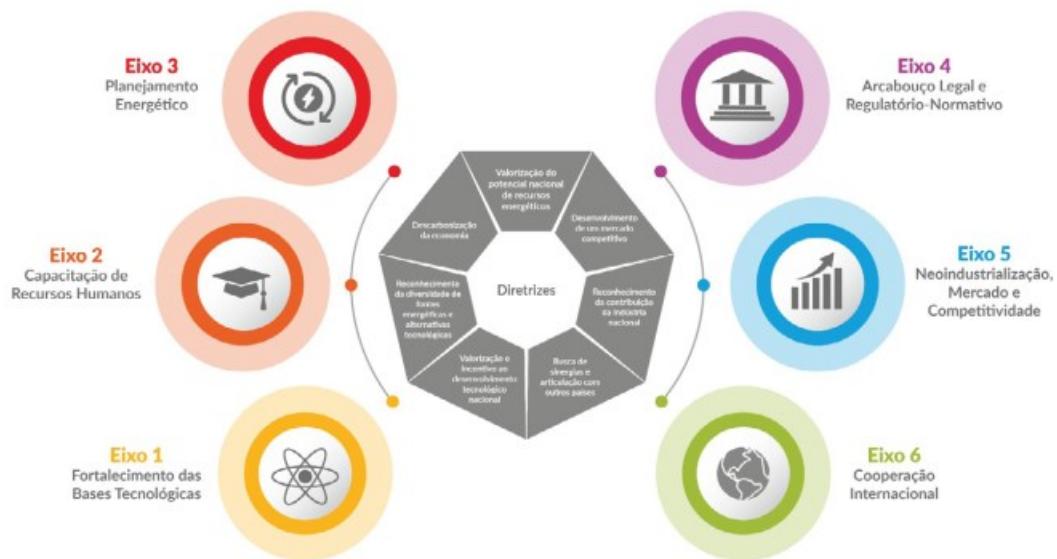
O Brasil possui em seu território algumas áreas com potencial de exploração de hidrogênio natural. Foram realizados estudos em áreas nos estados do Ceará, Goiás, Tocantins, Roraima, Minas Gerais e Bahia, que apresentaram diferentes potenciais para a pesquisa de hidrogênio natural. Em uma dessas potenciais áreas, na bacia do São Francisco, foi realizado um trabalho conjunto entre a Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) e a empresa Engie Brasil. Os dados coletados demonstraram a presença de hidrogênio no solo e em reservatórios profundos em altas concentrações, comprovando a presença de hidrogênio geológico nessas regiões. As projeções indicam uma produção de hidrogênio natural de 140 t/dia, em três áreas da Bacia do São Francisco<sup>71,72</sup>.

Em 2022, através da Resolução nº 6, de 23 de junho de 2022, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), foi instituído o Programa Nacional do Hidrogênio (PNH2). Segundo a proposta de diretrizes de 2021, “o programa almeja contribuir de forma significativa para que o país caminhe na rota do desenvolvimento sustentável com o aumento da competitividade e da participação do hidrogênio na matriz

energética brasileira, tendo em vista sua importância econômica, social e ambiental para o desenvolvimento”<sup>73,74,75</sup>.

O Plano Nacional do Hidrogênio (PNH2) foi criado com fundamentação em sete princípios orientadores, que definem o ponto de partida para a implementação das iniciativas que impulsionarão o crescimento da economia do hidrogênio no Brasil. Adicionalmente, o PNH2 apresenta uma organização em seis pilares distintos, que abrangem o conjunto de ações que precisam contemplar, de forma simultânea, o avanço das políticas públicas, das tecnologias e do mercado (Figura 7)<sup>74,75</sup>.

Figura 7: Diretrizes e eixos do Programa Nacional do Hidrogênio.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>74</sup>.

Uma das ambições do PNH2 é a instalação de plantas pilotos de produção de hidrogênio de baixa emissão em todas as regiões do Brasil até 2025. A médio prazo, é a consolidação do Brasil como o país com o menor custo de produção de hidrogênio de baixa emissão do mundo até 2030. E a longo prazo é a consolidação de polos (hubs) de hidrogênio de baixa emissão no Brasil até 2035<sup>74,75</sup>.

O Brasil também tem estabelecido parcerias bilaterais com várias nações, incluindo a Alemanha, Dinamarca, Estados Unidos e Reino Unido, para colaborar no desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio<sup>74,75</sup>.

Para o triênio 2023-2025, o PNH2 estabeleceu três prioridades: a definição de um marco legal-regulatório nacional; a intensificação de investimentos em Projetos de

Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I), tendo a redução dos custos como objetivo e a ampliação do acesso a financiamento<sup>74,75</sup>.

Visto tudo isso, o Brasil tem tudo para ser um ponto forte para a indústria de hidrogênio de baixo carbono. Além da grande oferta de energias renováveis, o país ainda dispõe de outros recursos energéticos importantes, como gás natural e energia nuclear, uma distância relativa não muito grande para os principais mercados potenciais consumidores (Europa, por exemplo) além de ter capital humano capacitado para desenvolver e consolidar o mercado consumidor local e de aproveitamento de oportunidades de comércio exterior futuro de hidrogênio e/ou seus derivados<sup>74,75</sup>.

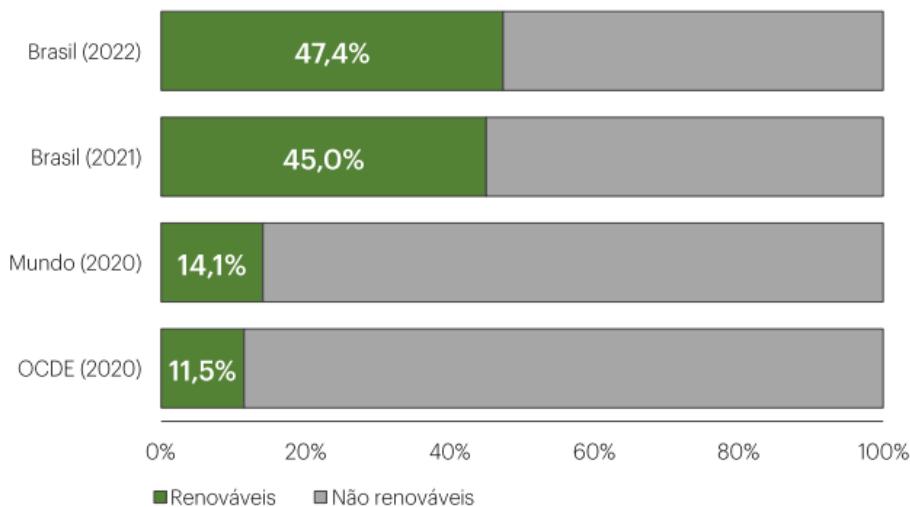
## **1.5 Panorama energético brasileiro em 2022**

Em 2022, o Brasil apresentou um leve recuo de 0,03% na sua oferta interna de energia, chegando a um total de 303,1 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep). Essa cifra, embora represente uma diminuição mínima, reflete a complexidade do panorama energético do país<sup>76,77</sup>.

É interessante notar que 47,4% do suprimento energético provém de fontes renováveis, uma porcentagem que superou os 45% registrados no ano anterior, como mostra a figura 1. Embora esse aumento seja positivo, vale ressaltar que ainda está aquém do recorde alcançado em 2020, quando as fontes renováveis corresponderam a 48,7% do mix energético brasileiro<sup>76,77</sup>.

Comparando esses números com os dados do restante do mundo em 2020, fica evidente que o Brasil mantém uma posição de destaque no uso de energias renováveis. Enquanto a média global de fontes renováveis foi de apenas 14,1%, o Brasil superava significativamente essa marca (Figura 8). Além disso, quando comparado aos países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), que apresentaram uma média de 11,5% em 2020, o Brasil também se destacou como um líder na transição para fontes mais limpas e sustentáveis de energia<sup>76,77</sup>.

Figura 8: Participação das fontes de energias renováveis na oferta interna de energia.

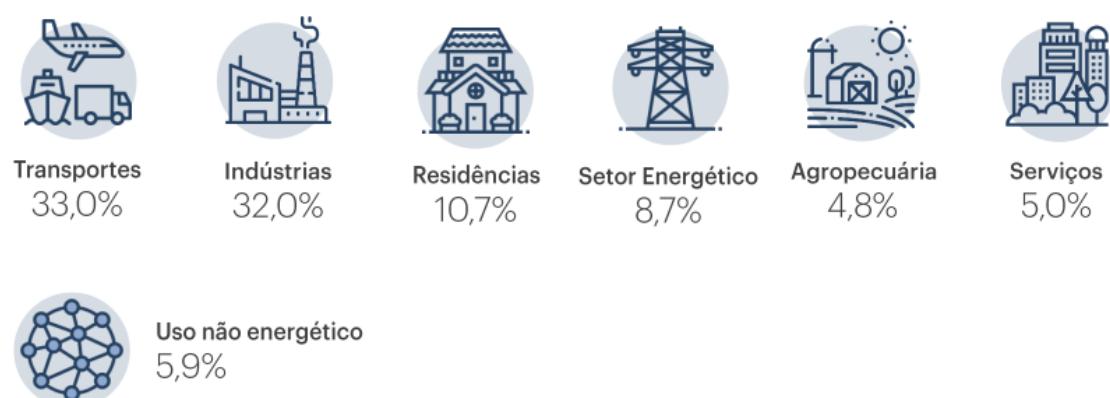


Fonte: Adaptação da literatura<sup>77</sup>.

Apesar dos bons números de utilização de energia renovável, o país ainda é dependente do petróleo e seus derivados, que são responsáveis por uma significativa parcela de 35,7% da oferta interna de energia, o maior valor registrado desde 2017. Esse dado reflete a persistente ligação do país com fontes não renováveis de energia, como o petróleo, que, embora seja uma fonte valiosa e versátil, tem implicações ambientais e econômicas consideráveis<sup>76,77</sup>.

De acordo com os dados disponíveis na figura 9, os setores que mais demandaram energia foram o de transportes e as indústrias, representando uma parcela significativa do montante total<sup>76,77</sup>.

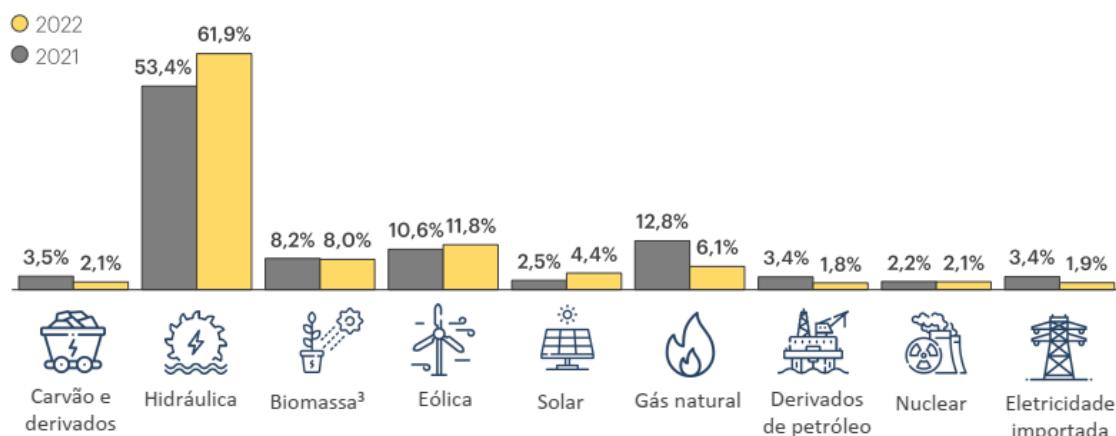
Figura 9: Consumo energético por setor em 2022.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>77</sup>.

Restringindo os dados somente a matriz elétrica brasileira, observou-se um aumento considerável no fornecimento de energia elétrica proveniente das usinas hidrelétricas, como demonstra a figura 10. Este número deveu-se ao aumento do nível dos reservatórios, reduzindo a necessidade do uso das usinas termelétricas tendo, por conseguinte, a diminuição da oferta de energia de matrizes não renováveis, oriundas do carvão e derivados, gás natural e derivados de petróleo, além de uma menor demanda de eletricidade importada. Cabe destacar a evolução da oferta de energia elétrica de origem solar e eólica, com a última se tornando a segunda maior matriz em 2022, responsável por 11,8 % do total<sup>76,77</sup>.

Figura 10: Comparativo da matriz elétrica brasileira em 2021 e 2022.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>77</sup>.

Os dados vistos anteriormente mostram que o Brasil está em uma boa posição em relação aos demais países, tanto na utilização de recursos renováveis quanto na emissão de carbono, devido principalmente à sua capacidade hídrica e, mais recentemente, à expansão eólica. Os biocombustíveis também se destacam, mas possuem uma pegada de carbono maior. O hidrogênio ainda não aparece nos dados, mas, com a criação recente de um programa pelo governo e o grande interesse internacional nos recursos brasileiros, a tendência é que futuramente uma fatia da oferta interna de energia passe a ser ocupada pelo hidrogênio<sup>74,76</sup>.

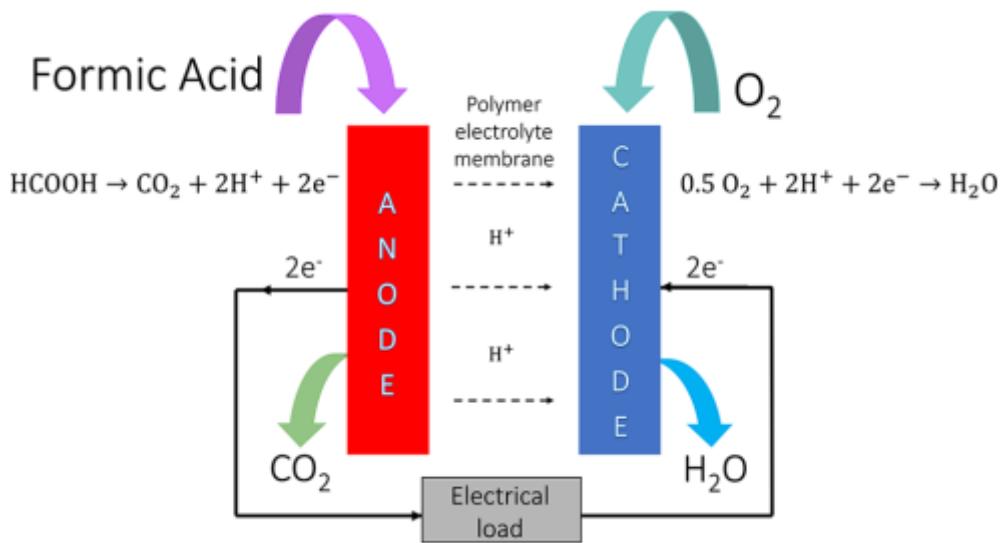
## 1.6 Ácido Fórmico e a reação de desidrogenação

O ácido fórmico (nome IUPAC: ácido metanoico) é um líquido incolor, corrosivo e solúvel em água, sendo o mais simples dos ácidos orgânicos. Possui odor irritante e pode ser tóxico para o homem e para o meio ambiente, mesmo sendo facilmente

biodegradável tanto no solo quanto na água. É muito comum em animais e plantas como um dos componentes do veneno que estes produzem. A origem do nome vem do latim formica, que significa formiga, já que a primeira vez que o ácido foi isolado ocorreu por destilação de uma grande quantidade de formigas, realizada pelo naturalista inglês John Ray, em 1671<sup>45</sup>. Atualmente, a demanda por ácido fórmico está relacionada ao seu uso como agente conservante e agente antibacteriano na alimentação de animais destinados ao consumo humano e na produção de couro. Possui um alto teor de hidrogênio (4,4 % em massa), sendo uma boa fonte de hidrogênio molecular ( $H_2$ )<sup>46</sup>. Essa característica faz com que a reação de desidrogenação do ácido fórmico a  $H_2$  e  $CO_2$  seja muito estudada por diferentes sistemas catalíticos heterogêneos e homogêneos na busca pelo catalisador que apresente os melhores resultados<sup>47-66</sup> por ele ter a capacidade de ser utilizado em uma célula combustível de maneira direta (em células a combustível de ácido fórmico<sup>58</sup>) ou indiretamente, em células a combustível de hidrogênio. O armazenamento de ácido fórmico é muito mais fácil e seguro do que o de hidrogênio porque não precisa ser feito em altas pressões e/ou baixas temperaturas. Os principais riscos associados são o contato da pele ou dos olhos com o líquido ou o vapor concentrado e a sua alta inflamabilidade<sup>56</sup>.

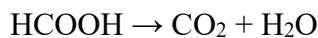
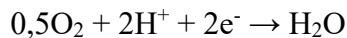
As células combustíveis baseadas em ácido fórmico funcionam convertendo o ácido fórmico e o oxigênio em  $CO_2$  e água, produzindo energia. A reação acontece em uma célula eletroquímica, onde no ânodo ocorre a oxidação do ácido fórmico, em uma camada contendo algum catalisador, formando dióxido de carbono e duas moléculas de  $H^+$ . Após atravessar uma membrana, o hidrogênio produzido anteriormente reage com o oxigênio em outra camada de catalisador, no cátodo da célula, produzindo água. Os elétrons gerados fornecerão energia a um dispositivo externo (Figura 11). Este tipo de célula pode ser um conceito de energia para equipamentos portáteis, mas ainda apresentam diversos problemas para serem aplicados, como o envenenamento do catalisador<sup>56,58</sup>.

Figura 11: Esquema de uma célula de combustível de ácido fórmico direto.



Fonte: Adaptação da literatura<sup>83</sup>.

As reações que acontecem no ânodo, no cátodo e a reação geral estão descritas a seguir:



A reação indireta no ânodo é a seguinte:



A reação de desidrogenação (que também é conhecida por dehidrogenação) do ácido fórmico produz hidrogênio molecular e dióxido de carbono e é um melhor caminho a ser estudado, pois o uso do hidrogênio como combustível já é uma realidade. Apesar de liberar CO<sub>2</sub> no ambiente, a utilização do ácido fórmico seria muito mais econômica, devido ao elevado custo de construção e manutenção de uma infraestrutura de distribuição de H<sub>2</sub> gasoso em larga escala. Além disso, o CO<sub>2</sub> pode ser capturado ou então ser reciclado por hidrogenação, formando assim um ciclo fechado, sem emissões de carbono<sup>89</sup>. Toda a infraestrutura atual de distribuição de derivados de petróleo, como a gasolina, poderia ser adaptada ao ácido fórmico, com a vantagem de este ser um líquido não tóxico e ambientalmente benigno com baixa inflamabilidade em condições ambientais<sup>56</sup>.

Além da reação de desidrogenação, o ácido fórmico pode ser decomposto em água e monóxido de carbono, em uma reação conhecida como desidratação. Esta reação precisa ser evitada, porque a formação de CO não apenas reduz o rendimento geral de H<sub>2</sub>, mas também leva ao envenenamento do catalisador presente na célula combustível. Ambas as reações são espontâneas, então o tipo de catalisador influenciará qual processo será favorecido. As reações envolvidas e suas propriedades termodinâmicas encontram-se listadas na tabela 1:

Tabela 1: Possíveis reações de decomposição do ácido fórmico e suas propriedades termodinâmicas.

Reação	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$\text{HCOOH}_{(l)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-32,9	31,2	215
$\text{HCOOH}_{(l)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	-12,4	28,7	138

Fonte: Adaptação da literatura<sup>56</sup>

O sistema catalítico deve ser seletivo para a reação de desidrogenação para evitar a formação de produtos indesejados. Outras propriedades importantes para estes sistemas catalíticos são terem um alto valor de TOF, uma elevada durabilidade e não ter custo de produção muito oneroso<sup>55,56</sup>. A reação de decomposição do ácido fórmico sem a geração de CO é algo recente, sendo relatada pela primeira vez em 2008. Atualmente, várias pesquisas estão sendo conduzidas, utilizando vários métodos diferentes na conversão do ácido fórmico, buscando uma aprimoração na produção de H<sub>2</sub><sup>47-66</sup>. Além do rutênio como metal central, compostos contendo molibdênio<sup>49</sup>, irídio<sup>50-51</sup>, ródio<sup>52</sup> e paládio<sup>53</sup>, dentre outros, são utilizados como catalisadores da reação.

## 2. Objetivos

Este estudo tem como objetivo:

- Sintetizar e caracterizar ligantes diimínicos (N-N) a partir da condensação das anilinas substituídas em posições 2,4 e/ou 6 com glicoxal;
- Sintetizar e caracterizar complexos organometálicos de rutênio II com fórmula geral  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\text{N-N})]^+$  onde N-N = diiminas;
- Aplicar os complexos na decomposição do ácido fórmico, identificando se ocorre a reação de desidrogenação ou de desidratação;
- Estudar o efeito da variação do solvente, da temperatura e concentração na reação de dehidrogenação do ácido fórmico;
- Otimização de todo o processo de produção de H<sub>2</sub>, estudando os fatores envolvidos em todo o sistema.
- Estudar a cinética e a termodinâmica da reação de desidrogenação do ácido fórmico catalisada por complexos de rutênio;
- Estudar o mecanismo da desidrogenação por cálculos de DFT.

### 3. Metodologia

#### 3.1 Reagentes e Solventes

O sal de rutênio, o  $\alpha$ -felandreno e o  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  utilizados aqui foram obtidos comercialmente da Merck-Sigma-Aldrich. Os ligantes diimínicos foram sintetizados a partir dos reagentes comercializados pela empresa Sigma-Aldrich. Os solventes foram obtidos comercialmente, de procedência Alphatec ou Synth. O ácido fórmico e a trietilamina utilizados nas catálises são da Sigma-Aldrich e da Vetec, respectivamente. A Tabela 2 apresenta informações sobre os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Dados e procedência dos reagentes utilizados.

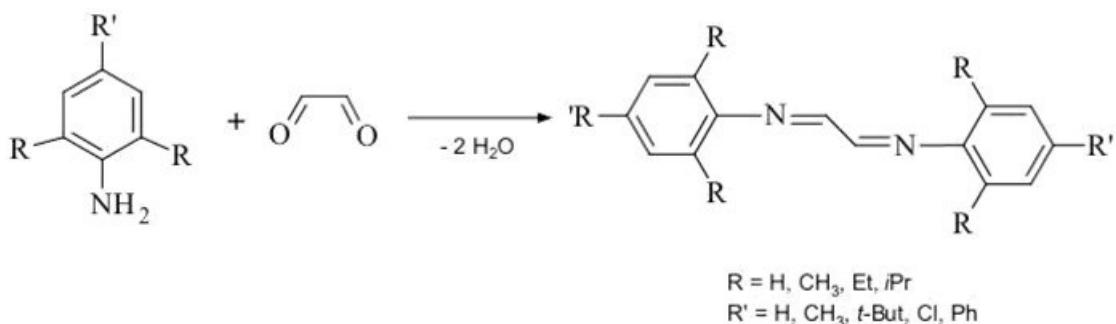
Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Procedência
Cloreto de rutênio n-hidratado	$\text{RuCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	207,43	Sigma-Aldrich
$\alpha$ -felandreno	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136,24	Sigma-Aldrich
Hexafluorofosfato de amônio	$\text{NH}_4\text{PF}_6$	163,00	Sigma-Aldrich
Gioxal	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	58,04	Sigma-Aldrich
2,6-dimetilanilina	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	121,18	Sigma-Aldrich
2,4-dimetilanilina	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	121,18	Sigma-Aldrich
2,4,6-trimetilanilina	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	135,21	Sigma-Aldrich
2,6-diisopropilanilina	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$	177,29	Sigma-Aldrich
Bifenilamina	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$	169,23	Sigma-Aldrich
4-Flúor-Anilina	$\text{C}_6\text{H}_6\text{NF}$	111,12	Sigma-Aldrich
4-Cloro-Anilina	$\text{C}_6\text{H}_6\text{NCl}$	127,57	Sigma-Aldrich
Cicloexilamina	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$	99,17	Vetec
Ácido Fórmico	$\text{CH}_2\text{O}_2$	46,02	Sigma-Aldrich
Trietilamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101,19	Vetec

### 3.2 Sínteses e Reações

#### 3.2.1 Ligantes

Os ligantes diimínicos foram sintetizados seguindo o método descrito na literatura<sup>33</sup>. O procedimento geral está descrito a seguir: Em um balão de fundo redondo de 500 mL equipado com uma barra magnética foi adicionado a anilina correspondente substituída nas posições *-ortho* ou *-para* (300 mmol) e isopropanol (150 mL). Em um frasco Erlenmeyer foi adicionado glioxal (40 % em solução aquosa, 150 mmol) e diluído com água (50 mL) e isopropanol (50 mL). A solução incolor do glioxal foi adicionado na solução contendo a solução de anilina em uma única etapa. A solução resultante foi agitada por 24 h. Após esse período, a suspensão marrom-amarelada foi filtrada em um funil de Büchner e o precipitado formado foi lavado com água (2 x 100 mL). O precipitado foi seco sob pressão reduzida em um dessecador até obtenção de uma massa constante. O esquema 1 ilustra a rota de síntese dos ligantes diimínicos.

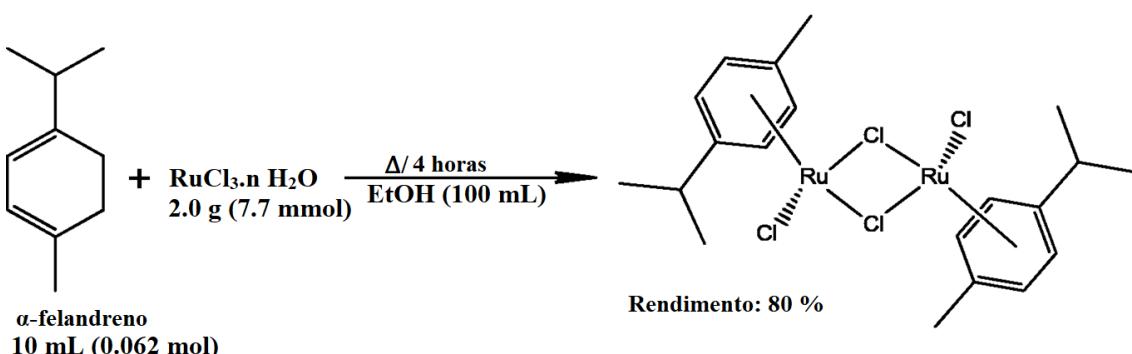
Esquema 1: Exemplo de rota de síntese dos ligantes diimínicos.



#### 3.2.2 Complexo Precursor [RuCl( $\mu$ -Cl)(*p*-cimeno)]<sub>2</sub>

O complexo foi sintetizado segundo o método descrito por WINKHAUS e SINGER<sup>67</sup>. O complexo precursor foi obtido a partir da adição de 2,0 g (7,7 mmol) de RuCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O a 100 mL de etanol contidos em um tubo Schlenk. Posteriormente foram adicionados 10 mL (62,0 mmol) de  $\alpha$ -felandreno e em seguida a solução foi aquecida até entrar em refluxo (70 °C), mantendo-a em agitação magnética sob atmosfera de argônio por 4 horas. Logo após, resfriou-se a solução, e o produto cristalino marrom-avermelhado foi filtrado com rendimento de cerca de 81 % ( $m = 4,02$  g).

Esquema 2: Síntese do complexo precursor.



### 3.2.3 Complexos Organometálicos com fórmula geral $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\text{N-N})]^+$

Foram sintetizados compostos metálicos contendo o metal rutênio em sua composição. Um procedimento geral é descrito a seguir: A obtenção de cloro complexos de rutênio com fórmula geral  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\text{N-N})]^+$ , onde areno = *p*-cimeno e N-N = diiminas, podem ser preparados utilizando 2 equivalentes do ligante N-N (0,30 mmol) em uma solução do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})]_2\text{-}\mu\text{-}(\text{Cl})_2$  (0,15 mmol) em tolueno como solvente (10 mL) na presença de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,30 mmol). A mistura é mantida sob agitação por 24 horas, observando uma mudança na coloração. Logo após a solução é filtrada em um funil de Büchner contendo celite para remoção do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  formado e então o solvente é evaporado até aproximadamente 1 mL. A adição de hexano (5 mL) forma um precipitado que é filtrado, lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco sob pressão reduzida. O Esquema 2 ilustra a rota sintética para obtenção do complexo com fórmula geral  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})](\text{PF}_6)$ .

Esquema 3: Exemplo de rota de síntese de compostos de rutênio.

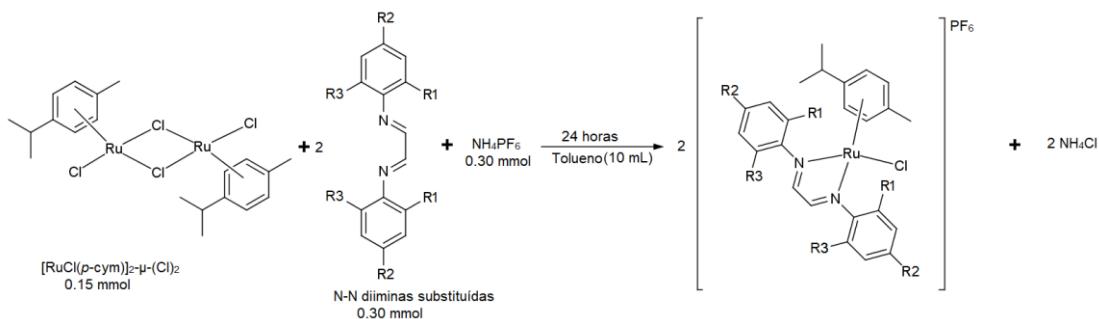


Tabela 3: Grupo-R para cada complexo sintetizado.

Complexo	R1	R2	R3
(1)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
(2)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
(3)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(4)	<i>i</i> Pr	H	<i>i</i> Pr
(5)	H	Ph	H
(6)	H	F	H
(7)	H	Cl	H
(8)*	H	H	H

\*Os anéis diimínicos contém somente ligações simples (cicloexano).

Os ligantes e os compostos organometálicos sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas de análise estrutural, como, por exemplo: espectrofotometria vibracional de absorção na região do infravermelho (IV), espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), análise elementar (C, H, N e S), RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e NOE.

### 3.2.4 Decomposição do Ácido Fórmico

A decomposição de ácido fórmico (AF) foi realizada pelo método descrito por TREIGERMAN e SASSON<sup>60</sup>: em um balão de fundo redondo de 50 mL, uma solução contendo trietilamina e o catalisador foi desaerada em atmosfera de argônio por 15 minutos. O sistema foi aquecido até a temperatura de 60°C. Após a estabilização da temperatura, foi adicionado ao sistema ácido fórmico (0,75 mL, 0,02 mol). O gás produzido foi coletado através do método de deslocamento de coluna de água, que foi utilizado para confirmar a quantidade de gases produzido. A qualidade do gás obtido a partir da decomposição do AF foi medida utilizando um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus® 580 Gas Chromatograph do GMIT com detector de condutividade térmica (TCD), pré-calibrado para as fases H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>.

## 3.3 Técnicas Instrumentais

### 3.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo UV-1800 Series em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm, na faixa de 200 a 800 nm com

precisão de 0,5 nm, acoplado em um sistema Peltier de aquecimento das cubetas (amostra e padrão) Shimadzu, modelo TCC-100.

### **3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FTIR Cary 630 da Agilent, na região de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, para a caracterização dos ligantes e no FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 200 cm<sup>-1</sup>, para a caracterização dos complexos. As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante e em uma sala com controle de temperatura.

### **3.3.3 Análise Elementar**

O grau de pureza dos ligantes utilizados nas sínteses dos complexos foi determinada com o auxílio do analisador CHNS-O Thermo Scientific, modelo FLASH 2000, que está acoplado a uma ultramicro balança Mettler Toledo Modelo XP6, que possui uma precisão de  $\pm 0,001$  mg.

### **3.3.4 Condutimetria**

As análises condutimétricas foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasyTM FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab®710, cujo valor da constante de cela ( $k_{cel}$ ) é 0,76 cm<sup>-1</sup> com compensação automática da temperatura ambiente.

### **3.3.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (LabRMN IQ-UFG), em um espetrômetro Bruker Avance III 500, operado a 11,75 Teslas; o núcleo de <sup>1</sup>H foi observado a 500,13 MHz e o de <sup>13</sup>C a 125,75 MHz, na temperatura de 25 °C, em solução de CDCl<sub>3</sub>. O TMS foi utilizado como referência interna.

### **3.3.6 Determinação do pKa dos ligantes diimínicos**

Os valores de pKa para os ligantes diimínicos foram determinados por potenciometria, utilizando um pHmetro LAB1000. A solubilização das diimininas foi realizada utilizando uma solução de água destilada e acetonitrila (30 %). A protonação

dos nitrogênios dos ligantes foi realizada pela adição de  $\text{HBF}_4$ , seguida da adição do sal correspondente ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ). As soluções foram tituladas com uma solução padrão de  $\text{NaOH}$  0,20 mol L<sup>-1</sup> e foram realizadas em triplicata.

### **3.3.7 Modelagem molecular**

Todos os cálculos computacionais realizados neste trabalho foram realizados no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno. As estruturas otimizadas dos complexos foram determinadas por cálculos de TD-DFT utilizando o software Gaussian09, aplicando o funcional B3LYP. As bases empregadas na construção dos orbitais moleculares foram o Lanl2dz para o átomo de rutênio, 6-31+G(d) para o *p*-cimeno e o 6-31G\* para os demais átomos, em diclorometano. Para a obtenção dos espectros UV/VIS e dos orbitais de fronteira, foi utilizado o programa Gaussview, enquanto a análise das contribuições orbitais envolvidas nas transições eletrônicas foi feita com o programa Multiwfn (A Multifunctional Wavefunction Analyzer). Também foi utilizado o funcional B3LYP para os cálculos para as reações do mecanismo proposto.

## **4. Resultados**

### **4.1 Caracterização dos ligantes diimínicos**

Os ligantes diimínicos derivados de anilinas substituídas foram previamente sintetizados e caracterizados pelas seguintes técnicas instrumentais: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar (CHN).

#### **4.1.1 N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-dimina (2,6-dimetil)**

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Massa molar: 264,37 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento: 57,07% (m = 2,26 g). CHN calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%): calculado (experimental): C 81,8 (81,7) %, H 7,6 (7,8) %, N 10,6 (10,3) %. IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3023 ( $\nu_{(\text{Csp}^2-\text{H})}$ ); 2967 ( $\nu_{(\text{Csp}^3-\text{H})}$ ); 1618 ( $\nu_{(\text{C=N})}$ ); 1473 ( $\nu_{(\text{C=C})}$ ). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,16 (s, H-1); 7,13 (d, J = 7,50 Hz; H-4, H-6); 7,04 (t, J = 7,04 Hz, H-5); 2,23 (s, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125,75 MHz,  $\delta$ ): 163,47 (C-1); 149,90 (C-2); 128,31 (C-3, C-7); 126,44 (C-4, C-6); 124,79 (C-5); 18,23 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

#### **4.1.2 N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (2,4-dimetil)**

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Massa molar: 264,37 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento: 65,24% (m = 2,59 g). CHN calculado para C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%): calculado (experimental): C 81,8 (81,9) %, H 7,6 (7,9) %, N 10,6 (10,4) %. IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3008 (v<sub>(Csp2-H)</sub>); 2945 (v<sub>(Csp3-H)</sub>); 1596 (v<sub>(C=N)</sub>); 1490 (v<sub>(C=C)</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz, δ): 8,35 (s, H-1); 7,11 (s, H-4); 7,06 (d, J = 8,07 Hz, H-7); 6,99 (d, J = 8,07 Hz, H-6); 2,41 (s, CH<sub>3</sub>-3); 2,38 (s, CH<sub>3</sub>-5). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125,75 MHz, δ): 159,00 (C-1); 147,04 (C-2); 137,31 (C-5); 133,11 (C-3); 131,43 (C-4); 127,35 (C-6); 117,06 (C-7); 21,01 (CH<sub>3</sub>-3); 17,76 (CH<sub>3</sub>-5).

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

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Massa molar: 292,43 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento: 80,19% (m = 3,84 g). CHN calculado para C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (%): calculado (experimental): C 81,8 (82,3) %; H 7,6 (8,1) %; N 9,6 (9,3) %. IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3023 (v<sub>(Csp2-H)</sub>); 2915 (v<sub>(Csp3-H)</sub>); 1617 (v<sub>(C=N)</sub>); 1475 (v<sub>(C=C)</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz, δ): 8,13 (s, H-1); 6,94 (s, H-4, H-6); 2,32 (s, CH<sub>3</sub>-5); 2,19 (s, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125,75 MHz, δ): 163,52 (C-1); 147,48 (C-2); 134,29 (C-5); 129,02 (C-3, C-7); 126,58 (C-4, C-6); 20,80 (CH<sub>3</sub>-5); 18,24 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

#### **4.1.4 N1,N2-bis[2,6-bis(propan-2-il)fenil]etano-1,2-diimina (2,6-diisopropil)**

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Massa molar: 376,59 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento: 63,51% (m = 3,95 g). CHN calculado para C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> (%): (exp.): C 81,8 (82,5) %, H 7,6 (8,1) %, N 7,3 (7,4) %. IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3064 (v<sub>(Csp2-H)</sub>); 2961 (v<sub>(Csp3-H)</sub>); 1626 (v<sub>(C=N)</sub>); 1460 (v<sub>(C=C)</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz, δ): 8,13 (s, H-1); 7,28 (s, H-5); 7,21 (m, H-4, H-6); 2,97 (sept, J = 6,87 Hz, CH-3, CH-7); 1,24 (d, J = 6,87 Hz, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>; 125,75 MHz, δ): 163,14 (C-1); 148,05 (C-2); 136,74 (C-3, C-7); 125,16 (C-5); 123,22 (C-4, C-6); 28,08 (CH-3, CH-7); 23,42 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

#### **4.1.5 N1,N2-bis({[1,1'-bifenil]-4-il})etano-1,2-diimina (Bifenil)**

O ligante foi obtido na forma de cristais brancos. Massa molar: 360,46 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento: 75,01 % (m = 2,02 g). CHN calculado para C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (%): (exp.): C 86,6 (86,0) %, H 5,6 (6,0) %, N 7,8 (7,4) %. IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3064-3025 (v<sub>(Csp2-H)</sub>); 1602 (v<sub>(C=N)</sub>); 1494-1461 (v<sub>(C=C)</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>; 500,13 MHz, δ): 1,59; 6,98 (J = 7,35 Hz);

7,12 ( $J = 7,56$  Hz); 7,30 (7,42, 8,37 Hz). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125,75 MHz,  $\delta$ ): 117,85, 121,03, 129,38, 143,16.

#### **4.1.6 N1,N2-bis(4-fluorfenil)etano-1,2-diimina (4-fluor)**

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelo-alaranjados. Massa molar: 244,24 g mol $^{-1}$ . Rendimento: 89,41 % ( $m = 2,01$  g). CHN calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_2$  (%)(exp.): C 68,8 (69,1) %, H 4,1 (4,1) %, N 11,5 (11,3) %. IV (ATR; cm $^{-1}$ ): 3063 ( $\nu_{(\text{Csp}2-\text{H})}$ ); 2974 ( $\nu_{(\text{Csp}3-\text{H})}$ ); 1612 ( $\nu_{(\text{C=N})}$ ); 1502 ( $\nu_{(\text{C-F})}$ ); 1366-1305 ( $\nu_{(\text{C=C})}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,38 (s, H-1); 7,31-7,34 (m,  $J = 4,94, 4,02, 4,94$  Hz, H-4, H-6); 7,12-7,16 (m,  $J = 8,84, 8,03$  Hz, H-3, H-7). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125,75 MHz,  $\delta$ ): 163,41 (C-1); 159,28 (C-2); 146,02 ( $J_{\text{C-F}} = 3,17$  Hz, C-3, C-7); 123,01 ( $J_{\text{C-F}} = 8,70$  Hz, C-4, C-6); 116,19 ( $J_{\text{C-F}} = 22,78$  Hz, C-5).

#### **4.1.7 N1,N2-bis(4-clorofenil)etano-1,2-diimina (4-cloro)**

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Massa molar: 277,15 g mol $^{-1}$ . Rendimento: 65,57 % ( $m = 4,08$  g). CHN calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$  (%) (exp.): C 60,7 (59,4) %, H 3,6 (3,6) %, N 10,1 (9,8) %. IV (ATR; cm $^{-1}$ ): 3088-3026 ( $\nu_{(\text{Csp}2-\text{H})}$ ); 2971 ( $\nu_{(\text{Csp}3-\text{H})}$ ); 1606 ( $\nu_{(\text{C=N})}$ ); 1483 ( $\nu_{(\text{C=C})}$ ); 828-807 ( $\nu_{(\text{C-Cl})}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,37 (s, H-1); 7,41-7,43 (d,  $J = 8,51$  Hz, H-4, H-6); 7,25-7,26 (d,  $J = 8,56$  Hz, H-3, H-7). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125,75 MHz,  $\delta$ ): 159,86 (C-1); 148,39 (C-2); 133,80 (C-3, C-7); 129-59 (C-4, C-6); 122,61 (C-5).

#### **4.1.8 N1,N2-dicicloexiletano-1,2-diimina (cicloexil)**

O ligante foi obtido na forma de cristais branco-perolados. Massa molar: 220,36 g mol $^{-1}$ . Rendimento: 55,78 % ( $m = 1,55$  g). CHN calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (%) (exp.): C 76,3 (76,5) %, H 11,0 (10,8) %, N 12,7 (12,6) %. IV (ATR; cm $^{-1}$ ): 2923-2853 ( $\nu_{(\text{Csp}3-\text{H})}$ ); 1622 ( $\nu_{(\text{C=N})}$ ); 1449 ( $\nu_{(\text{C=C})}$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 500,13 MHz,  $\delta$ ): 7,93 (s, H-1); 3,13-3,19 (m,  $J = 4,09, 6,55$  Hz, 4,06 H-2); 1,78-1,82 (dt,  $J = 3,64$  Hz, H-3, H-11; H-4, H-12); 1,65-1,73 (m,  $J = 12,88, 13,55, 12,88$  Hz, H-5, H-9); 1,47-1,54 (qd,  $J = 3,01$  Hz, H-6, H-10); 1,30-1,38 (qd,  $J = 12,91, 12,58, 12,58$  Hz, H-7); 1,18-1,27 (qd,  $J = 12,48$  Hz, H-8). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 125,75 MHz,  $\delta$ ): 160,07 (C-1); 69,39 (C-2); 33,93 (C-3, C-7); 25,47 (C-4, C-6); 24,55 (C-5).

## 4.2 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar (C, H, N) dos ligantes sintetizados estão condizentes com a estrutura proposta (Tabela 4):

Tabela 4: Dados obtidos por análise elementar para cada ligante.

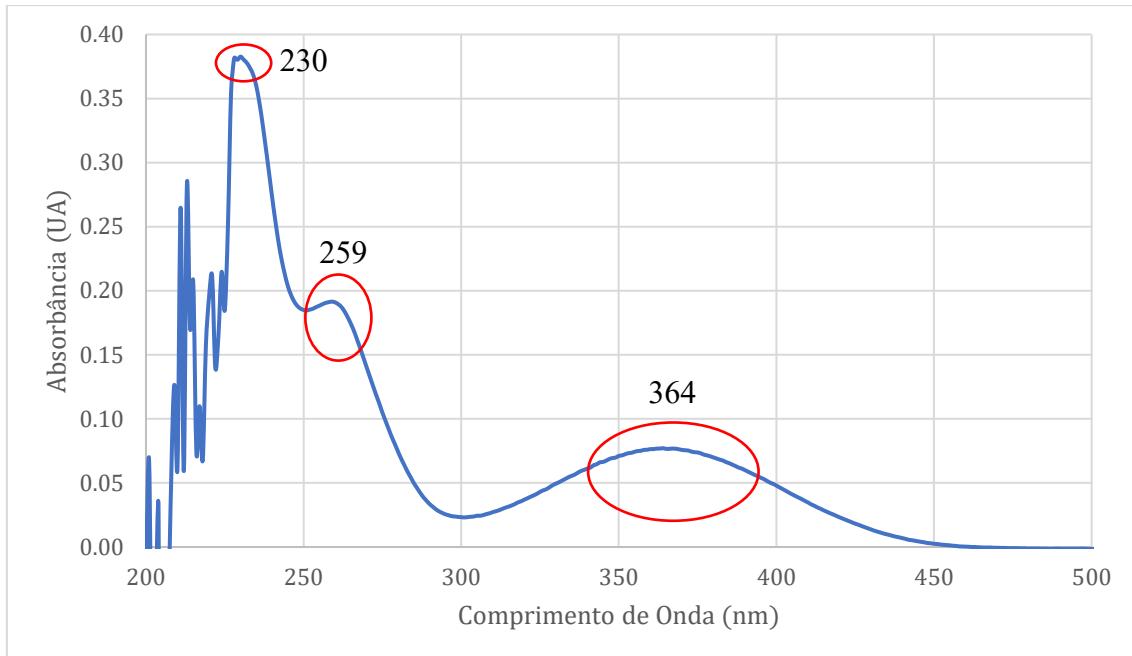
Ligante	% C (teórico)	% H (teórico)	% N (teórico)
2,4,6-trimetil	81,3 (82,2)	8,1 (8,3)	9,3 (9,6)
2,4-dimetil	81,9 (81,8)	7,9 (7,6)	10,4 (10,6)
2,6-dimetil	81,7 (81,8)	7,8 (7,6)	10,3 (10,6)
2,6-diisopropil	82,5 (82,9)	8,2 (9,6)	7,3 (7,4)
Bifenil	86,0 (86,6)	6,0 (5,6)	7,5 (7,8)
4-flúor	69,1 (68,8)	4,1 (4,1)	11,3 (11,5)
4-cloro	59,4 (60,7)	3,6 (3,6)	9,8 (10,1)
cicloexil	76,5 (76,3)	10,8 (11,0)	12,6 (12,7)

Fonte: Dados de pesquisa.

## 4.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As soluções dos ligantes foram preparadas em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com concentração na ordem de  $1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. As análises foram feitas primeiramente no intervalo de 200 a 800 nm, e depois de 200 a 500 nm, com temperatura controlada de 25 °C para evitar a rápida evaporação do solvente. Observou-se que as bandas dos ligantes contendo grupamentos alquila surgiam abaixo de 400 nm e apresentavam três bandas facilmente observáveis, demonstrado na figura 12.

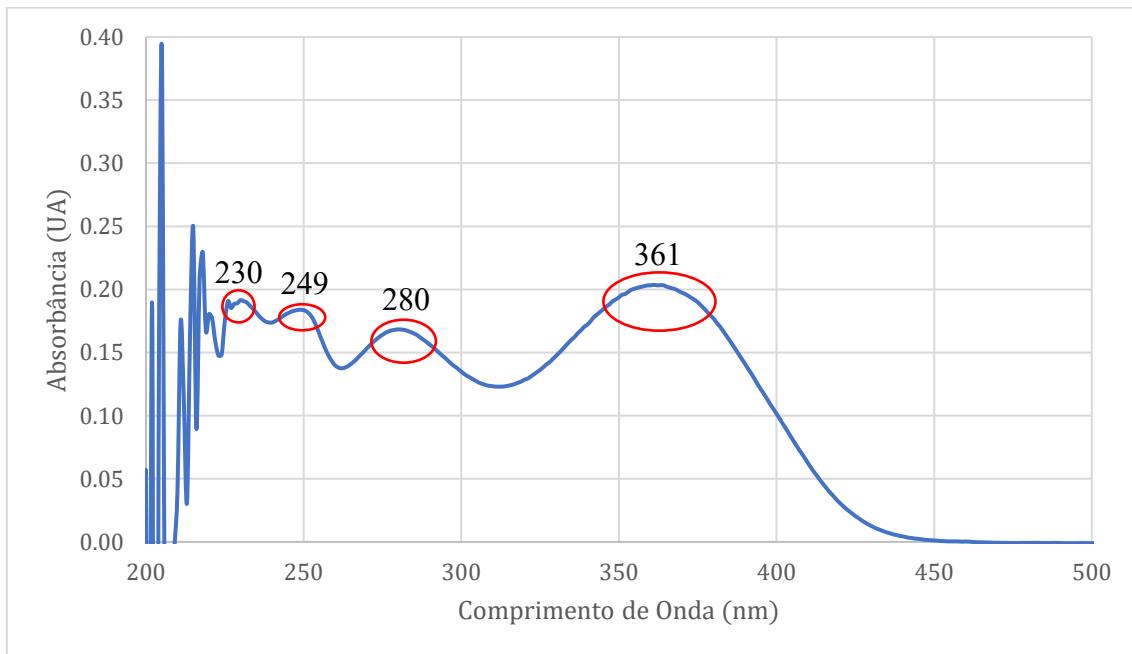
Figura 12: Espectro UV-Vis do ligante 2,4,6-trimetil. (Solvete: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); (Temperatura: 25 °C).



Fonte: Dados de pesquisa.

Dos quatro primeiros ligantes caracterizados, o ligante 2,4-dimetil foi o que apresentou o comportamento mais distinto, como pode ser observado na figura 13:

Figura 13: Espectro UV-Vis para o ligante 2,4-dimetil. (Solvete: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); (Temperatura: 25 °C).



Fonte: Dados de pesquisa.

Analizando a molécula 2,4-dimetil, verifica-se que está é a única de todos os ligantes que não possui um plano de simetria, o que justifica a maior quantidade de transições observada. O ligante bifenil apresentou somente uma banda, na região de 285 nm. Todas as transições envolvidas são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>68</sup>. As bandas na região de 230 nm podem sofrer interferência do solvente. Os valores de log ε encontram-se listados na tabela 5 e todos os espectros obtidos se encontram no apêndice A.

Tabela 5: Resultados obtidos através da técnica de UV-Vis para os ligantes.

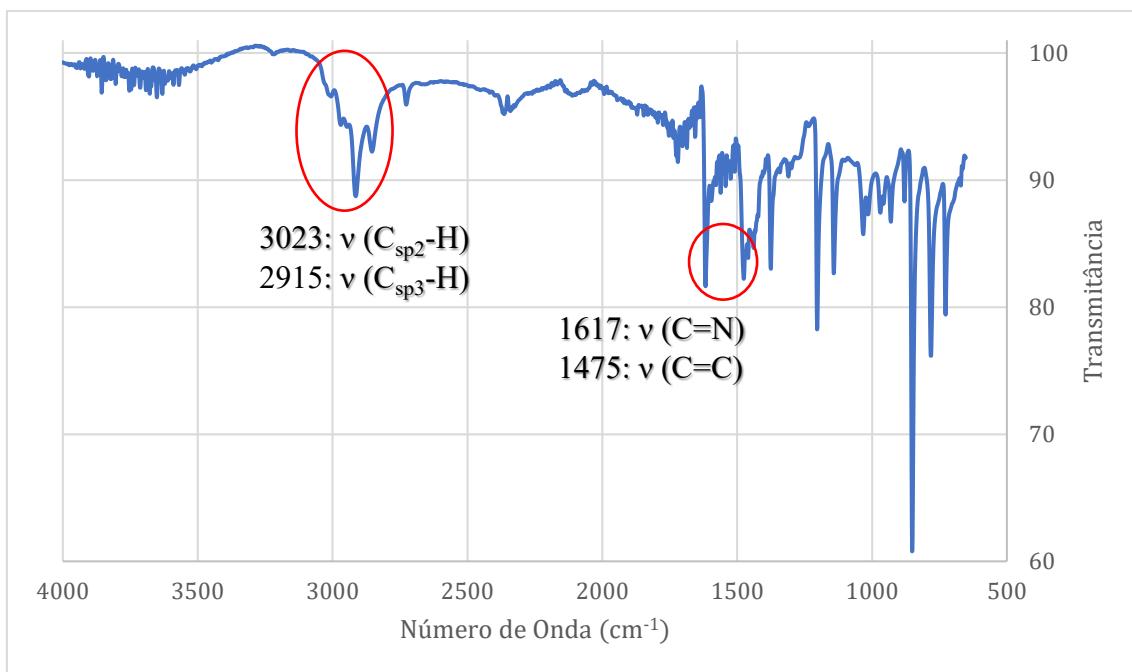
Ligante	λ (nm)	log ε (L cm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
2,4,6-trimetil	230; 259; 364	7,58; 7,28; 6,89
2,4-dimetil	230; 249; 280; 361	7,28; 7,26; 7,23; 7,31
2,6-dimetil	230; 253; 356	7,87; 7,55; 7,07
2,6-diisopropil	230; 257; 361	7,94; 7,51; 6,92
bifenil	285	7,80
4-flúor	235; 282; 340	7,44; 7,22; 6,99
4-cloro	254; 289	7,24; 7,00
cicloexil	230; 262	8,02; 7,77

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os ligantes foram caracterizados pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV): na forma de pó, utilizando um acessório de reflexão total atenuada (ATR) no intervalo de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, em um ambiente com temperatura controlada. O espectro para o ligante 2,4,6-trimetil encontra-se na figura 14:

Figura 14: Espectro infravermelho do ligante 2,4,6-trimetil.



Fonte: Dados de pesquisa.

As principais bandas observadas neste ligante são a do estiramento da ligação entre carbono  $\text{sp}^2$  e hidrogênio em  $3023 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação entre carbono  $\text{sp}^3$  e hidrogênio em  $2915 \text{ cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação dupla entre carbono e nitrogênio em  $1617 \text{ cm}^{-1}$  e o estiramento da ligação dupla entre carbonos em  $1475 \text{ cm}^{-1}$ <sup>68</sup>. Um perfil espectral semelhante foi observado para os demais ligantes caracterizados por esta técnica. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6:

Tabela 6: Resultados obtidos a partir da técnica de infravermelho.

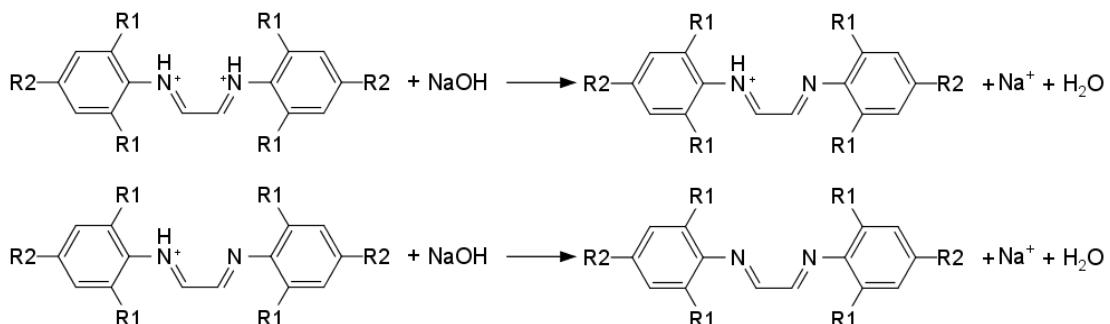
Ligante	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos Vibracionais
2,4,6-trimetil	3023; 2915; 1617; 1475	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$
2,4-dimetil	3008; 2945; 1596; 1490	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$
2,6-dimetil	3023; 2967; 1618; 1473	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$
2,6-diisopropil	3064; 2961; 1626; 1460	$\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$

bifenil	3064-3025; 1602; 1494-1461	$\nu(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$
4-flúor	3063; 2974; 1612; 1502; 1366-1305	$\nu(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}-\text{F})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$
4-cloro	3088-3026; 2971; 1606; 1483; 828-807	$\nu(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; $\nu(\text{C}-\text{Cl})$
cicloexil	2923-2853; 1622; 1449	$\nu(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H})$ ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; $\nu(\text{C}=\text{C})$

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.5 Determinação do pKa dos ligantes diimínicos

Os valores de pKa dos ligantes diimínicos foram determinados por uma retrotitulação dos ligantes protonados com  $\text{HBF}_4$  (100 mmol, 13,06  $\mu\text{L}$ ) em uma solução 30% de acetonitrila/água ou etanol/água. O sal  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  (100 mmol, 0,11 g) foi adicionado como eletrólito. As soluções foram tituladas com uma solução padronizada de  $\text{NaOH}$  0,20 mol  $\text{L}^{-1}$ , conforme descrito nas reações a seguir:



O pH das soluções foi medido com um pHmetro a cada adição de 200  $\mu\text{L}$  até a observação de duas curvas. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada um dos ligantes utilizados. A tabela 7 descreve os valores de pKa encontrados:

Tabela 7: Valores de pKa e desvio padrão calculados para os ligantes diimínicos.

Ligante	pKa <sub>1</sub> ( $\pm$ DP)	pKa <sub>2</sub> ( $\pm$ DP)
2,4,6-trimetil	$3,72 \pm 0,05$	$9,16 \pm 0,05$
2,4-dimetil	$4,04 \pm 0,09$	$8,91 \pm 0,14$
2,6-dimetil	$3,68 \pm 0,04$	$8,90 \pm 0,16$
2,6-diisopropil	$3,72 \pm 0,17$	$9,50 \pm 0,30$

Bifenil	$4,40 \pm 0,75$	$9,52 \pm 0,12$
4-flúor	$4,18 \pm 0,08$	$9,27 \pm 0,08$
4-cloro	$4,35 \pm 0,28$	$9,13 \pm 0,45$
cicloexil	$3,69 \pm 0,45$	-

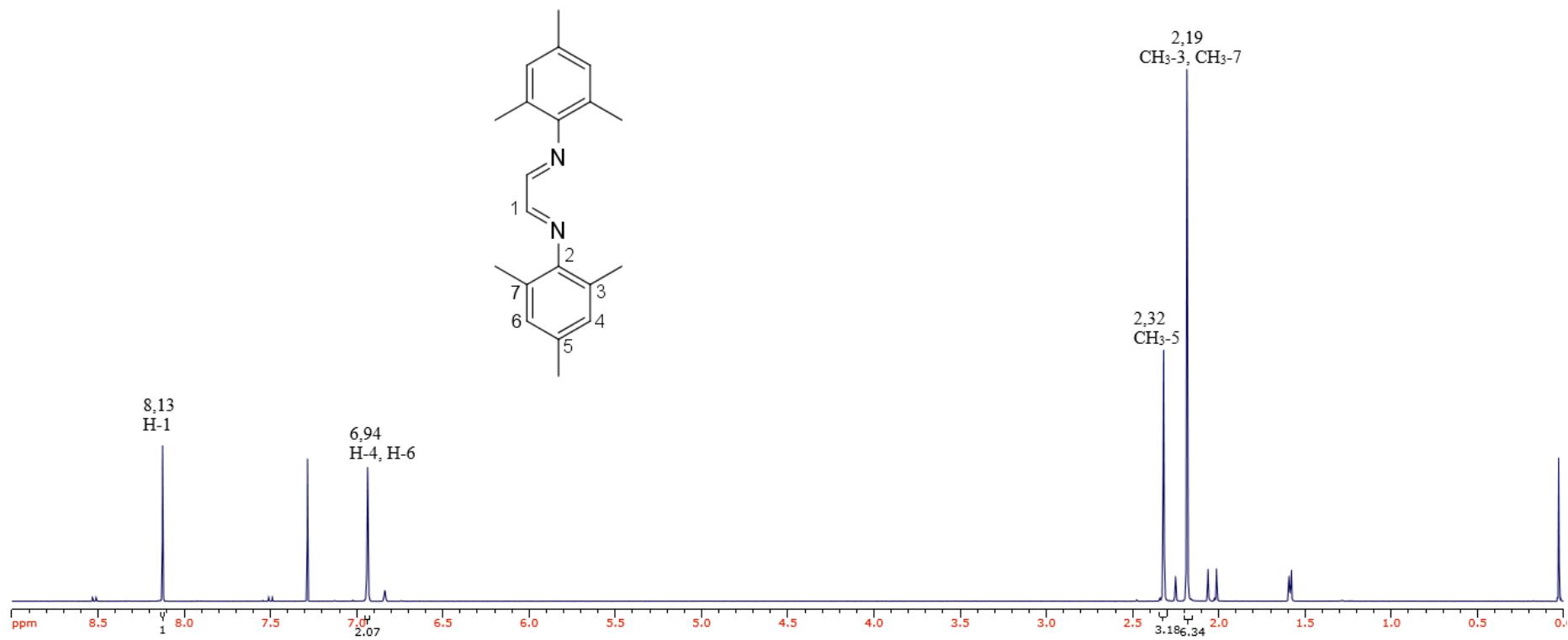
Fonte: Dados de pesquisa.

A tabela 7 demonstra que os valores para primeira e segunda protonação dos ligantes diiminicos são muito próximos, de modo que os substituintes R no anel aromático não interferem na capacidade doadora do grupo imínico -C=N. O cicloexil não apresentou uma segunda desprotonação. No geral, a diferença nos valores de pKa<sub>1</sub> entre as diiminas não foi superior a 1,0. Estes dados são úteis na síntese de compostos de coordenação e na discussão da atividade catalítica dos respectivos complexos quando utilizados como pré-catalisadores em reações catalíticas homogêneas.

#### 4.6 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H)

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H para os ligantes diimínicos sintetizados foram obtidos utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente. Observou-se que os hidrogênios próximos aos nitrogênios aparecerem como simpletos, com deslocamentos químicos variando entre 8,11-8,44 ppm. Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são encontrados na região de 6,50 a 7,72 ppm<sup>68</sup>. O espetro para o ligante 2,4,6-trimetil está apresentado na figura 15:

Figura 15: Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 2,4,6-trimetil (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



Fonte: Dados de pesquisa.

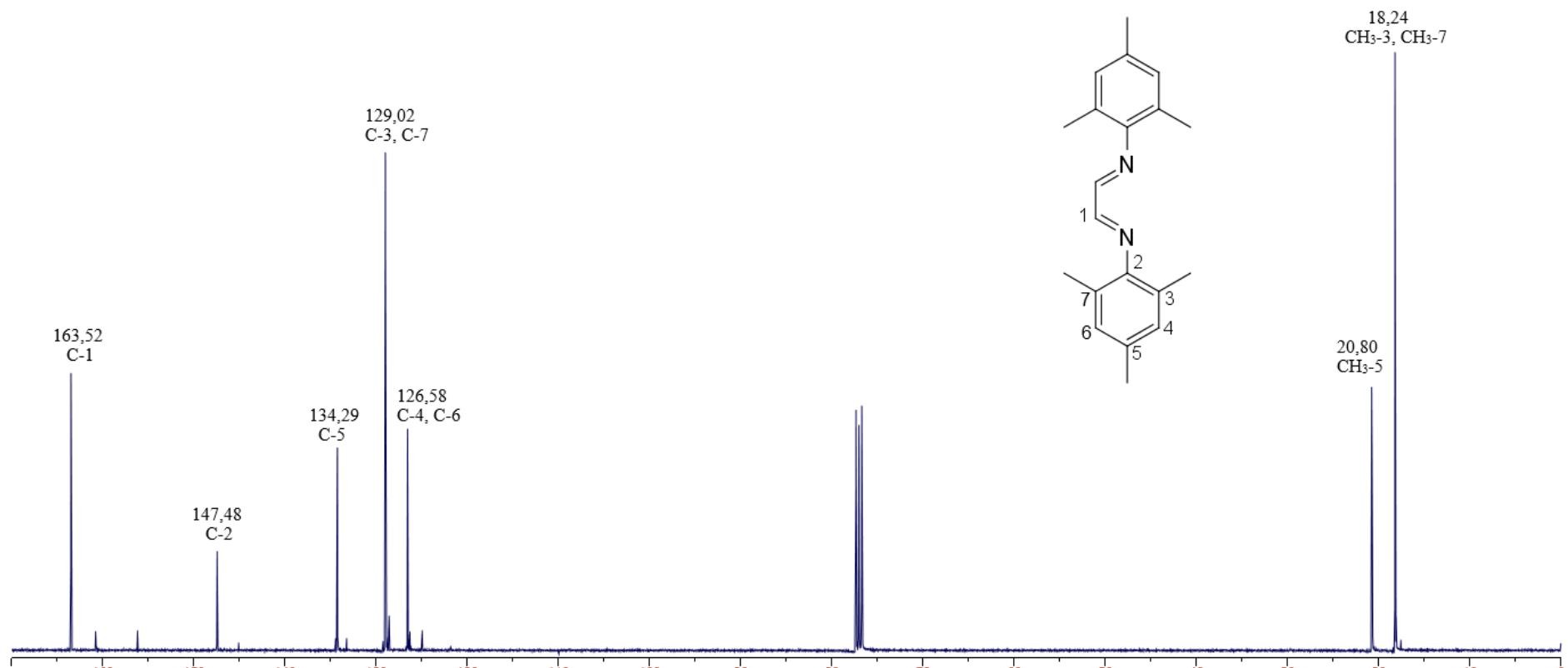
Na figura 15, observa-se um singlet em 8,13 ppm, que pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio (H-1) que estão ligados aos carbonos diimínicos. Esse valor de deslocamento químico é devido ao efeito indutivo, gerado pelos átomos de nitrogênio, que são mais eletronegativos e atraem os elétrons da ligação C-H para eles próprios, tendo como consequência a desblindagem desses átomos de hidrogênio próximos, fazendo que eles tenham um valor de deslocamento químico maior em relação aos outros hidrogênios da molécula. Há também a presença de um simpleto em 6,94 ppm, referente aos hidrogênios aromáticos (H-4, H-6). Os hidrogênios referentes as metilas nas posições *para* ( $\text{CH}_3\text{-}5$ ) são quimicamente equivalentes e foram observados como simpleto, em 2,32 ppm, enquanto os hidrogênios da metila na posição *ortho* ( $\text{CH}_3\text{-}3, \text{CH}_3\text{-}7$ ) estão localizados em 2,19 ppm, também como um simpleto<sup>68</sup>. Os espectros para os demais ligantes e as tabelas com os valores de deslocamento químico para cada um encontram-se no Apêndice C.

#### 4.7 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ )

Para a obtenção dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos ligantes diimínicos,  $\text{CDCl}_3$  foi utilizado como solvente. Os sinais referentes aos carbonos imínicos foram observados entre 159,00-163,50 ppm e os correspondentes aos carbonos aromáticos estão compreendidos entre 117,06 e 149,89 ppm<sup>68</sup>. O espectro para o ligante 2,4,6-trimetil encontra-se na figura 16:

No espectro, observa-se um sinal em 163,50 ppm, referente ao carbono mais desblindado (C-1), devido ao efeito indutivo do átomo de nitrogênio, que diminui a densidade eletrônica ao redor do carbono da imina. O sinal do carbono aromático ligado ao nitrogênio (C-2) está localizado em 147,48 ppm. O sinal para o carbono C-5 do anel aromático, ligado a metila na posição *para* aparece em 134,29 ppm. Os carbonos ligados as metilas nas posições *ortho* (C-5, C-7) aparecem em 126,58 ppm e são quimicamente equivalentes. Em 129,02 ppm, o sinal corresponde aos carbonos que não estão ligados a nenhum substituinte (C-4, C-6). Os sinais de maior blindagem são correspondentes as metilas. O sinal em 20,80 ppm corresponde ao carbono da metila na posição *para* do anel ( $\text{CH}_3\text{-}5$ ) e o sinal em 18,24 ppm é referente aos carbonos metílicos nas posições *ortho* do anel aromático ( $\text{CH}_3\text{-}3, \text{CH}_3\text{-}7$ )<sup>68</sup>. Os espectros para os demais ligantes e as tabelas com os valores de deslocamento químico para cada um encontram-se no Apêndice D.

Figura 16: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o 2,4,6-trimetil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



Fonte: Dados de pesquisa.

## 4.8 Complexos organometálicos

Foram sintetizados oito complexos com fórmula geral  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})]\text{PF}_6$ , onde N-N são os seguintes ligantes: 2,4,6-trimetil; 2,4-dimetil; 2,6-dimetil, 2,6-diisopropil, bifenil, 4-flúor, 4-cloro e cicloexil. Os complexos foram caracterizados pelas seguintes técnicas instrumentais: espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), condutimetria e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O complexo (3) será o padrão nas discussões dos resultados obtidos. Para o complexo (6) foi realizado um estudo de RMN  $^1\text{H}$  com variação da temperatura e um NOE.

### 4.8.1 $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ (1)

Obtido na forma de um pó laranja. Massa molar:  $680,08 \text{ g mol}^{-1}$ . Rendimento 66,7 % ( $m = 136 \text{ mg}$ ). CHN calculado para  $[\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{Ru}]\text{PF}_6$  (%)(exp.): C 49,4 (49,4) %, H 5,0 (5,2) %, N 4,1 (4,0) %; IV (ATR;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3023 ( $\nu_{\text{Csp}2\text{-H}}$ ); 2967 ( $\nu_{\text{Csp}3\text{-H}}$ ); 1575 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1472 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 833 ( $\nu_{(\text{P-F})}$ ); 465 ( $\nu_{(\text{Ru-N})}$ ); 274 ( $\nu_{(\text{Ru-Cl})}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \varepsilon (\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ): 346 (3,23), 435 (2,99). Condutividade molar a  $28^\circ\text{C}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\Lambda_m$ :  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 153,9 (em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 20,4 (em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,09 (s, H-1); 7,29 (t,  $J = 8,26 \text{ Hz}$ , H-4, H-6); 7,10 (m,  $J = 7,98 \text{ Hz}$ , H-5); 5,34-5,63 (d e dd,  $J = 6,10\text{-}6,20 \text{ Hz}$ , H-10, H-11, H13, H-14); 2,77 (d<sub>sept</sub>,  $J = 6,93 \text{ Hz}$ , H-15); 2,22 (s, H-8); 2,04 (s,  $\text{CH}_3\text{-3}$ ,  $\text{CH}_3\text{-7}$ ); 1,28 (d,  $J = 6,93 \text{ Hz}$ , H-16, H-17). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125,75 MHz,  $\delta$ ): 171,07 (C-1); 150,06 (C-2); 129,89 (C-3, C-7); 129,14 (C-4, C-6); 125,18 (C-5); 78,89-90,53 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 30,63 (C-15); 22,09-22,19 (C-16, C-17); 20,46 (C-8); 16,18 ( $\text{CH}_3\text{-3}$ ,  $\text{CH}_3\text{-7}$ ).

### 4.8.2 $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ (2)

Obtido na forma de um pó marrom. Massa molar:  $680,08 \text{ g mol}^{-1}$ . Rendimento 96,6 % ( $m = 197 \text{ mg}$ ). CHN calculado para  $[\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClN}_2\text{Ru}]\text{PF}_6$  (%)(exp.): C 49,4 (49,6) %, H 5,0 (4,8) %, N 4,1 (4,6) %; IV (ATR;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3049-3027 ( $\nu_{\text{Csp}2\text{-H}}$ ); 2969-2959 ( $\nu_{\text{Csp}3\text{-H}}$ ); 1608 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1496 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 834 ( $\nu_{(\text{P-F})}$ ); 449 ( $\nu_{(\text{Ru-N})}$ ); 281 ( $\nu_{(\text{Ru-Cl})}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \varepsilon (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ): 230 (3,99), 286 (3,54), 399 (3,59). Condutividade molar a  $28^\circ\text{C}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\Lambda_m$ :  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 155,6 (em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 21,5 (em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). RMN  $^1\text{H}$

(CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz, δ): 8,28 (s, H-1); 7,76 (d, J = 8,10 Hz, H-7); 7,20 (s, H-4); 7,06 (d, J = 7,77 Hz, H-6); 4,80-5,60 (d e dd, J = 6,0-6,4 Hz, H-10, H-11, H-13, H-14); 2,77 (d<sub>sept</sub>, J = 7,0 Hz, H-15); 2,23 (s, H-8); 2,17 (s, CH<sub>3</sub>-3); 2,09 (s, CH<sub>3</sub>-5); 1,11 (d, J = 6,90 Hz, H-16, H-17). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz, δ): 167,61 (C-1); 149,35 (C-2); 140,07 (C-5); 132,46 (C-3); 127,52 (C-4); 123,62 (C-6); 120,23 (C-7); 78,16-89,51 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 30,65-31,41 (C-15); 21,16 (C-8); 22,07-22,15 (C-16, C-17); 18,58 (CH<sub>3</sub>-3); 18-02 (CH<sub>3</sub>-5).

#### 4.8.3 [RuCl(*p*-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF<sub>6</sub> (3)

Obtido na forma de um pó laranja. Massa molar: 708,13 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento 75,9 % (m = 172 mg). CHN calculado para [C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>ClN<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (%)(exp.): C 50,9 (49,9) %, H 5,4 (5,1) %, N 4,0 (3,9) %; IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3043 (ν<sub>Csp2-H</sub>); 2964 (ν<sub>Csp3-H</sub>); 1606 (ν<sub>C=N</sub>); 1473-1442 (ν<sub>C=C</sub>); 831 (ν<sub>(P-F)</sub>); 439 (ν<sub>(Ru-N)</sub>); 275 (ν<sub>(Ru-Cl)</sub>); UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,38 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 281 (4,07), 364 (3,60), 436 (3,67). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, Λ<sub>m</sub>: ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 160,1 (em solução de CH<sub>3</sub>CN); 22,4 (em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz, δ): 8,34 (s, H-1); 7,03-7,07 (s, H-4, H-6); 4,80-5,70 (d e dd, J = 6,1-6,6 Hz, H-10, H-11, H-13, H-14); 2,77 (d<sub>sept</sub>, J = 7,10 Hz, H-15); 2,22 (s, H-8); 2,17 (s, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7); 2,04 (s, CH<sub>3</sub>-5); 1,02 (d, J = 7,14 Hz, H-16, H-17). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz, δ): 170,94 (C-1); 148,11 (C-2); 138,98 (C-5); 130,44 (C-3, C-7); 129,57 (C-4, C-6); 77,86-89,95 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 29,43-31,42 (C-15); 21,85-22,63 (C-16, C-17); 20,82 (CH<sub>3</sub>-5); 20,33 (C-8); 18,53-18,87 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

#### 4.8.4 [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF<sub>6</sub> (4)

Obtido na forma de um pó vermelho. Massa molar: 792,29 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento 56,8 % (m = 135 mg). CHN calculado para [C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>ClN<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (%)(exp.): C 45,5 (45,0) %, H 4,8 (5,4) %, N 3,5 (4,0) %; IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3063 (ν<sub>Csp2-H</sub>); 2947 (ν<sub>Csp3-H</sub>); 1583 (ν<sub>C=N</sub>); 1440 (ν<sub>C=C</sub>); 838 (ν<sub>(P-F)</sub>); 479 (ν<sub>(Ru-N)</sub>); 306 (ν<sub>(Ru-Cl)</sub>). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 8,38 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε (L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 230 (4,31), 344 (3,44), 488 (3,6). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, Λ<sub>m</sub>: ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 163,2 (em solução de CH<sub>3</sub>CN); 25,2 (em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz, δ): 8,53 (s, H-1); 7,35 (t, J = 7,70 Hz, H-5); 7,08 (m, J = 7,60 Hz, H-4, H-6); 5,27-5,68 (d e dd, J = 5,1-5,60 Hz, H-10, H-11, H-13, H-14); 3,22 (sept, J = 6,9 Hz, CH-3, CH-7); 2,72 (sept, J = 6,90 Hz, H-15); 2,22 (s, H-8); 1,37 (d, CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7); 1,02 (d, J = 6,10 Hz, H-16, H-17). RMN <sup>13</sup>C

(CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz, δ): 165,67 (C-1); 149,87 (C-2); 144,26 (C-3, C-7); 141,71 (C-5); 127,39 (C-4, C-6); 77,72-96,24 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 31,13 (C-15); 28,34 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>7</sub>); 26,26-27,56 (C-16, C-17); 23,22-23,42 (C-8); 22,28 (CH<sub>3</sub>-3, CH<sub>3</sub>-7).

#### 4.8.5 [RuCl(*p*-cimeno)(bifenil)]PF<sub>6</sub> (5)

Obtido na forma de um pó amarelo. Massa molar: 776,17 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento 66,7 % (m = 100 mg). CHN calculado para [C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (%) (exp.): C 55,7 (--) %, H 4,4 (--) %, N 3,6 (--) %; UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,38 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε (L<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 229 (4,01); 286 (3,71); 340 (3,10); 432 (2,90). Condutividade molar a 28 °C (1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, Λ<sub>m</sub>: ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 186,8 (em solução de CH<sub>3</sub>CN); 49,7 (em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz, δ): 7,82 (td, J = 6,23 Hz); 7,11 (dd, J = 7,54 Hz); 6,95 (tt, J = 7,35 Hz); 5,37-5,60 (d, J = 5,98-6,14 Hz, H-16, H-17, H-19, H-20); 2,80-2,94 (dsept, J = 7,05, 6,90 Hz, H-21); 2,26 (s, H-14); 1,34 (d, 6,94 Hz, H-22, H-23). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz, δ): 18,90 (C-14); 22,07 (C-22, C-23); 30,64-31,42 (C-21); 78,12-101,80 (C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20); 117,80; 120,90; 129,36.

#### 4.8.6 [RuCl(*p*-cimeno)(4-fluor)]PF<sub>6</sub> (6)

Obtido na forma de um pó marrom. Massa molar: 659,95 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento 80,09 % (m = 215 mg). CHN calculado para [C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (%) (exp.): C 43,7 (--) %, H 3,7 (--) %, N 4,2 (--) %; IV (ATR; cm<sup>-1</sup>): 3145-3050 (ν<sub>Csp2-H</sub>); 2970 (ν<sub>Csp3-H</sub>); 1600 (ν<sub>C=N</sub>); 1509 (ν<sub>C=C</sub>); 1405 (ν<sub>C-F</sub>); 829 (ν<sub>P-F</sub>); 557 (ν<sub>(Ru-N)</sub>); 301 (ν<sub>(Ru-Cl)</sub>). UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1,38 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), λ (nm) (log ε (L<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)): 285 (3,82); 358 (3,76); 441 (3,43). Condutividade molar a 28 °C (1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, Λ<sub>m</sub>: ohm<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>): 130,7 (em solução de CH<sub>3</sub>CN); 9,3 (em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500,13 MHz, δ): 8,28 (s, H-1); 7,85-7,99 (t, J = 13,66, 4,32 Hz, H-4, H-6); 7,11 (m, J = 8,26, 6,89 Hz, H-3, H-7); 4,97-5,67 (d e dd, J = 5,59-6,40 Hz, H-10, H-11, H-13, H-14); 2,69-2,87 (tsept, J = 6,98, 6,88 Hz, H-15); 2,23 (s, H-8); 1,27 (d, J = 5,16, 6,94 Hz, H-16, H-17). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125,75 MHz, δ): 165,17 (C-1); 124,26 (J = 8,69 Hz, C-4, C-6); 121,55 (C-5); 78,12-88,20 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 30,63-30,89 (C-15); 29,69 (C-16, C-17); 22,02 (C-8).

#### 4.8.7 [RuCl(*p*-cimeno)(4-cloro)]PF<sub>6</sub> (7)

Obtido na forma de um pó marrom. Massa molar: 702,93 g mol<sup>-1</sup>. Rendimento 79,09 % (m = 189 mg). CHN calculado para [C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Ru]PF<sub>6</sub> (%) (exp.): C 41,0 (--) %,

%; H 4,9 (--) %, N 4,0 (--) %; IV (ATR;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3104-3055 ( $\nu_{\text{Csp2-H}}$ ); 2962 ( $\nu_{\text{Csp3-H}}$ ); 1596 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1405 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 830 ( $\nu_{(\text{P-F})}$ ); 651 ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ); 557 ( $\nu_{(\text{Ru-N})}$ ); 290 ( $\nu_{(\text{Ru-Cl})}$ ). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \epsilon (\text{L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ): 304 (3,80); 375 (3,82); 465 (3,41). Condutividade molar a  $28^\circ\text{C}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\Lambda_m$ :  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 134,4 (em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 7,8 (em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,29 (s, H-1); 7,79 (d,  $J = 8,52 \text{ Hz}$ , H-4, H-6); 7,56 (d,  $J = 8,49 \text{ Hz}$ , H-3, H-7); 4,97-5,63 (d e dd,  $J = 4,97-6,30 \text{ Hz}$ , H-10, H-11, H-13, H-14); 2,69-2,86 (tsept,  $J = 6,63 \text{ Hz}$ , H-15); 2,22 (s, H-8); 1,25 (d,  $J = 6,92 \text{ Hz}$ , H-16, H-17). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125,75 MHz,  $\delta$ ): 165,49 (C-1); 150,75 (C-2); 129,61-130,02 (C-3, C-7); 123,53 (C-4, C-6); 121,58 (C-5); 78,16-88,30 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 30,64-30,96 (C-15); 22,03 (C-16, C-17); 18,56 (C-8).

#### 4.8.8 [RuCl(*p*-cimeno)(cicloexil)]PF<sub>6</sub> (8)

Obtido na forma de um pó marrom. Massa molar: 637,07 g  $\text{mol}^{-1}$ . Rendimento 66,66 % ( $m = 169 \text{ mg}$ ). CHN calculado para  $[\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{Ru}]\text{PF}_6$  (%): C 45,3 (--) %, H 6,0 (--) %, N 4,4 (--) %; UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\lambda$  (nm) ( $\log \epsilon (\text{L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ ): 231 (4,21); 288 (3,68); 369 (3,50); 430 (3,61). Condutividade molar a  $28^\circ\text{C}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\Lambda_m$ :  $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ): 75,3 (em solução de  $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 16,1 (em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500,13 MHz,  $\delta$ ): 8,20 (s, H-1); 5,64-5,79 (d,  $J = 6,01-6,08 \text{ Hz}$ , H-10, H-11, H-13, H-14); 4,33 (t,  $J = 11,60 \text{ Hz}$ , H-2); 2,82 (sept,  $J = 6,98, 6,76 \text{ Hz}$ , H-18); 2,29 (s, H-13); 1,77-1,99 (m,  $J = 13,18, 12,66, 12,71 \text{ Hz}$ , H-3, H-11; H4, H-12); 1,64-1,80 (m,  $J = 11,01, 11,99, 13,00 \text{ Hz}$ , H-5, H-9), 1,44-1,60 (m,  $J = 11,42, 13,12, 13,34 \text{ Hz}$ , H-6, H-10); 1,26-1,34 (m,  $J = 7,53 \text{ Hz}$ , H-7, H-8); 1,22 (d,  $J = 6,88 \text{ Hz}$ , H-19, H-20). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125,75 MHz,  $\delta$ ): 163,11 (C-1); 86,70-109,16 (C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14); 75,97 (C-2); 33,15-35,21 (C-3, C-7), 31,63 (C-15), 25,81 (C-4, C-6), 25,25-25,39 (C-5), 22,15 (C-16, C-17), 18,86 (C-8).

#### 4.9 Análise Elementar

Os resultados das análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos forneceram uma indicação de suas fórmulas moleculares, que estão condizentes com as estruturas propostas. A Tabela 8 apresenta os dados da análise elementar.

Tabela 8: Dados obtidos por análise elementar

Complexo	% C (teórico)	% H (teórico)	% N (teórico)
(1)	49,4 (49,4)	5,2 (5,0)	4,0 (4,1)
(2)	49,6 (49,4)	4,8 (5,0)	4,6 (4,1)
(3)	49,9 (50,1)	5,4 (5,1)	3,9 (4,0)
(4)	45,0 (45,5)	4,8 (5,4)	4,0 (3,5)

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.10 Análise Condutimétrica

As análises condutimétricas foram realizadas no condutivímetro METTLER TOLEDO, modelo FiveEasyTM FE30, acoplado a um eletrodo de platina suportado em vidro Modelo inLab®710, cujo valor da constante de cela ( $k_{cel}$ ) é  $0,76\text{ cm}^{-1}$  com compensação automática da temperatura ambiente. As análises condutométricas foram realizadas em dois solventes orgânicos diferentes: acetonitrila e diclorometano, utilizando 10 mL de solução de ambas. A determinação foi feita pela comparação entre os valores de condutividade molar iônica que foi obtida experimentalmente para cada um dos complexos. Na tabela 9 estão os valores de condutividade molar iônica obtidos experimentalmente para a série de compostos sintetizados e a proporção eletrolítica encontrada de cada um destes respectivamente. Os resultados estão de acordo com o esperado e comprovam que estes complexos foram obtidos como eletrólito 1:1, pois os valores de condutividade encontram-se dentro da faixa da acetonitrila (57-204) e do diclorometano (12-77)<sup>69</sup>, com exceção dos complexos (6) e (7), que se encontram fora da faixa do diclorometano, mas para acetonitrila encontram-se na faixa de eletrólito 1:1.

Tabela 9: Valores de condutividade determinados para os compostos de rutênio (Concentração =  $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  a  $28^\circ\text{C}$ ).

Complexo	Condutividade	
	(ohm $^{-1}$ cm $^2$ mol $^{-1}$ )	
	Acetonitrila	Diclorometano
(1)	153,9	20,4
(2)	155,6	21,5

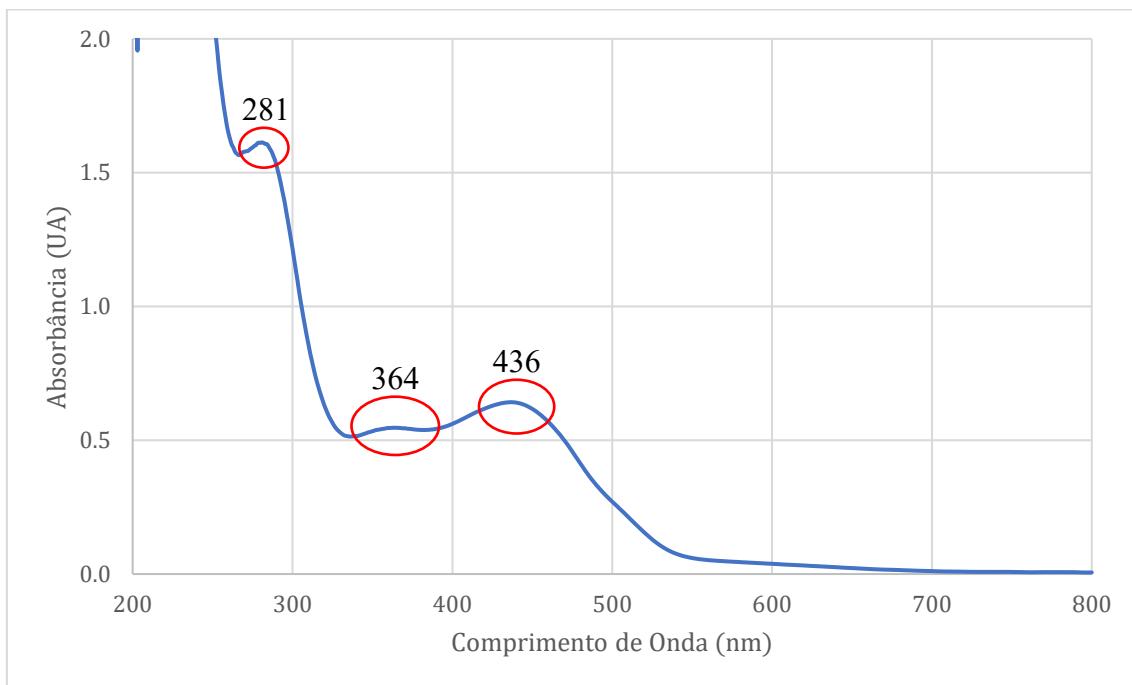
(3)	160,1	22,4
(4)	163,2	25,2
(5)	186,8	49,7
(6)	130,7	9,3
(7)	134,4	7,8
(8)	75,3	16,1

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.11 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis foi feita para todos os complexos sintetizados, a fim de se observar as suas respectivas transições, sendo realizada nas mesmas condições utilizadas na análise dos ligantes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente e temperatura de 25 °C). O espectro para o complexo (3) encontra-se na figura 17:

Figura 17: Espectro UV-Vis para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ . (Solvente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C).



Fonte: Dados de pesquisa.

Analisando o complexo contendo o ligante 2,4,6-trimetil, são observadas bandas em 281 e 364 nm, correspondentes a transferências de carga intraligante (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante imínico, característica de ligantes insaturados. Em 436 nm, a banda observada é atribuída a transferência de carga metal ligante (TCML)  $d\pi \rightarrow \pi^*$ , característica de

complexos com ligantes que possuem orbitais  $\pi^*$  de baixa energia, como os ligantes aromáticos e íons metálicos em estados de oxidação baixos, com seus orbitais d relativamente próximos em energia dos orbitais vazios dos ligantes<sup>68</sup>. Esse perfil espectral foi observado em todos os complexos estudados. Nota-se que o tamanho dos substituintes influenciou no deslocamento batocrômico da banda TCML. Esse descolamento é devido ao aumento da densidade eletrônica na molécula, aumentando a mobilidade dos elétrons. Os valores de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foram calculados pela lei de Beer-Lambert e convertidos para logaritmo de base 10 (log). A tabela 10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 10: Resultados obtidos através da técnica de UV-Vis.

Complexo	$\lambda$ (nm)	$\log \epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Transição
(1)	346	3,23	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	435	2,99	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(2)	230	3,99	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	286	3,54	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	399	3,59	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(3)	281	4,07	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	364	3,60	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	436	3,67	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(4)	230	4,31	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	344	3,44	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	488	3,60	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(5)	229	4,01	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	286	3,71	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	340	3,10	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	432	2,90	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(6)	285	3,82	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	358	3,76	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	441	3,43	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(7)	304	3,80	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	375	3,82	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
	465	3,41	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$
(8)	231	4,21	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$

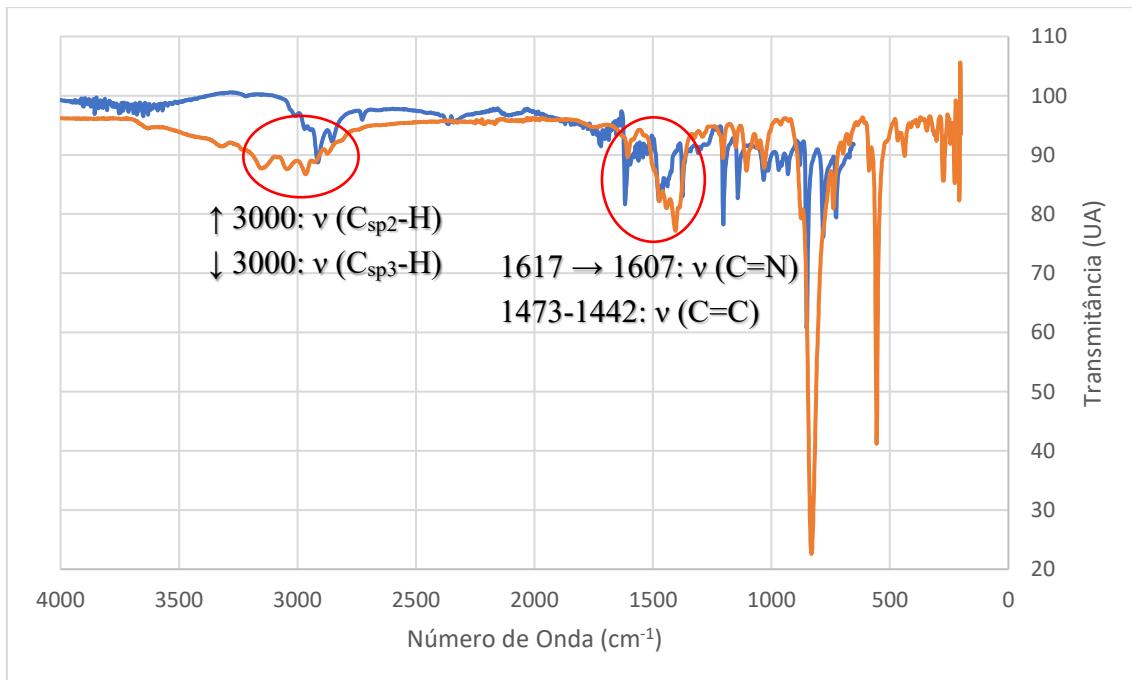
288	3,68	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
369	3,50	(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$
430	3,61	(TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*$

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.12 Espectroscopia IV

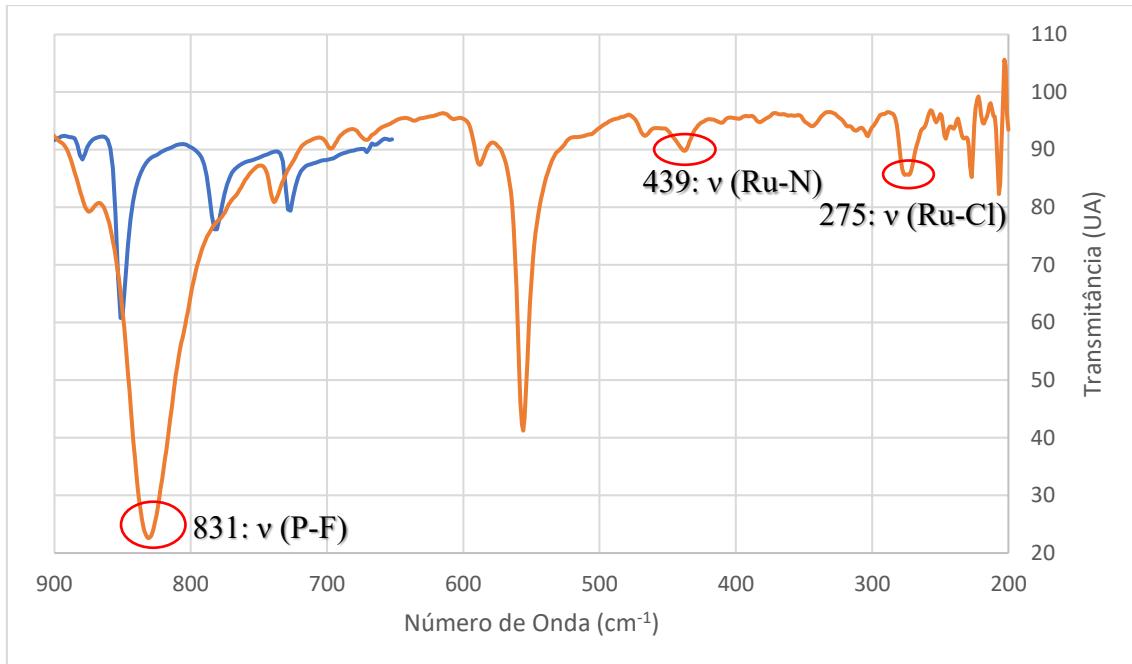
Todos os complexos obtidos foram caracterizados pela espectroscopia de absorção no infravermelho. Estes foram utilizados na forma de pó fino, sendo as medidas realizadas no intervalo de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , em um ambiente com temperatura controlada. O espectro para o complexo (3) encontra-se na figura 18:

Figura 18: Espectro IV do complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$  (em laranja) e do ligante 2,4,6-trimetil (em azul).



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 19: Recorte na região de 900 a 200 cm<sup>-1</sup>, para evidenciar os estiramentos característicos do complexo.



Fonte: Dados de pesquisa.

Além de observar se as bandas dos ligantes estavam presentes, fato que ocorreu em todos os casos, foi observada que essas bandas sofrem um deslocamento para um número de onda diferente, o que caracteriza uma coordenação do ligante ao centro metálico. A banda produzida pelo estiramento da ligação C=N, por exemplo, deslocou-se de 1617 cm<sup>-1</sup> no ligante para 1607 cm<sup>-1</sup> no complexo. Outras bandas importantes estavam presentes, como a banda do contra-íon e a do metal com os ligantes. Analisando o espectro da figura 19, confirmou-se a presença das bandas relacionadas ao estiramento da ligação entre o fósforo e o flúor em 831 cm<sup>-1</sup>; estiramento da ligação rutênio-nitrogênio em 439 cm<sup>-1</sup> e o estiramento da ligação rutênio-cloro em 275 cm<sup>-1</sup>, além das bandas características ao estiramento da ligação entre um carbono sp<sup>2</sup> e o hidrogênio acima de 3000 cm<sup>-1</sup> e ao estiramento da ligação entre um carbono sp<sup>3</sup> e o hidrogênio, abaixo de 3000 cm<sup>-1</sup>. Um perfil espectral semelhante foi observado para os demais complexos caracterizados por esta técnica e os dados obtidos estão descritos na tabela 11:

Tabela 11: Resultados obtidos através da técnica de infravermelho.

Complexo	Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Modos Vibracionais
----------	--------------------------------	--------------------

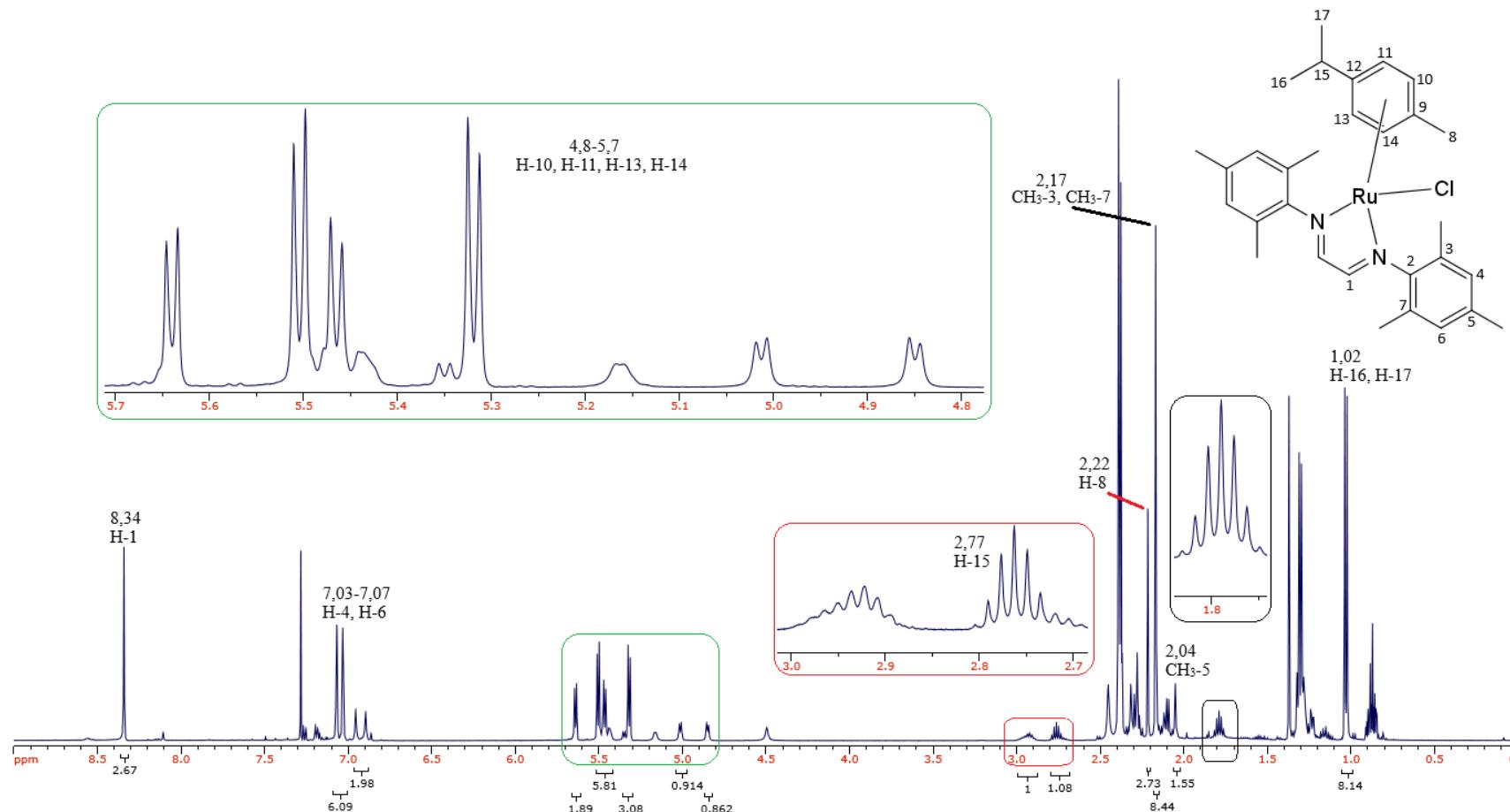
(1)	3023; 2967; 1575; 1472; 834; 449; 281	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(2)	3049-3027; 2969-2959; 1608; 1496; 833; 465; 274	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(3)	3043; 2964; 1606; 1473-1442; 831; 439; 275	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(4)	3063; 2947; 1583; 1440; 838; 479; 306	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(5)	3023; 2973-2920-2863; 1616; 1513; 803	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F)
(6)	3145-3050; 2970; 1600; 1509; 1405; 829; 557; 301	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=F); v(C=C); v(P-F); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(7)	3104-3055; 2962; 1596; 1405; 830; 651; 557; 290	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F); v(C-Cl); v(Ru-N); v(Ru-Cl)
(8)	3148-3047; 2930-2858; 1653; 1405; 829	v(C <sub>sp2</sub> -H); v(C <sub>sp3</sub> -H); v(C=N); v(C=C); v(P-F)

Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.13 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (<sup>1</sup>H)

As análises por RMN de hidrogênio dos complexos foram realizadas utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente. A presença do ligante *p*-cimeno pode ser observada pelo deslocamento químico característico dos hidrogênios do grupo isopropila e do anel aromático. Foram observados a presença de dupletos em regiões de δ 0,98-1,30 devido à presença dos hidrogênios das metilas, e septetos em regiões de 2,50-3,00 ppm referentes ao hidrogênio do grupo isopropila do *p*-cimeno. O espectro para o complexo (3) encontra-se na figura 20:

Figura 20: Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ , com zoom nas áreas destacadas acima. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



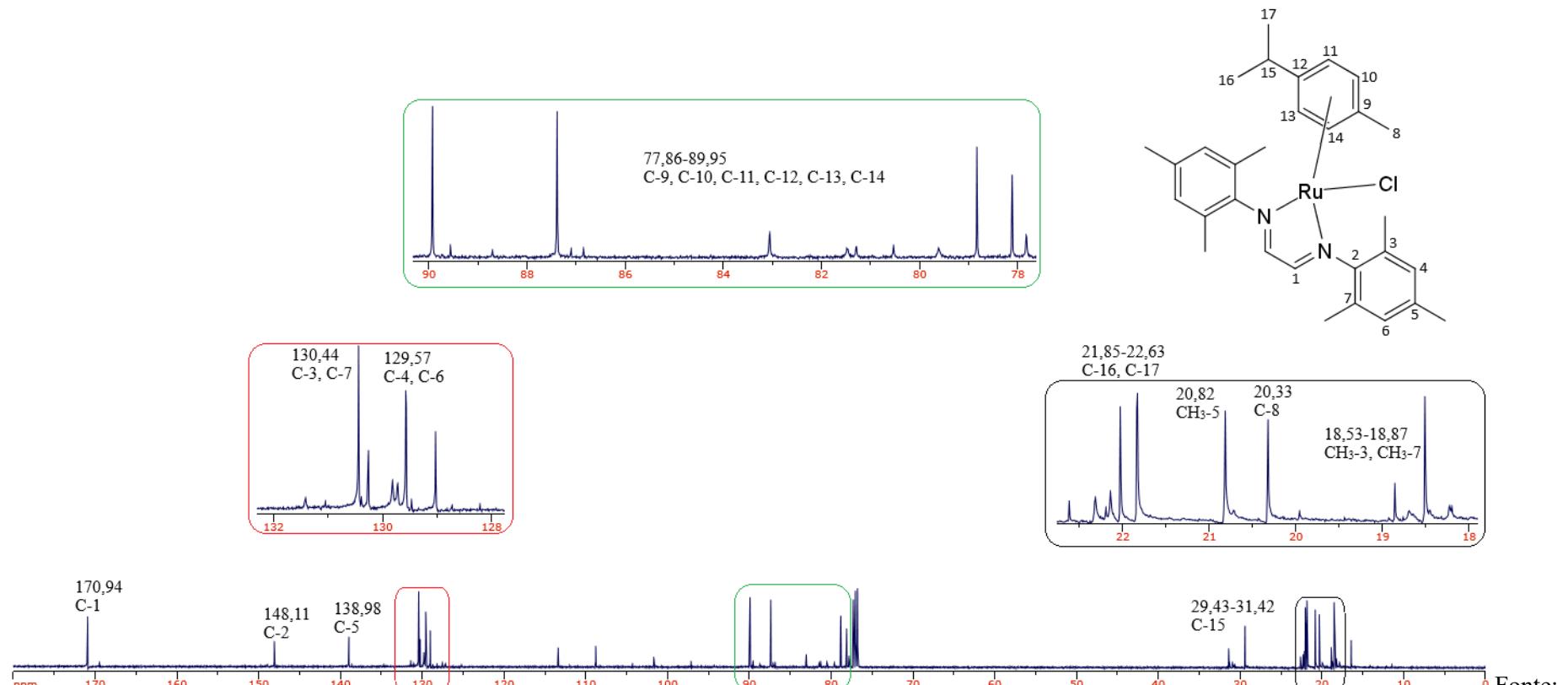
Fonte: Dados de pesquisa.

Além da presença dos sinais mencionados anteriormente, é importante ressaltar que muitos dos sinais encontram-se duplicados, devido a formação de confôrmeros, que será abordado mais à frente nos cálculos de DFT. Na figura 20, observa-se a presença de dupletos e duplo dupletos nas regiões compreendidas entre 4,80 e 5,70 ppm, que são atribuídos aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel do *p*-cimeno. Também foi observada a presença de um simpleto na região de 8,34 ppm, referente ao hidrogênio imínico que está próximo ao átomo de nitrogênio, que é o elemento mais eletronegativo e atrai os elétrons da ligação C-H, desblindando o átomo de hidrogênio. Como consequência o aumento no deslocamento químico. Quando comparado ao ligante livre, houve um deslocamento para o campo baixo de cerca de 0,23 ppm, indicando a coordenação do ligante ao centro metálico devido ao aumento da desblindagem ocasionada pela doação do par de elétrons livre do nitrogênio ao rutênio. A presença de dois simpletos em 7,03-7,07 ppm são relacionados aos hidrogênios dos anéis diimínicos. Os hidrogênios referentes às metilas na posição *ortho* são observados em 2,22 ppm e na posição *para* em 2,17 ppm<sup>68</sup>. As tabelas com os valores de deslocamento químico para cada complexo encontram-se na seção Apêndice G.

#### **4.14 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (<sup>13</sup>C)**

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C dos complexos sintetizados foram obtidos em CDCl<sub>3</sub> como solvente. Os sinais dos carbonos imínicos (N=C e C-N) dos complexos de (1) a (4) foram observados nas regiões entre 148,11 e 171,07 ppm, sempre com valores maiores do que os observados nos ligantes livre, o que indica a coordenação ao rutênio. Outros sinais em comum que foram observados nos quatro compostos são os seis sinais ou mais nas regiões entre 77,00 e 96,00 ppm, logo após os sinais do solvente. Estes sinais são referentes aos carbonos do anel do *p*-cimeno. O espetro para o complexo (3) encontra-se na 21:

Figura 21: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ , com zoom nas áreas destacadas acima. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



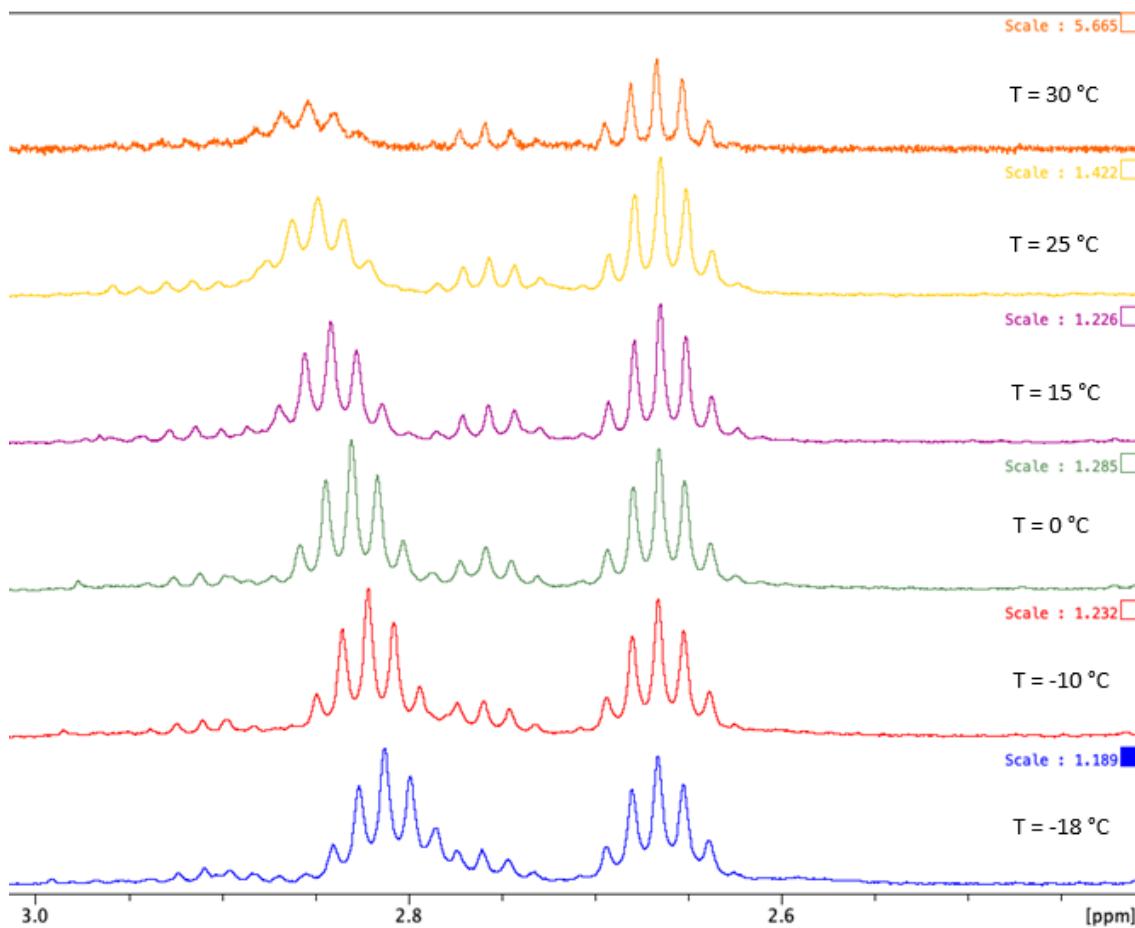
Dados de pesquisa.

Fonte:

No espectro da figura 21, observa-se que os sinais relacionados aos demais carbonos encontram-se duplicados, o que está relacionado a presença de confôrmeros, conforme será discutido na sessão de cálculos de DFT. As metilas nas posições 2 e 6 dos anéis do ligante diimínico são observados em 16,45 ppm, enquanto as metilas da posição 4 são vistas em 18,53-18,87 ppm. Os sinais dos carbonos da metila (C-8) e os dos CH<sub>3</sub> do grupo isopropil do *p*-cimeno (C-16 e C-17) encontram-se na região entre 20,00 e 23,00 ppm. Dois sinais foram observados para o carbono do grupo isopropil ligado ao hidrogênio (C-15), em 29,43 e 31,42 ppm. Os demais sinais observados estão relacionados aos anéis do ligante diimínico (C-3, C-4, C-6 e C-7) estando localizados nas regiões entre 129,00 e 131,00 ppm<sup>68</sup>. Este mesmo perfil de sinais duplicados foi observado nos demais complexos analisados. As tabelas com os valores de deslocamento químico para cada complexo encontram-se na seção Apêndice H.

Como citado anteriormente, foi discutido que o motivo dos sinais duplicados nos espectros de RMN é devido a estes estarem relacionados a presença de confôrmeros rotacionais nos complexos. Para a verificação desta possibilidade, foram feitos espectros de RMN <sup>1</sup>H para o complexo (**6**) em seis diferentes temperaturas: 30 °C, 25 °C, 15 °C, 0 °C, -10 °C e -18 °C, com o objetivo de verificar o comportamento dos septetos em baixas temperaturas. Os resultados das análises estão apresentados na figura 22:

Figura 22: Recorte da região de 2,4-3,0 ppm de espectros RMN  $^1\text{H}$  para o complexo (6), realizado em diferentes temperaturas. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



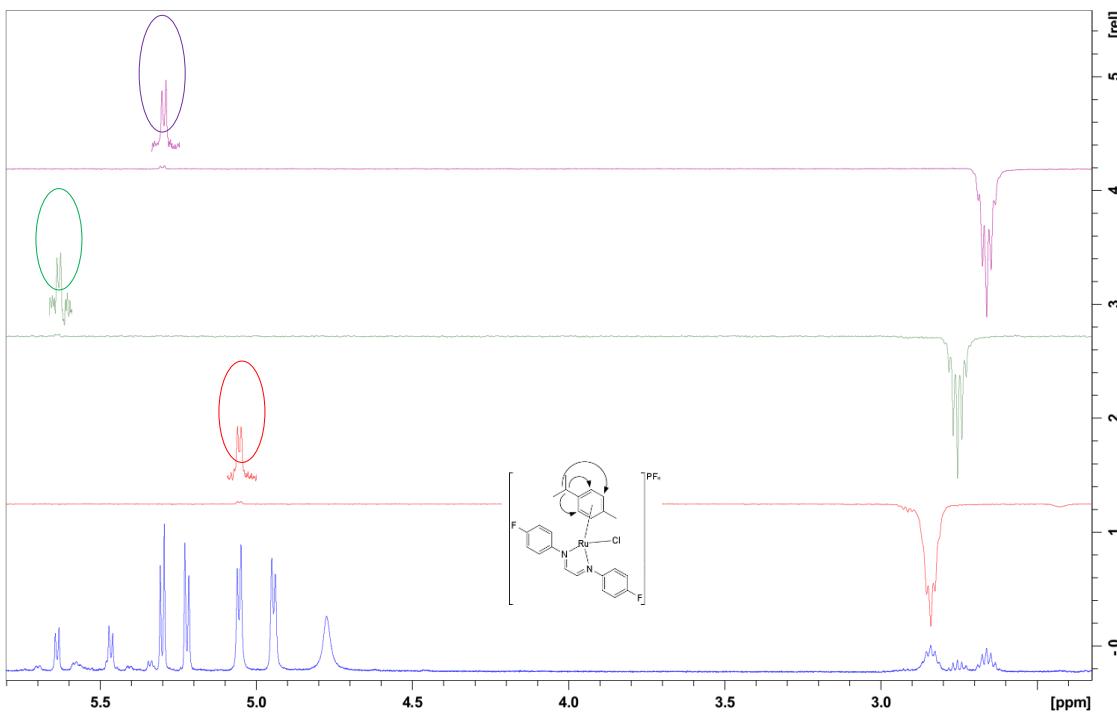
Fonte: Dados de pesquisa.

Na figura 22, observa-se que conforme ocorre o decréscimo da temperatura, há um deslocamento do sinal do septeto mais a esquerda para a região de menor deslocamento químico, se misturando com outro sinal presente naquela região. Isso é um indicativo que o anel do p-cimeno possui uma rotação sobre a ligação com o metal e, que com a diminuição da temperatura, a rotação do anel se torna mais difícil, diminuindo o número de sinais observado no espectro.

#### 4.15 Espectroscopia diferencial NOESY

Foram realizadas medidas espectroscópicas NOESY para o complexo (6), tendo como alvos os sinais relacionados aos septetos do grupo isopropil do *p*-cimeno, utilizando como solvente  $\text{CDCl}_3$ . O conjunto dos espectros obtidos encontra-se na figura 23:

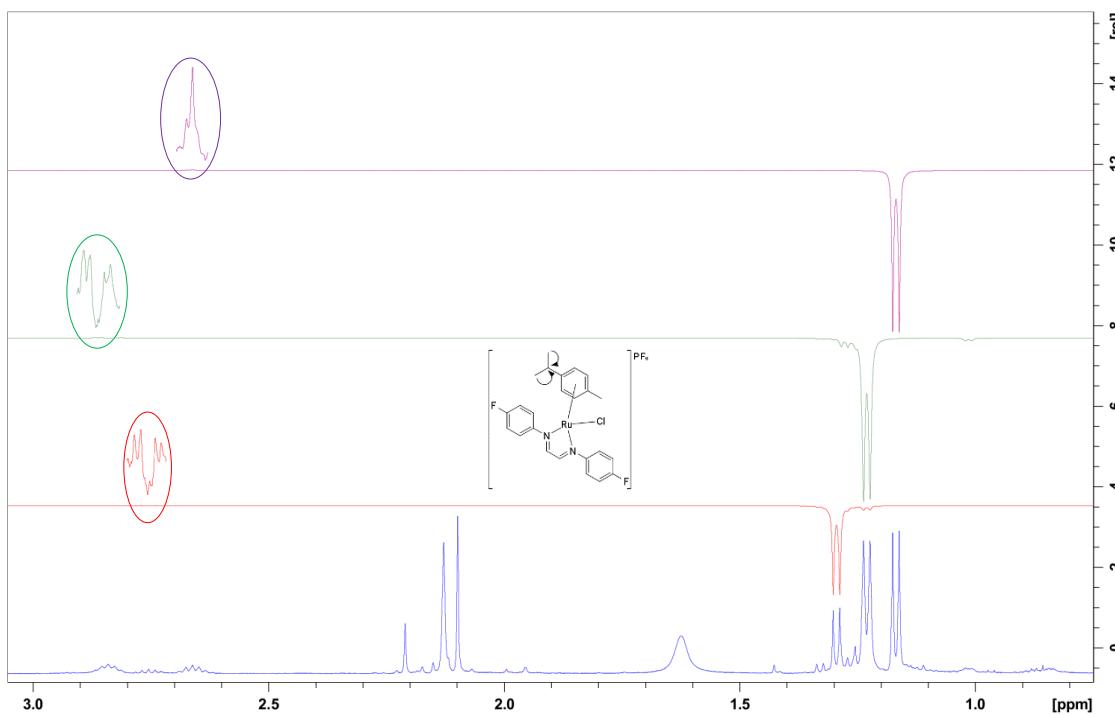
Figura 23: Espectro NOESY para o complexo (6), com irradiações nos septetos da isopropila.



Fonte: Dados de pesquisa.

Observa-se na figura 23 que os sinais dos três septetos tiveram transferências de irradiação distintas. O septeto de maior deslocamento químico (em vermelho) transferiu a irradiação para o primeiro duplet localizado acima de 5,00 ppm, enquanto no septeto central (em verde) o duplet mais distante foi quem recebeu a irradiação. E o septeto de menor deslocamento químico (em roxo) transferiu a irradiação para o duplet centrado em 5,30 ppm. Este mesmo comportamento também foi observado quando os alvos da irradiação foram os dupletes da isopropila do *p*-cimeno, localizados na região entre 1,16-1,30 ppm. O sinal do duplet de menor deslocamento químico (1,16 ppm) foi irradiado para o primeiro septeto (2,66 ppm, em roxo), o sinal do duplet central (1,22 ppm) irradiou para o septeto de maior deslocamento químico (2,84 ppm, em verde) e o sinal do duplet em 1,29 ppm (em vermelho) foi irradiado para o septeto localizado em 2,76 ppm, como demonstra a figura 24.

Figura 24: Espectro NOESY para o complexo (6), com irradiações nos dupletos da isopropila.



Fonte: Dados de pesquisa.

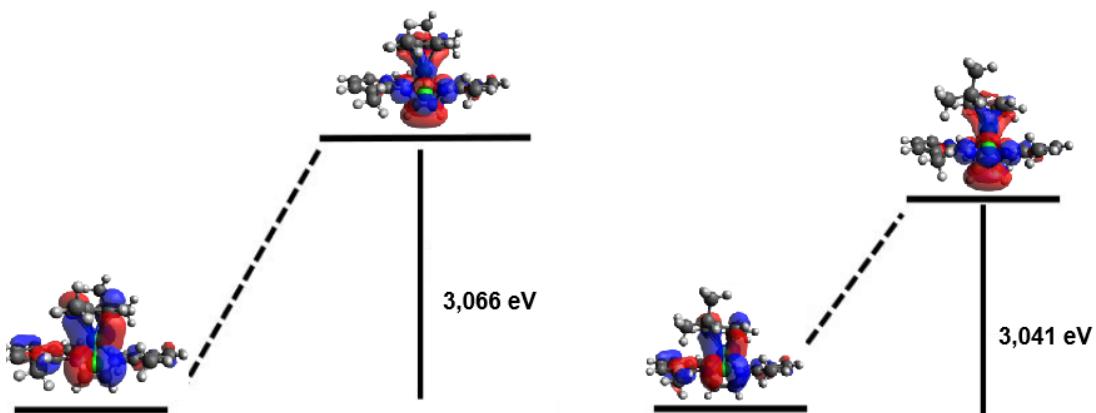
#### 4.16 Modelagem Molecular

Com o intuito de investigar as estruturas dos complexos de (1) a (4), cálculos de DFT foram realizados pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Para os complexos (1), (3) e (4), os cálculos mostraram duas geometrias otimizadas diferentes: a primeira com o grupo metil do *p*-cimeno sobre o cloro (denominados como *a*) e a segunda com o grupo isopropil do *p*-cimeno sobre o cloro (denominados como *b*). Já para o complexo (2), foram observadas oito geometrias diferentes, sempre com a presença das variações *a* e *b*, que são referentes a posição do *p*-cimeno ao cloro, mas as variações das posições das metilas na posição 2 dos anéis do ligante diimínico. Para as estruturas 2-1*a*, 2-1*b*, 2-4*a* e 2-4*b* a metila da posição 2 encontra-se no plano superior da molécula da dimina. E nas estruturas 2-2*a*, 2-2*b*, 2-3*a* e 2-3*b* a metila da posição 2 encontra-se no plano inferior do ligante diimínico. Em todos os casos os cálculos foram realizados com a adição de funções difusas (com exceção nos casos que envolvem o uso da função Fukui), com o objetivo de corrigir erros significativos de energia e outras propriedades moleculares relacionadas aos elétrons. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir individualmente para cada complexo:

#### 4.16.1 Complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ (1)

Analizando as duas estruturas possíveis, (1-a) e (1-b), observa-se que o GAP calculado (nas bases B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno, em diclorometano) para a estrutura (1-a) é de 3,066 eV, enquanto para a estrutura (1-b), o valor encontrado foi de 3,041 eV. Isso indica que as estruturas têm uma estabilidade termodinâmica parecida, com uma diferença energética pequena entre as estruturas de apenas + 1,89 kcal mol<sup>-1</sup> (figura 25):

Figura 25: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 1-a (à direita) e 1-b (à esquerda) calculados em DFT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Em ambas as estruturas, os orbitais HOMO ficam concentrados no rutênio (cerca de 40 %), enquanto os orbitais LUMO se localizam predominantemente nos ligantes diimínicos, sendo responsáveis por mais de 80 % da composição desses orbitais. A composição percentual para estes orbitais nas estruturas 1-a e 1-b estão na tabela 12:

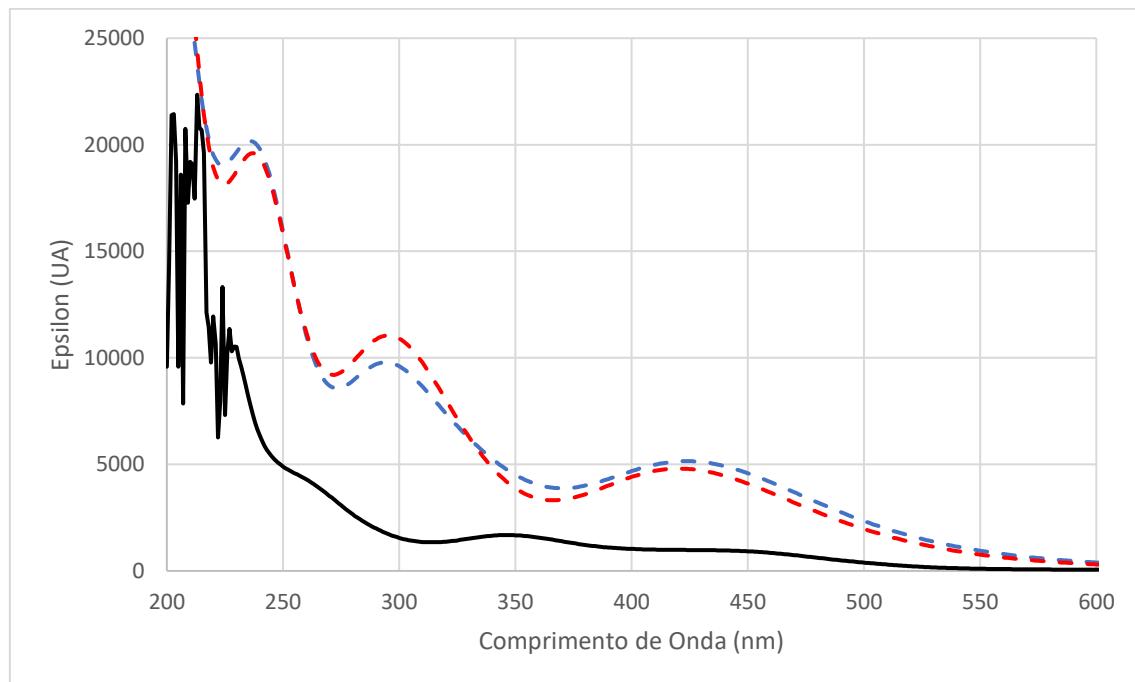
Tabela 12: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 1-a e 1-b.

Orbital	% Ru	% Cl	% <i>p</i> -cimeno	% 2,6-dimetil
HOMO (1-a)	40,60	26,67	12,94	19,79
LUMO (1-a)	8,93	3,59	5,35	82,13
HOMO (1-b)	39,03	26,22	12,39	22,36
LUMO (1-b)	9,18	3,70	5,37	81,75

Fonte: Dados de pesquisa.

Os espectros de UV-Vis para as duas possíveis estruturas foram calculados e estão apresentados juntamente com o espectro experimental na figura 26:

Figura 26: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 1-a (em azul), 1-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto).



Fonte: Dados de pesquisa.

Analizando a figura 26, observa-se que as bandas calculadas por DFT apresentam similaridades nos valores de comprimento de onda e possuem intensidades parecidas. Já no espectro experimental, os valores de comprimento de onda para as bandas estão mais deslocados para as regiões de menor energia, com a banda do visível tendo valor de comprimento de onda próximo ao observado nos espectros calculados. Os valores de comprimento de onda encontrados estão listados na tabela 13.

Tabela 13: Bandas observadas para as estruturas 1-a e 1-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:

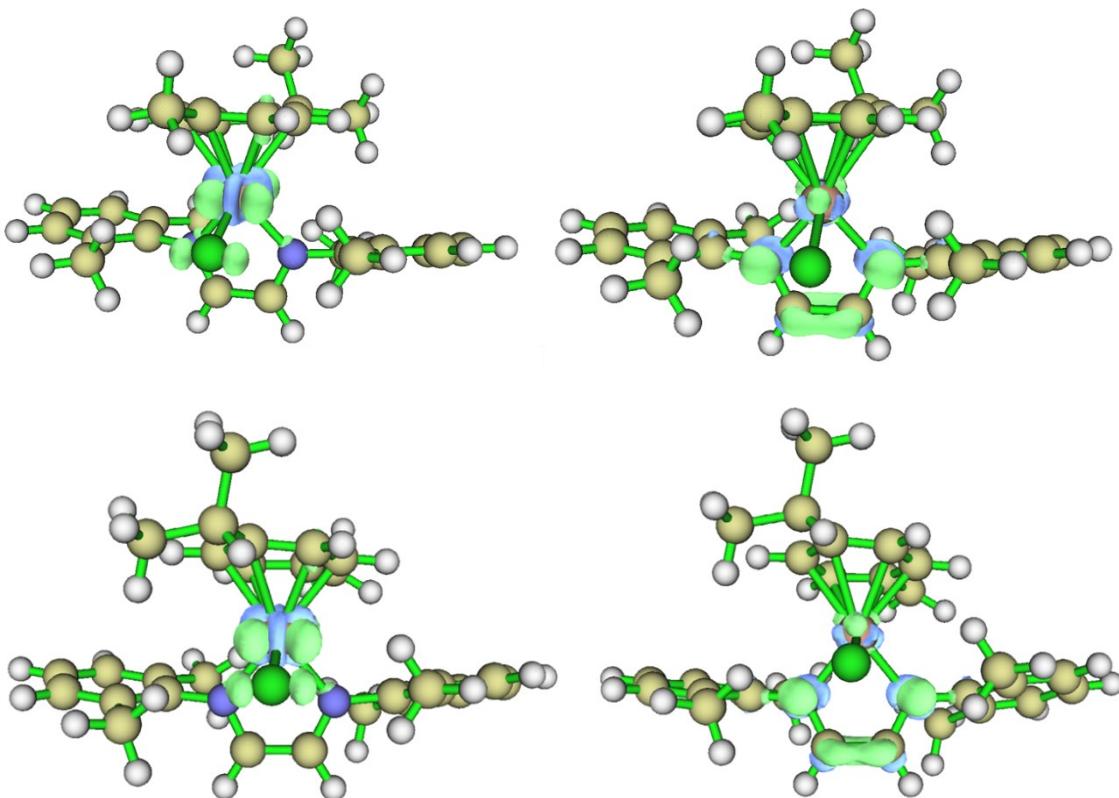
Estrutura	Bandas Observadas (nm)	Estado excitado
1-a	236; 294; 414	3; 5-7; 10
1-b	237; 295; 420	5-7, 10-11; 13
Experimental	346; 435	

Fonte: Dados de pesquisa.

As transições eletrônicas para o estado excitado na região do visível calculadas para ambas as estruturas mostram que a transferência ocorre entre os orbitais HOMO e LUMO do ligante diimínico, mais especificamente pelas transições 119, 120 e 121 (2,6-dimetil), para a transição 125 (2,6-dimetil), correspondente ao estado excitado 10 para a estrutura 1-a e ao estado excitado 13 para a estrutura 1-b, não havendo a contribuição do metal ou dos demais ligantes, correspondendo a uma transferência de carga intraligante do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , não conferindo com a descrição da banda experimental, caracterizada como uma TCML. Os espectros calculados contendo as transições eletrônicas e as descrições dos estados excitados observados para as estruturas 1-a e 1-b encontram-se no Apêndice I.

A função Fukui é uma função que descreve a densidade eletrônica em um orbital de fronteira, permitindo prever onde estão os sítios mais eletrofílicos e nucleofílicos de uma molécula. A função Fukui  $f^-$  representa a remoção de um elétron da molécula, indicando a parte inicial de um ataque eletrofílico, enquanto a função Fukui  $f^+$  representa a adição de um elétron a molécula, indicando a parte inicial de um ataque nucleofílico. O resultado para os complexos 1-a e 1-b estão nas figuras 27:

Figura 27: Função Fukui  $f^-$  (a esquerda) e  $f^+$  (a direita) para o complexo 1-a (acima) e para o complexo 1-b (abaixo).



Fonte: Dados de pesquisa.

Na figura, os átomos de hidrogênio estão representados em branco, os carbonos em amarelo claro, os nitrogênios em azul, o cloro em verde, o rutênio em vermelho e as regiões mais propensas a receberem um ataque eletrofílico ou nucleofílico estão representadas em verde claro. A região mais suscetível a ataques por um eletrófilo está localizada no metal e no átomo de cloro. E para um ataque nucleofílico, a região mais favorável localiza-se na região entre os nitrogênios e os carbonos ligados por dupla ligação. Os valores das cargas atômicas foram determinados pelo método de Hirshfeld para o complexo catiônico, neutro e aniónico. Pela diferença das cargas do cátion e do neutro estima-se o valor de  $f^-$  localizado em um átomo e pela diferença entre o ânion e o neutro estima-se o valor de  $f^+$ . Quanto maior, ou seja, mais positivo for o valor de  $f^-$  ou  $f^+$ , mais favorável é o átomo para sofrer um ataque eletrofílico e nucleofílico, respectivamente. De modo geral, as regiões mais propensas a ataques eletrofílicos e nucleofílicos serão as mesmas para os demais complexos estudados. As tabelas com os valores das cargas e de  $f^-$  e  $f^+$  calculados estão anexados na seção Apêndice I.

#### 4.16.2 Complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ (2)

O complexo (2) é um caso à parte dos demais complexos obtidos, pois os cálculos apresentaram oito estruturas otimizadas. O GAP entre os orbitais HOMO-LUMO e o valor da energia de estabilização das possíveis estruturas encontram-se na tabela 14:

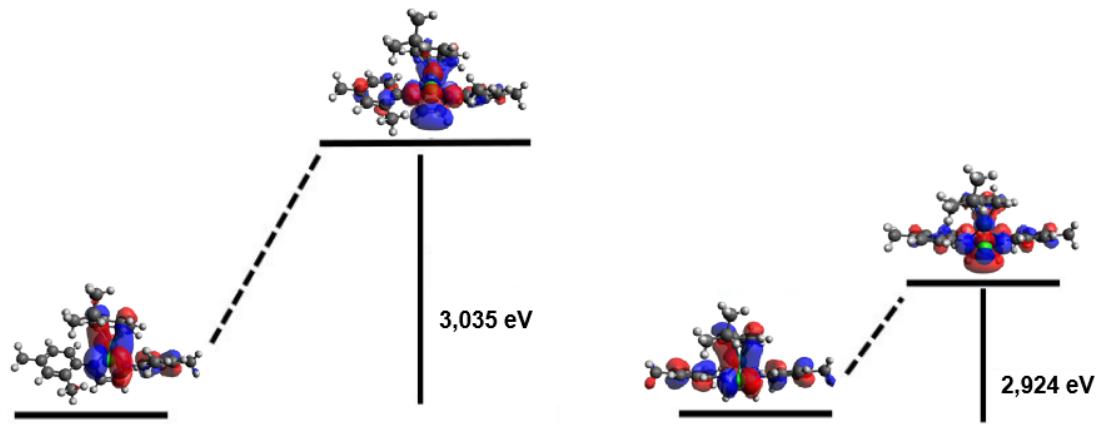
Tabela 14: Diferença energética calculada entre os orbitais HOMO-LUMO para cada estrutura possível e a energia de estabilização das estruturas, considerando a de menor energia como  $0,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Estrutura	GAP HOMO-LUMO (eV)	Energia de estabilização relativa entre as estruturas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )
2-1a	2,952	+ 4,85
2-1b	3,055	+ 4,18
2-2a	2,927	+ 1,05
2-2b	2,924	0,00
2-3a	2,935	+ 1,69
2-3b	2,949	+ 2,41
2-4a	2,949	+ 3,27
2-4b	3,026	+ 1,63

Fonte: Dados de pesquisa.

Analizando a tabela 14, observa-se uma diferença de até  $0,111 \text{ eV}$  entre o GAP dos orbitais HOMO-LUMO das possíveis estruturas para o complexo (2), que são entre as estruturas 2-2b (estrutura com a isopropila do *p*-cimeno sob o cloro e com a metila da posição 2 da dimina no plano inferior da molécula) e 2-1b (estrutura com a isopropila do *p*-cimeno sob o cloro e a metila da posição 2 da dimina no plano superior da molécula). A estrutura 2-2b, além de ter o menor valor de GAP, também é a estrutura mais estável em relação as demais. Já a estrutura mais instável é a 2-1a (estrutura com a metila do *p*-cimeno sob o cloro e com as metilas *cis* ao cloro), com energia de estabilização de  $+ 4,85 \text{ kcal mol}^{-1}$  maior que a 2-2b. O diagrama de energia entre a estrutura 2-2b e a estrutura 2-1b e as composições percentuais dos orbitais HOMO e LUMO estão apresentadas na figura 28 e na tabela 14. De modo geral esses resultados de estrutura otimizada explicam o porquê da observação de vários sinais de RMN de  $^1\text{H}$  duplicados.

Figura 28: Diferença energética HOMO-LUMO entre a estrutura 2-2b, que possui o menor valor de GAP (à direita), e a estrutura 2-1b (à esquerda), que possui o maior valor de GAP entre todas as oito estruturas possíveis, calculados por DFT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 15: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as possíveis estruturas do complexo 2.

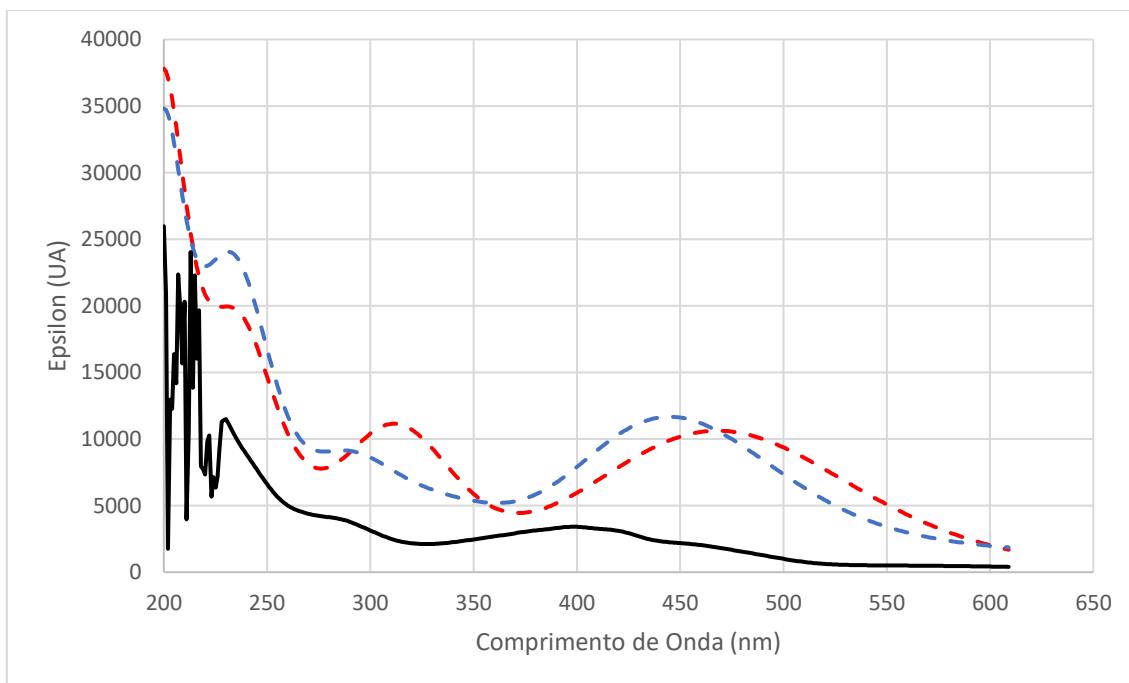
Orbital	% Ru	% Cl	% <i>p</i> -cimeno	% 2,4-dimetil
HOMO (2-1a)	36,82	21,71	13,02	28,45
LUMO (2-1a)	8,14	3,25	4,75	83,86
HOMO (2-1b)	44,58	24,96	13,00	17,46
LUMO (2-1b)	7,26	2,94	4,34	85,46
HOMO (2-2a)	29,52	12,25	12,10	46,13
LUMO (2-2a)	7,71	2,51	3,64	86,14
HOMO (2-2b)	31,21	13,01	12,91	42,87
LUMO (2-2b)	8,01	2,65	3,79	85,55
HOMO (2-3a)	33,77	16,69	12,36	37,18
LUMO (2-3a)	7,98	2,87	4,09	85,06
HOMO (2-3b)	34,30	16,79	13,66	35,25
LUMO (2-3b)	8,57	3,12	4,19	84,12
HOMO (2-4a)	30,85	16,06	12,65	40,44
LUMO (2-4a)	7,78	2,85	4,20	85,17
HOMO (2-4b)	41,65	20,06	12,96	25,33

LUMO (2-4b)	7,47	2,77	4,17	85,59
-------------	------	------	------	-------

Fonte: Dados de pesquisa.

Percebe-se que há uma grande variação nas composições dos orbitais HOMO para cada estrutura possível, desde estruturas onde o rutênio é o que possui maior contribuição percentual, chegando ao máximo de 44,65 % na estrutura 2-1b, que é a estrutura termodinamicamente mais estável e outras onde o ligante diimínico é o maior responsável na composição do orbital HOMO, com máximo de 46,13 %, observado na estrutura 2-2a. Essa estrutura é 1,05 kcal mol<sup>-1</sup> mais instável que a estrutura anteriormente citada. No entanto, não há uma grande diferença na composição dos orbitais LUMO entre as estruturas, sendo que o ligante diimínico contribui sempre com mais de 80 %. A estrutura onde o ligante diimínico mais contribui é a 2-2a (86,14 %), e a que possui uma menor contribuição é a estrutura 2-1a (83,86 %). Os espectros UV-Vis teóricos foram calculados para todas as possíveis estruturas, mas para uma melhor comparação com o espectro experimental, as estruturas escolhidas foram as que apresentavam a maior e a menor estabilidade, como está apresentado na figura 29:

Figura 29: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 2-2b (em azul), 2-1b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto).



Fonte: Dados de pesquisa.

Através da figura 29 é possível verificar que o espectro calculado para a estrutura 2-2b possui maior similaridade com o espectro real, sendo observado uma banda centrada quase na mesma região de comprimento de onda (287 nm para a estrutura 2-2b e 286 nm para o complexo sintetizado), enquanto a banda para a estrutura 2-1b está localizada em uma região de menor energia (311 nm). A banda na região do visível no espectro real apresenta ondulações e se estende por uma grande faixa, o que pode indicar que há a presença de isômeros no complexo sintetizado. Os valores de comprimento de onda para as bandas observadas estão dispostos na tabela 16:

Tabela 16: Bandas observadas para as estruturas 2-1b e 2-2b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:

Estrutura	Bandas Observadas (nm)	Estado excitado
2-1b	230; 311; 468	3; 4; 5-6
2-2b	231; 287; 445	3; 6; 9-10
Experimental	230; 286; 399	

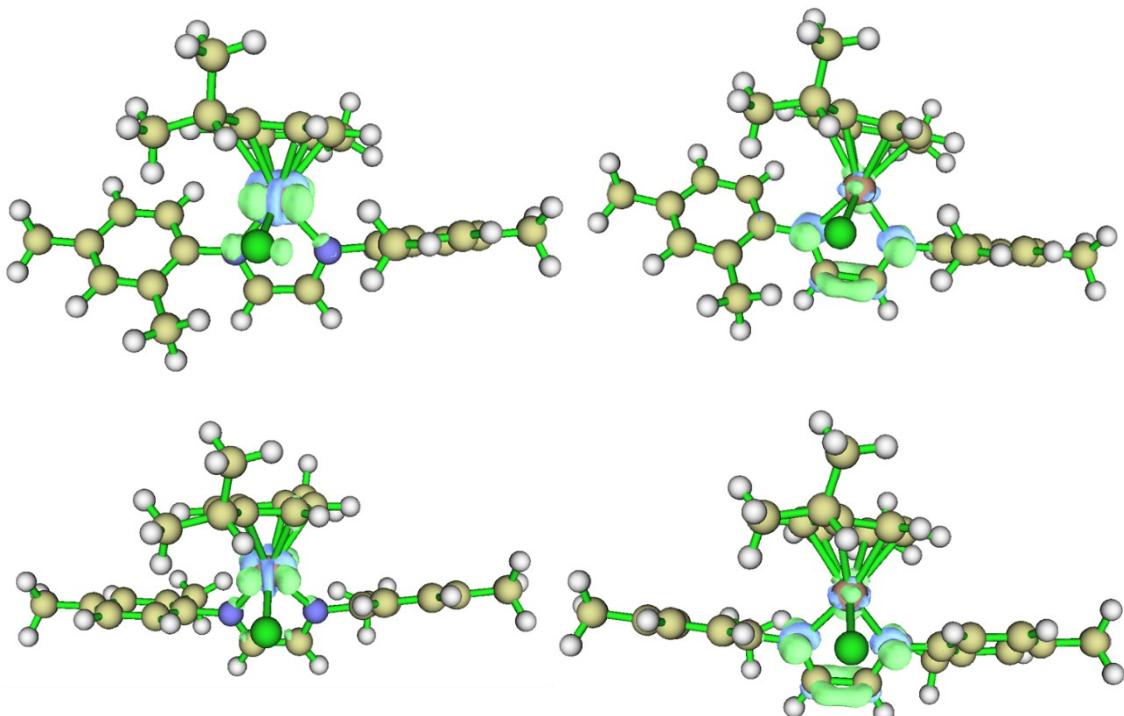
Fonte: Dados de pesquisa.

Para a estrutura 2-1b, a banda em 468 nm é composta pelos estados excitados 5 e 6. O estado 5 é formado pelas transições 118 ( $\text{Ru} + \text{Cl}$ ), 122 e 123 ( $\text{Ru} + 2,4\text{-dimetil}$ ), que vão para o 125 (2,4-dimetil), e da 122 para a 126 ( $\text{Ru} + p\text{-cimeno}$ ). As transições que compõem o estado 6 são a 122 e 123 para o 125 e a 124 ( $\text{Ru} + \text{Cl}$ ) para a 126. As transições eletrônicas observadas para a estrutura 2-2b na região do visível estão distribuídas entre os principais grupos da molécula, com exceção do *p*-cimeno e sempre chegam ao mesmo estado no orbital LUMO do ligante diimínico. Dos dois principais estados excitados observados para essa banda, o estado excitado 5 é composto pelas transições 118 ( $\text{Ru} + \text{Cl} + 2,4\text{-dimetil}$ ), 121 ( $\text{Ru} + 2,4\text{-dimetil}$ ) e 122 (2,4-dimetil) enquanto o estado excitado 4 é composto pelas transições 118 e 122, que alcançam o mesmo estado, o 125, composto somente pelo 2,4-dimetil. Grande parte dessas transições descritas são caracterizadas como TCML, o que vai de acordo com o observado para o espectro experimental. Os espectros calculados contendo as transições eletrônicas e as descrições dos estados excitados observados para as estruturas 2-1b e 2-2b encontram-se no Apêndice I.

Analogamente as estruturas 1-a e 1-b, as regiões mais propensas das moléculas a ataques por um eletrófilo estão localizadas no rutênio e no átomo de cloro, enquanto a região entre os nitrogênios e os carbonos ligados por dupla ligação são as mais suscetíveis

a um ataque nucleofílico. As estruturas estão apresentadas na figura 30 e as tabelas com os valores das cargas e de  $f^-$  e  $f^+$  calculados estão no Apêndice I.

Figura 30: Função Fukui  $f^-$  (a esquerda) e  $f^+$  (a direita) para o complexo 2-1b (acima) e para o complexo 2-2b (abaixo).

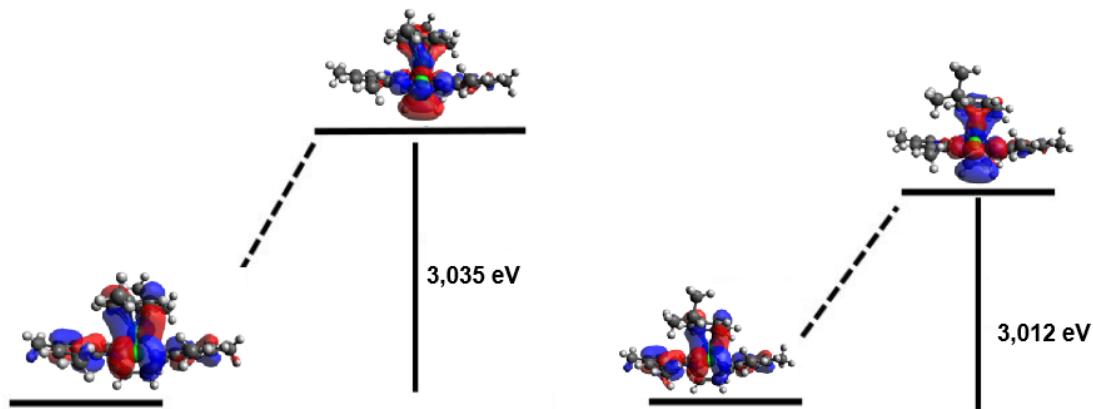


Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.16.3 Complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ (3)

Para as possíveis estruturas do complexo (3), observou-se que a estrutura 3-a possui um GAP entre os orbitais HOMO-LUMO maior (3,035 eV) do que a estrutura 3-b (3,012 eV), sendo  $+1,88 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais instável, como demonstra o diagrama de energia da figura 31.

Figura 31: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 3-a (à direita) e 3-b (à esquerda) calculados em DFT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Nota-se que para as possíveis estruturas do complexo (3), o rutênio e o ligante diimínico tem contribuições muito semelhantes para os orbitais HOMO, fato que não foi observado para o complexo (1). Diferentemente das demais estruturas apresentadas, o complexo (3) possui três substituintes nos anéis da dimina, fato que pode ajudar para o aumento da contribuição percentual nestes orbitais. Já os orbitais LUMO estão localizados predominantemente no ligante diimínico, assim como foi observado no complexo (1) e (2). Os valores das composições de cada orbital estão apresentados na tabela 17:

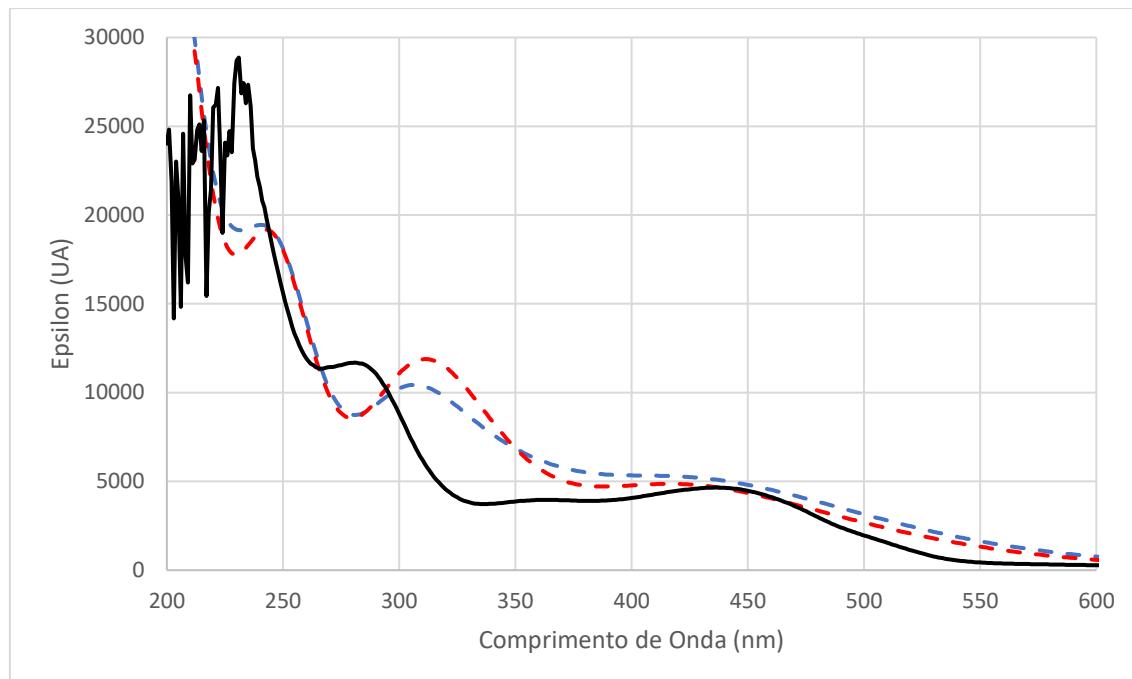
Tabela 17: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 3-a e 3-b.

Orbital	% Ru	% Cl	% <i>p</i> -cimento	% 2,4,6-trimetil
HOMO (3-a)	33,12	21,06	12,36	33,46
LUMO (3-a)	8,95	3,62	5,38	82,05
HOMO (3-b)	33,71	21,75	11,81	32,73
LUMO (3-b)	9,03	3,67	5,39	81,91

Fonte: Dados de pesquisa.

Os espectros de UV-Vis para as duas possíveis estruturas foram calculados e estão apresentados juntamente com o espectro experimental na figura 32:

Figura 32: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 3-a (em azul), 3-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto).



Fonte: Dados de pesquisa.

Na figura 32 observa-se uma maior similaridade entre os espectros calculados e o obtido experimentalmente, principalmente na banda da região do visível. As bandas teóricas encontram-se na região entre 400-450 nm e são bem largas, enquanto a banda experimental está centrada neste intervalo, em 436 nm. As bandas dos espectros calculados na região de 300 nm aparece mais discretamente e deslocada no espectro real, centrada em 364 nm. O mesmo foi observado para as bandas mais energéticas, estando localizadas em 241 e 243 nm para as estruturas 3-a e 3-b e em 281 nm para o espectro experimental. Os dados com os valores descritos encontram-se na tabela 18:

Tabela 18: Bandas observadas para as estruturas 3-a e 3-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:

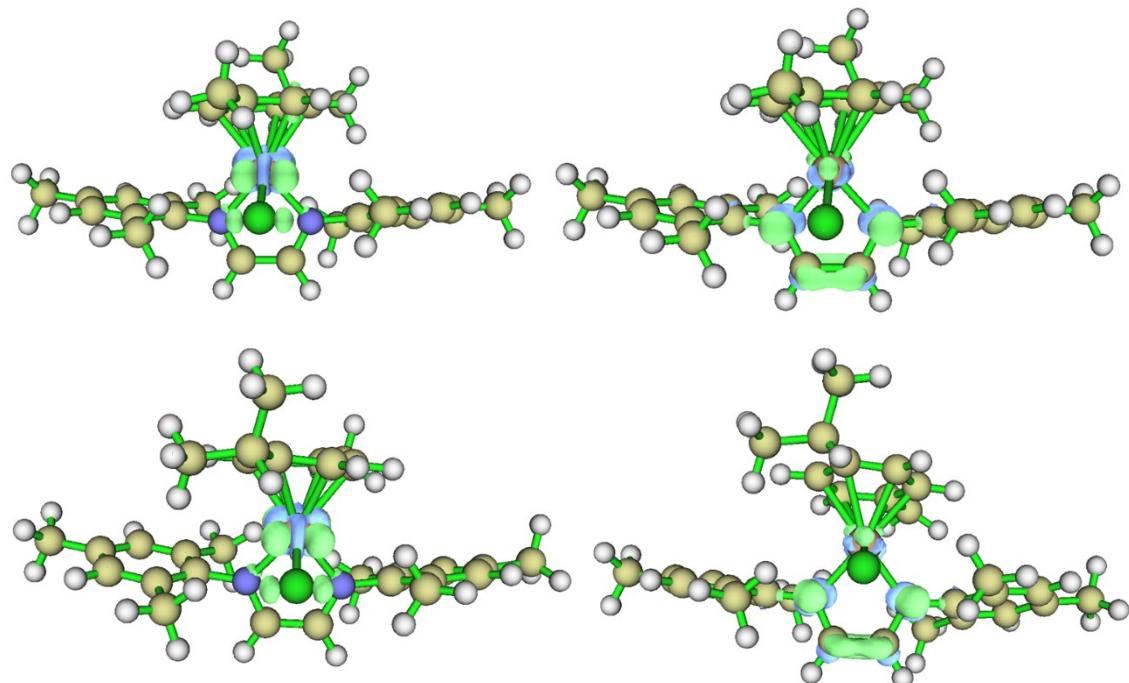
Estrutura	Bandas Observadas (nm)	Estado excitado
3-a	241; 307; 400-450	3-5; 6; 8-9
3-b	243; 311; 400-450	4-5; 6-7; 9
Experimental	281; 364; 436	

Fonte: Dados de pesquisa.

As transições eletrônicas para os estados excitados calculadas para as estruturas 3-a e 3-b apresentam distinções entre si. A banda do visível para a estrutura 3-a é composta principalmente pelos estados excitados 8 e 9. O estado 8 é composto pela transição 127 (Ru + 2,4,6-dimetil), que atinge o 133 (2,4,6-dimetil) e o 134 (Ru + *p*-cimeno). O estado 9 é composto pelas mesmas transições anteriores, mais as transições 128, 130 e 131 (2,4,6-dimetil), que chegam à transição 133, que são compostos unicamente pela dimina, além da 131 para a 134, referente a Ru + *p*-cimeno. Na estrutura 3-b as transições do principal estado excitado acontecem entre os orbitais HOMO do metal e do ligante diimínico (transição 127) para os orbitais LUMO da dimina (transição 133) ou para os orbitais LUMO do rutênio e do *p*-cimeno. Os espectros e as descrições dos estados excitados observados estão no Apêndice I.

Assim como foi calculado nos complexos (1) e (2), as regiões mais suscetíveis a receber ataque por um eletrófilo ou por um nucleófilo são as mesmas que foram observadas anteriormente. As estruturas estão apresentadas na figura 33 e as tabelas com os valores das cargas e de  $f^-$  e  $f^+$  calculados estão no Apêndice I.

Figura 33: Função Fukui  $f^-$  (a esquerda) e  $f^+$  (a direita) para o complexo 3-a (acima) e para o complexo 3-b (abaixo).

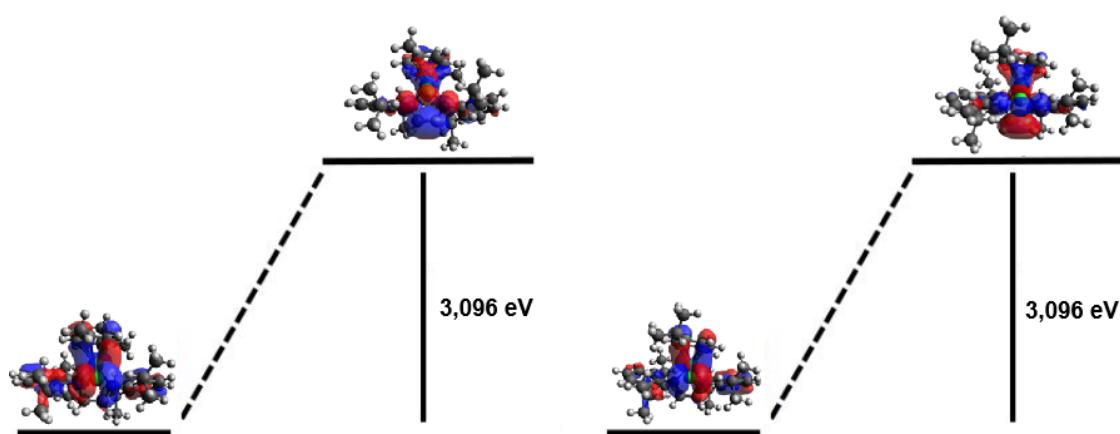


Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.16.4 Complexo $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$ (4)

Diferentemente dos casos anteriores, não foi observada diferença nos valores do GAP entre os orbitais HOMO e LUMO das estruturas 4-a e 4-b. Porém, a estrutura 4-a é 0,99 kcal mol<sup>-1</sup> mais instável que a estrutura 4-b, ilustrado pelo diagrama da figura 34.

Figura 34: Diferença energética HOMO - LUMO entre os complexos 4-a (à direita) e 4-b (à esquerda) calculados em DFT.



Fonte: Dados de pesquisa.

Os valores iguais nos GAP e a pouca diferença de estabilidade termodinâmica podem estar relacionados aos grupos isopropílicos do ligante diimínico, que protegem mais o centro metálico e diminui a mobilidade dos elétrons, devido ao seu grande volume estérico. Analogamente ao complexo (1), o rutênio é o que tem maior contribuição nos orbitais HOMO e o ligante diimínico nos orbitais LUMO, como demonstra a tabela 19:

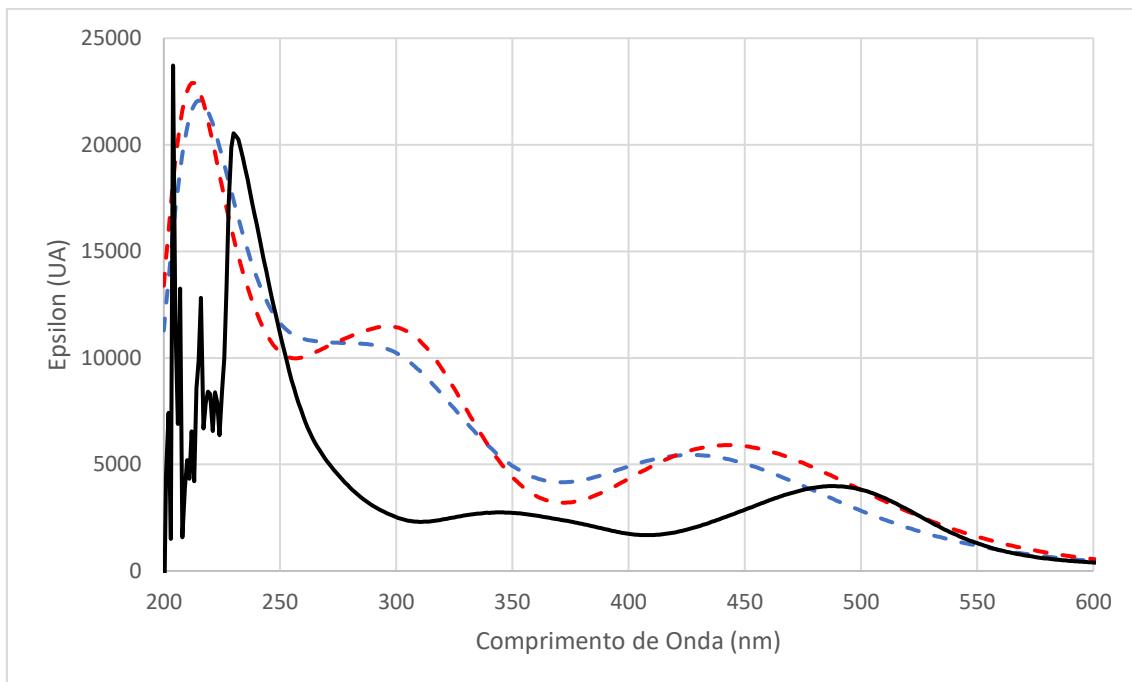
Tabela 19: Composição percentual dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas 4-a e 4-b.

Orbital	% Ru	% Cl	% <i>p</i> -cimeno	% 2,6-diisopropil
HOMO (4-a)	39,67	23,27	12,00	25,06
LUMO (4-a)	9,10	3,85	5,32	81,73
HOMO (4-b)	42,53	25,18	12,43	19,86
LUMO (4-b)	8,30	3,50	5,10	83,10

Fonte: Dados de pesquisa.

Os espectros de UV-Vis para as duas possíveis estruturas foram calculados e estão apresentados juntamente com o espectro experimental na figura 35:

Figura 35: Espectros UV-Vis teórico calculado para os complexos 4-a (em azul), 4-b (em vermelho) e o obtido experimentalmente (em preto).



Fonte: Dados de pesquisa.

Na figura 35 observa-se que as bandas no espectro experimental estão deslocadas para regiões de menor energia em comparação com os espectros calculados. As bandas na região do visível para o complexo 4-a e 4-b estão localizadas na região entre 427 nm e 443 nm, enquanto a banda para o composto sintetizado aparece em 488 nm. As demais bandas na região do ultravioleta são observadas em 215 nm e 293 nm para o complexo 4-a, 213 nm e 296 nm para o 4-b e 230 nm e 344 nm. Os valores encontrados estão descritos na tabela 20:

Tabela 20: Bandas observadas para as estruturas 4-a e 4-b, calculadas por DFT e as observadas experimentalmente:

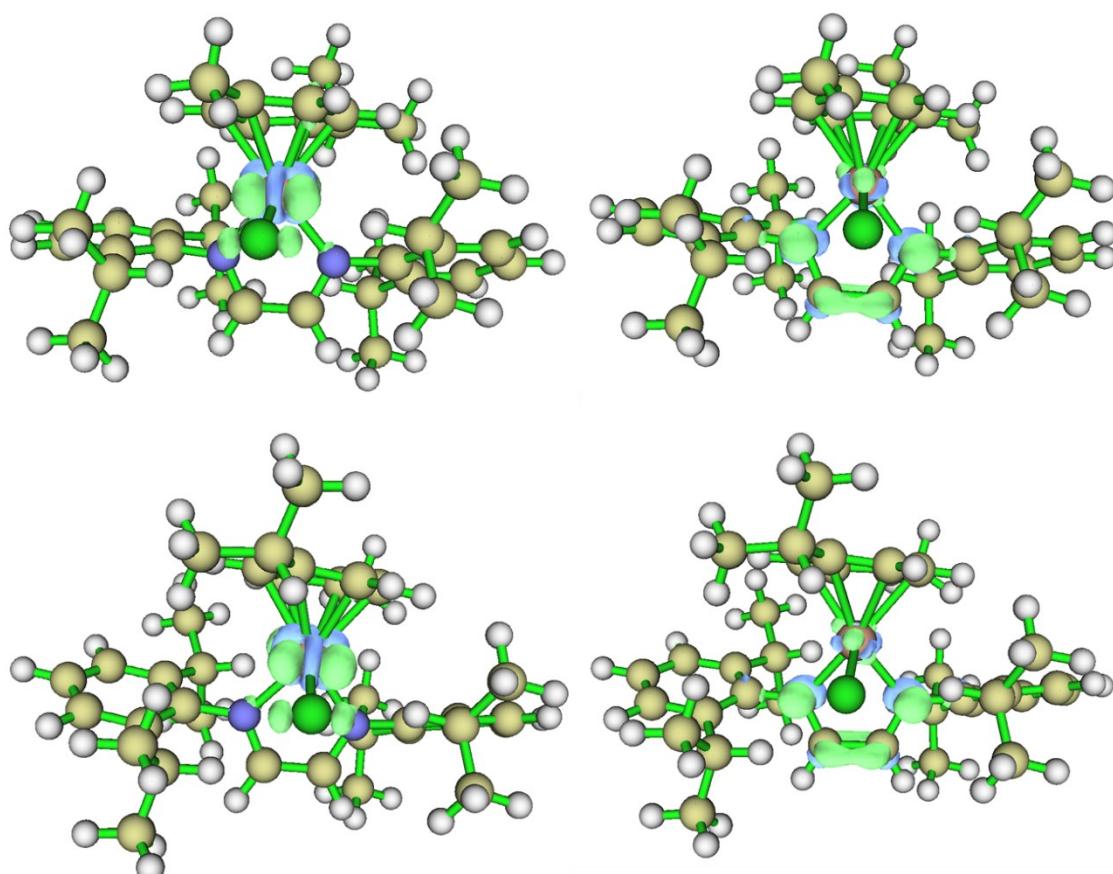
Estrutura	Bandas Observadas (nm)	Estado excitado
4-a	215; 293; 427	1-2; 6-7; 9
4-b	213; 296; 443	2-3; 9-10; 12-15
Experimental	230; 344; 488	

Fonte: Dados de pesquisa.

Na estrutura 4-a, foi observado apenas uma transição eletrônica para o principal estado excitado na banda no visível. A transição ocorre para o estado excitado 10, entre as transições 151 (HOMO) e 157 (LUMO), sendo compostas somente pela diimina, caracterizando-se como uma transferência de carga intraligante  $\pi \rightarrow \pi^*$ , diferente da descrição da banda do visível observada experimentalmente. Já na estrutura 4-b, foram observados vários estados excitados. As transições do estado 12 são as mesmas para a estrutura 4-a. No estado 13, as transições ocorrem da 150 (Ru + Cl), 151-152 (2,6-diisopropil) para a 157 (2,6-diisopropil). O estado 14 é composto pelas transições 151-152 (2,6-diisopropil) e 154 (Ru + 2,6-diisopropil) para o 157 (2,6-diisopropil), do 154 (Ru + 2,6-diisopropil) para o 158 (Ru + *p*-cimeno) e do 156 (Ru + Cl) ao 159 (Ru + *p*-cimeno + 2,6-diisopropil). E apenas duas transições são observadas no estado 15: partindo 152 (2,6-diisopropil) e do 154 (Ru + 2,6-diisopropil) para o 157 (2,6-diisopropil). A maioria das transições da estrutura 4-b correspondem a transferência de carga intraligante, ocorrendo de orbitais de caráter  $\pi$  para orbitais  $\pi^*$  da diimina. Os espectros e as descrições dos estados excitados observados estão no Apêndice I.

As regiões mais reativas das estruturas 4-a e 4-b são similares as observadas anteriormente nos complexos (1), (2) e (3). As estruturas estão apresentadas na figura 36 e as tabelas com os valores das cargas e de  $f^-$  e  $f^+$  calculados estão no Apêndice I.

Figura 36: Função Fukui  $f^-$  (a esquerda) e  $f^+$  (a direita) para o complexo 4-a (acima) e para o complexo 4-b (abaixo).



Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.17 Decomposição do Ácido Fórmico

O método utilizado nas reações de decomposição do ácido fórmico foi adaptado do método descrito por TREIGERMAN e SASSON<sup>60</sup>. O método geral consiste na adição de 2 mL (0,014 mol) de trietilamina e uma quantidade conhecida de pré-catalisador. O sistema é mantido em aquecimento a 60 °C, onde serão adicionados 0,75 mL (0,02 mol) de ácido fórmico. A proporção trietilamina/ácido fórmico é de 5:2 v/v, e a relação molar é de 1:1,43. O gás gerado é coletado via Tygon® em proveta e quantificado pelo deslocamento da coluna de água. O volume de gás produzido será igual à quantidade de água deslocada. O cálculo teórico da quantidade de gás que pode ser produzida foi realizado a partir da equação de Van der Waals, considerando a pressão de 1 atm e a temperatura de coleta do gás, que é a temperatura da água na coluna, que em praticamente todos os casos encontrava-se a 20 °C. Os cálculos realizados encontram-se abaixo:

$$pV = nRT$$

onde  $p$  é a pressão,  $V$  o volume,  $n$  o número de mols,  $R$  a constantes dos gases e  $T$  a temperatura.

$$1 \text{ atm} \times V = 0,02 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}$$

$$V = 0,4805 \text{ L}$$

Como são duas moléculas diferentes produzidas pela decomposição do ácido fórmico, o volume máximo de gás que pode ser gerado é de 0,961 L e, portanto, utilizou-se uma proveta de 1,000 L.

#### 4.17.1 Otimização da razão catalisador/ácido fórmico

Foram realizados uma série de experimentos utilizando 6 diferentes razões catalisador/ácido fórmico, sendo que para cada uma dessas razões as reações foram realizadas em triplicata. As razões utilizadas foram: 1:500; 1:1000; 1:1200; 1:1317; 1:2000 e 1:2500. O composto utilizado como pré-catalisador foi o  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})]_2\mu\text{-}(\text{Cl})_2$  e a razão 1:1317 corresponde a utilizada por Treigerman e Sasson<sup>23</sup>. Todas as proporções utilizadas atingiram 100 % de conversão do ácido fórmico. Os dados obtidos para cada reação estão apresentados na tabela 21:

Tabela 21: Tempo e TOF para 100% de conversão de ácido fórmico em  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  em função da relação molar catalisador/ácido fórmico.

Razão*	Tempo de conversão (min)		TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) após 2h de reação		Média ± DP
1:500	70	70	71	428,57	428,57
1:1000	121	127	123	491,80	472,44
1:1200	118	120	121	610,17	600,00
1:1317	178	180	183	443,93	439,00
1:2000	167	168	172	718,56	714,29
1:2500	177	176	183	847,46	852,27

Fonte: Dados de pesquisa. \* razão molar  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})]_2\mu\text{-}(\text{Cl})_2/\text{ácido fórmico}$ .

Os maiores valores de TOF encontrados foram para a razão 1:2500, porém a catálise levou aproximadamente 3 horas para atingir os 100 % de conversão, quase uma hora a mais que a razão 1:1200, que foi a adotada nas etapas seguintes. Nessa proporção,

as catálises duraram cerca de 2 horas e apresentaram valor de TOF de cerca de  $600\text{ h}^{-1}$ . A tonalidade da solução que era laranja mais claro se tornava mais forte com o andamento da reação. Os valores de TOF obtidos na proporção de 1:1200 são cerca de 10 % menores do que os valores que Treigerman e Sasson<sup>23</sup> encontraram, porém no presente trabalho não foi utilizado dimetilformamida como um pré-tratamento para o catalisador, além da proporção utilizada de ácido fórmico, de base e do catalisador ter sido diminuída pela metade. Outro ponto importante é que todas as catálises realizadas alcançaram 100 % de conversão, enquanto o valor máximo encontrado na referência citada foi de 94 %. O próximo passo foi a utilização dos complexos de rutênio contendo ligantes diimínicos como catalisadores.

#### 4.17.2 Aplicação dos compostos de rutênio como catalisadores

Nesta etapa, nove diferentes compostos de rutênio foram utilizados como pré-catalisadores, sendo oito deles organometálicos  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$  (**1**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$  (**2**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$  (**3**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$  (**4**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$  (**5**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$  (**6**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$  (**7**),  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$  (**8**), complexo de coordenação do tipo de Werner ( $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ ) (**9**). A quantidade molar dos pré-catalisadores utilizados foi de  $16,61\text{ }\mu\text{mol}$  de catalisador, o que corresponde a razão catalisador/ácido fórmico de 1:1200, com base nos dados obtidos na etapa anterior. A proporção catalisador/base foi de 1:843. Todas as reações de catálise foram realizadas em triplicata para cada composto de rutênio utilizado. Os dados obtidos estão na tabela 22 e na figura 37:

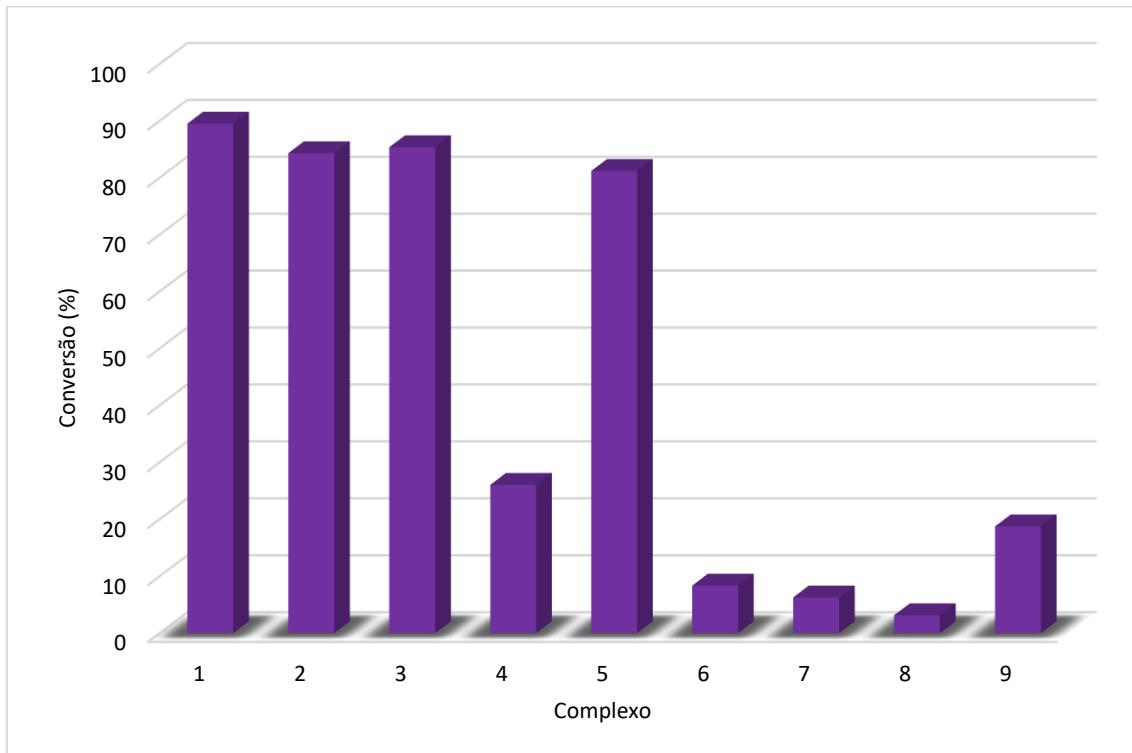
Tabela 22: Dados obtidos a partir das reações de desidrogenação do ácido fórmico para cada complexo utilizado.

Catalisador	Conversão Máxima (%)		Média ± DPR (%)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )		Média ± DP		
( <b>1</b> )	88,45	89,49	87,41	$88,45 \pm 1,18$	578,94	607,86	566,98	$584,59 \pm 21,02$
( <b>2</b> )	84,29	83,25	83,25	$83,59 \pm 0,72$	319,40	310,56	308,96	$312,97 \pm 5,63$
( <b>3</b> )	85,33	84,29	85,33	$84,98 \pm 0,71$	341,31	333,44	335,72	$336,82 \pm 4,05$
( <b>4</b> )	26,01	24,97	24,97	$25,32 \pm 2,37$	89,19	84,82	84,02	$86,01 \pm 2,78$
( <b>5</b> )	81,17	79,08	79,08	$79,78 \pm 1,51$	417,42	418,68	424,93	$420,34 \pm 4,02$
( <b>6</b> )	8,32	7,60	7,80	$7,91 \pm 4,74$	33,30	31,61	30,05	$31,65 \pm 1,63$
( <b>7</b> )	6,24	6,04	5,72	$6,00 \pm 4,37$	24,97	23,36	21,02	$23,12 \pm 1,99$

(8)	3,12	3,02	2,81	$2,98 \pm 5,42$	14,98	14,29	13,58	$14,29 \pm 0,70$
(9)	15,61	17,69	18,73	$17,34 \pm 9,17$	93,65	97,23	99,90	$96,93 \pm 3,13$

Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 37: Gráfico de barras referente a conversão do ácido fórmico a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.



Nenhuma das reações de catálise atingiu 100 % de conversão do ácido fórmico. O término das reações foi caracterizado pelo fim abrupto da produção dos gases. Assim como foi observado anteriormente, a tonalidade das soluções se tornou marrom escuro com o progresso da reação. Analisando a tabela 21, observa-se que nos três primeiros casos os valores de conversão estão acima de 83 %, enquanto o complexo (5) o valor de conversão ficou próximo a 80 % em média. O complexo contendo o ligante 2,6-dimetil foi o que apresentou os maiores valores de conversão e de TOF, com as catálises acontecendo em menos de 2 horas. O composto contendo o ligante 2,6-diisopropil teve baixa conversão, sendo devido a proteção maior destes grupos ao centro metálico. O mesmo pode ser observado no composto contendo os ligantes bipy e dppb. Os piores resultados de conversão foram para os que continham grupos haletos nas posições 4 dos anéis das diiminas e para o complexo (8), que contém dois grupos cicloexano. Como os compostos possuem diferentes valores de porcentagem de conversão, uma tabela comparando os resultados obtidos quando 50 % do ácido fórmico era consumido foi construída e está apresentada na tabela 23:

Tabela 23: Dados obtidos a partir das reações de desidrogenação do ácido fórmico para os complexos (1), (2), (3) e (5), a 50 % de conversão.

Catalisador	Tempo de conversão (min)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Média ± DP
(1)	83	433,28	436,98 ± 11,17
(2)	140	256,88	253,29 ± 3,57
(3)	129	278,78	275,95 ± 3,22
(5)	103	349,15	354,95 ± 5,33

Fonte: Dados de pesquisa.

Comparando os resultados obtidos a 50 % de conversão, fica mais nítido que o composto contendo o ligante diíminico substituído nas posições 2 e 6 por metilas é o que catalisa a reação mais rapidamente, tendo também um valor mais alto de TOF. Apesar de ter um maior impedimento estérico em relação ao complexo contendo o ligante 2,4-dimetil, a metila na posição *ortho* deixa o metal mais rico em elétrons, o que aparentemente favorece a catálise.

As velocidades médias de conversão do ácido fórmico e as constantes  $k$  de pseudo-primeira ordem foram calculadas para cada caso observado. A velocidade média foi calculada dividindo o número de mols de ácido fórmico consumido pelo tempo gasto ( $v = n_{AF}/t$ ) e a constante  $k$  de pseudo-primeira ordem foi calculada utilizando o valor de velocidade média obtida anteriormente dividida pelo número de mols de ácido fórmico. Os dados obtidos estão na tabela 24:

Tabela 24: Valores de velocidade média e de  $k$  de pseudo-primeira ordem calculados para cada complexo.

Catalisador	Velocidade de conversão		Média ± DP (x 10 <sup>-5</sup> mol/min)	$k$ de pseudo-primeira ordem (x 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	Média ± DP			
		(x 10 <sup>-5</sup> mol/min)			(x 10 <sup>-5</sup> )	(x 10 <sup>-3</sup> )		
(1)	16,1	16,9	15,7	16,2 ± 0,58	8,04	8,44	7,87	8,12 ± 0,29
(2)	8,87	8,63	8,58	8,69 ± 0,16	4,44	4,31	4,29	4,35 ± 0,08
(3)	9,48	9,26	9,33	9,36 ± 0,11	4,74	4,63	4,66	4,68 ± 0,06
(4)	2,48	2,36	2,33	2,39 ± 0,08	1,24	1,18	1,17	1,19 ± 0,04
(5)	11,6	11,6	11,8	11,7 ± 0,11	5,80	5,82	5,90	5,84 ± 0,06
(6)	0,92	0,88	0,84	0,88 ± 0,05	0,46	0,44	0,42	0,44 ± 0,02
(7)	0,69	0,65	0,58	0,64 ± 0,05	0,35	0,32	0,29	0,32 ± 0,03
(8)	0,42	0,40	0,38	0,40 ± 0,02	0,21	0,20	0,19	0,20 ± 0,02

(9)	2,60	2,70	2,77	$2,69 \pm 0,09$	1,30	1,35	1,39	$1,35 \pm 0,04$
-----	------	------	------	-----------------	------	------	------	-----------------

Fonte: Dados de pesquisa.

O complexo (1) possui os maiores valores de velocidade de conversão média e de constante de pseudo-primeira ordem, reflexo dos resultados alcançados na conversão do ácido fórmico a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Este é mais de 40 vezes mais rápido em média do que o complexo (8), o mais lento de todos. O complexo que mais se aproximou em termos de velocidade foi o complexo (5), mas ainda 1,38 vezes mais lento do que o complexo (1).

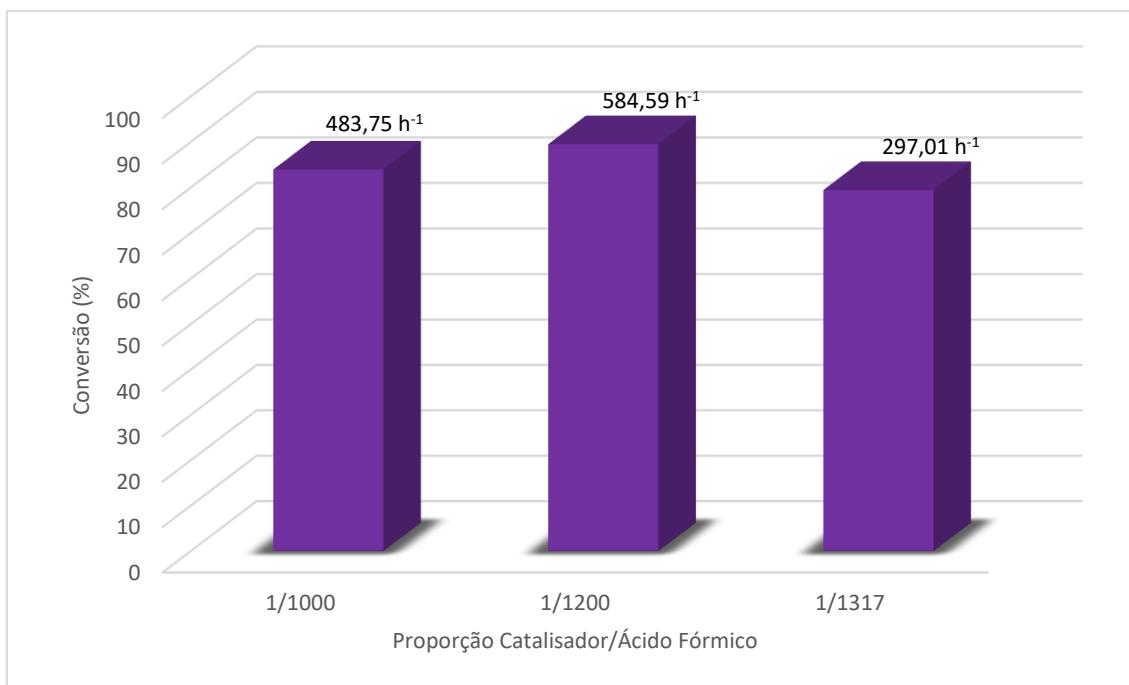
Para o complexo (1), foi realizada uma segunda adição de ácido fórmico, sendo observado um aumento na conversão para 92,61 %, ocorrendo em um menor intervalo, resultando em valores de TOF = 889 h<sup>-1</sup>,  $v = 2,50 \times 10^{-4}$  mol min<sup>-1</sup> e  $k = 1,24 \times 10^{-2}$  min<sup>-1</sup>.

Para o mesmo complexo, foi medida qual seria a menor razão complexo/base para manter a reação ativa. A menor proporção encontrada foi de 1:100 (equivalente a 237 µL de trietilamina), que produziu cerca de 500 mL de gás (55,80 % de conversão) por um período de 72 horas, resultando em um valor de TOF de 9,30 h<sup>-1</sup>. Isso mostra que a reação depende da presença de uma base.

#### 4.17.3 Otimização da razão catalisador/ácido fórmico para o melhor complexo

Para confirmar se a razão utilizada na determinação do melhor catalisador estava correta, foram realizadas reações de desidrogenação com duas diferentes proporções ácido fórmico e o complexo (1), utilizando uma razão maior (1:1000) e uma menor (1:1317), com o intuito de analisar se ocorreria um aumento na atividade catalítica. No entanto, os resultados observados foram inferiores ao obtido anteriormente. A conversão média para a razão 1:1000 foi de  $83,94 \pm 0,72\%$ , com TOF médio de  $483,75 \pm 13,50$  h<sup>-1</sup>, superior ao da proporção 1:1317, que teve uma conversão média de  $79,43 \pm 2,73\%$  e TOF médio de  $297,01 \pm 11,99$  h<sup>-1</sup>. Os dados obtidos estão na figura 38:

Figura 38: Gráfico de barras comparativo para as proporções de 1:1000; 1:1200 e 1:1317.

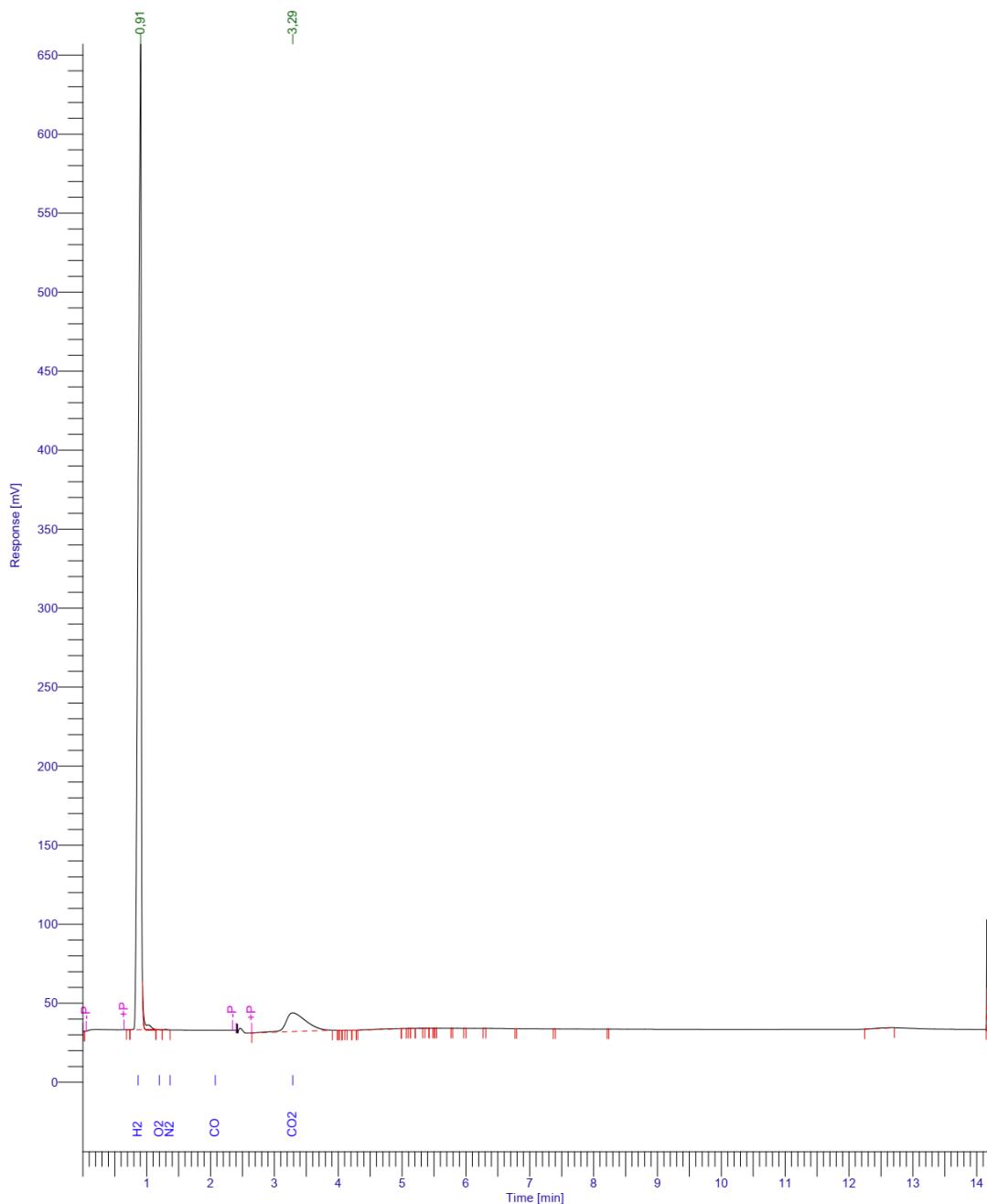


Fonte: Dados de pesquisa.

#### 4.17.4 Identificação dos gases produzidos

Para a determinação de quais gases que estavam sendo produzidos, foi utilizado um equipamento de cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica (TCD) Perkin Elmer Clarus® 580 Gas Chromatograph do GMIT, que está localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT). O procedimento adotado para a decomposição do ácido fórmico foi o mesmo utilizado anteriormente, somente reduzindo a quantidade de reagentes pela metade devido a limitações de operação. As alíquotas de gás foram retiradas com o auxílio de uma seringa e o volume de gás injetado no cromatógrafo foi de 300 µL. O composto utilizado como pré-catalisador foi o [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-dimetil)]PF<sub>6</sub>. Um dos cromatogramas obtidos está apresentado na figura 39:

Figura 39: Cromatograma obtido a partir da coleta de 300  $\mu\text{L}$  do gás gerado pela reação de decomposição do ácido fórmico.



Fonte: Dados de pesquisa.

No cromatograma da figura 43, observa-se um pico em 0,91 minutos (54,60 segundos), que corresponde ao gás hidrogênio e outro referente ao gás carbônico em 3,29 minutos (197,40 segundos), não sendo observada a presença de outro gás. No total foram coletadas sete amostras do gás produzido na reação, que foram analisadas no

cromatógrafo. A partir dos resultados obtidos foi possível calcular a área dos picos, sendo que os valores encontrados estão na tabela 25:

Tabela 25: Dados obtidos a partir dos resultados dos cromatogramas.

Tempo (min)	Área H <sub>2</sub>	Área CO <sub>2</sub>	Volume (mL)
0	1470,19	-	0
24	937281,60	125827,04	35
47	1835430,76	226842,18	95
71	2062616,16	262692,38	185
95	2079659,23	261045,28	285
127	2108416,43	259194,01	430
155	2094863,10	257601,73	430

Fonte: Dados de pesquisa.

Os resultados obtidos pelos cromatogramas mostram que os gases que foram identificados na decomposição do ácido fórmico foram o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, confirmando que a reação que ocorre é a de desidrogenação. Outro fator que comprova isso é que não foi observada a presença de CO durante toda a reação. Os valores das áreas dos picos de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentaram com o progresso da reação, se estabilizando com o tempo. Essa estabilidade indica que a reação continuava em andamento e que a pressão produzida era maior que a pressão atmosférica ambiente. Após o término da reação, a pressão dentro do balão e na proveta com água se mantém em equilíbrio por aproximadamente 30 minutos, não sendo observada a entrada de água pelo Tygon® durante este período. Uma tabela relacionando os valores percentuais de área e os respectivos percentuais de volume foi construída a partir destes dados, e um gráfico de volume produzido pelo tempo foi construído, apresentados na tabela 26 e na figura 40:

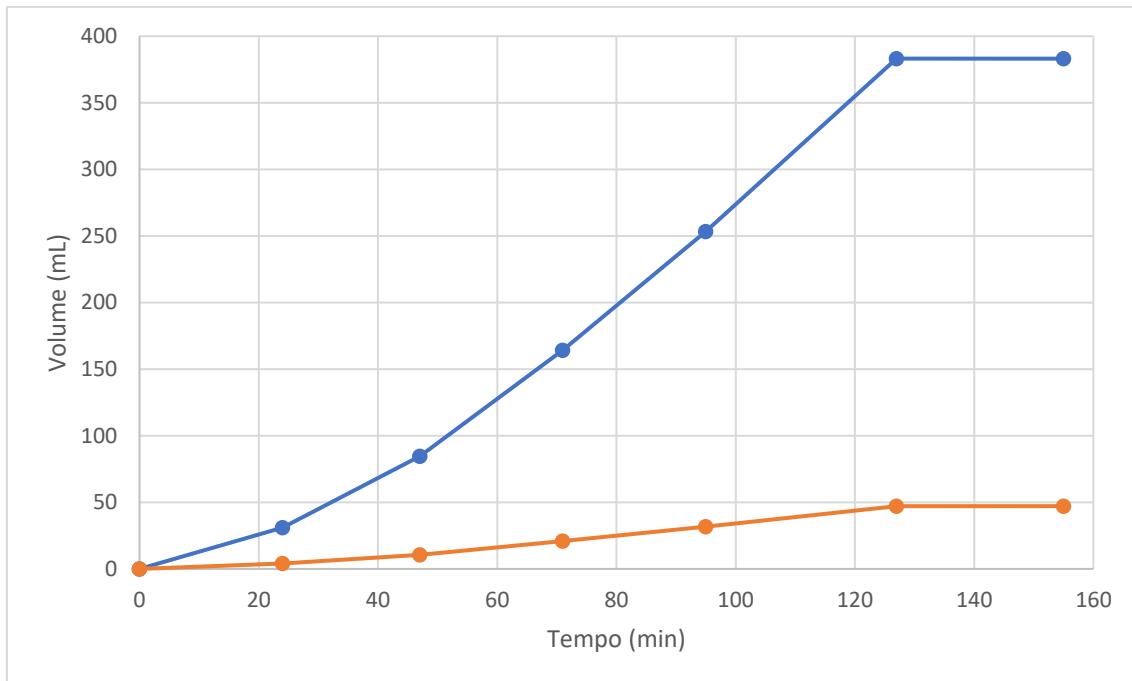
Tabela 26: Equivalentes em porcentagem e volume de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> produzidos pela reação de desidrogenação.

Área Total	Área H <sub>2</sub>	Área CO <sub>2</sub>	Volume total	Volume H <sub>2</sub>	Volume CO <sub>2</sub>
	(%)	(%)	(mL)	(mL)	(mL)
1061638,45	88,15	11,85	35	30,85	4,15
2060802,75	88,99	11,01	95	84,54	10,46
2323838,35	88,70	11,30	185	164,09	20,91

23392	34,32	88,84	11,16	285	253,20	31,80
23661	40,25	89,05	10,95	430	382,90	47,10
23509	94,64	89,04	10,96	430	382,88	47,12

Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 40: Volume de gás produzido ( $H_2$  em azul e  $CO_2$  em laranja) versus tempo.



Fonte: Dados de pesquisa.

Um branco nas mesmas condições anteriores (sem a presença do catalisador) foi realizado com o intuito de comprovar que o gás produzido é devido à presença dos compostos organometálicos de rutênio. Os dados obtidos estão na tabela 27:

Tabela 27: Dados obtidos a partir dos resultados dos cromatogramas.

Tempo (min)	Área $H_2$	Área $CO_2$	Volume (mL)
0	-	-	0
240	1610,94	-	0

Fonte: Dados de pesquisa.

A tabela 27 mostra que mesmo após 4 horas de reação sem a presença do catalisador, não foi identificada a presença de  $CO_2$  no cromatograma e que a quantidade de  $H_2$  produzida foi muito baixa, indicando que a desidrogenação do ácido fórmico ocorre somente na presença de um catalisador.

#### 4.17.5 Aplicação de outros reagentes como base

Outros reagentes foram utilizados como base na reação de desidrogenação, substituindo a trietilamina ( $pK_b = 3,25$ ) no sistema. O composto utilizado como pré-catalisador foi o  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$  e a proporção 5:2 v:v base/ácido fórmico foi mantida nas reações que foram realizadas a seguir.

*Piridina* ( $pK_b = 8,77$ ): Duas reações utilizando a piridina como base foram realizadas seguindo o mesmo modo de operação utilizado nas reações em que a base utilizada era a trietilamina. Em nenhum dos casos foi observada a produção dos gases após 5 horas de reação.

*Borohidreto de Sódio*: Foi realizada uma reação utilizando o  $\text{NaBH}_4$  em substituição a trietilamina. A produção de gases aconteceu por um período muito curto de tempo e em pouca quantidade, menor do que 5 mL.

*Tripropilamina* ( $\text{NPr}_3$ ,  $pK_b = 3,35$ ): Foram feitas três reações utilizando a tripropilamina como base. Houve a produção dos gases, atingindo o volume de conversão médio acima de 800 mL em um tempo superior a 8 horas. Os dados obtidos estão na tabela 28:

Tabela 28: Dados obtidos utilizando tripropilamina como base.

Tempo de conversão (min)			Conversão máxima (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )			Média ± DP
480	487	493	87,41	83,25	81,17	131,11	123,08	118,54	124,24 ± 6,37

Fonte: Dados de pesquisa.

*Água*: Foram realizadas duas medidas utilizando a água como base, substituindo a trietilamina. A água utilizada nos experimentos era deionizada. No primeiro experimento realizado, a proporção 5:2 v/v base/ácido fórmico foi mantida. Foi observada a formação de gases. Após 5 horas de reação, 45 mL de gás foram gerados, o que corresponde a aproximadamente 4,70 % de conversão. No segundo experimento realizado, foi utilizado uma proporção equimolar, ou seja, 0,02 mol de ácido fórmico e de água. O volume de água correspondente a 0,02 mol foi de 0,360 mL. A reação foi mais lenta que a anterior, gerando aproximadamente 20 mL após 5 horas de reação, cerca de 2,10 % de conversão. Uma terceira reação foi realizada nas mesmas condições que a anterior, com a adição de 2 mL de trietilamina. Nessas condições, foram produzidos 250 mL de gás em 3 horas de reação, correspondendo a 26 % de conversão.

*Etanol* (EtOH): Um experimento utilizando o etanol foi realizado, sem a presença da trietilamina. Os resultados obtidos neste experimento foram melhores quando comparados a reação utilizando água. No mesmo intervalo de 5 horas de reação, foram produzidos cerca de 120 mL de gás, o que corresponde a aproximadamente 12,49 % de conversão e TOF de 29,97 h<sup>-1</sup>. O tempo total gasto foi de 7 horas e 30 minutos, gerando 140 mL de gás, equivalente a 14,57 %, com TOF igual a 23,31 h<sup>-1</sup>. Os dados obtidos estão na tabela 29:

Tabela 29: Dados obtidos a partir das reações utilizando água e etanol.

Reação	Tempo de conversão (min)	Conversão máxima (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
sem NEt <sub>3</sub>	300	4,68	11,24
equimolar e sem NEt <sub>3</sub>	300	2,08	4,99
com NEt <sub>3</sub>	180	26,01	104,06
EtOH sem NEt <sub>3</sub>	450	14,57	23,31

Fonte: Dados de pesquisa.

*Formiato de sódio e formiato de potássio* (HCOONa e HCOOK): Soluções de ambos os sais de formatos foram preparadas pela reação de neutralização do ácido fórmico com hidróxido de sódio (formando uma solução de formiato de sódio) e com hidróxido de potássio (formando uma solução de formiato de potássio). As reações de desidrogenação foram realizadas na proporção de 1:1 de ácido fórmico/formato, em triplicata. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 30:

Tabela 30: Dados obtidos a partir das reações utilizando soluções de formiato de sódio e de formiato de potássio.

	Tempo de conversão (min)	Conversão máxima (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Média ± DP
HCOONa	180	180	183	15,61 16,65 16,13 62,43 66,60 63,46 64,16 ± 2,17
HCOOK	180	182	179	17,69 16,65 17,69 70,76 65,87 71,15 69,26 ± 2,95

Fonte: Dados de pesquisa.

Os dados obtidos mostram que a conversão máxima foi superior a 15 % para o formiato de sódio e acima de 16 % para o formiato de potássio, durando em média 3 horas. Após este tempo, as reações ainda continuam produzindo gás, mas de forma muito

lenta, inferior a 5 mL por hora. Os valores de TOF calculados estão acima de  $62\text{ h}^{-1}$  para o formiato de sódio e superior a  $65\text{ h}^{-1}$  para o formiato de potássio.

*Terc-butóxido de potássio (t-ButOK):* Uma solução aquosa de terc-butóxido de potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi preparada e posteriormente utilizada em três reações de desidrogenação, usando-o como substituto da base trietilamina. Em todas as reações observaram-se a produção de gases, que atingiu um volume de conversão máximo de 200 mL em 5 horas de reação, o que corresponde a 20,81 %. Os dados obtidos estão na tabela 31:

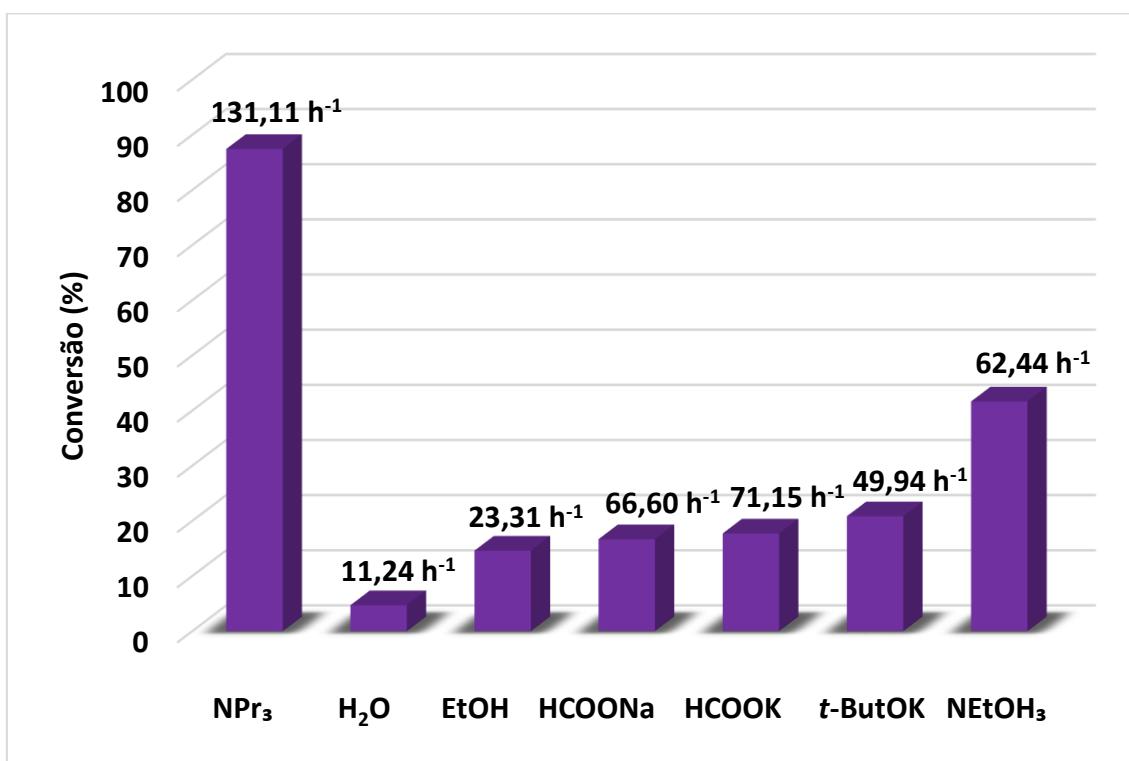
Tabela 31: Dados obtidos a partir das reações utilizando uma solução de terc-butóxido de potássio.

Tempo de conversão (min)			Conversão máxima (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )			Média ± DP
300	298	303	20,81	18,73	20,29	49,95	45,25	48,22	47,81 ± 2,37

Fonte: Dados de pesquisa.

*Trietanolamina (NEtOH<sub>3</sub>, pK<sub>b</sub> = 6,26):* A trietanolamina foi utilizada como base em dois cenários diferentes. No primeiro, mantendo a proporção v:v base/ácido fórmico em 5/2, cerca de 400 mL de gás foram produzidos em 8 horas de reação, correspondendo a 41,62 % de conversão e a TOF de  $62,44\text{ h}^{-1}$ . No segundo cenário, o volume utilizado foi de 1,86 mL, correspondente a 0,014 mols, a mesma molaridade da base aplicada anteriormente. Nestas condições, foram gerados aproximadamente 350 mL de gás no mesmo intervalo de 8 horas (36,42 % e TOF =  $54,63\text{ h}^{-1}$ ). O principal problema observado foi a baixa solubilidade de todo o sistema, além da alta viscosidade da trietanolamina, o que dificultou a homogeneização da solução. Um gráfico de barras comparando a conversão e valores de TOF foi plotado, estando apresentados na figura 41:

Figura 41: Gráfico de barras comparativo para todas as bases utilizadas.



De todas as bases utilizadas como substituintes a trietilamina, a que apresentou os melhores resultados foi a tripripilamina, que teve uma maior conversão e um maior valor de TOF, porém os resultados ainda estão muito abaixo dos que foram obtidos com a trietilamina. As bases de Lewis utilizadas promovem um ataque eletrofílico a molécula do catalisador pelo ligante diimínico, o destruindo, sendo este o motivo pela baixa conversão do ácido fórmico.

#### 4.17.6 Aplicação das reações de desidrogenação com variação de temperatura

A utilização de diferentes valores de temperatura nas reações de desidrogenação tem como objetivo a determinação das constantes de velocidade, através da equação de Arrhenius. Utilizando como base a temperatura de 60 °C, o incremento ou decréscimo de temperatura usado foi de 5 °C.

40 °C e 45 °C: Nestas duas temperaturas, as reações de desidrogenação produziram quantidades muito pequenas de gás, não sendo superiores a 10 mL a 40 °C e a 30 ml a 45 °C durante 4 horas.

50 °C: Há um aumento na produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  quando comparado com a temperatura utilizada anteriormente. As reações duraram em média cerca de 219 minutos,

com produção máxima de 300 mL de gás, superior a 30 % de conversão. Os valores de TOF encontrados para as três desidrogenações realizadas foram de 104,06, 97,06 e 98,31 h<sup>-1</sup>.

55 °C: Os resultados obtidos a 55 °C são bem maiores que os obtidos na temperatura anterior e estão mais próximos dos valores obtidos a temperatura de 60 °C. O percentual de conversão máximo foi de mais de 82 %, o que corresponde a 740 mL de gás produzido. A duração das reações foi em média de 175 minutos, com valores de TOF de 316,81, 306,88 e 307,48 h<sup>-1</sup>.

65 °C: No primeiro experimento realizado, os resultados obtidos a essa temperatura foram similares a temperatura de 60 °C. O volume de gás obtido foi de 845 mL, equivalente a 87,93 % de conversão em 115 minutos. O valor de TOF calculado foi igual a 550,51 h<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos da segunda reação realizada também foram próximos aos resultados obtidos. Em 118 minutos, 850 mL de gás foram produzidos, o que corresponde a 88,45 % de conversão, com valor de TOF de 539,69 h<sup>-1</sup>. Na tabela 32 estão apresentados todos os dados obtidos para todas as temperaturas:

Tabela 32: Dados obtidos referentes as reações de desidrogenação em diferentes temperaturas.

Temp. (°C)	Tempo de conversão (min)			Conversão (%)		máxima	TOF (h <sup>-1</sup> )			Média ± DP
40	240	244	245	1,04	1,04	1,04	3,12	3,07	3,06	3,08 ± 0,03
45	240	241	244	3,12	2,60	2,60	9,37	7,77	7,68	8,27 ± 0,95
50	216	220	221	31,22	29,66	30,18	104,06	97,06	98,31	99,81 ± 3,73
55	175	177	173	77,00	75,44	73,88	316,81	306,88	307,48	310,39 ± 5,57
60	110	106	111	88,45	89,49	87,41	578,94	607,86	566,98	584,59 ± 21,02
65	115	118	121	87,93	88,45	86,37	550,51	539,69	513,93	534,71 ± 18,79

Fonte: Dados de pesquisa.

Analizando os dados descritos pela tabela 32, observa-se que a reação de desidrogenação do ácido fórmico é dependente de temperaturas mais altas, tendo um aumento no tempo e na porcentagem de conversão após os 50 °C. Porém a 65 °C, não houve um aumento nos valores observados, com os valores de porcentagem de conversão sendo próximos dos valores aos de 60 °C. Não foi possível realizar as reações a temperaturas maiores que 65 °C, pois era possível observar a evaporação da trietilamina, que tem temperatura de ebulição de 88,6 °C, assim como não foi possível observar a

produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a temperaturas menores do que 40 °C, por não haver o deslocamento da coluna de água da proveta.

Assim como nos experimentos utilizando os diferentes compostos de rutênio, também foram calculados as velocidades médias e os valores de *k* de pseudo-primeira ordem para cada temperatura utilizada. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 33:

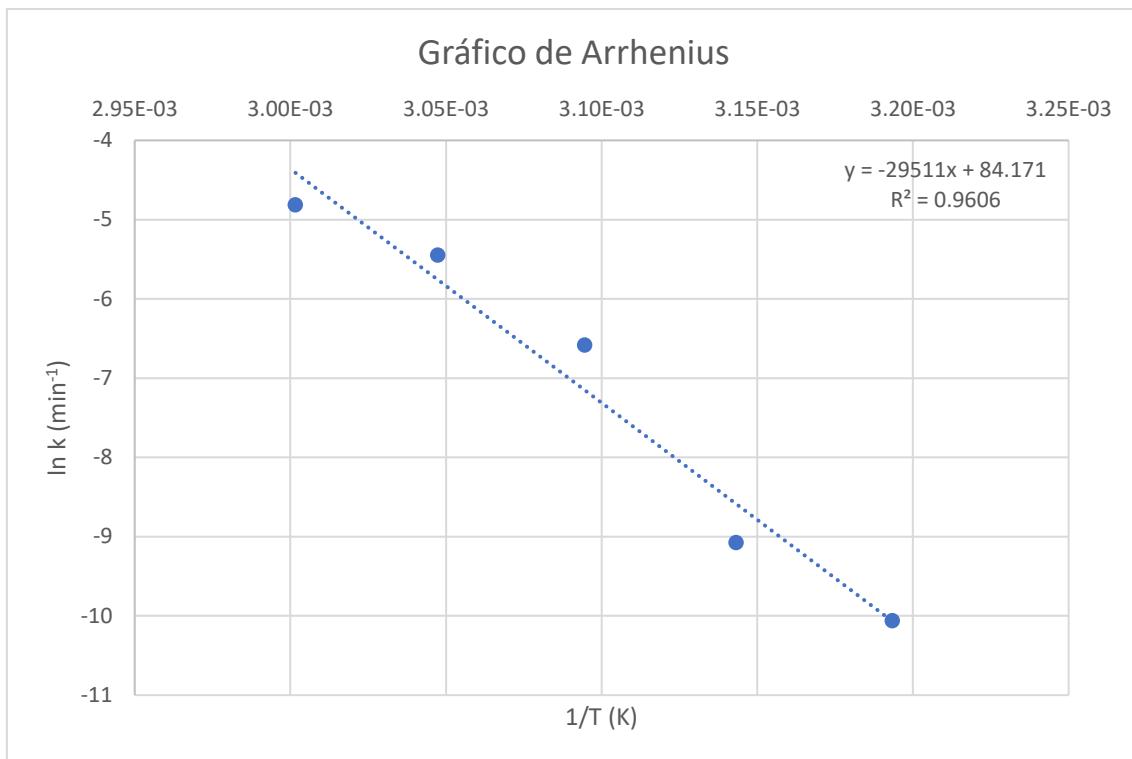
Tabela 33: Valores de velocidade média e de *k* de pseudo-primeira ordem calculados para diferentes valores de temperatura.

Temperatura (° C)	Velocidade de conversão (x 10 <sup>-6</sup> mol/min)			Média ± DP (x 10 <sup>-6</sup> )	<i>k</i> de pseudo-primeira ordem (x 10 <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup> )			Média ± DP (x 10 <sup>-4</sup> )
40	0,087	0,085	0,085	0,086 ± 0,001	0,043	0,043	0,042	0,043 ± 0,001
45	2,60	2,16	2,13	2,30 ± 0,26	1,30	1,08	1,07	1,15 ± 0,13
50	28,9	27,0	27,3	28,0 ± 1,04	14,5	13,5	13,7	13,9 ± 0,52
55	88,0	85,2	85,4	86,0 ± 1,55	44,0	42,6	42,7	43,1 ± 0,77
60	161	169	158	160 ± 5,84	80,4	84,4	78,7	81,2 ± 2,92
65	153	150	143	150 ± 5,22	76,5	75,0	71,4	74,3 ± 2,61

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir dos dados obtidos na tabela 33, foi possível obter os parâmetros físicos-químicos a partir da equação de Arrhenius ( $\ln k = \ln A - E_a/RT$ ), plotando-se um gráfico do  $\ln k$  versus o inverso da temperatura, em Kelvin. O gráfico obtido encontra-se na figura 42:

Figura 42: Gráfico de Arrhenius referente a reação de dehidrogenação do ácido fórmico.



Fonte: Dados de pesquisa.

Para uma melhor linearização do gráfico, os dados obtidos na temperatura de 65 °C foram omitidos. A partir da equação de primeiro grau obtido deste gráfico, é possível calcular a energia de ativação da reação, onde o coeficiente angular da reta é igual a  $-E_a/R$ , e o fator de correlação, a partir do coeficiente linear, que é igual a  $\ln A$ . O valor do  $R$  utilizado foi de  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Após o cálculo do valor da energia de ativação, foi possível determinar energia livre de Gibbs de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), a entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) e a entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ), e o valor de  $K^\ddagger$ , utilizando as seguintes equações:

$$\underline{\Delta G^\ddagger} = E_a - RT \ln A$$

$$\underline{\Delta H^\ddagger} = E_a - RT$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \underline{\Delta S^\ddagger}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \underline{K^\ddagger}$$

Os resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos calculados estão listados na tabela 34:

Tabela 34: Parâmetros Físico-Químicos calculados da reação de dehidrogenação do ácido fórmico, a temperatura de 60 °C.

$A$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K^\ddagger$
$3,59 \times 10^{36}$	245,37	12,22	242,60	691,52	$1,12 \times 10^{-2}$

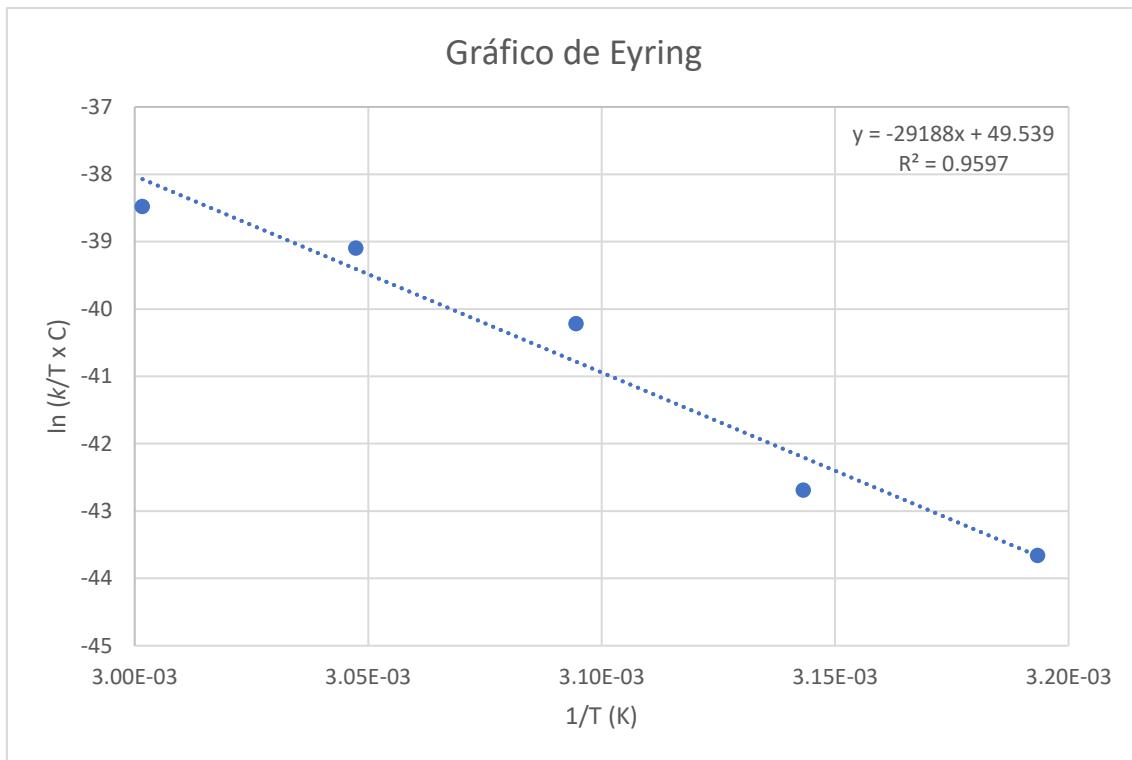
Fonte: Dados de pesquisa.

Os parâmetros físico-químicos também podem ser obtidos através da equação de Eyring . Essa é uma equação usada em cinética química para descrever as mudanças na velocidade de uma reação química contra a temperatura. A equação segue da teoria do estado de transição, também conhecida como teoria do complexo ativado. A equação é dada abaixo:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)}$$

Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ). A obtenção dos parâmetros ocorre pela construção de um gráfico do  $\ln(k/T \times C)$  versus o inverso da temperatura, em Kelvin, que se encontra na figura 43:

Figura 43: Gráfico de Eyring referente a reação de dehidrogenação do ácido fórmico.



Fonte: Dados de pesquisa.

A partir da equação de primeiro grau obtida, é possível calcular o valor da entalpia de ativação ( $\Delta H^\ddagger$ ) através do coeficiente angular da reta, que é igual a  $-\Delta H^\ddagger/R$ , e a entropia de ativação ( $\Delta S^\ddagger$ ) pelo coeficiente linear, dado pela seguinte fórmula:

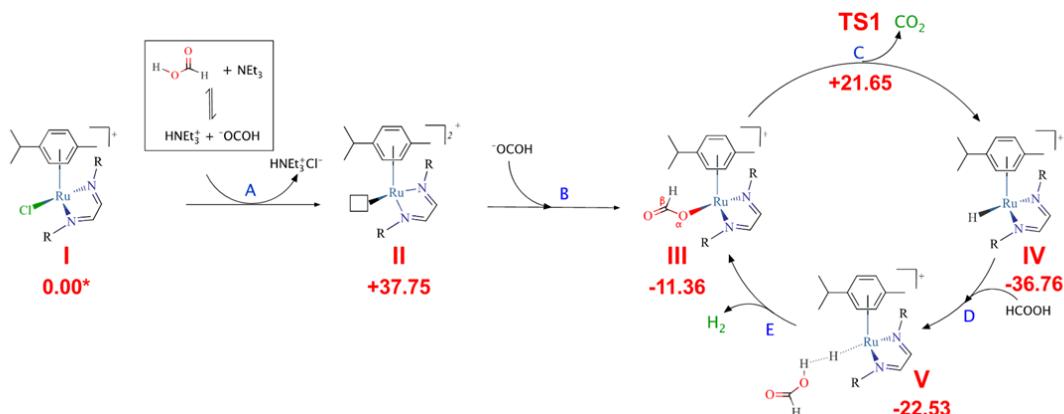
$$\text{Intercepto-y} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$$

O resultado encontrado para  $\Delta S^\ddagger$  foi de 49,50 ue. (unidades de energia), indicando que o mecanismo da reação é dissociativo e altamente entrópico.

#### 4.18 Proposta de Mecanismo

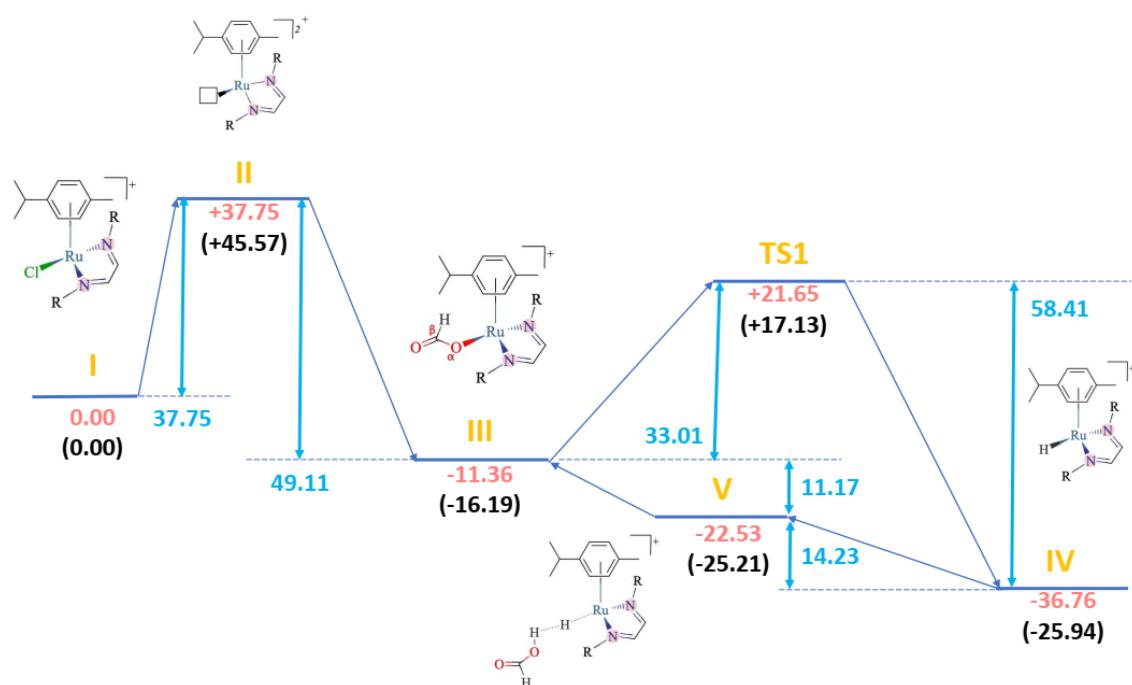
Utilizando-se de todos os resultados obtidos nas etapas anteriores, o próximo passo foi a formulação de um caminho reacional para todo o processo de desidrogenação do ácido fórmico, descrevendo passo a passo cada etapa que ocorre no processo. Em todas as etapas foram aplicados cálculos de TD-DFT, utilizando o funcional B3LYP. A proposta de mecanismo está representada na figura 44:

Figura 44: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do ácido fórmico. (Energia livre de Gibbs em kcal mol<sup>-1</sup> e calculada a 333,15 K).



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 45: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do ácido fórmico, com níveis de energia calculado por TD-DFT. (Energia livre de Gibbs (em vermelho) em kcal mol<sup>-1</sup> e calculada a 333,15 K; Energia livre (em preto) e variação da energia livre de Gibbs (em azul)).



Fonte: Dados de pesquisa.

Todos os valores estão relativos à etapa I, que consiste na energia do complexo (I), mais do ácido fórmico e da trietilamina ( $I + OCOH^- + HNEt_3^+ + HOCOH$ ), sendo definida como 0,00 kcal mol<sup>-1</sup>. E os valores de cada passo consideram todas as moléculas

presentes naquela etapa da reação. As etapas do mecanismo são descritas da seguinte maneira:

I para II (desprotonação do ácido fórmico pela a trietilamina, seguida da saída do cloro do catalisador para a base). A primeira etapa do mecanismo consiste na abstração de um hidrogênio do ácido fórmico pela trietilamina, uma base de Brønsted-Lowry, através de uma reação ácido-base, formando  $\text{HNEt}_3^+$  e  $\text{OCOH}^-$ . O trietilamônio retira o cloro do complexo, formando  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ , deixando um sítio vago no catalisador. O estado de oxidação do rutênio não muda, mas o íon como um todo passa de +1 para +2. O processo é não espontâneo ( $\Delta G = + 37,75 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), e somente acontece devido a aplicação constante de energia na reação, na forma de calor. As reações envolvidas no cálculo de energia foram:  $\text{II} + \text{OCOH}^- + \text{HNEt}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCOH}$ .

II para III (coordenação do  $\text{OCOH}^-$  ao catalisador): A molécula de formiato se coordena ao catalisador pela vacância deixada pela saída do clorido. O complexo, agora coordenado ao  $\text{OCOH}^-$ , volta a ter um estado de oxidação +1. O processo é espontâneo ( $\Delta G = - 49,11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), e tem energia menor que a etapa I ( $\Delta G = - 11,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). As reações envolvidas no cálculo de energia foram:  $\text{III} + \text{HNEt}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCOH}$ .

III para TS1 (Eliminação  $\beta$ -hidreto): O átomo de hidrogênio na posição  $\beta$  se transfere para o rutênio, ocorrendo a formação de um hidreto complexo de rutênio (II). A formação do hidreto complexo só acontece devido a molécula de  $\text{OCOH}^-$ , o centro metálico e o hidrogênio estarem em posições coplanares. O processo é não espontâneo ( $\Delta G = + 33,01 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e tem maior energia que a etapa I ( $\Delta G = + 21,65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Reações envolvidas no cálculo de energia:  $\text{TS1} + \text{HNEt}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCOH}$ .

TS1 para IV: (dissociação de uma molécula de  $\text{CO}_2$ ). Com a formação do hidreto complexo, ocorre a liberação de uma molécula de  $\text{CO}_2$ , em um processo espontâneo ( $\Delta G = - 58,41 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), tendo menor energia que da etapa I ( $\Delta G = - 36,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Para os cálculos de energia, foram utilizadas as seguintes reações:  $\text{IV} + \text{CO}_2 + \text{HNEt}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCOH}$ .

IV para V (formação de uma ligação de hidrogênio entre o hidreto e o ácido fórmico). O hidreto coordenado ao centro metálico do catalisador irá interagir com um hidrogênio de uma molécula de ácido fórmico, formando uma ligação de hidrogênio. A etapa é não espontânea ( $\Delta G = + 14,23 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), mas tem energia menor que a primeira

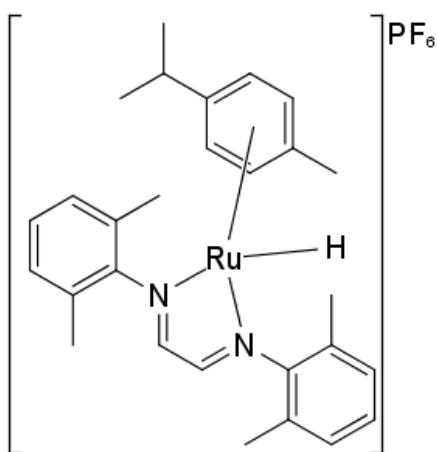
etapa ( $\Delta G = - 22,53 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Reações envolvidas no cálculo de energia: V + CO<sub>2</sub> + HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>.

V para III (liberação de uma molécula de H<sub>2</sub>, seguida da coordenação de um íon OCOH<sup>-</sup>). As ligações entre o oxigênio e o hidrogênio e entre o hidreto e o rutênio são enfraquecidas devido a formação da ligação de hidrogênio. Ocorre a quebra destas ligações, formando OCOH<sup>-</sup> e deixando uma vacância no catalisador. O formiato se coordena ao sítio vago do complexo, formando novamente a espécie III, reiniciando o ciclo catalítico. O processo é não espontâneo ( $\Delta G = + 11,17 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), mas de menor energia que a etapa inicial ( $\Delta G = - 11,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

#### 4.19 Observação da formação do hidreto complexo

Para a observação se o intermediário de reação proposto na etapa D do mecanismo seria possível de ocorrer, foi realizada um procedimento de síntese para o hidreto complexo. Para tal, a obtenção do composto seguiu os seguintes passos: Primeiramente, foi utilizado como precursor de reação o complexo (1), onde 100 mg deste foram diluídas em 10 mL de tolueno em um tubo de Schlenk, adicionando 10 mL de trietilamina. No passo seguinte foi feita a retirada do ar atmosférico do tubo de Schlenk, utilizando-se de uma bomba de vácuo. A seguir, gás hidrogênio foi adicionado, sendo observado uma mudança de coloração da solução, de alaranjado para vermelho escuro. O sistema foi fechado e mantido em agitação por 24 h. A retirada do solvente ocorreu sob pressão reduzida, e o complexo obtido tinha uma coloração vermelho escuro, diferente do complexo de partida, que era laranja. Após seco, o complexo foi transferido para um tubo eppendorf®, e mantido sob atmosfera de argônio, para evitar a degradação do composto. A estrutura esperada para o complexo obtido está representada na figura 46:

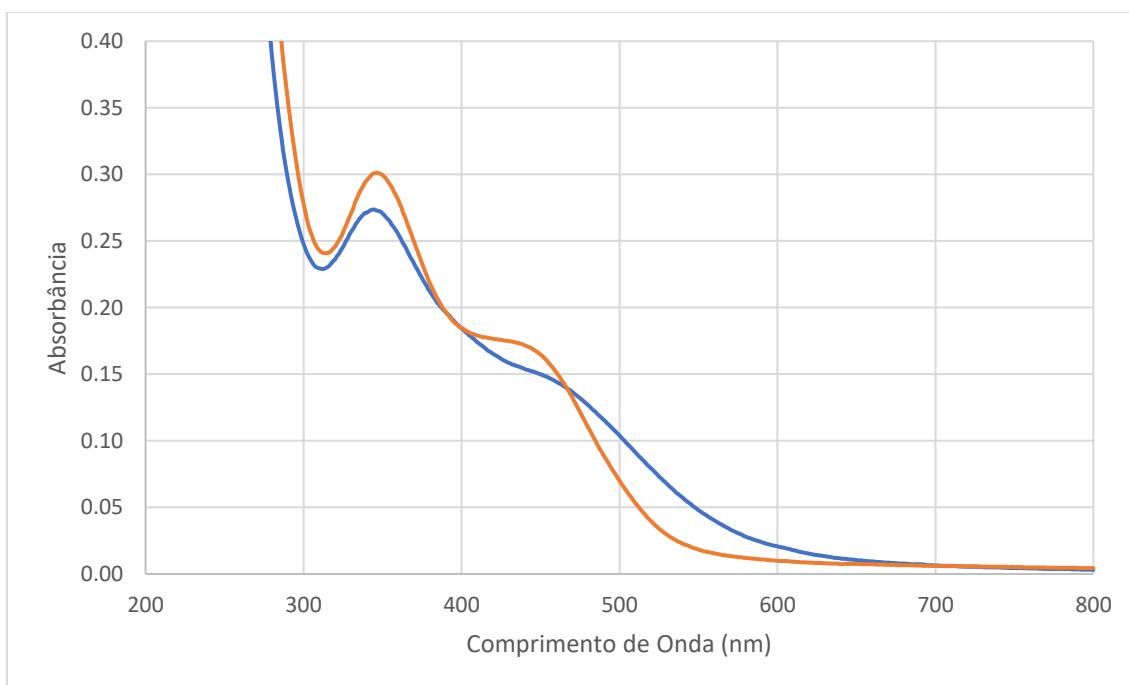
Figura 46: Estrutura esperada para o complexo  $[\text{RuH}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O hidreto complexo foi caracterizado por duas técnicas espectroscópicas: UV/Vis e infravermelho. Os resultados obtidos por UV/Vis estão apresentados na figura 47:

Figura 47: Espectro UV-Vis do complexo (1) (em laranja) e do seu correspondente com um hidreto no lugar do cloro (em azul). (Solvente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Dados de pesquisa.

Analizando a figura 47, observa-se um perfil diferente da banda na região do visível para o hidreto complexo quando comparada com o seu precursor, sendo bem mais

larga e mais deslocada para a região de menor energia do espectro. Essa banda nessa região é caracterizada como uma TCML, indicando que houve a mudança de um dos ligantes que estavam coordenados ao rutênio. As bandas na região do ultravioleta em 346 nm para ambos são idênticas, diferindo somente em amplitude, sendo um indicativo que não houve a saída de nenhum dos ligantes aromáticos.

Posteriormente, foi realizada a análise do hidreto completo por espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados obtidos encontram-se na figura 48:

Figura 48: Espectro infravermelho do complexo (1) (em laranja) e do seu correspondente com um hidreto no lugar do cloro (em azul). (Temperatura: 25 °C).



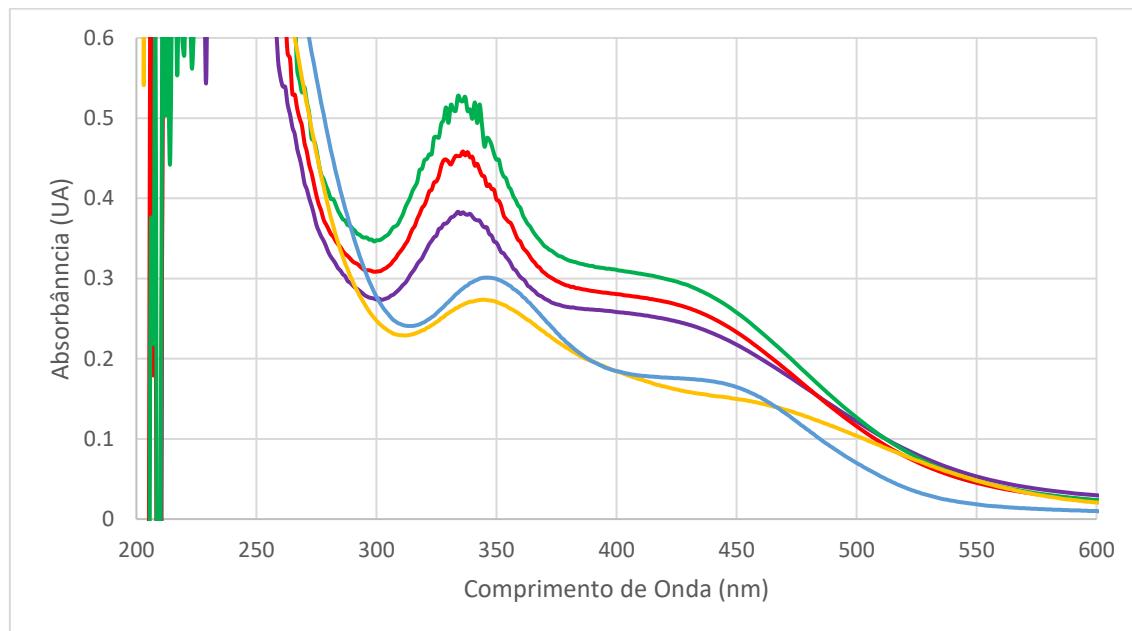
Fonte: Dados de pesquisa.

Pelo espectro da figura 48, observa-se a presença de uma banda em 2111 cm<sup>-1</sup> no espectro do hidreto complexo que não estava presente em seu precursor. Essa banda pode ser caracterizada como um estiramento da ligação Ru-H, sendo um indicativo da coordenação do hidrogênio com o metal<sup>90</sup>. As demais bandas, características dos ligantes e do contra-íon, são semelhantes entre si, indicando que não houve a saída dos ligantes aromáticos da esfera de coordenação, nem a saída do contra-íon.

O próximo passo reação entre o hidreto complexo e HNEt<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, acompanhando a reação por UV/Vis, durante 180 minutos, com varredura do espectro de 800 a 200 nm a cada 10 minutos, em temperatura controlada de 60 °C, seguindo as mesmas condições da

reação de desidrogenação do ácido fórmico. Os dados obtidos estão apresentados na figura 49:

Figura 49: Espectros UV-Vis para o hidreto complexo (amarelo), para o complexo (1) (azul) e para a reação entre o hidreto-complexo e  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$  no tempo de 0 min (roxo), 90 min (vermelho) e 180 min (verde).



Fonte: Dados de pesquisa.

Através dos dados obtidos, observa-se que ocorre um aumento nos valores de absorbância das bandas das regiões do visível, acima de 400 nm e do ultravioleta, abaixo de 400 nm conforme o progresso da reação, mas mantendo o perfil espectral, sem grandes mudanças aparentes. O que pode ter acontecido é que a saída do hidreto e a entrada de um átomo de cloro ocorre muito rapidamente, se tornando majoritário na reação e, conforme o passar do tempo, sua concentração foi aumentando, sendo um dos motivos do aumento dos valores de absorbância. Também é possível analisar que o perfil espectral da reação entre o hidreto complexo e  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$  é mais próximo ao do complexo (1) do que ao hidreto complexo sintetizado.

Com os dados obtidos da reação entre o hidreto-complexo e  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ , foi possível calcular a velocidade da reação e plotar um gráfico de lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, apresentado na figura 50.

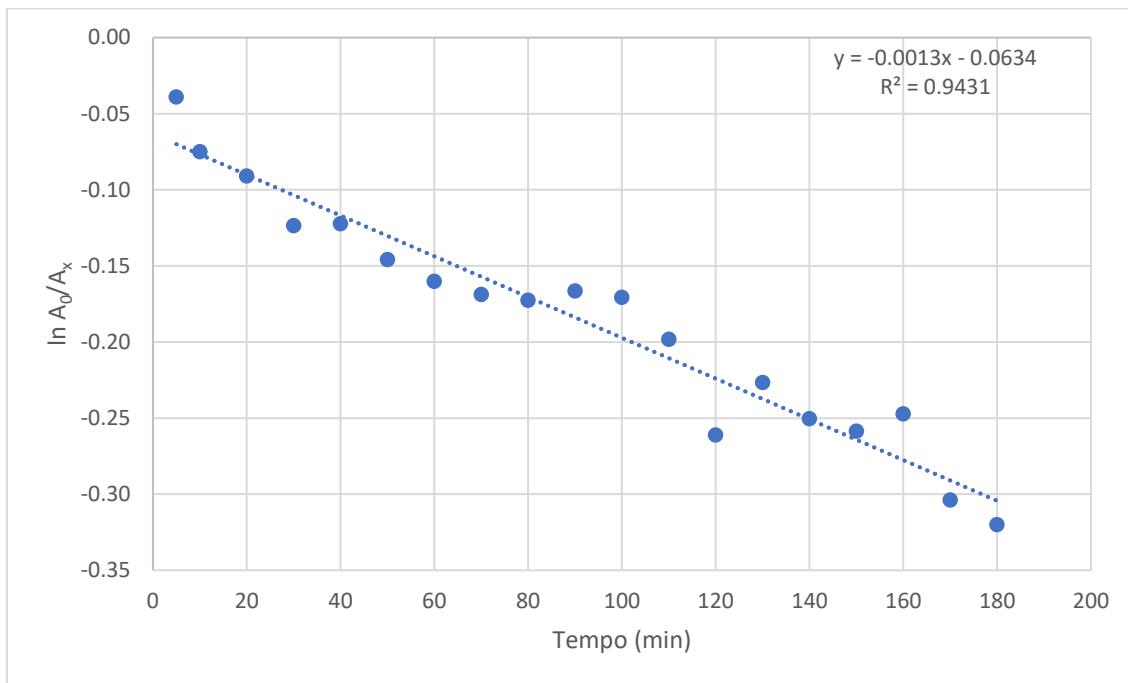
$$v = \Delta A(334 \text{ nm})/\Delta t$$

$$v = (2,6392 - 1,9166) / (180 - 0)$$

$$v = 0,7226 / 180$$

$$v = 0,0040 \text{ min}^{-1}$$

Figura 50: Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação entre o hidreto complexo e o  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ .



Fonte: Dados de pesquisa.

O valor encontrado de velocidade foi de  $4,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , enquanto o valor de  $k_{\text{obs}}$  corresponde a inclinação da reta do gráfico, que é de  $1,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas demonstram que a rota sintética utilizada para a formação dos ligantes diimínicos está correta, caracterizada pela presença de bandas do tipo  $\nu(C=C)$  e  $\nu(C=N)$  nos espectros de infravermelho, sinais acima de 8 ppm nos espectros de RMN  $^1H$  e 150 ppm nos espectros de  $^{13}C$ , referentes aos núcleos de hidrogênio e carbonos das diiminas.

Para os complexos organometálicos de rutênio, as caracterizações evidenciam a coordenação das diiminas ao metal. Os principais grupos funcionais dos ligantes foram observados por infravermelho, assim como o efeito da coordenação do metal no estiramento da ligação C=N, além da presença do estiramento da banda do contra-íon ( $\nu(P-F)$ ), do rutênio com o nitrogênio ( $\nu(Ru-N)$ ) e com o cloro ( $\nu(Ru-Cl)$ ). Os sinais acima de 8 ppm no RMN  $^1H$  e acima de 150 ppm no RMN  $^{13}C$  encontravam-se deslocados quando comparados aos ligantes diimínicos livres, demonstrando a coordenação destes ao centro metálico. Os sinais característicos dos hidrogênios e dos carbonos referentes ao anel do p-cimeno foram observados em regiões entre 4,50-6,00 ppm no espectro de RMN  $^1H$  e entre 78-100 ppm nos espectros de RMN  $^{13}C$ . Alguns sinais apareceram duplicados em alguns casos, um indicativo da presença de isômeros, indo de acordo com o proposto pela modelagem molecular. Nas análises condutimétricas, os valores de condutividade encontrados mostraram que a maioria dos complexos obtidos são eletrólitos do tipo 1:1. Os cálculos de DFT realizados mostram que para os complexos (1), (3) e (4) há a possibilidade de ocorrência de 2 estruturas diferentes, enquanto para o complexo (2) podem existir até 8 estruturas diferentes. A contribuição percentual do rutênio nos orbitais HOMO nas estruturas foi maior nas estruturas propostas para os complexos (1) e (4), enquanto nas estruturas do complexo (3) a contribuição do ligante possui valor parecido a do rutênio. Para os orbitais LUMO, estes são compostos principalmente pelos ligantes em todos os casos. Os resultados das funções Fukui para os complexos de (1) a (4) demonstraram que as regiões mais suscetíveis a um ataque eletrofílico estão localizadas nos átomos de rutênio e cloro e as regiões mais propensas a um ataque nucleofílico localizam-se entre os átomos de nitrogênio e os carbonos ligados a eles por dupla ligação.

Nas reações de conversão do ácido fórmico a  $H_2$  e  $CO_2$ , 7 diferentes proporções catalisador/substrato foram utilizadas, sendo a razão 1:1200 a escolhida pelos resultados alcançados. Dos 9 diferentes complexos utilizados como catalisadores, o que apresentou melhores resultados foi o  $[RuCl(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]PF_6$  (1), com conversão média

acima de 88 % e TOF médio de  $584,59 \pm 21,02 \text{ h}^{-1}$ , tendo duração inferior a duas horas. Uma segunda adição de ácido fórmico atingiu conversão de 92,61 % e TOF igual a 889  $\text{h}^{-1}$ . Um novo estudo de razão catalisador/ácido fórmico foi realizado, utilizando três diferentes proporções: 1:1000, 1:1200 e 1:1317, com os melhores resultados sendo para a razão já utilizada. Também foi testada qual seria a menor razão ácido fórmico/base que manteria a reação ativa, com a razão de 1:100 a menor que conseguiu iniciar a reação. A identificação da formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  por cromatografia gasosa comprovou que a reação que ocorre era a de desidrogenação. Entre as seis diferentes temperaturas testadas, a de 60 °C apresentou o desempenho mais favorável de maneira geral. A partir dos dados coletados em todas as temperaturas avaliadas, foi possível determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Isso foi alcançado por meio da criação de gráficos com base nas equações de Arrhenius e Eyring. O valor de  $\Delta G^\ddagger$  calculado a partir da equação de Arrhenius foi de + 12,22 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando que a reação não é espontânea. E a partir dos dados obtidos pela equação de Eyring, o resultado calculado para  $\Delta S^\ddagger$  foi de 49,50 ue., indicando que o mecanismo da reação é dissociativo. Um mecanismo para a desidrogenação do ácido fórmico foi proposto, demonstrando o que ocorre em cada passo da reação. As etapas sugeridas são a desprotonação do ácido fórmico e a formação do  $\text{HNEt}_3^+$ , que irá abstrair o cloro do catalisador, formando  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ , deixando um sítio vago no complexo (II), que será ocupado pelo  $\text{OCOH}^-$  (III). Ocorre uma eliminação β-hidreto e liberação do  $\text{CO}_2$  (TS1), formando um hidreto complexo (IV). O hidreto interage com o ácido fórmico, formando uma ligação de hidrogênio (V). Ocorre a liberação de uma molécula de hidrogênio, formando  $\text{OCOH}^-$  e deixando um sítio vago no catalisador, que será ocupado pelo formiato (III). O hidreto complexo, um dos intermediários do mecanismo proposto, foi sintetizado, e a análise por infravermelho deste mostrou uma banda em 2111 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento da ligação Ru-H. O último passo consistiu em monitorar a reação entre o hidreto complexo e o  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$  por meio da espectroscopia UV/Vis, com o objetivo de observar a formação do complexo (1). Durante o tempo da reação, o perfil espectral permaneceu inalterado, indicando que a reação ocorreu rapidamente. Ao comparar os espectros UV/Vis do complexo (1) com o do hidreto complexo, observa-se que o perfil espectral da reação se assemelha mais ao complexo (1) do que ao hidreto complexo. A velocidade calculada foi  $4,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , enquanto o valor de  $k_{\text{obs}}$  foi de  $1,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

## 6. Referências Bibliográficas

- 1 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A.. Química Inorgânica. 4<sup>a</sup> ed., Bookman, São Paulo, 2008.
- 2 COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M.. Advanced inorganic chemistry. 6th ed., United States of America, John Wiley & Sons, 2009.
- 3 MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. Química Inorgânica. Tradução: Ana Júlia Perrotti-Garcia. – 5<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.
- 4 KLOPROGEE, J.T.; PONCE, C. P.; LOOMIS, T. A.. The Periodic Table: Nature's Building Blocks An Introduction to the Naturally Occurring Elements, Their Origins, and Their Uses. Elsevier, 2021.
- 5 CRABTREE, R. H.. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 5th ed., New York, NY: John Wiley & Sons, 2009.
- 6 GRIFFITH, W. P.. *Ruthenium Trichloride and Its Applications*. Platinum Metals Rev., 1975, 19, (2), 60-62.
- 7 RAMOS, T. S.; LUZ, D. M.; NASCIMENTO, R. D.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; MIRANDA, V. M.; DEFLON, V. M.; ARAUJO, M. P.; UENO, L. T.; MACHADO, F.C.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. *Ruthenium-cymene containing pyridine-derived aldiimine ligants: Synthesis, characterization, and application in the transfer hydrogenation of aryl ketones and kinetic studies*. Journal of Organometallic Chemistry, 2019, 892, 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.04.022>.
- 8 BIANCALANA, L.; FULIGNATI, S.; ANTONETTI, C.; ZACCHINI, S.; PROVINCIALI, G.; PAMPALONI, G.; GALLETTI, A. M. R.; MARCHETTI, F.. *Ruthenium p-cymene complexes with  $\alpha$ -diimine ligands as catalytic precursors for the transfer hydrogenation of ethyl levulinate to  $\gamma$ -valerolactone*. New J. Chem., 2018, 42, 17574-17586. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03569E>.
- 9 LIU, P.; TUNG, N. T.; XU, X.; YANG, J; LI, F.. *N-Methylation of Amines with Methanol in the Presence of Carbonate Salt Catalyzed by a Metal–Ligand Bifunctional Ruthenium Catalyst [(p-cymene)Ru(2,2'-bpyO)(H<sub>2</sub>O)]*. J. Org. Chem., 2021, 86, 3, 2621-2631. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02685>.

- 10 SHEEBA, M. M.; TAMIZH, M. M.; FARRUGIA, L. J.; ENDO, A.; KARVEMBU, R.. *Chiral ( $\eta^6$ -*p*-Cymene)ruthenium(II) Complexes Containing Monodentate Acylthiourea Ligands for Efficient Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones.* Organometallics, 2014, 33, 2, 540-550. <https://doi.org/10.1021/om4010548>.
- 11 SOUZA, L. C. M.; SANTOS, T. A.; PRADO, C. R. A.; LIMA, B. A. V.; CORREA, R. S.; BATISTA, A. A.; OTUBO, L.; ELLENA, J.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. *Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium.* RSC Advances, 2016, 6, 53130-53139. <https://doi.org/10.1039/C6RA05616D>.
- 12 NASCIMENTO, R. D.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; DEFLON, V. M.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L.. *Mixed diphosphine/diamine ruthenium (II) isomers: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones.* Journal of Molecular Structure, 2017, 1151, 277-285. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.044>.
- 13 VAJS, J.; STEINER, I.; BROZOVIC, A.; PEVEC, A.; AMBRIJOVIĆ-RISTOV, A.; MATKOVIĆ, M.; PIANTANIDA, I.; URANKAR, D.; OSMAK, M.; KOŠMRLJ, J.. *The 1,3-diaryltriazenido(*p*-cymene)ruthenium(II) complexes with a high in vitro anticancer.* Journal of Inorganic Biochemistry, 2015, 153, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.09.005>.
- 14 LEE, S. Y.; KIM, C. Y.; NAM, T. G.. *Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives.* Drug Design, Development and Therapy. 2020, 14, 5375-5392. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S275007>.
- 15 MANDAL, P.; KUNDU, B. K.; VYAS, K.; SABU, V.; HELEN, A.; DHANKHAR, S. S.; NAGARAJA, C. M.; BHATTACHERJEE, D.; BHABAKE, K. P.; MUKHOPADHYAY, S.. *Ruthenium(II) arene NSAID complexes: inhibition of cyclooxygenase and antiproliferative activity against cancer cell lines.* Dalton Trans., 2018, 47, 517-527. <https://doi.org/10.1039/C7DT03637J>.
- 16 KLJUN, J.; BYTZEK, A. K.; KANDIOLLER, W.; BARTEL, C.; JAKUPEC, M. A.; HARTINGER, C. G.; KEPPLER, B. K.; TUREL, I.. *Physicochemical Studies and Anticancer Potency of Ruthenium  $\eta^6$ -*p*-Cymene Complexes Containing Antibacterial*

- Quinolones.* Organometallics, 2011, 30, 9, 2506-2512.  
<https://doi.org/10.1021/om101180c>.
- 17 TOMAR, N.; AGRAWAL, A.; DHAKA, V. S.; SUROLIA, P. K.. *Ruthenium complexes based dye sensitized solar cells: Fundamentals and research trends*. Solar Energy, 2020, 207, 59-76. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.06.060>.
- 18 HUANG, Y.; CHEN, W.-C.; ZHANG, X.; GHADARI, R.; FANG, X.-Q.; YU, T.; KONG, F.. *Ruthenium complexes sensitizers with phenyl-based bipyridine anchoring ligands for efficiently dye-sensitized solar cells*. J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 9445-9452. <https://doi.org/10.1039/C8TC03288B>.
- 19 ALIZADEH, S.; TAKJOO, R.. *Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> sensitized by new ruthenium complex for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation*. Journal of Coordination Chemistry, 2022, 75, 808-821. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2070743>.
- 20 ZHENG, S., WEI, Z., YOSHIIRI, K.; BRAUMÜLLER, M.; OHTANI, B.; RAU, S.; KOWALSKA, E.. *Titania modification with a ruthenium(II) complex and gold nanoparticles for photocatalytic degradation of organic compounds*. Photochem Photobiol Sci, 2016, 15, 69-79. <https://doi.org/10.1039/C5PP00345H>.
- 21 SMITH, N. A.; SADLER, P. J.. *Photoactivatable metal complexes: from theory to applications in biotechnology and medicine*. Phil. Trans. R. Soc. A. 2013, 371, 1-13. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0519>.
- 22 MARTÍNEZ-ALONSO, M.; SANZ, P.; ORTEGA, P.; ESPINO, G.; JALÓN, F. A.; MARTÍN, M.; RODRÍGUEZ, A. M.; LÓPEZ, J. A.; TEJEL, C.; MANZANO, B. R.. *Analysis of Ion Pairing in Solid State and Solution in p-Cymene Ruthenium Complexes*. Inorg. Chem., 2020, 59, 19, 14171-14183. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01951>.
- 23 Therrien, B.. *Functionalised  $\eta^6$ -arene ruthenium complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2009, 253, 493-519. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.04.014>.
- 24 BARBOSA, M. I. F.; CORREA, R. S.; BASTOS, T. M.; POZZI, L. V.; MOREIRA, D. R. M.; ELLENA, J.; DORIGUETTO, A. C.; SILVEIRA, R. G.; OLIVEIRA, C. R.; KUZNETSOV, A. E.; MALTA, V. S.; SOARESCH, M. B. P.; BATISTA, A. A.. *Structural isomerism of Ru(II)-carbonyl complexes: synthesis, characterization and their*

- antitrypanosomal activities. New J. Chem., 2017, 41, 4468-4477. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00125H>.
- 25 MIRANDA, V. M.; COSTA, M. S.; GUILARDI, S.; MACHADO, A. E. H.; ELLENA, J. A.; TUDINI, K. A. G.; VON POELHSITZ, G.. *In vitro leishmanicidal activity and theoretical insights into biological action of ruthenium(II) organometallic complexes containing anti-inflammatories.* BioMetals, 2018, 31, 1003-1017. <https://doi.org/10.1007/s10534-018-0145-z>.
- 26 OLIVEIRA, K. M.; SANTOS, T. C. C.; DINELLI, L. R.; MARINHO, J. Z.; LIMA, R. C.; BOGADO, A. L. *Aggregates of gold nanoparticles with complexes containing ruthenium as modifiers in carbon paste electrodes.* Polyhedron, 2013, 50, 410-417. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.014>.
- 27 FERREIRA, V. F.; PRADO, C. R. A.; RODRIGUES, C. M.; OTUBO, L.; BATISTA, A. A.; CRUZ JR., J. W.; ELLENA, J.; DINELLI, L. R., BOGADO, A. L. *Modified glassy carbon electrode with AuNPs using cis-[RuCl(dppb)(bipy)(4-vpy)]<sup>+</sup> as crossed linking agent.* Polyhedron, 2014, 78, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.04.024>.
- 28 CLAYDEN, J; GREEVES, N.; WARREN, S.. Organic Chemistry. 2. ed. Nova York: Oup Oxford, 2012.
- 29 PATAI, S.; The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond. John Wiley and Sons, Norwich, 1970.
- 30 REINHOLD, J., BENEDIX, R., BIRNER, P., HENNIG, H. *Quantum chemical investigations of the π-acceptor ability of α-diimine ligands.* Inorganica Chimica Acta, 1979, 33, 209-213. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)89478-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89478-5).
- 31 KOTEN, G. V.; VRIEZE, K. *1,4-diaza-1,3-butadiene (α-diimine) ligands: their coordination modes and the reactivity of their metal complexes.* Advances in Organometallic Chemistry, 1982, 21, 151-239. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60380-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60380-9).
- 32 ZHANG, R.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; REDSHAW, C.; FEDUSHKIN, I.; WU, B.; YANG, X. J. *Main-group metal complexes of α-diimine ligands: structure, bonding and reactivity.* Dalton Trans., 2021, 50, 13634-13650. <https://doi.org/10.1039/D1DT02120F>.

- 33 HANS, M.; LORKOWSKI, J.; DEMONCEAU, A.; DELAUDE, L. *Efficient Synthetic Protocols for the Preparation of Common N-Heterocyclic Carbene Precursors*. Beilstein J. Org. Chem. 2015, 11, 2318-2325. <https://doi.org/10.3762/bjoc.11.252>.
- 34 VAN SANTEN, R.A.; VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; MOULIJN J.A.; AVERILL, B.A.. *Catalysis: An Integrated Approach*. 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier Science, 1999.
- 35 RAYNER-CANHAM, G.; RAYNER-CANHAM, M.. Women in chemistry: their changing roles from alchemical times to the mid-twentieth century. American Chemical Society: Chemical Heritage Foundation, Washington, 1998.
- 36 FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. M.; FARIA, J. *Catalysis From Theory to Application, An Integrated Course*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.
- 37 CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. *Mechanisms of the H<sub>2</sub> hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248, 2201-2237. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.007>.
- 38 ROTHEMBERG, G.. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 39 ZOHURI, B.. *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Springer, Switzerland, 2019.
- 40 STOLTEN, D.; EMANTS, B.. *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
- 41 SILVEIRA, J. S.. *Sustainable Hydrogen Production Processes: Energy, Economic and Ecological Issues*. Springer, Switzerland, 2017.
- 42 TÖPLER, J.; LEHMANN, J.. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. Springer, Berlin, 2014.
- 43 GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K.; RANJAN, S.. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer, New York, 2008.
- 44 <https://pressroom.toyota.com/toyota-mirai-sets-guinness-world-records-title-with-845-mile-zero-emission-journey/>. Acesso em 15/08/2022.

- 45 HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J.. CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 2018-2019, 99th Edition / Boca Raton, Florida: CRC Press.
- 46 JOHNSON, T. C.; MORRISA, D. J.; WILLS, M.. *Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts*. Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 81-88. <https://doi.org/10.1039/B904495G>.
- 47 PIOLA, L.; FERNÁNDEZ-SALAS, J. A.; NAHRA, F.; POATER, A.; CAVALLO, L.; NOLAN, S. T.. *Ruthenium-catalysed decomposition of formic acid: Fuel cell and catalytic applications*. Molecular Catalysis, 2017, 440, 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.021>.
- 48 FUKUZUMI, S.; SUENOBU, T.. *Hydrogen storage and evolution catalysed by metal hydride complexes*. Dalton Trans., 2013, 42, 18-28. <https://doi.org/10.1039/C2DT31823G>.
- 49 NEARY, M. C.; PARKIN, G.. *Dehydrogenation, disproportionation and transfer hydrogenation reactions of formic acid catalyzed by molybdenum hydride compounds*. Chem. Sci., 2015, 6, 1859-1865. <https://doi.org/10.1039/C4SC03128H>.
- 50 BARNARD, J. H.; WANG, C.; NEIL G. BERRYA, N. G.; XIAO, J.. *Long-range metal-ligand bifunctional catalysis: cyclometallated iridium catalysts for the mild and rapid dehydrogenation of formic acid*. Chem. Sci., 2013, 4, 1234-1244. <https://doi.org/10.1039/C2SC21923A>.
- 51 WANG, W. H.; ERTEM, M. Z.; XU, S.; ONISHI, N.; MANAKA, Y.; SUNA, Y.; KAMBAYASHI, H.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E.; HIMEDA, Y.. *Highly Robust Hydrogen Generation by Bioinspired Ir Complexes for Dehydrogenation of Formic Acid in Water: Experimental and Theoretical Mechanistic Investigations at Different pH*. ACS Catal. 2015, 5, 5496-5504. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01090>.
- 52 WANG, Z.; LU, S. M.; WU, J.; LI, C.; XIAO, J.. *Iodide-Promoted Dehydrogenation of Formic Acid on a Rhodium Complex*. Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 490-496. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501061>.
- 53 GU, X.; LU, Z. H.; JIANG, H. L.; AKITA, T.; XU, Q.. *Synergistic Catalysis of Metal-Organic Framework-Immobilized Au-Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic*

*Acid for Chemical Hydrogen Storage.* J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 11822-11825.  
<https://doi.org/10.1021/ja200122f>.

54 GUAN, C.; ZHANG, D.-D.; PAN, Y.; IGUCHI, M.; AJITHA, M. J.; HU, J.; LI, H.; YAO, C.; HUANG, M.-H.; MIN, S.; *Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand.* Inorg. Chem. 2017, 56 (1), 438-445.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02334>.

55 ZHOU, J. *Theoretical investigation on the ruthenium catalyzed dehydrogenation of formic acid and ligand effect.* Applied Catalysis A: General , 2016, 515, 101-107.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.043>.

56 ONISHI, N.; KANEKA, R.; KAWANAMI, H.; HIMEDA, Y.. *Recent Progress in Homogeneous Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid.* Molecules, 2022, 27, 455-467.  
<https://doi.org/10.3390/molecules27020455>.

57 EPPINGER, J.; HUANG, K. W.. *Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier.* ACS Energy Lett. 2017, 2, 188-195. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>.

58 GUAN, C.; PAN, Y.; ZHANG, T.; AJITHA, M. J.; HUANG, K.-W.. (2020). *An update on Formic Acid Dehydrogenation by Homogeneous Catalysis.* Chemistry An Asian Journal, 2020, 15, 937-946. <https://doi.org/10.1002/asia.201901676>.

59 ASLAM, N. M.; MASDAR, M. S.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W.. *Overview on Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs) as an energy sources.* APCBEE Procedia, 2012, 3, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.042>.

60 FRENKLAH, A.; TREIGERMAN, Z.; SASSON, Y; KOZUCH, S.. *Formic acid dehydrogenation by ruthenium catalyst - computational and kinetic analysis with the energy span model.* European Journal of Organic Chemistry, 2019, 591-597.  
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201801226>.

61 TREIGERMAN, Z.; SASSON, Y. *Further Observations on the Mechanism of Formic Acid Decomposition by Homogeneous Ruthenium Catalyst.* Chemistry Select, 2017, 2, 5816-5823. <https://doi.org/10.1002/slct.201701119>.

62 MELLONE, I.; PERUZZINI, M.; ROSI, L.; MELLMANN, D.; JUNGE, H.; BELLERC, M.; GONSALVI, L.. *Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium*

*complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP<sub>3</sub>.* Dalton Trans., 2013, 42, 2495-2501. <https://doi.org/10.1039/C2DT32043F>.

63 PATRA, S.; AWASTHI, M. K.; RAI, R. K.; DEKA, H.; MOBIN, S. M.; SINGH, S. K.. *Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by Water-Soluble Ruthenium Complexes: X-ray Crystal Structure of a Diruthenium Complex.* European Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 7, 1046-1053. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801501>.

64 XIN, Z.; ZHANG, J.; SORDAKIS, K.; BELLER, M.; DU, C.-X.; LAURENCZY, G.; LI, Y.. *Towards Hydrogen Storage through an Efficient Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid.* ChemSusChem, 2018, 11(13), 2077-2082. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800408>.

65 IGLESIAS, M.; ORO, L. A.. *Mechanistic Considerations on Homogeneously Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation.* European Journal of Inorganic Chemistry, 2018, (20-21), 2125-2138. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800159>.

66 WANG, Z.; LU, S.-M.; LI, J.; WANG, J.; LI, C.. *Unprecedentedly High Formic Acid Dehydrogenation Activity on an Iridium Complex with an N,N'-Diimine Ligand in Water.* Chem. Eur. J., 2015, 21, 12592-12595. <https://doi.org/10.1002/chem.201502086>.

67 SANI, S. E.; ALADE, T. A.; AGBOOLA, O.; ALABA, P. A.. *Catalytic dehydrogenation of formic acid-triethanolamine mixture using copper nanoparticles.* International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45, 4606-4624. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.121>.

68 WINKHAUS, G.; SINGER, H. *Ruthen(II)-komplexe mit zweizähnigem cycloheptatrien und benzol.* J. Organomet. Chem. 1967, 7, 487-491. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)85370-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)85370-X).

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

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

- 71 TENHUMBERG, N.; BÜKER, K.. *Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies*. Chemie Ingenieur Technik, 2020, 92, No. 10, 1586-1595. <https://doi.org/10.1002/cite.202000090>.
- 72 PRINZHOFER, A.; MORETTI, I.; FRANÇOLIN, J.; PACHECO, C.; D'AGOSTINO, A.; WERLY, J.; RUPIN, F.. *Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H<sub>2</sub>-emitting structure*. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44 (12), 5676-5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.
- 73 MORETTI, I.; PRINZHOFER, A.; FRANÇOLIN, J.; PACHECO, C.; ROSANNE, M.; RUPIN, F.; MERTENS, J.. *Long term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a Brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions*. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46 (5), 3615-3628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>.
- 74 EPE-Ministério de Minas e Energia. Plano Decenal de Expansão de Energia 2031. Disponível em <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202031\\_RevisaoPosCP\\_rvFinal\\_v2.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202031_RevisaoPosCP_rvFinal_v2.pdf)>. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2022. Acesso em 31/08/2023.
- 75 Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional do Hidrogênio, Plano de Trabalho Trienal 2023-2025. Disponível em <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/PlanodeTrabalhoTrienalPNH2.pdf>>. Programa Nacional do Hidrogênio. Brasília, 2023. Acesso em 31/08/2023.
- 76 Ministério de Minas e Energia. Programa Nacional do Hidrogênio, Proposta de Diretrizes Julho de 2021. Disponível em <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-apresenta-ao-cnpe-proposta-de-diretrizes-para-o-programa-nacional-do-hidrogenio-pnh2/HidrognioRelatriodiretrizes.pdf>>. 2021. Acesso em 31/08/2023.
- 77 EPE. Balanço Energético Nacional 2023: Ano base 2022. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topicos-687/BEN2023.pdf>>. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2023. Acesso em 29/08/2023.
- 78 EPE. BEN 2023 Relatório Síntese: Ano base 2022. <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topicos-687/BEN2023.pdf>>.

681/BEN\_S%C3%ADntese\_2023\_PT.pdf>. Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2023. Acesso em 29/08/2023.

79 EPE-Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Energia 2050. Disponível em <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topicos-563/Relatorio%20Final%20do%20PNE%202050.pdf>>. Brasília: MME/EPE, 2020. Acesso em 31/08/2023.

80 IEA. The Future of Hydrogen Seizing today's opportunities. Disponível em <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The\\_Future\\_of\\_Hydrogen.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf)>. 2019. Acesso em 12/06/2023.

81 IEA. Key World Energy Statistics 2020. Disponível em <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/1b7781df-5c93-492a-acd6-01fc90388b0f/Key\\_World\\_Energy\\_Statistics\\_2020.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/1b7781df-5c93-492a-acd6-01fc90388b0f/Key_World_Energy_Statistics_2020.pdf)>. 2020. Acesso em 12/06/2023.

82 IEA. Energy Technology Perspectives 2020. Disponível em <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy\\_Technology\\_Perspectives\\_2020\\_PDF.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/7f8aed40-89af-4348-be19-c8a67df0b9ea/Energy_Technology_Perspectives_2020_PDF.pdf)>. 2020. Acesso em 12/06/2023.

83 ALBATAYNEH, A.; JUAIDI, A.; JARADAT, M.; MANZANO-AGUGLIARO, F.. *Future of Electric and Hydrogen Cars and Trucks: An Overview*. Energies, 2023, 16, 3230-3246. <https://doi.org/10.3390/en16073230>.

84 MA, Z.; LEGRAND, U.; PAHIJA, E.; TAVARES, J. R.; BOFFITO, D. C.. *From CO<sub>2</sub> to Formic Acid Fuel Cells*. Ind. Eng. Chem. Res., 2021, 60 (2), 803-815. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04711>.

85 LOGES, B.; BODDIEN, A.; JUNGE, H.; BELLER, M.. *Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>Fuel Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(21), 3962–3965. <https://doi.org/10.1002/anie.200705972>.

86 FELLAY, C.; DYSON, P.; LAURENCZY, G.. *A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst*. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(21), 3966–3968. <https://doi.org/10.1002/anie.200800320>.

- 87 IGUCHI, M.; ONISHI, N.; HIMEDA, Y.; KAWANAMI, H.. *Ligand Effect on the Stability of Water-soluble Iridium Catalysts for The High-pressure Hydrogen Gas Production by Dehydrogenation of Formic Acid.* ChemPhysChem, 2019, 20 (10), 1296-1300. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900137>.
- 88 IGUCHI, M.; HIMEDA, Y.; MANAKA, Y.; KAWANAMI, H.. *Development of an Iridium-Based Catalyst for High-Pressure Evolution of Hydrogen from Formic Acid.* ChemSusChem, 2016, 9 (19), 2749-2753. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600697>.
- 89 FELLAY, C.; YAN, N.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G.. *Selective Formic Acid Decomposition for High-Pressure Hydrogen Generation: A Mechanistic Study.* Chemistry - A European Journal, 2009, 15 (15), 3752-3760. <https://doi.org/10.1002/chem.200801824>.
- 90 WEI, D.; SANG, R.; SPONHOLZ, P.; JUNGE, H.; BELLER, M.. *Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using a Mn-pincer complex in the presence of lysine.* Nature Energy, 2022, 7 (5), 438-447. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01019-4>.
- 91 MAŁECKI, J. G.; MAROŃ, A.. *A ruthenium(II) hydride carbonyl complex with 4-phenylpyrimidine as co-ligand.* Transition Met Chem, 2012, 37, 727–734. <https://doi.org/10.1007/s11243-012-9644-x>.

**Apêndice A - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para os ligantes**

Figura A1. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o ligante 2,4-dimetil. (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

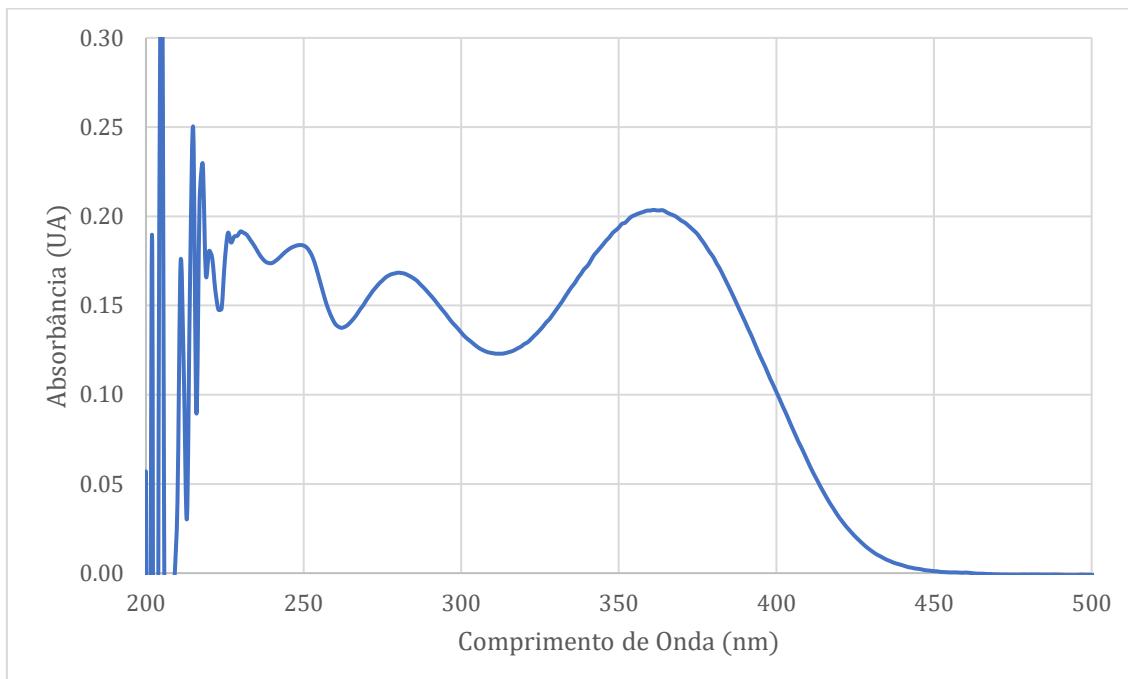


Figura A2. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante 2,6-dimetil. (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

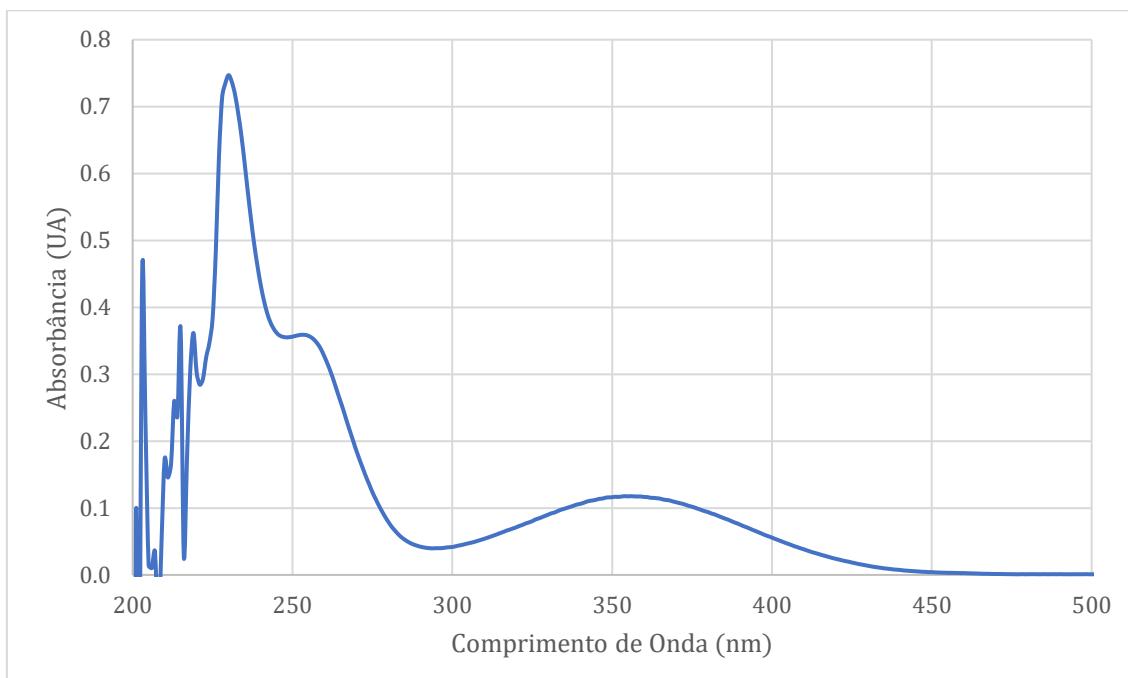


Figura A3. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante 2,4,6-trimetil. (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

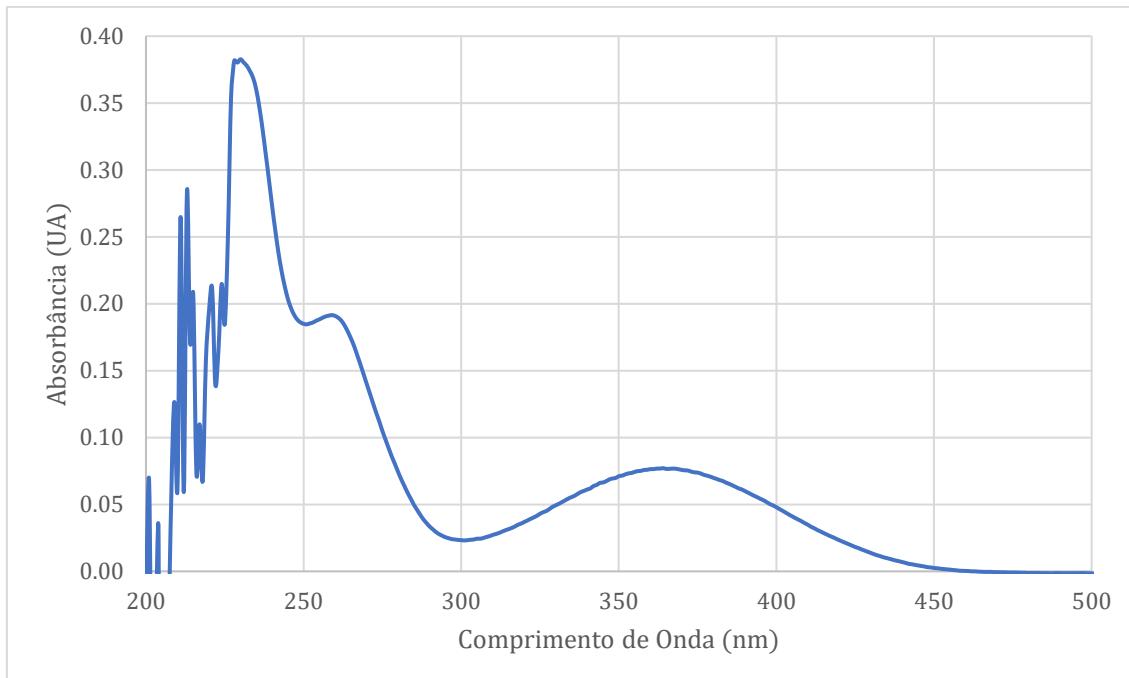


Figura A4. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante 2,6-diisopropil. (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

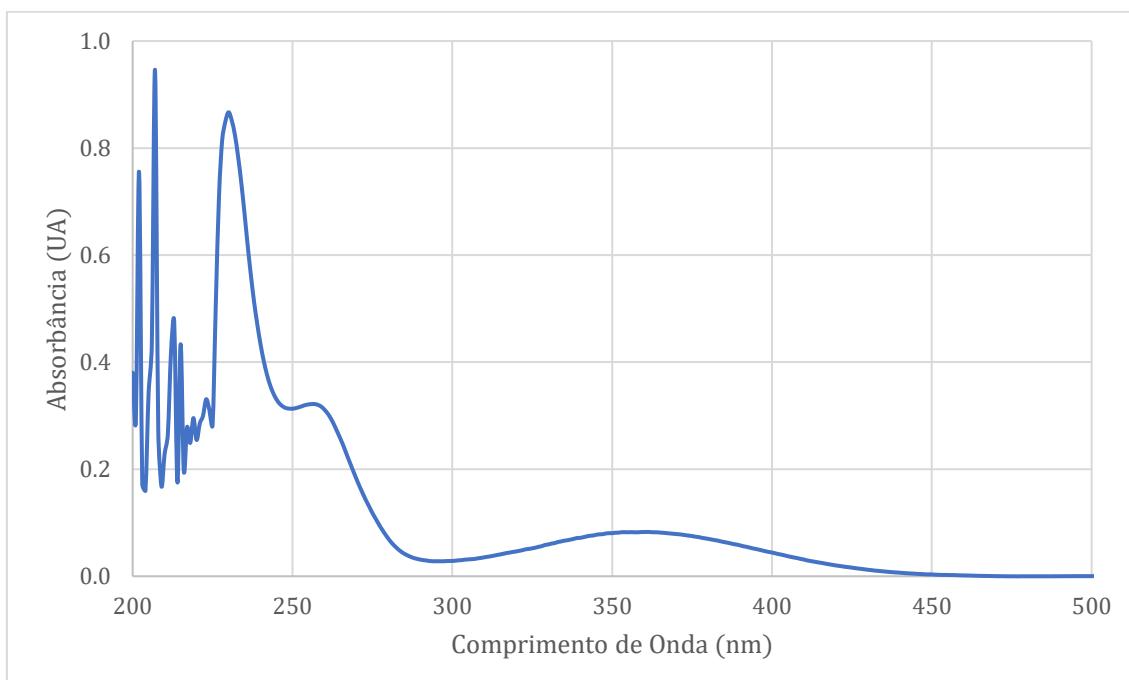


Figura A5. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante bifenil.  
(Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

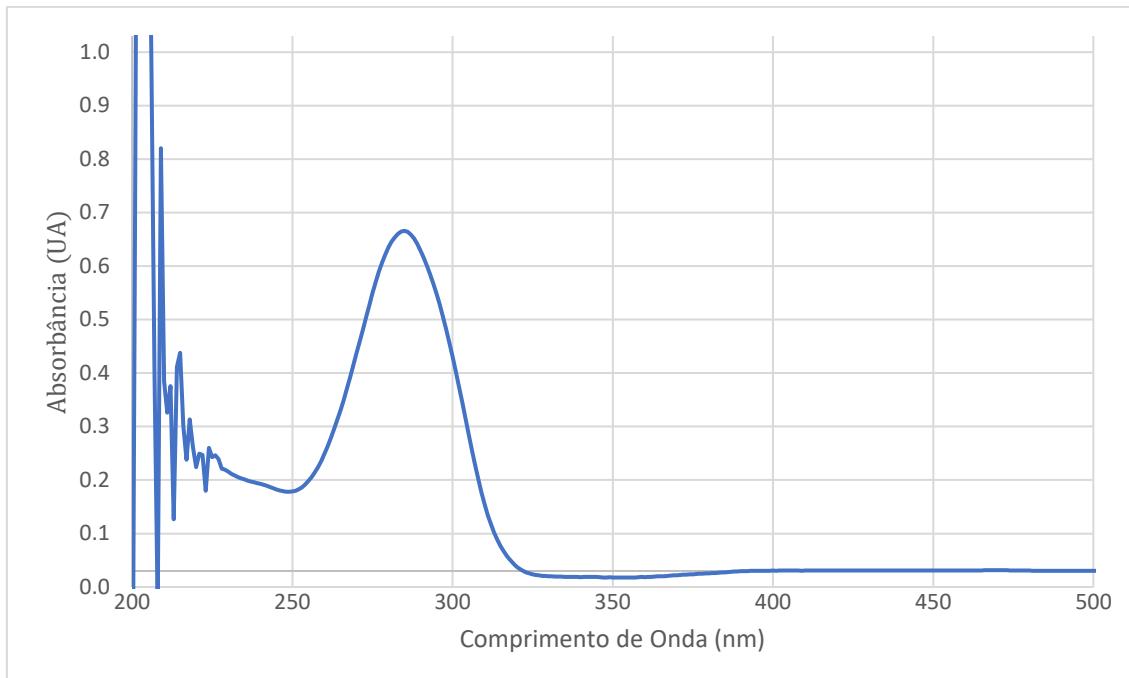


Figura A6. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante 4-flúor.  
(Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

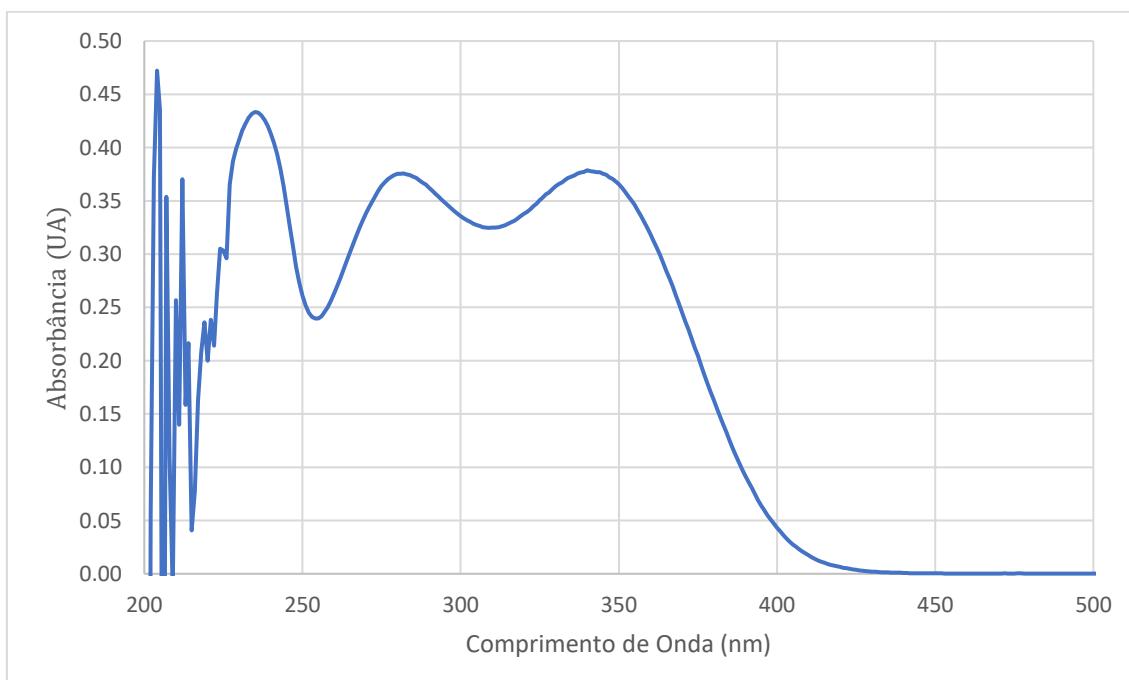


Figura A7. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante 4-cloro. (Solvente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).

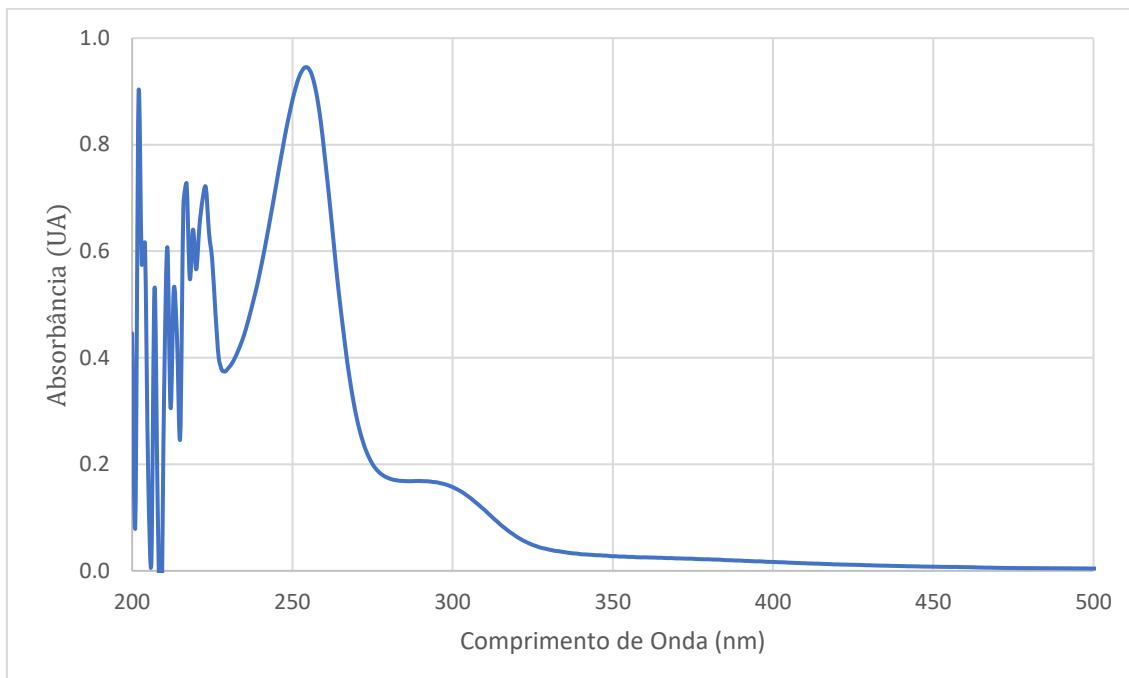
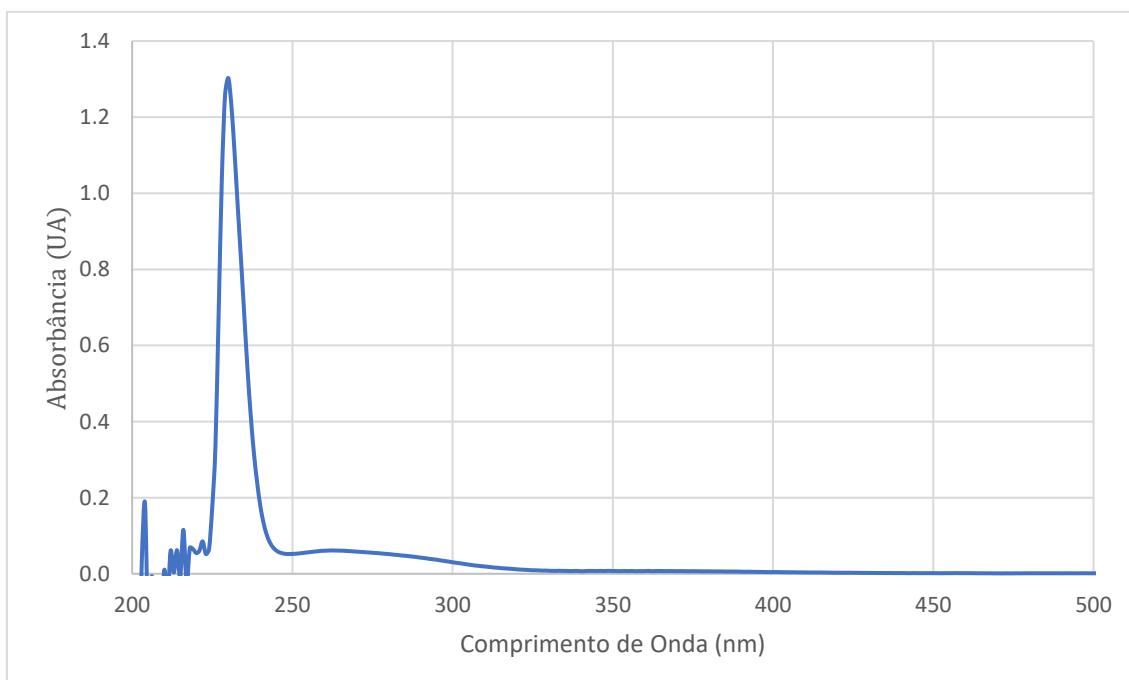


Figura A8. Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o ligante cicloexil. (Solvente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $10^{-8}$  mol L $^{-1}$ ).



**Apêndice B – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) para os ligantes.**

Figura B1 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 2,4-dimetil.

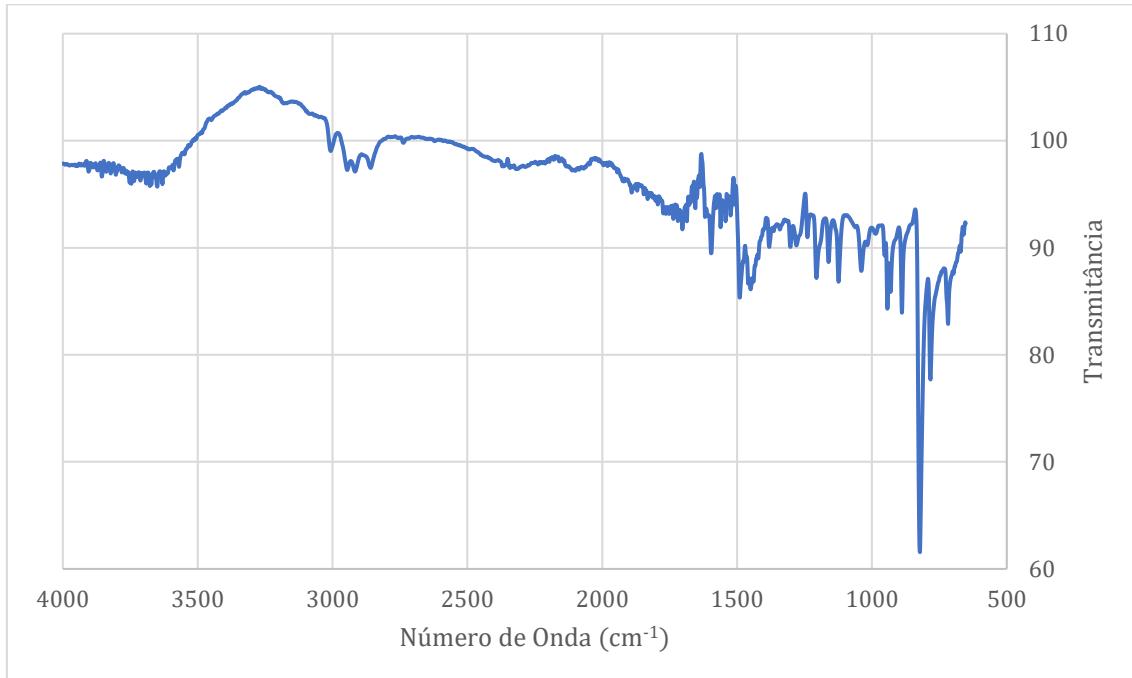


Figura B2 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 2,6-dimetil.

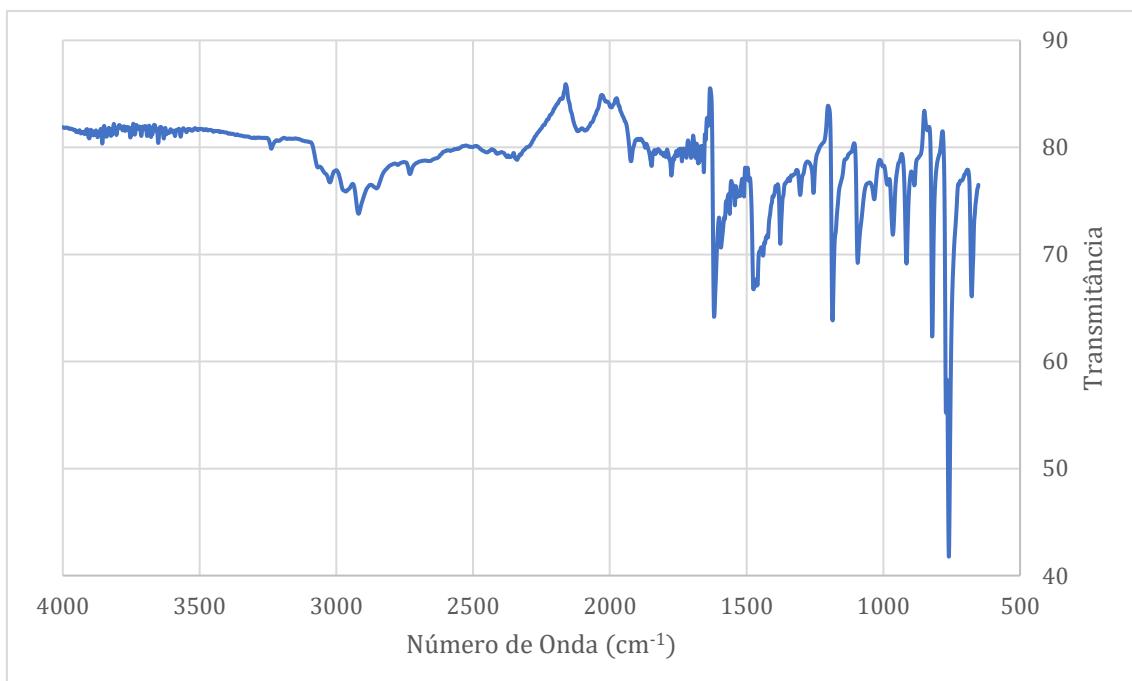


Figura B3 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 2,4,6-trimetil.

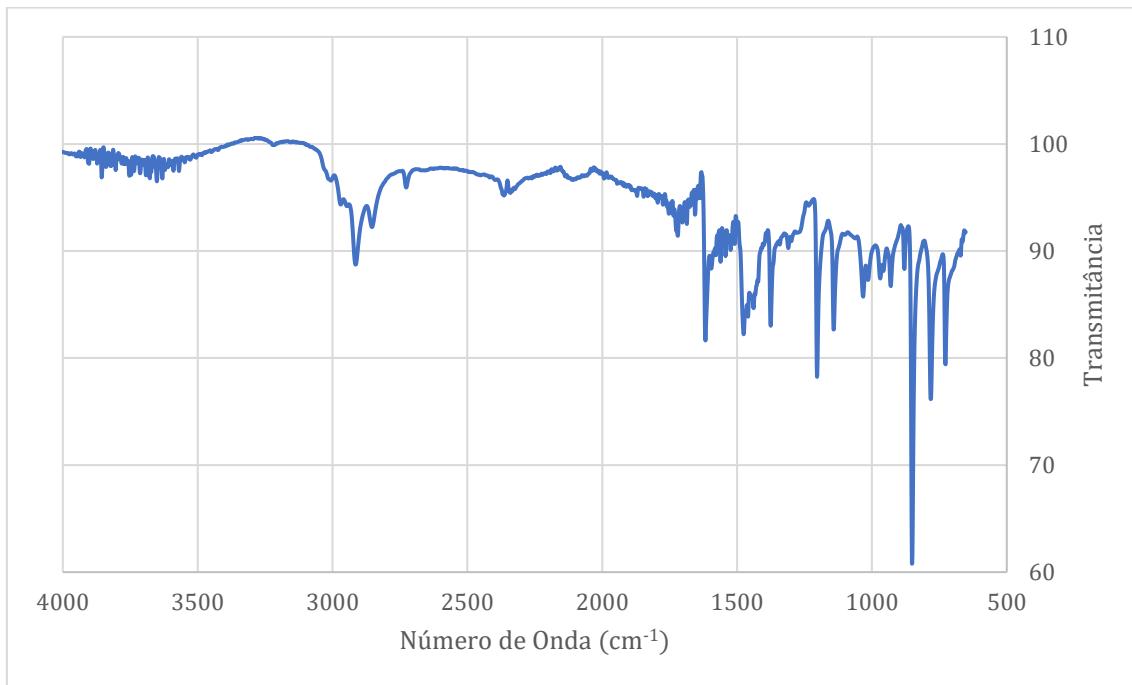


Figura B4 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 2,6-diisopropil.

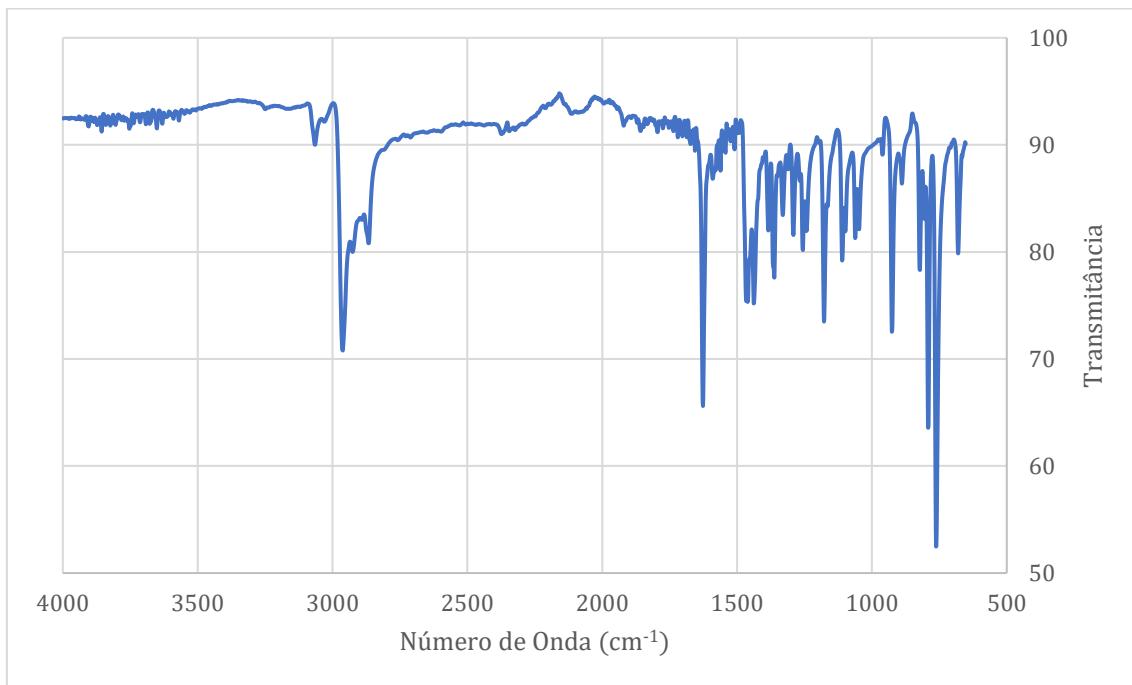


Figura B5 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante bifenil.

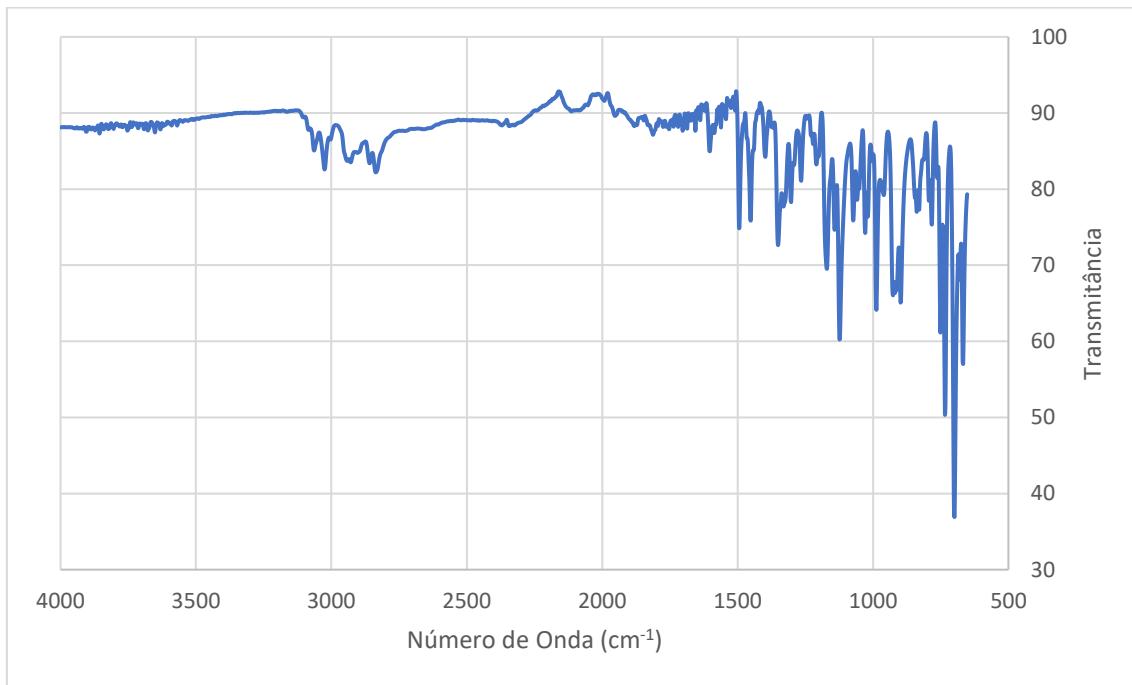


Figura B6 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 4-flúor.

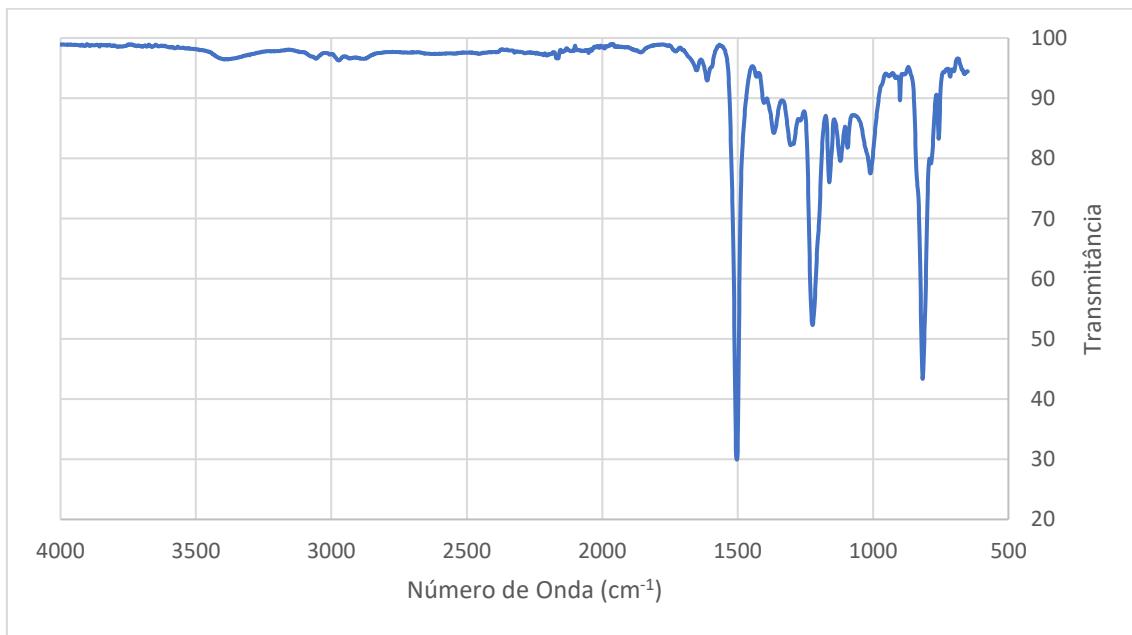


Figura B7 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 4-cloro.

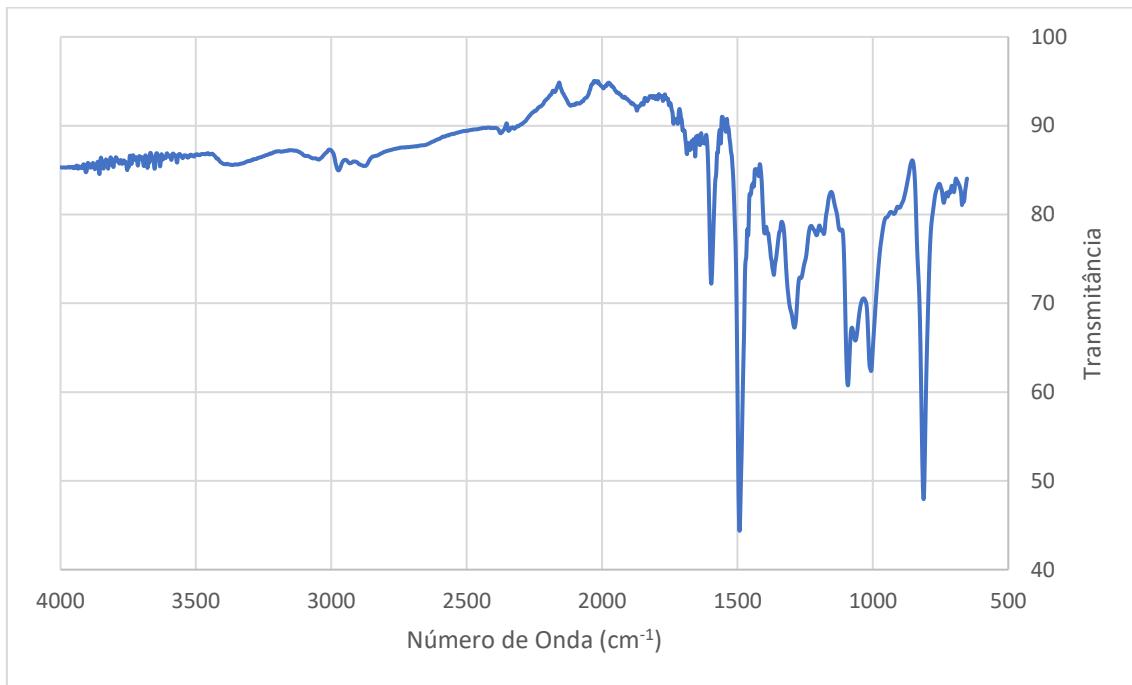
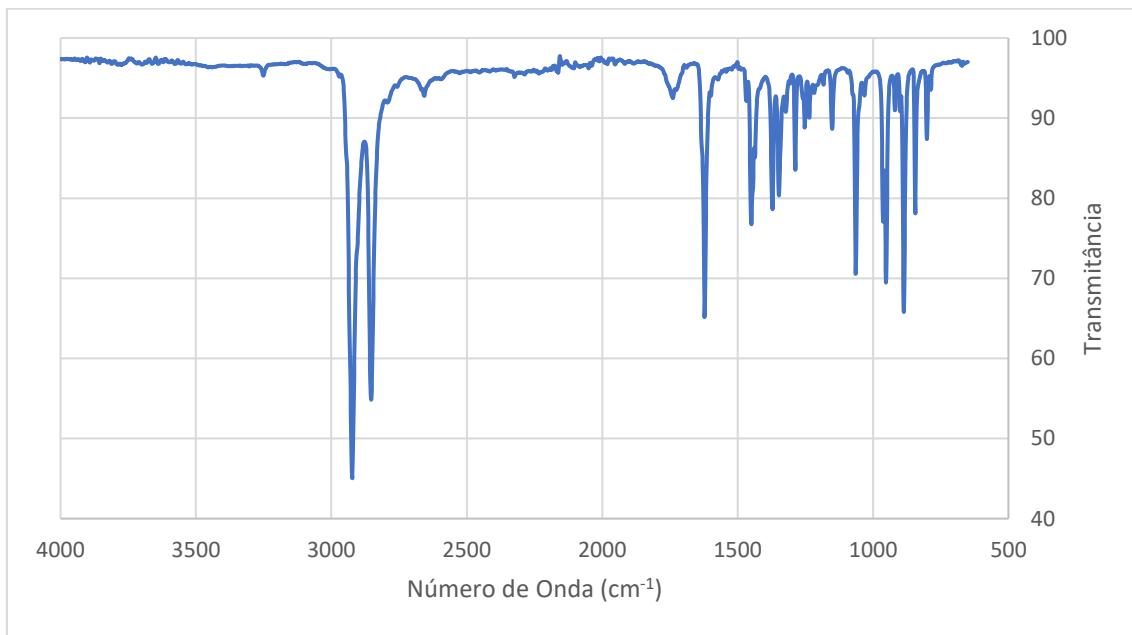


Figura B8 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante cicloexil.



### Apêndice C – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) para os ligantes

Figura C1 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 2,4-dimetil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

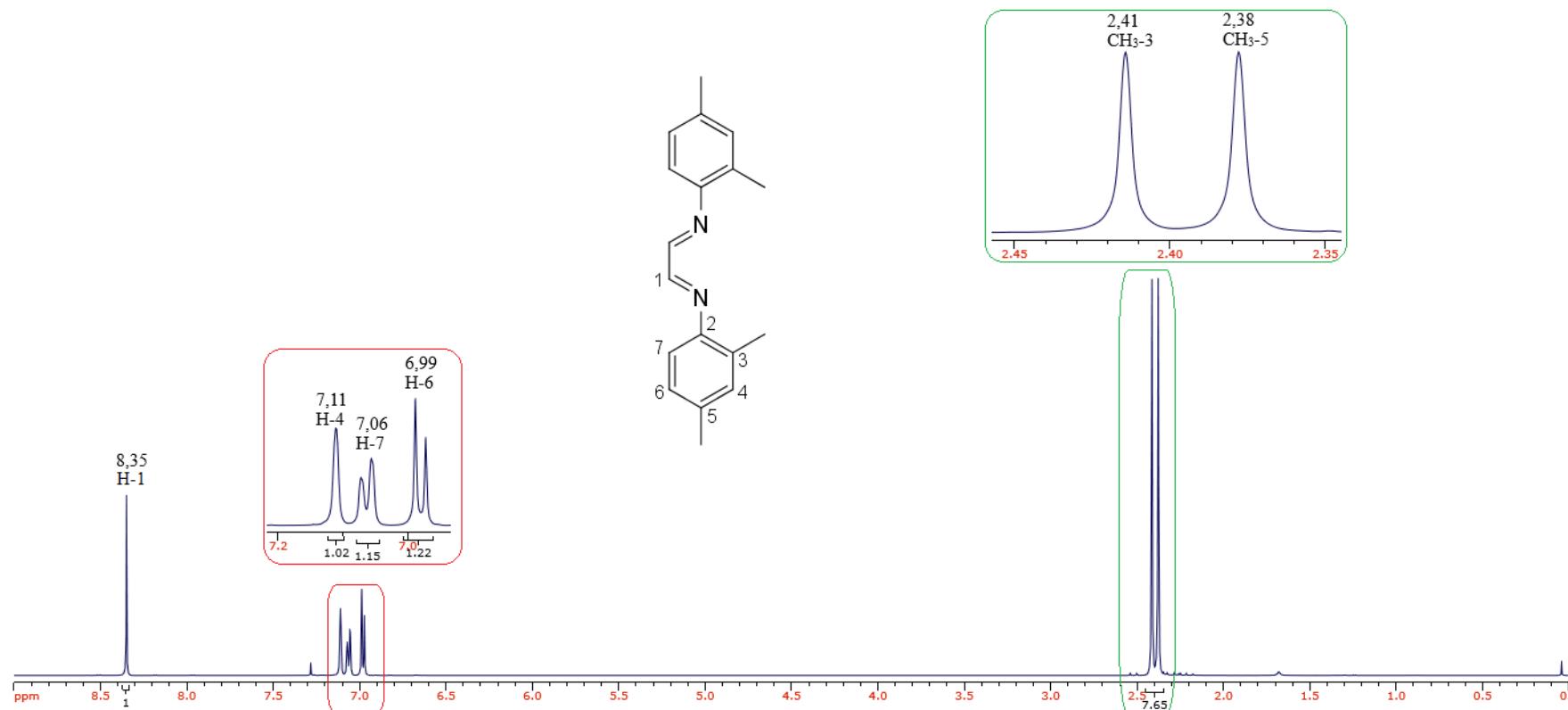


Figura C2 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 2,6-dimetil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

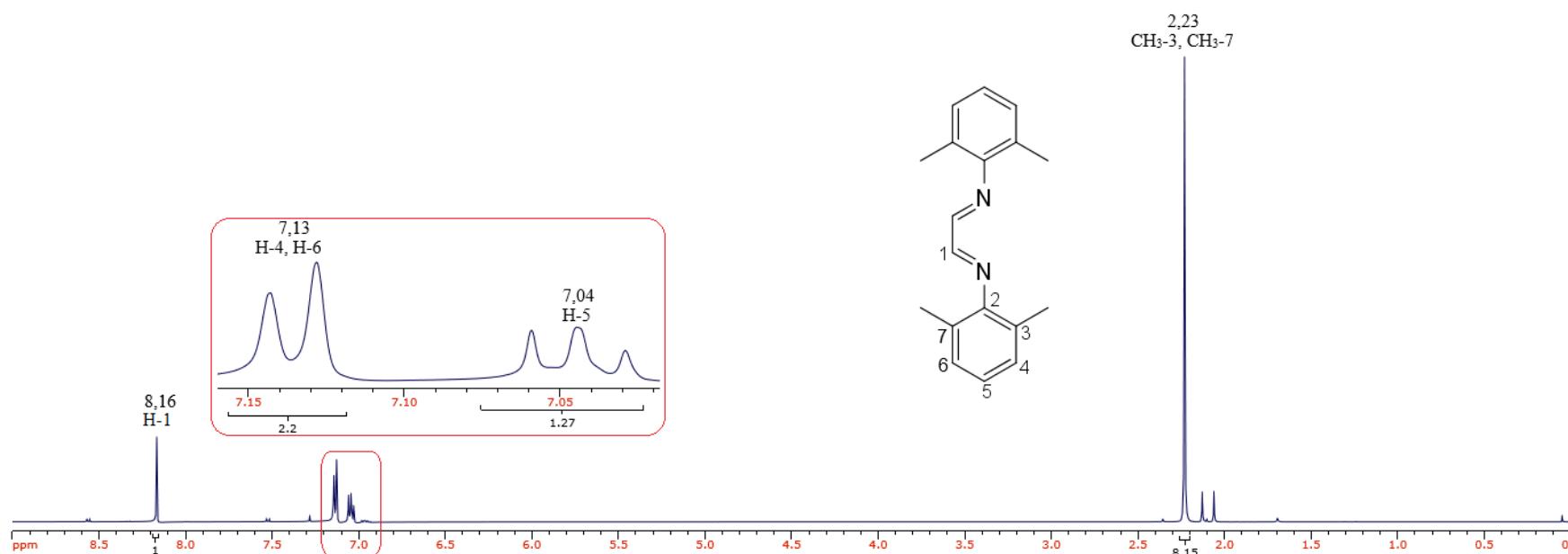


Figura C3 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 2,4,6-trimetil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

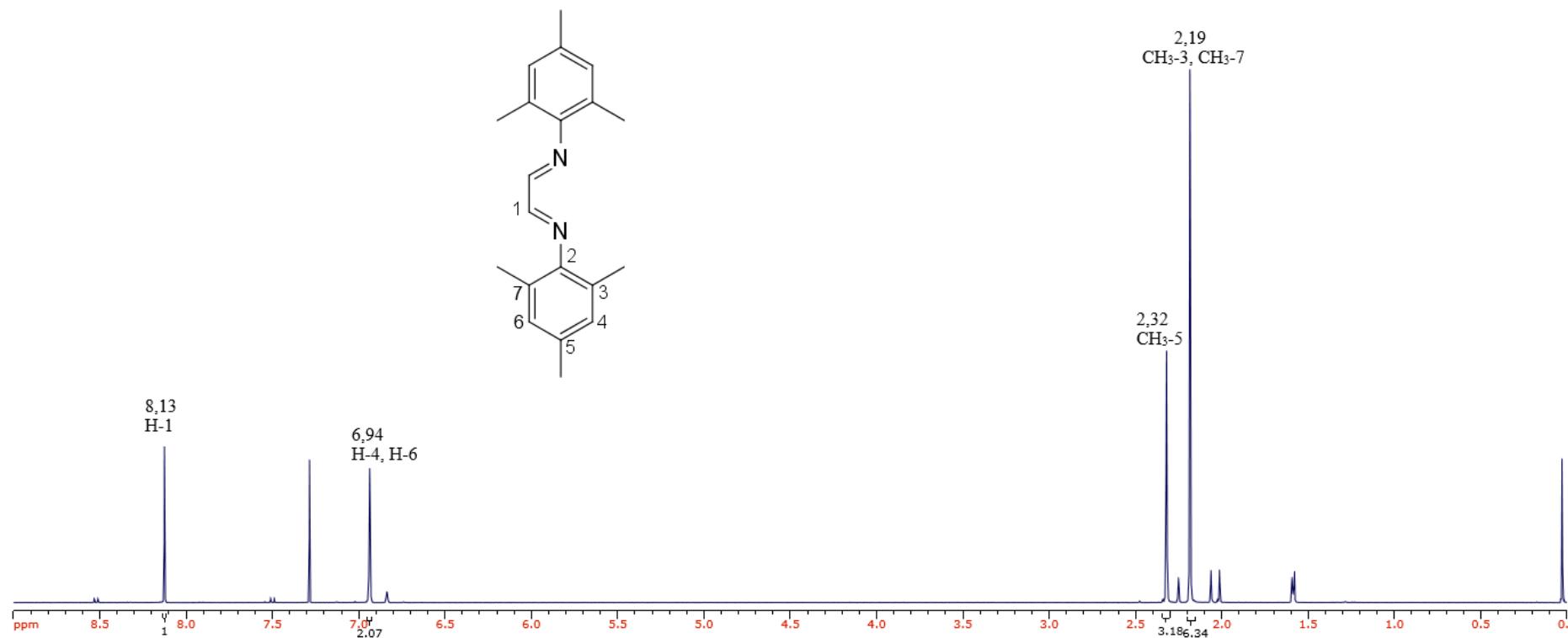


Figura C4 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 2,6-diisopropil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

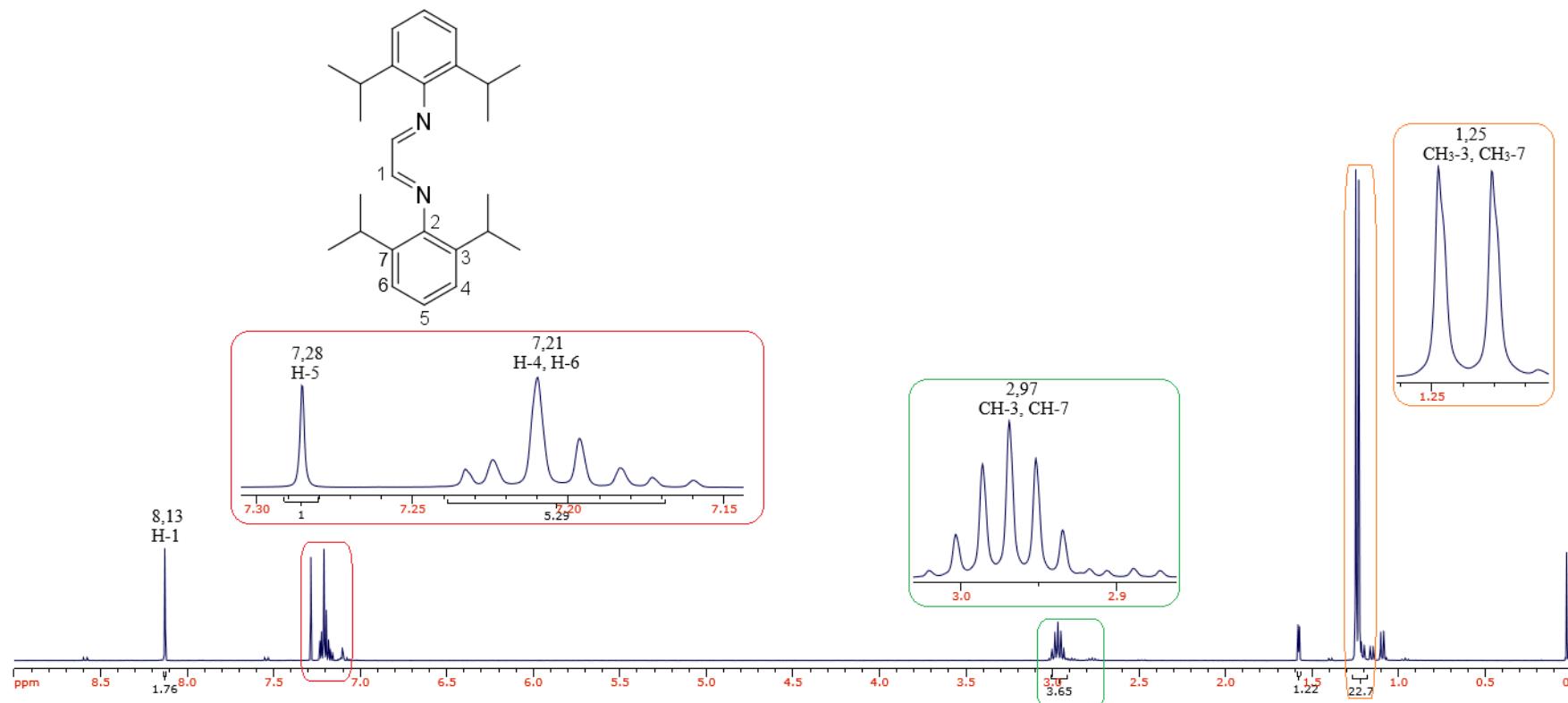


Figura C5 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante bifenil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

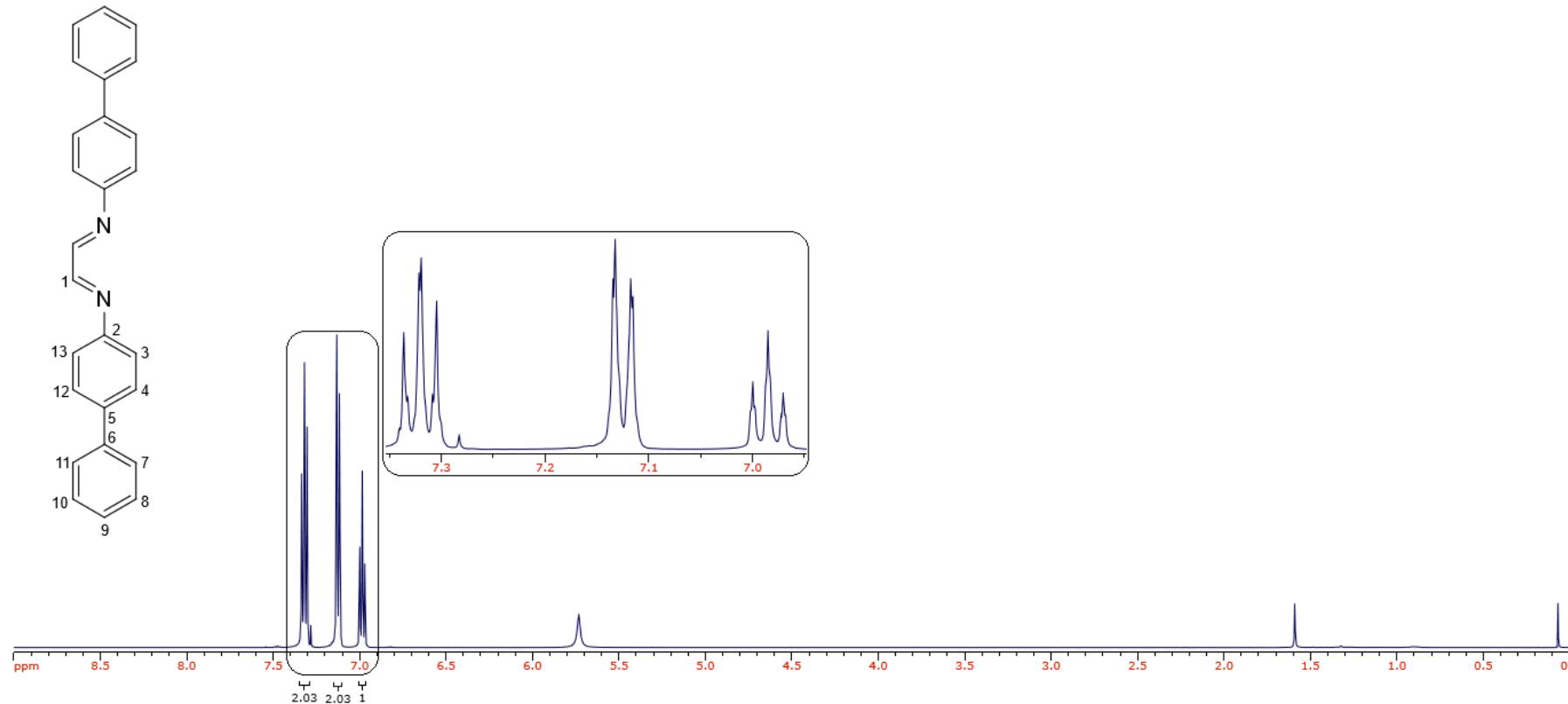


Figura C6 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 4-flúor. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

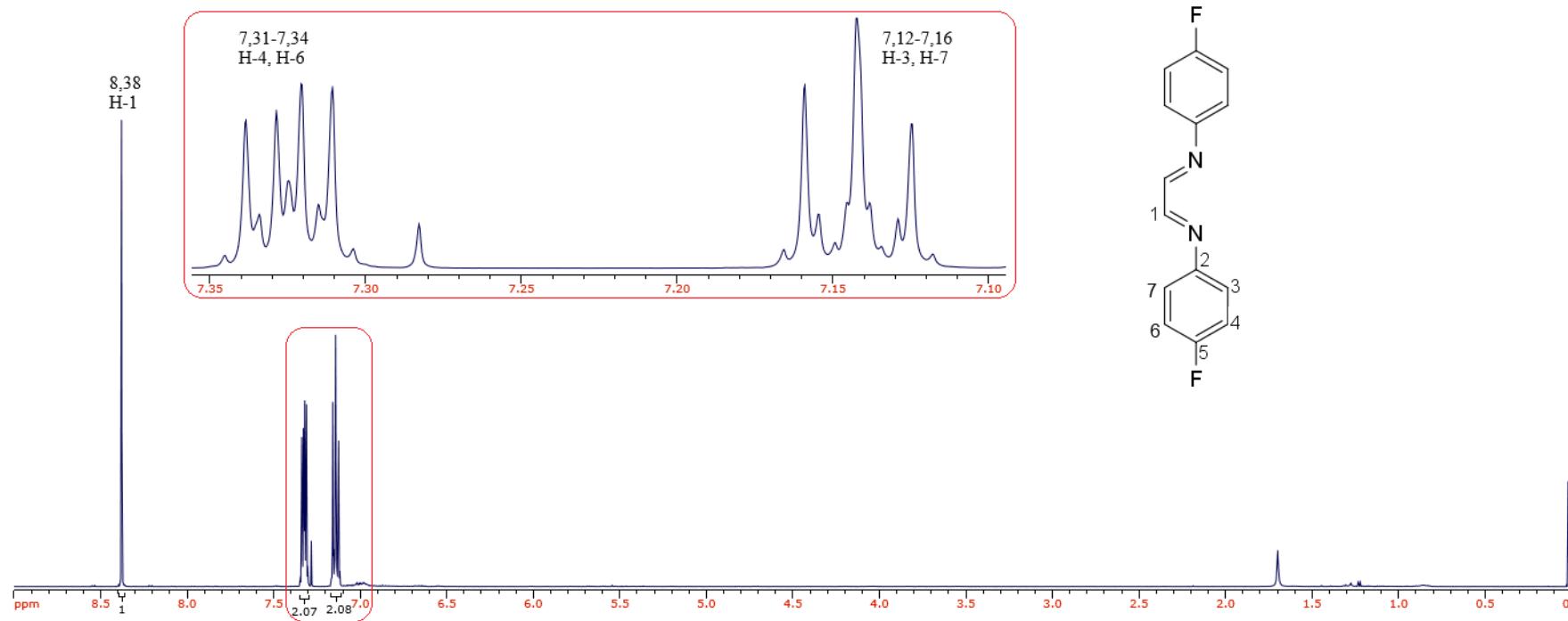


Figura C7 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante 4-cloro. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

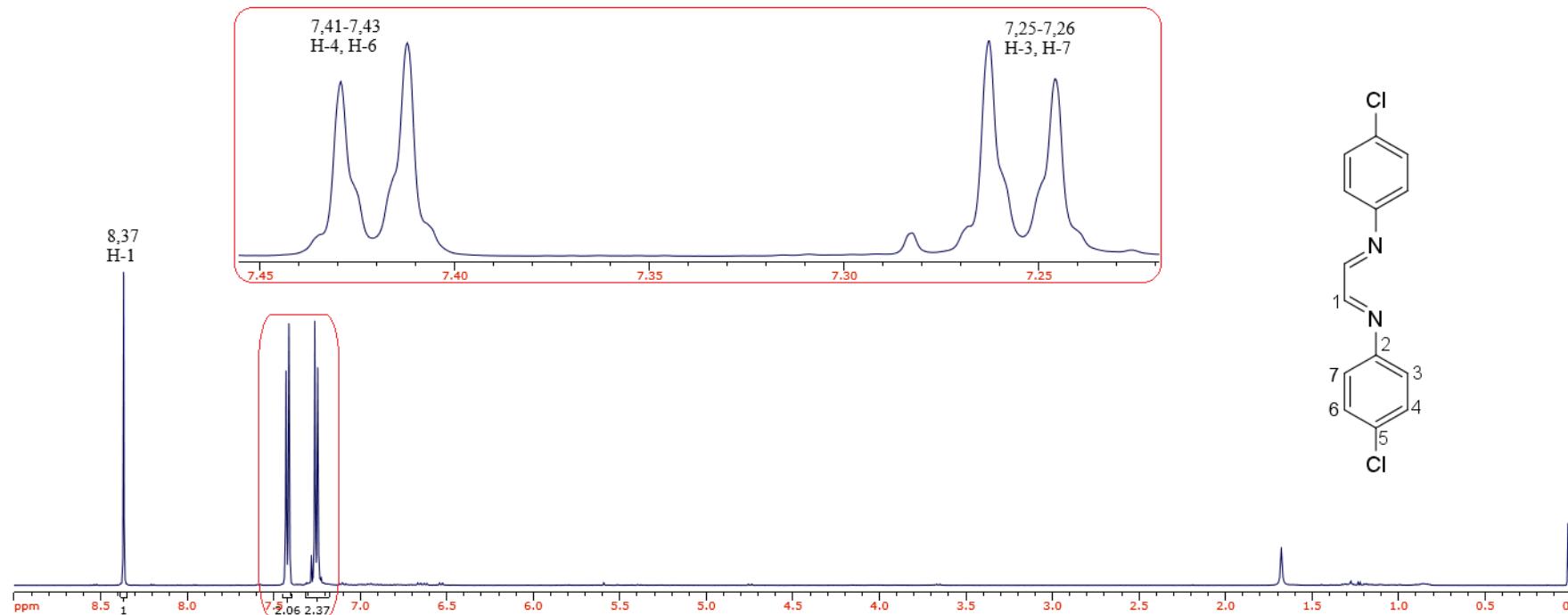
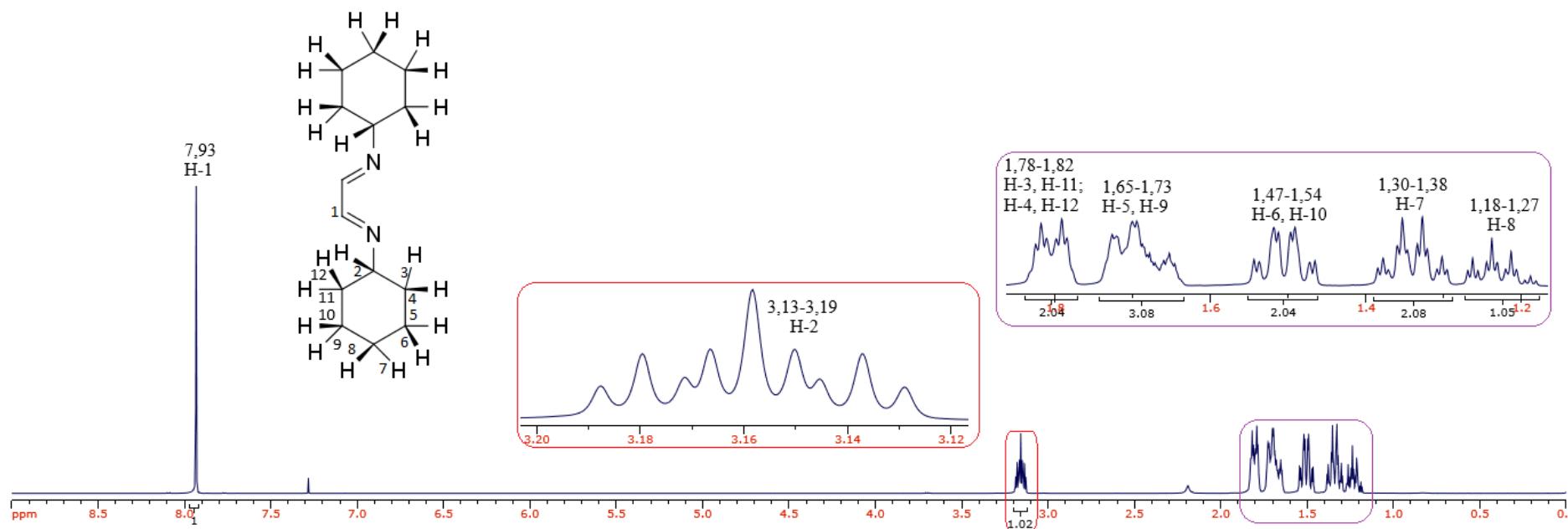


Figura C8 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o ligante cicloexil. (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



**Apêndice D – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^{13}\text{C}$ ) para os ligantes diimínicos**

Figura D1 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 2,4-dimetil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

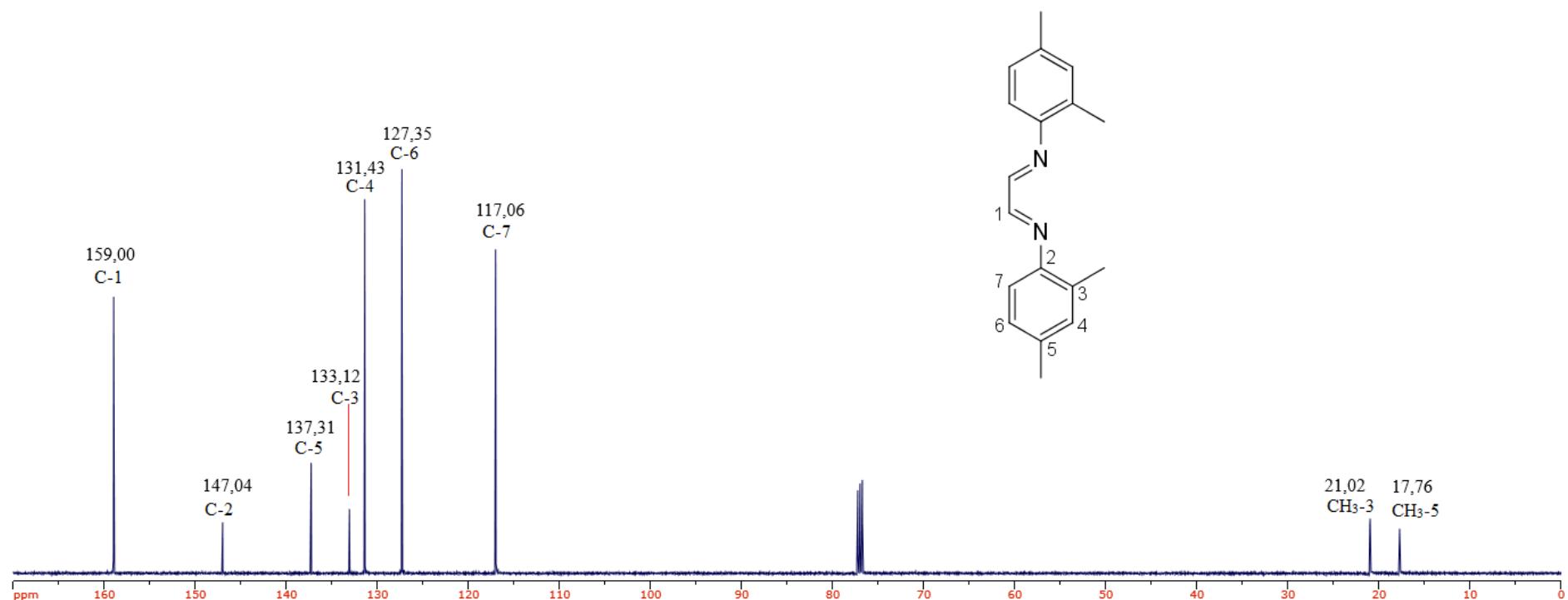


Figura D2 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 2,6-dimetil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

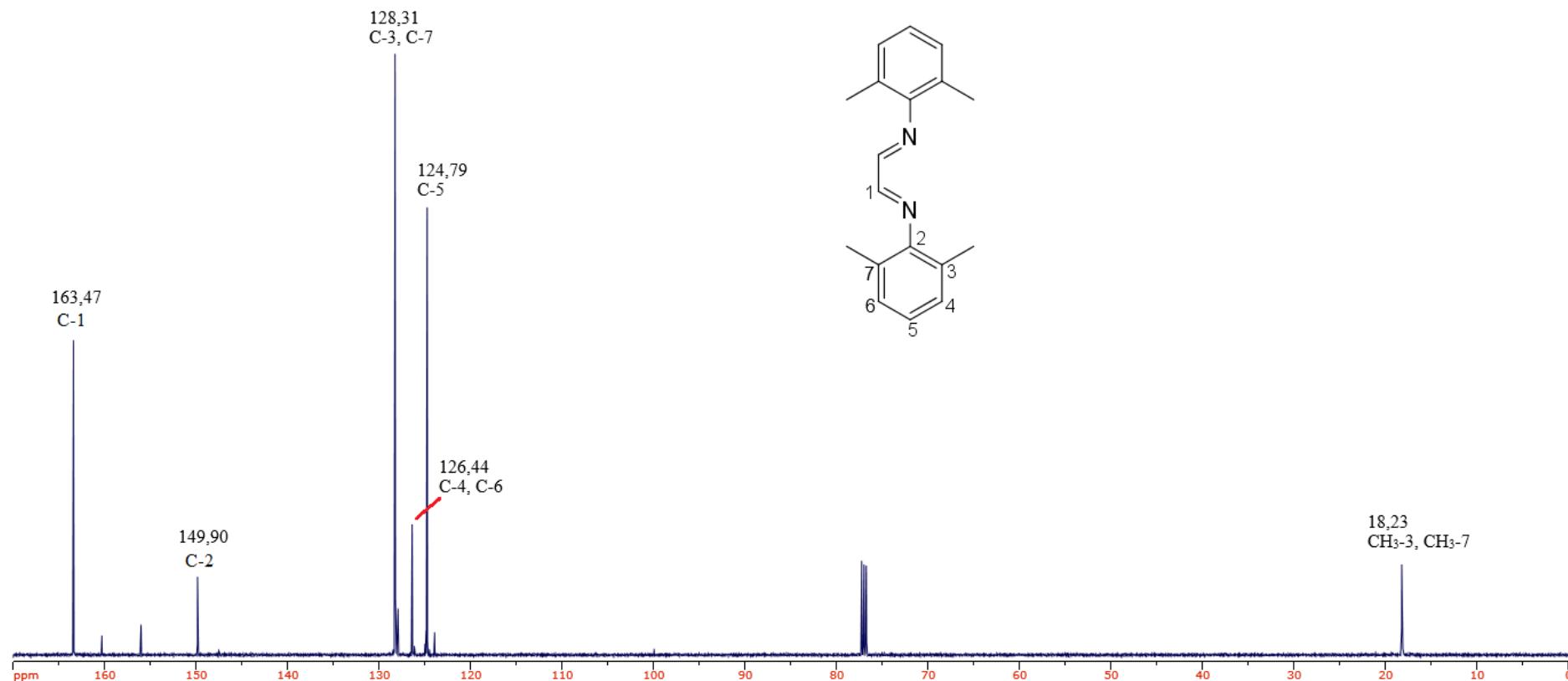


Figura D3 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 2,4,6-trimetil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

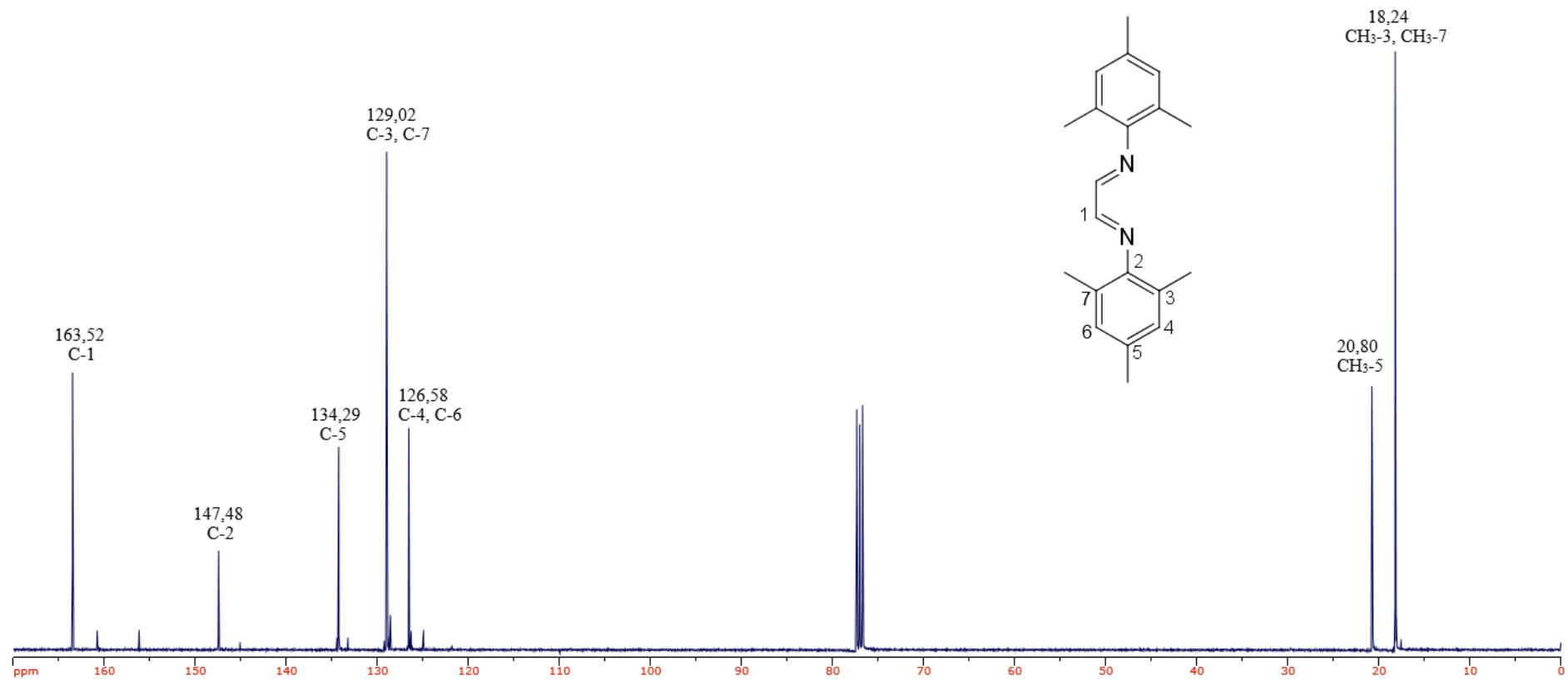


Figura D4 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 2,6-diisopropil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

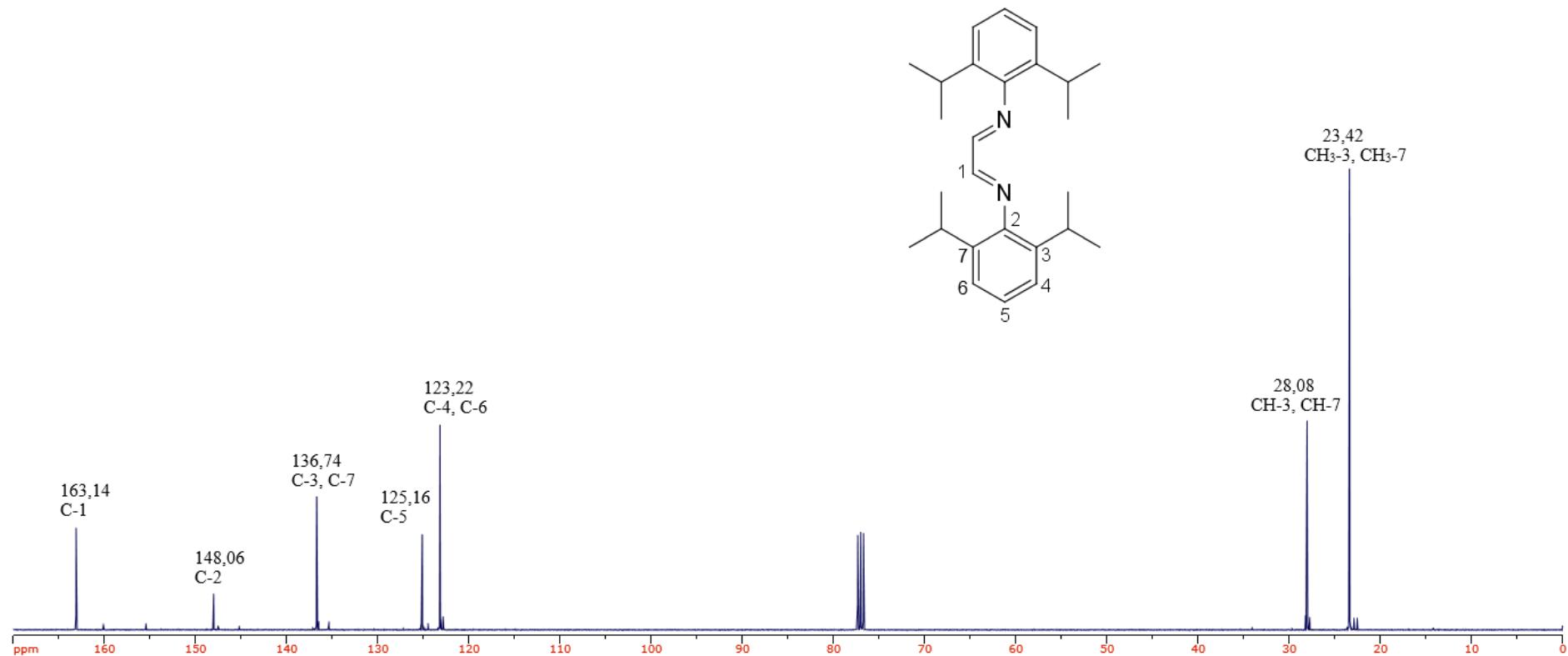


Figura D5 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante bifenil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

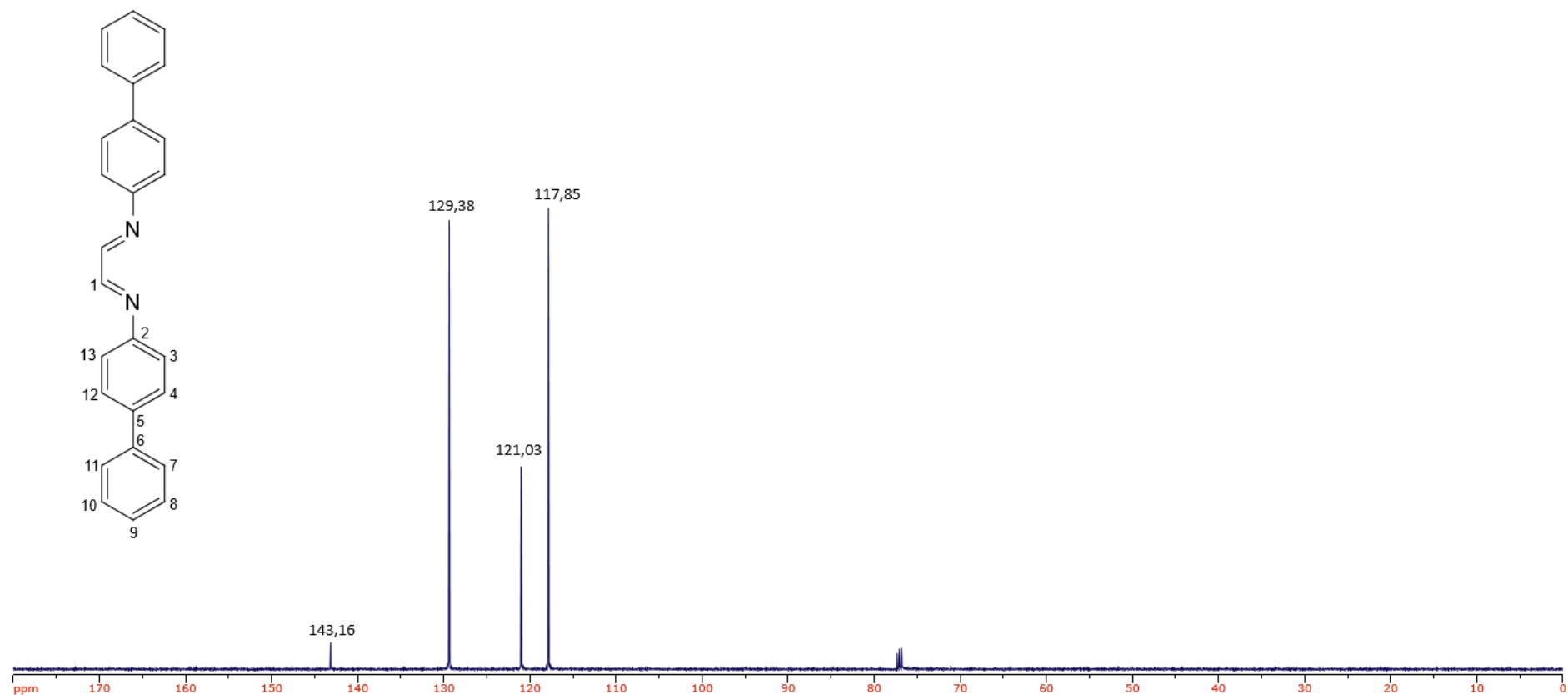


Figura D6 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 4-flúor. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

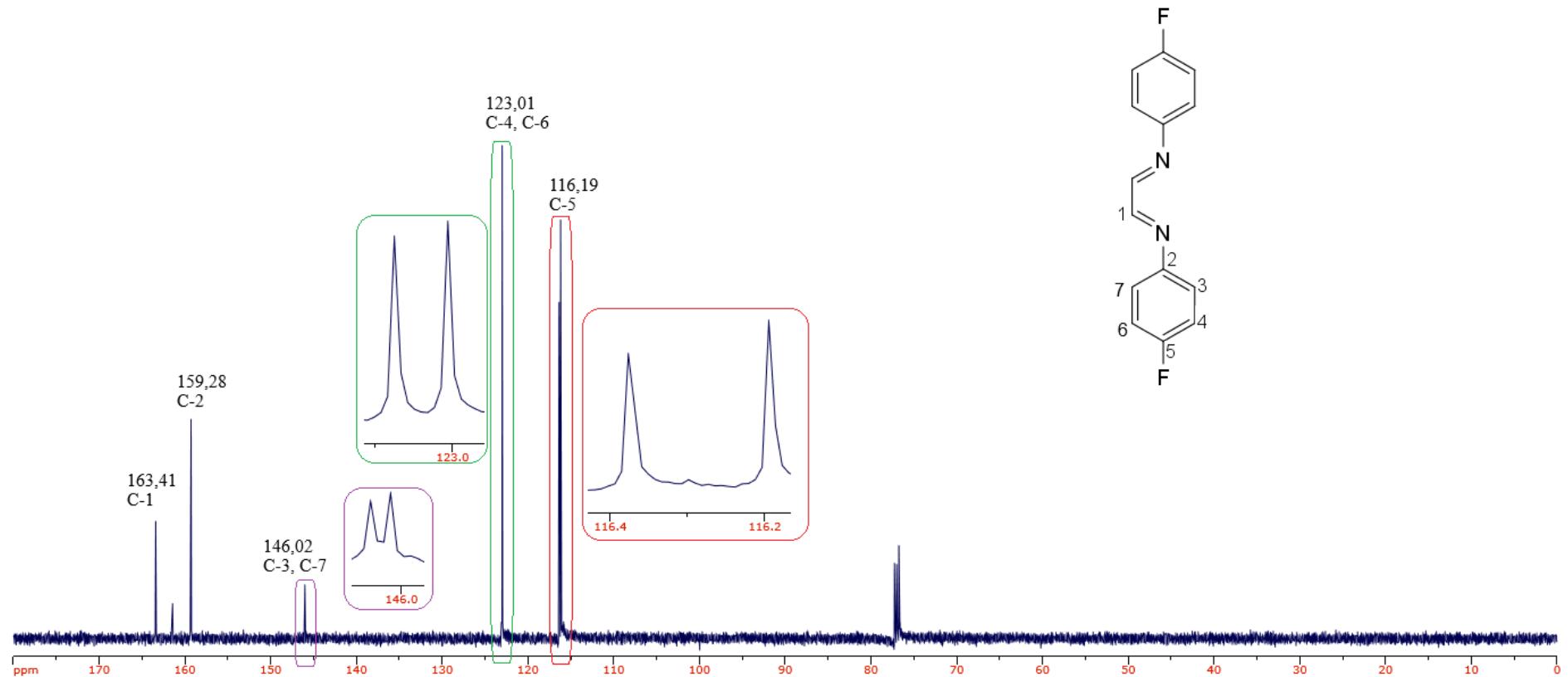


Figura D7 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante 4-cloro. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

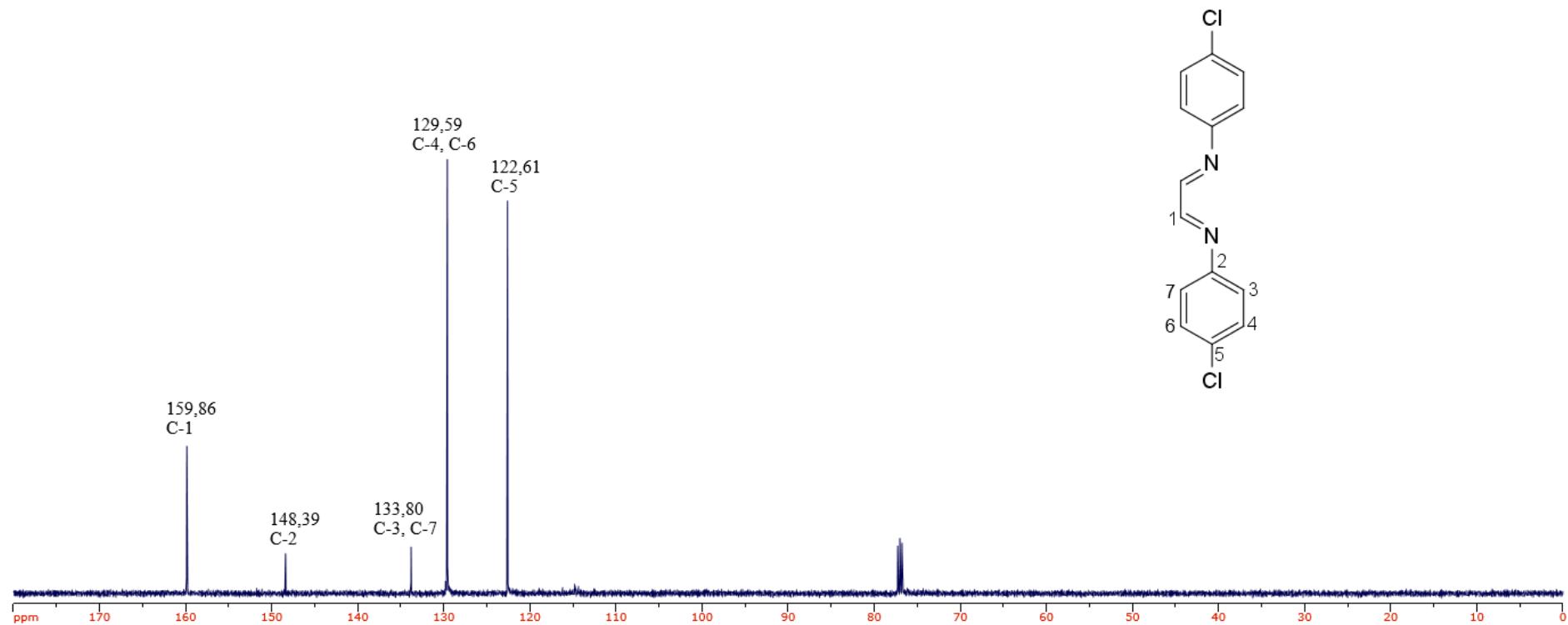
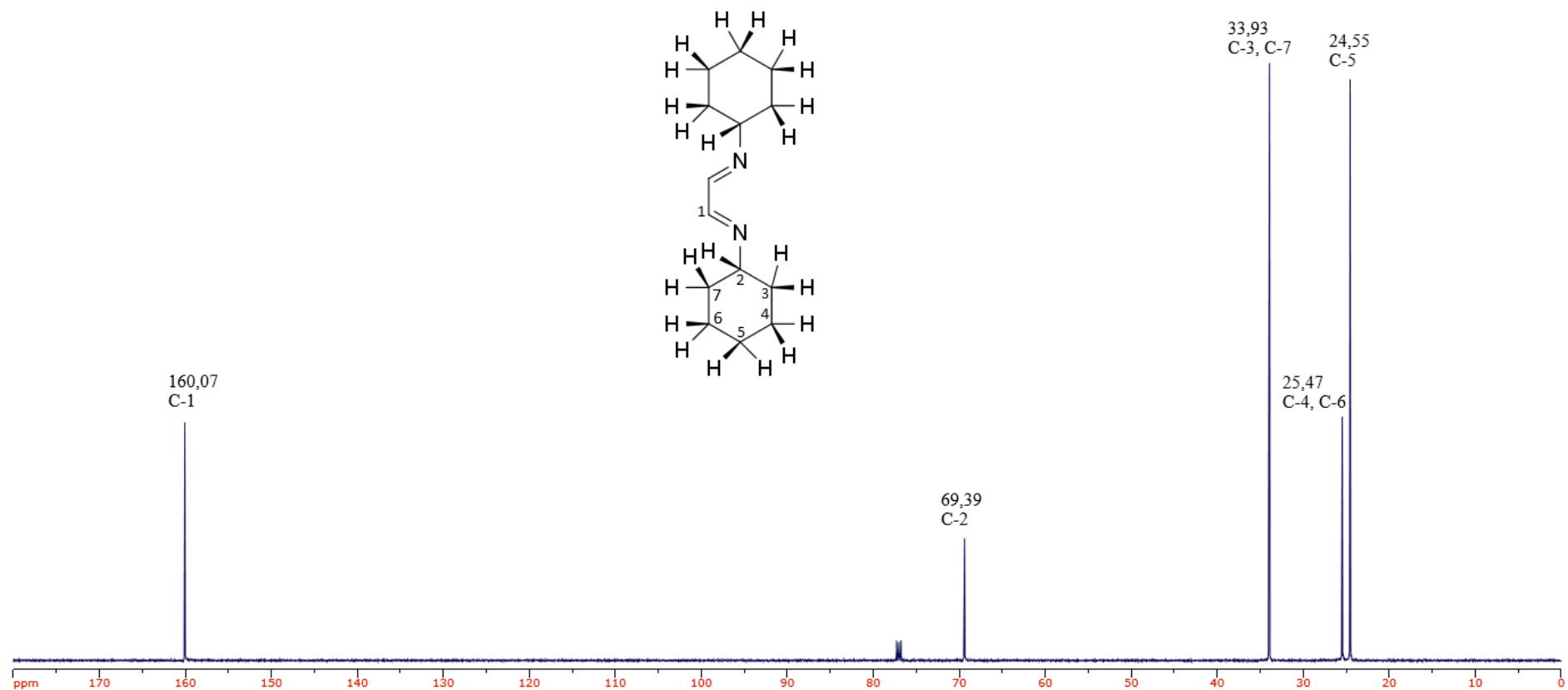


Figura D8 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o ligante cicloexil. (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).



**Apêndice E – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para os complexos sintetizados.**

Figura E1 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,38 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

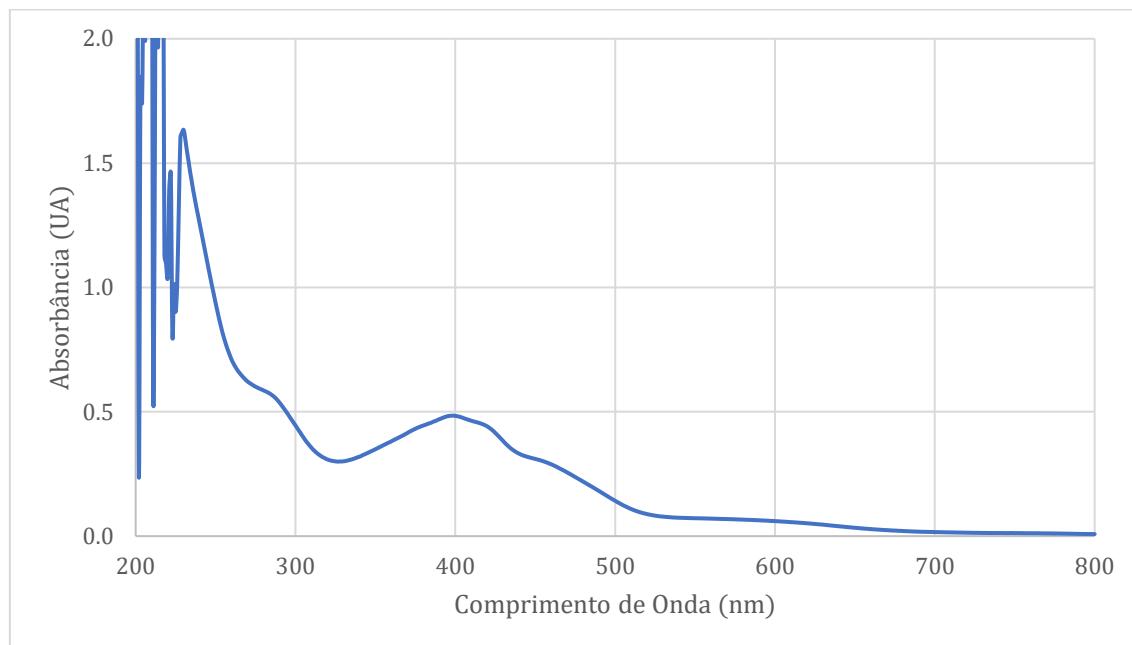


Figura E2 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (Solvete:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,79 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

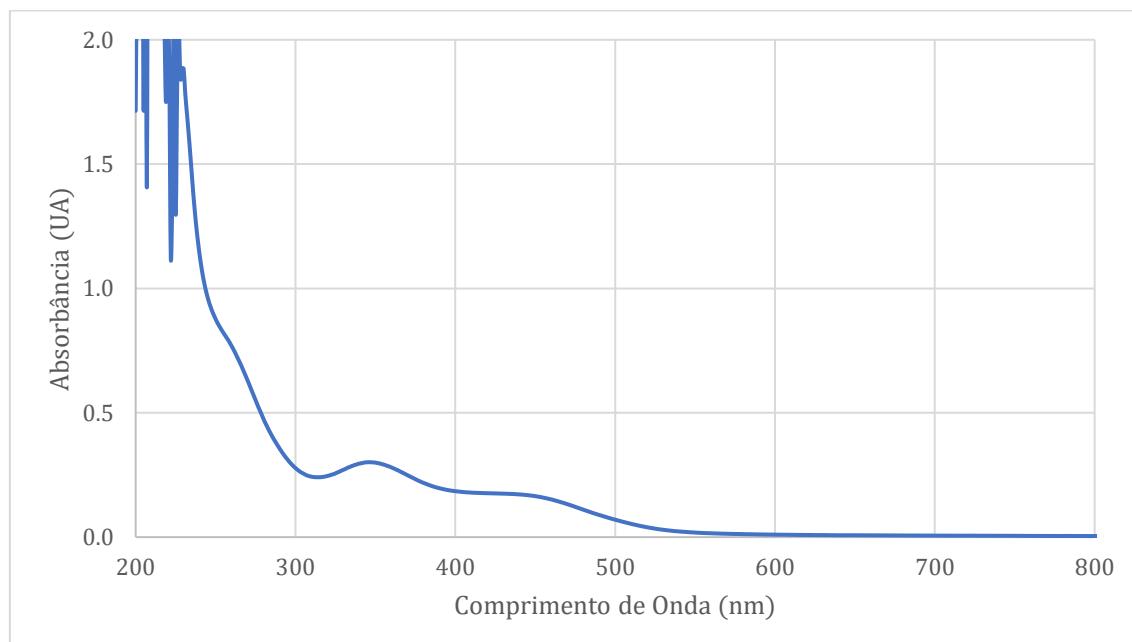


Figura E3 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-Visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,38 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

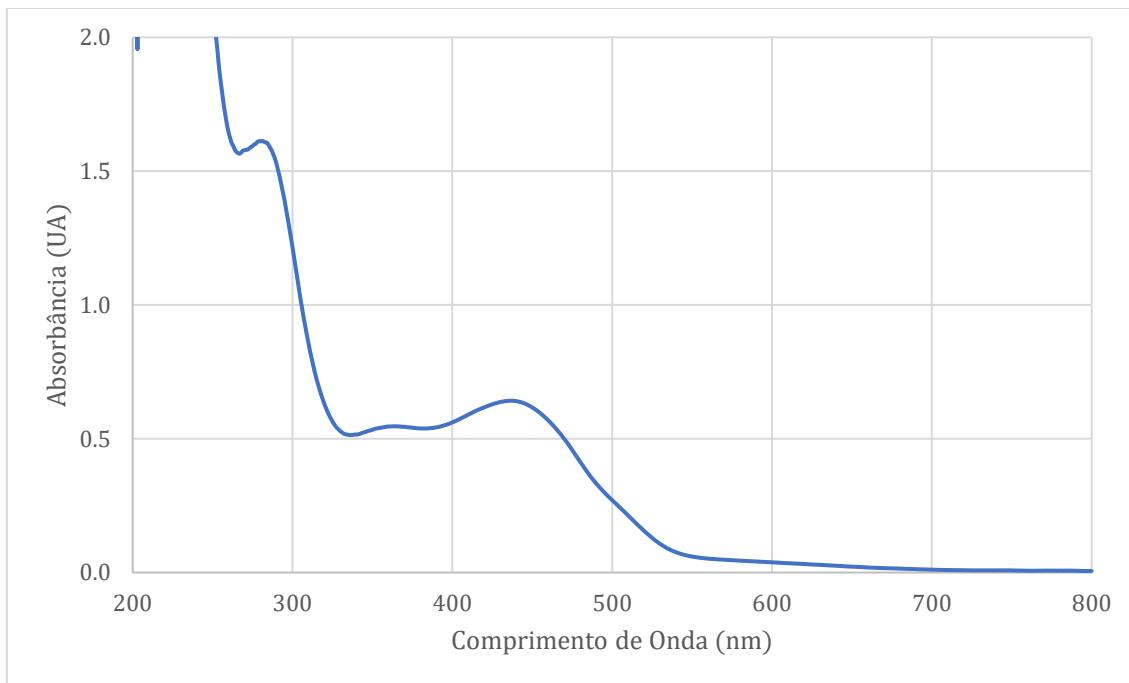


Figura E4 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $8,38 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>).

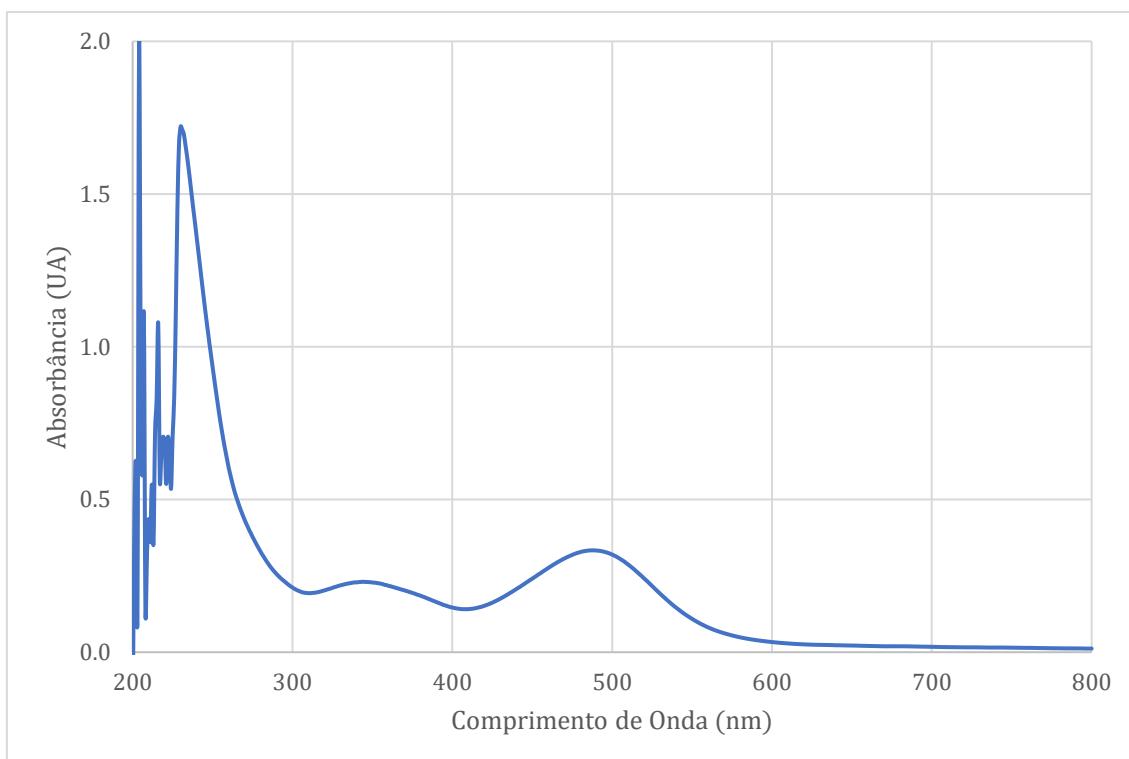


Figura E5 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,38 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

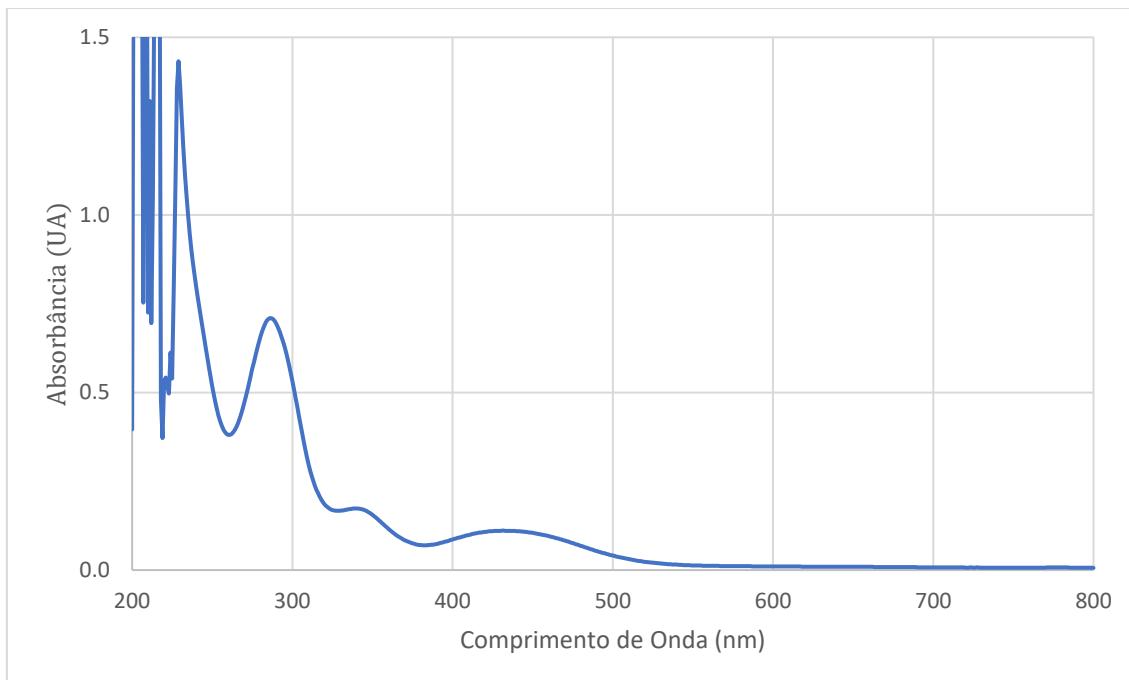


Figura E6 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,38 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

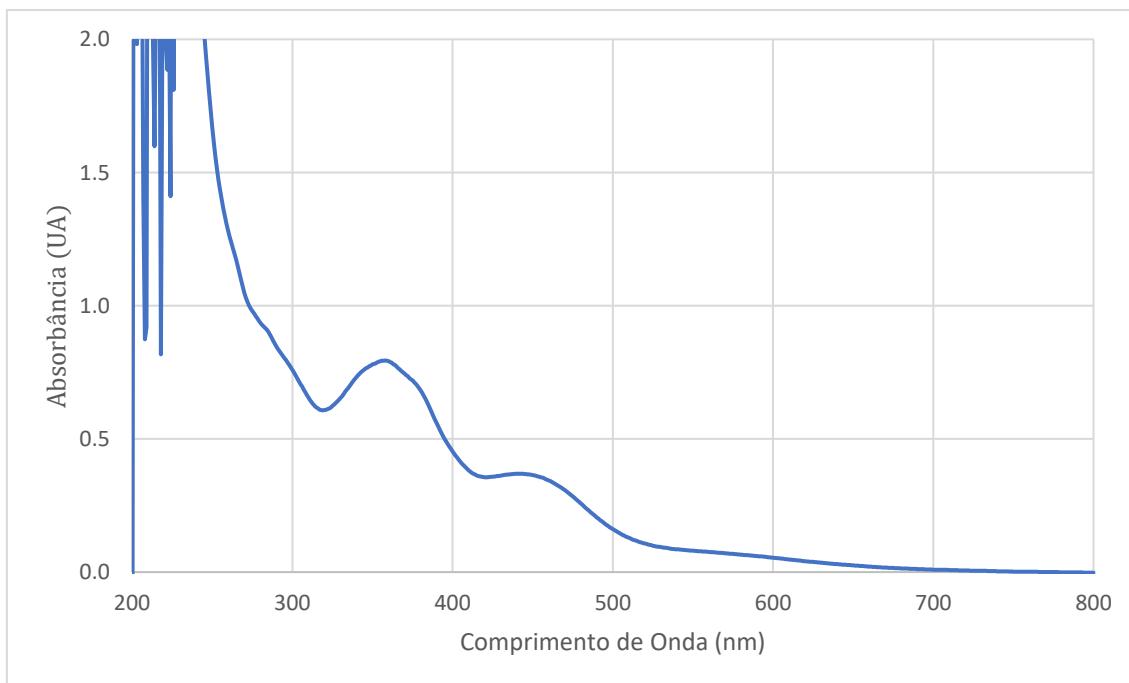


Figura E7 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $2,14 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).

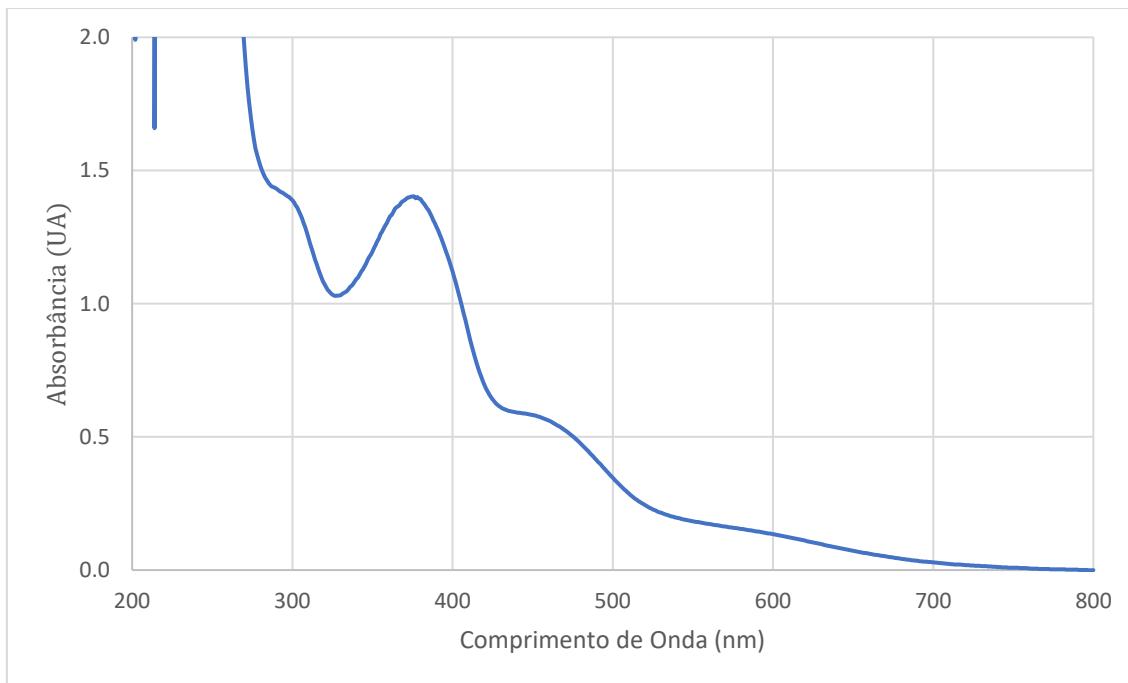


Figura E8 - Espectro de absorção na região do Ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(cicloexil}]\text{PF}_6$ . (Solvante:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); (Temperatura: 25 °C); (Concentração:  $1,38 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>).



**Apêndice F – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) para os complexos sintetizados.**

Figura F1 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ .

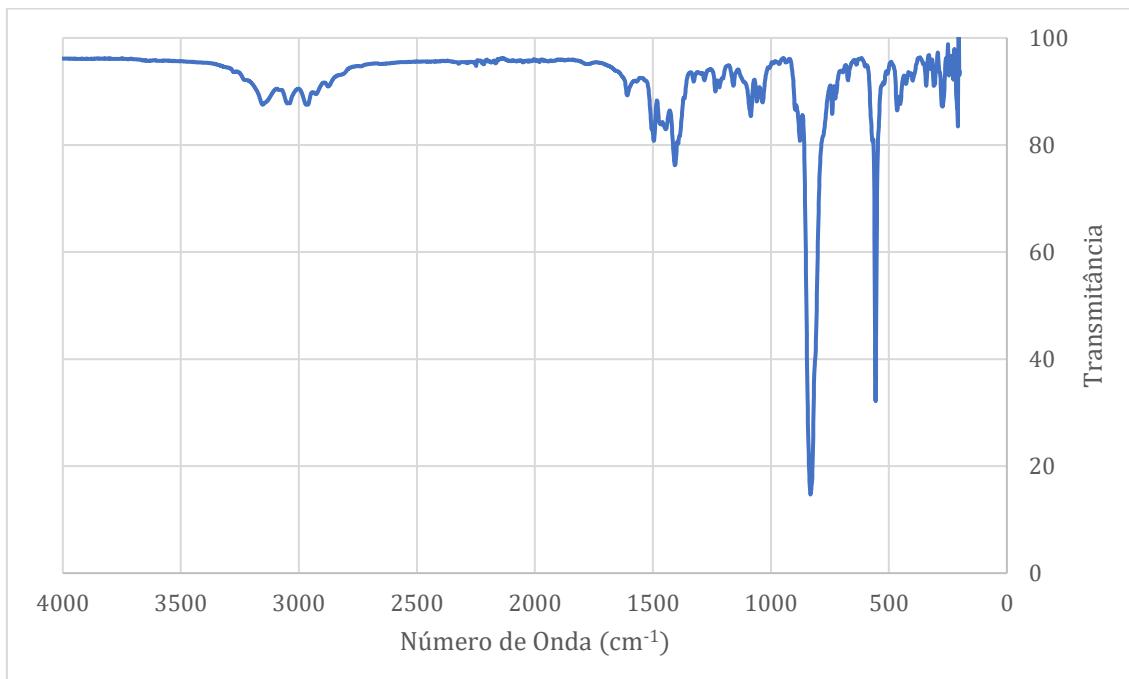


Figura F2 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ .

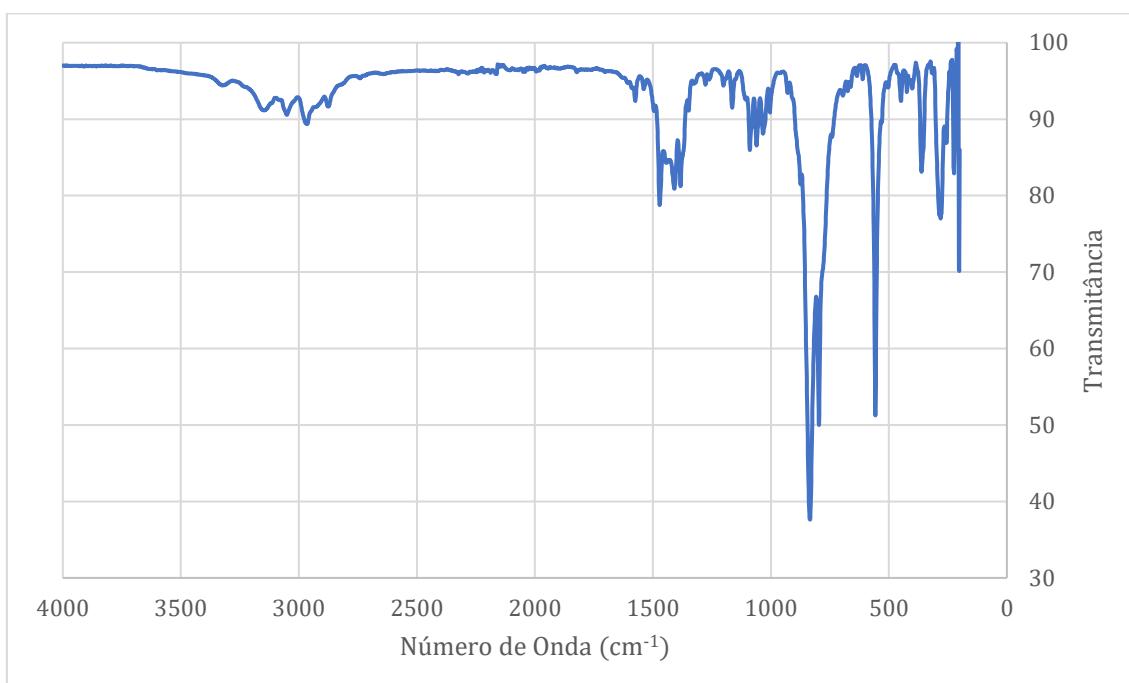


Figura F3 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ .

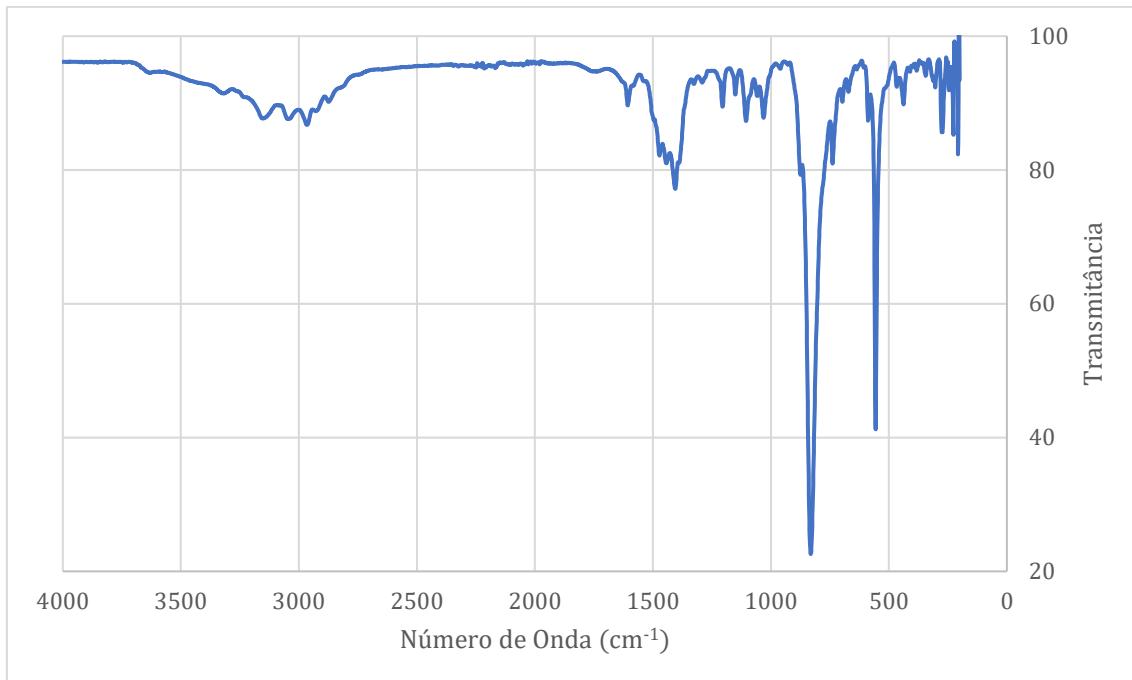


Figura F4 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$ .

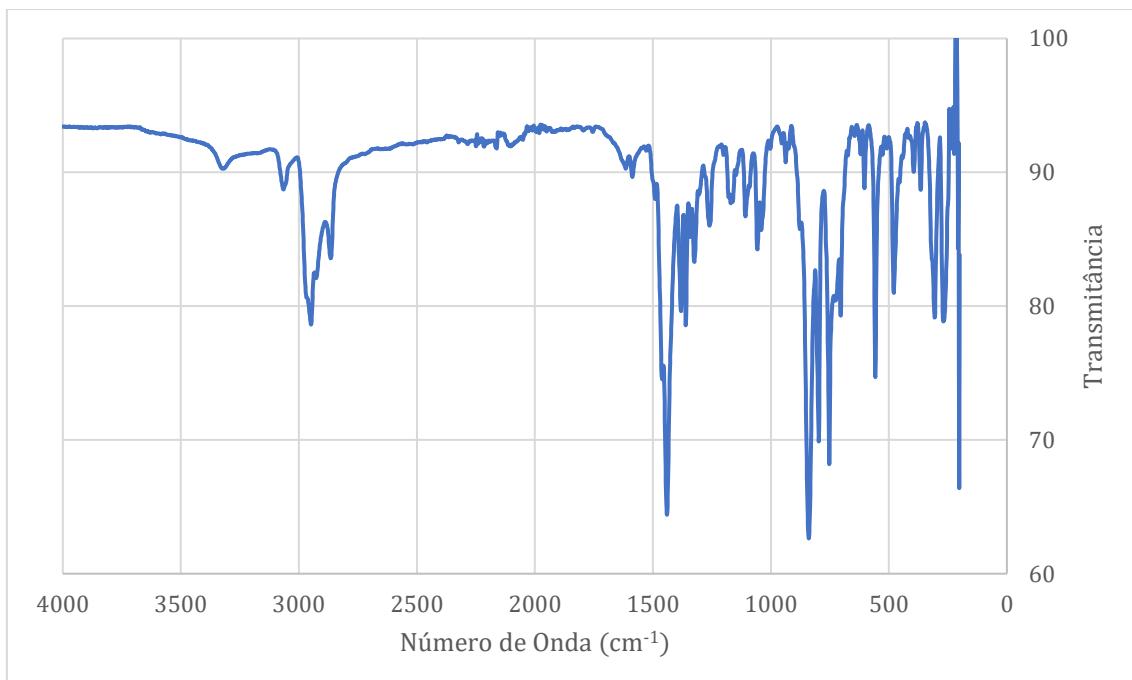


Figura F5 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$ .

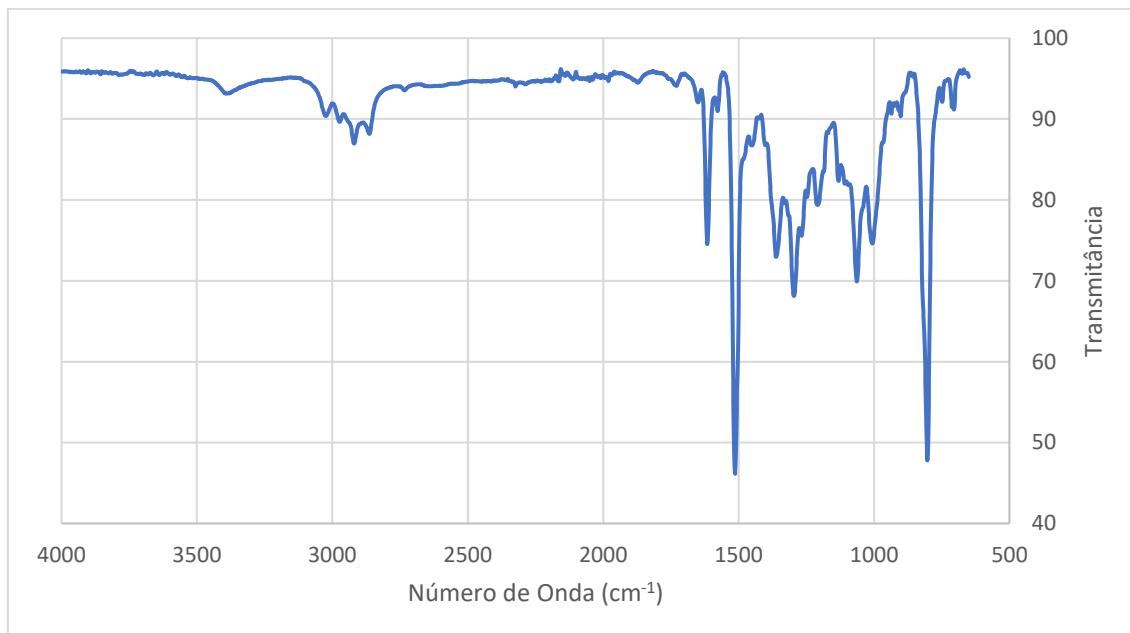


Figura F6 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$ .

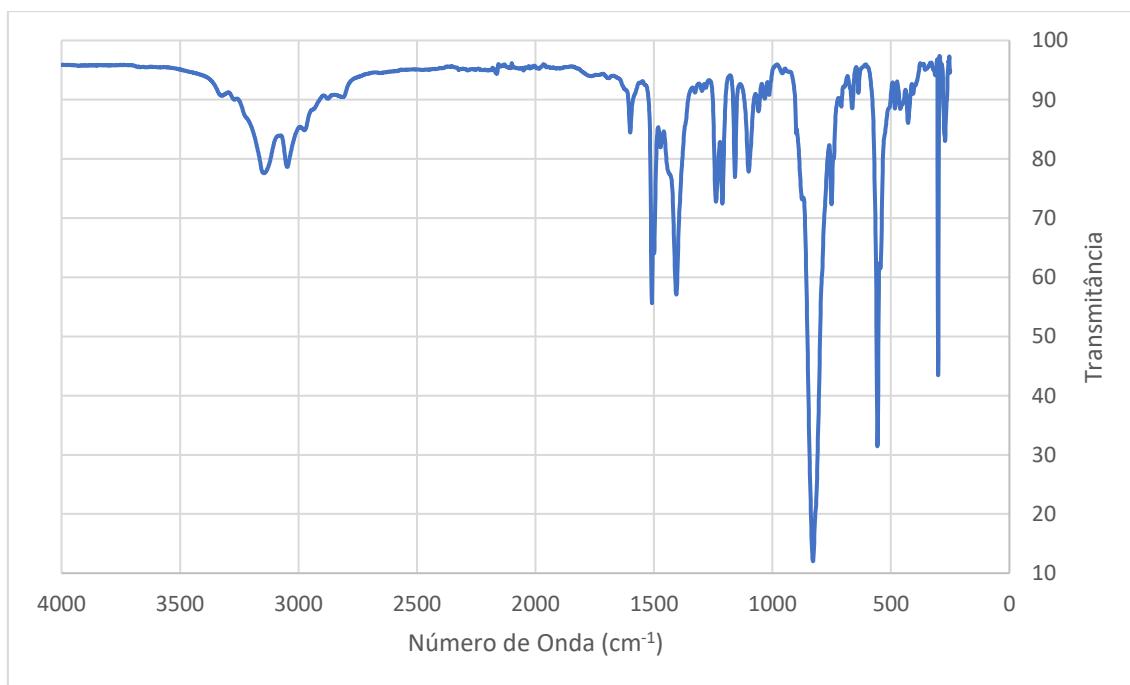


Figura F7 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$ .

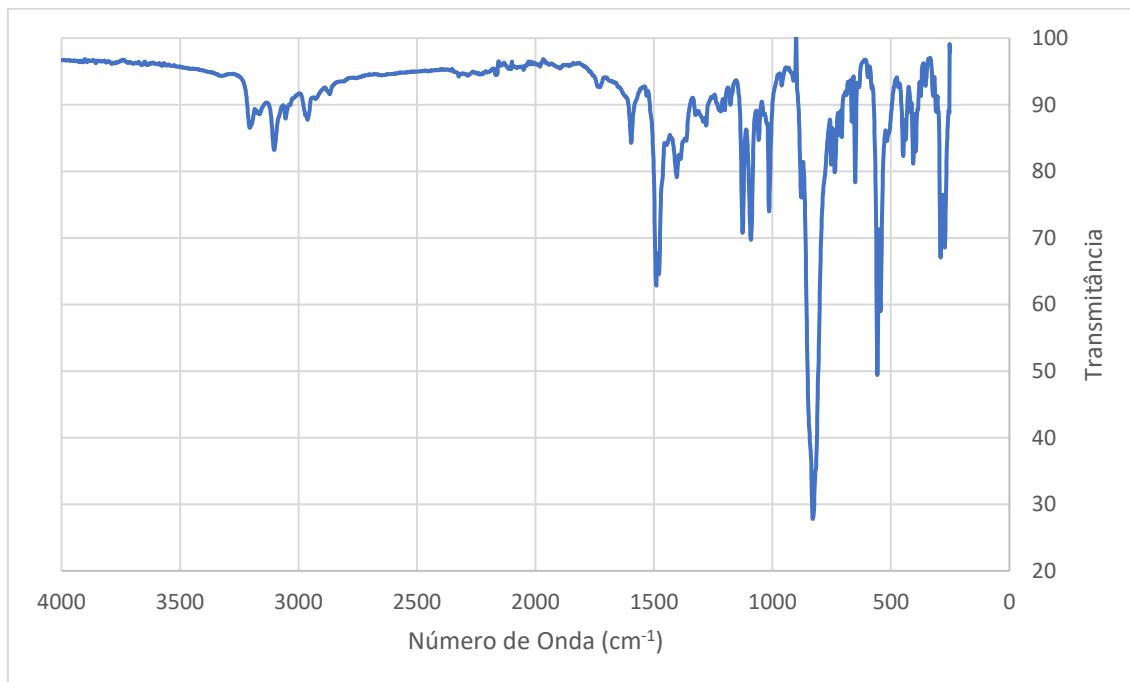
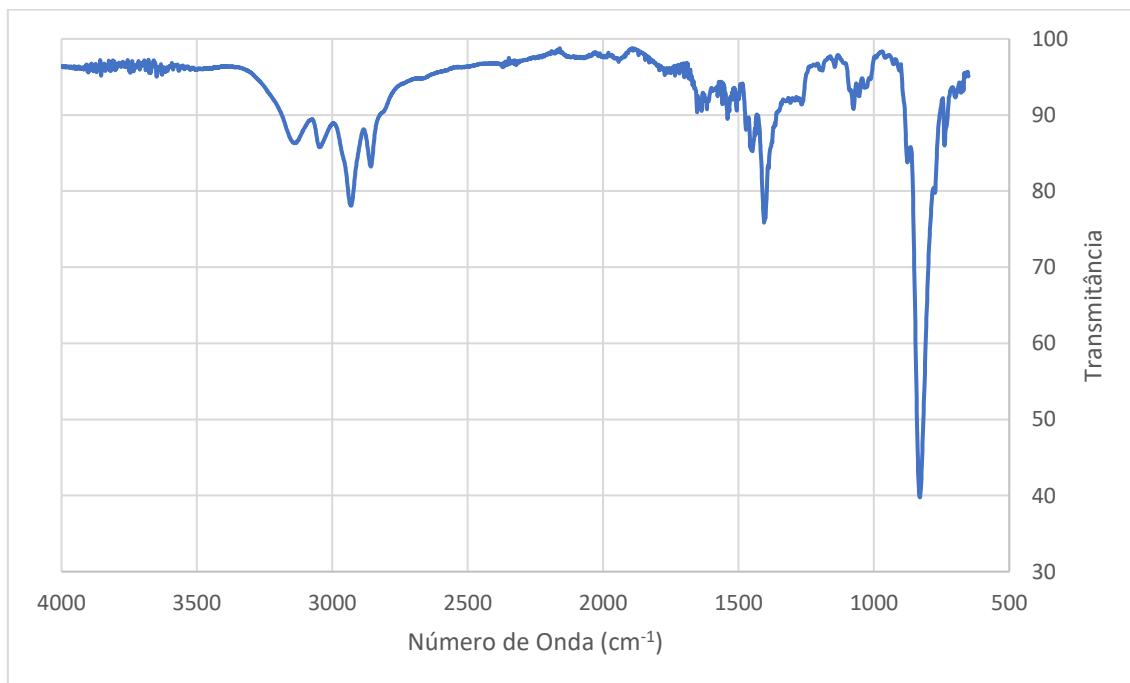


Figura F8 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$ .



#### **Apêndice G – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ) para os complexos.**

Figura G1 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

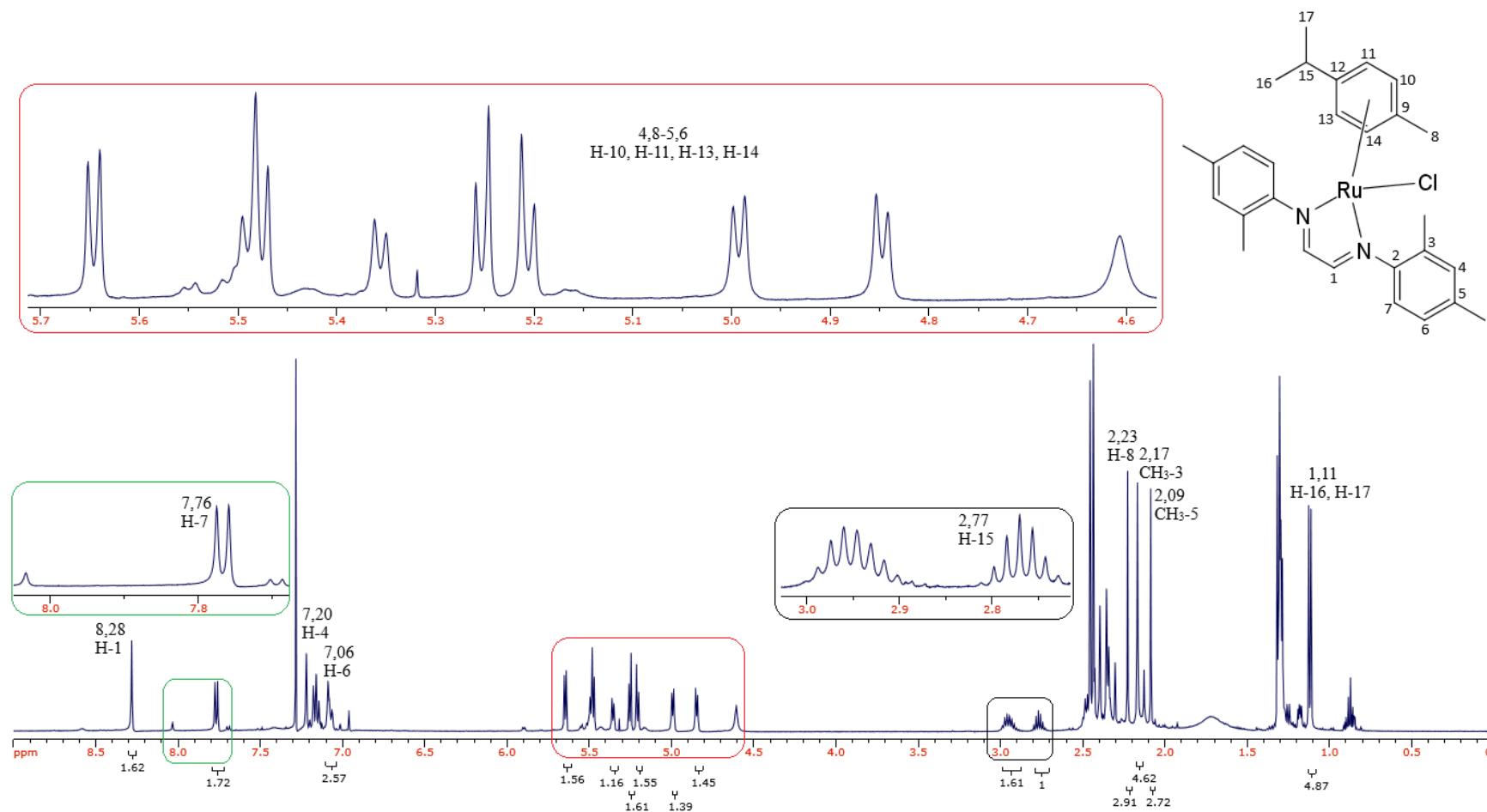


Figura G2 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

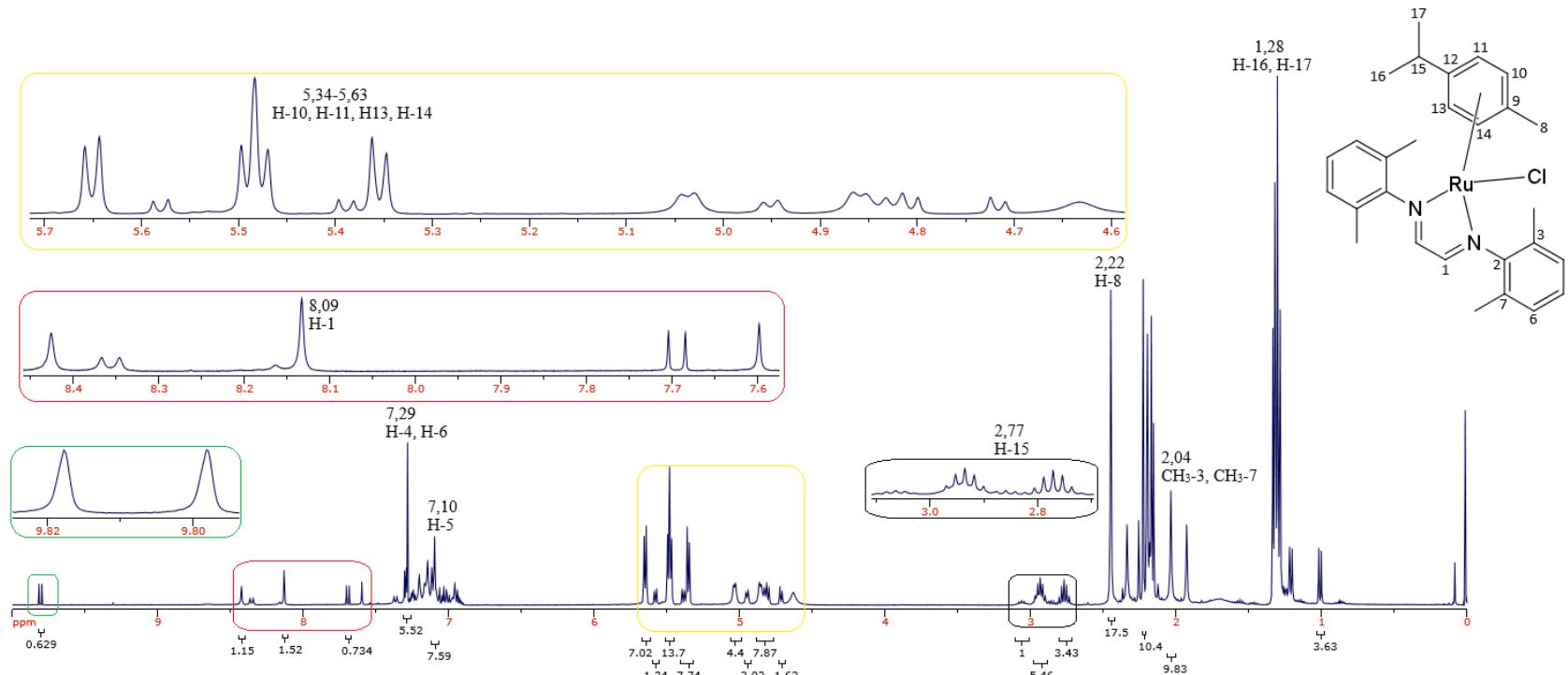


Figura G3 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

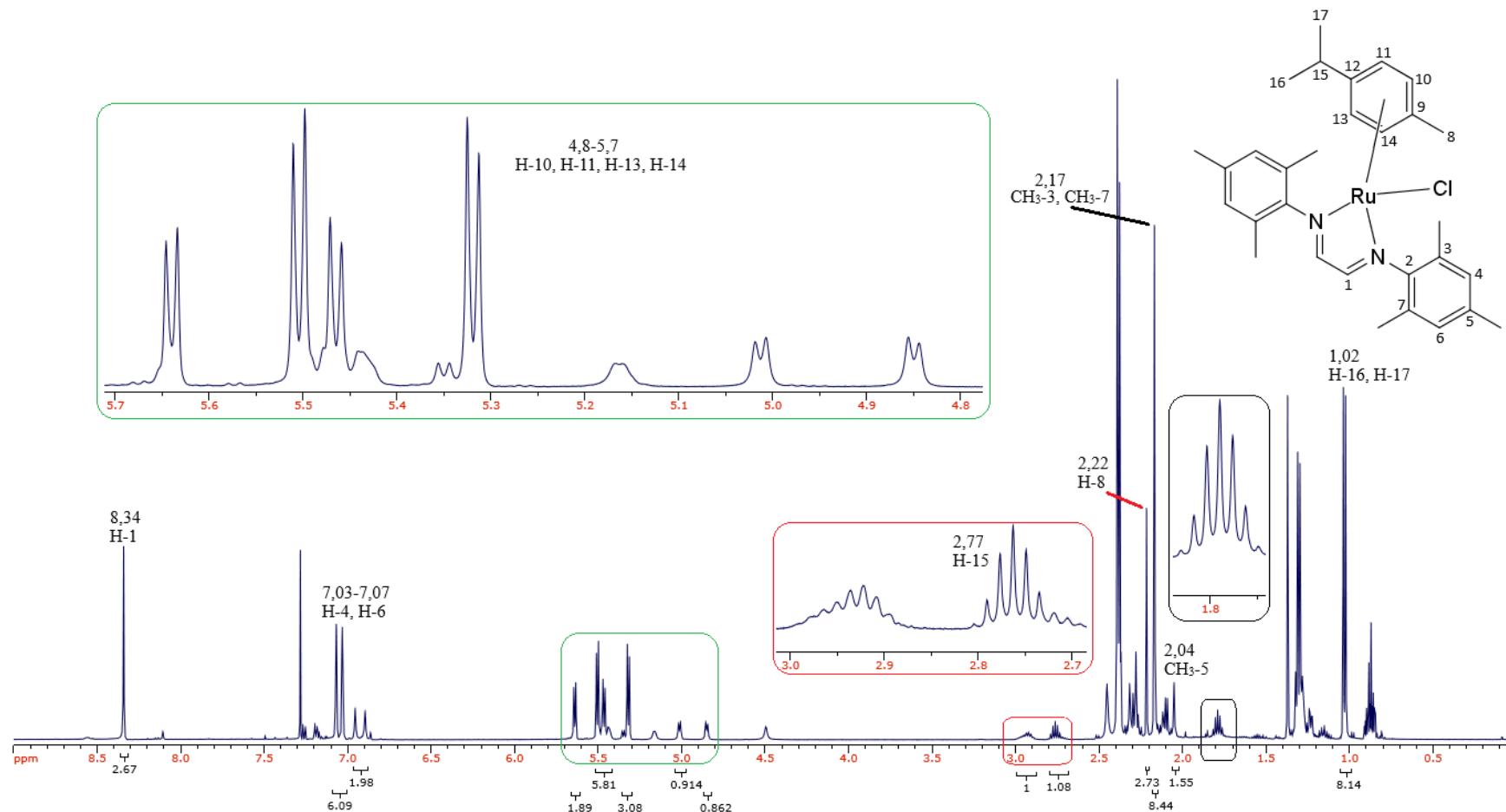


Figura G4 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

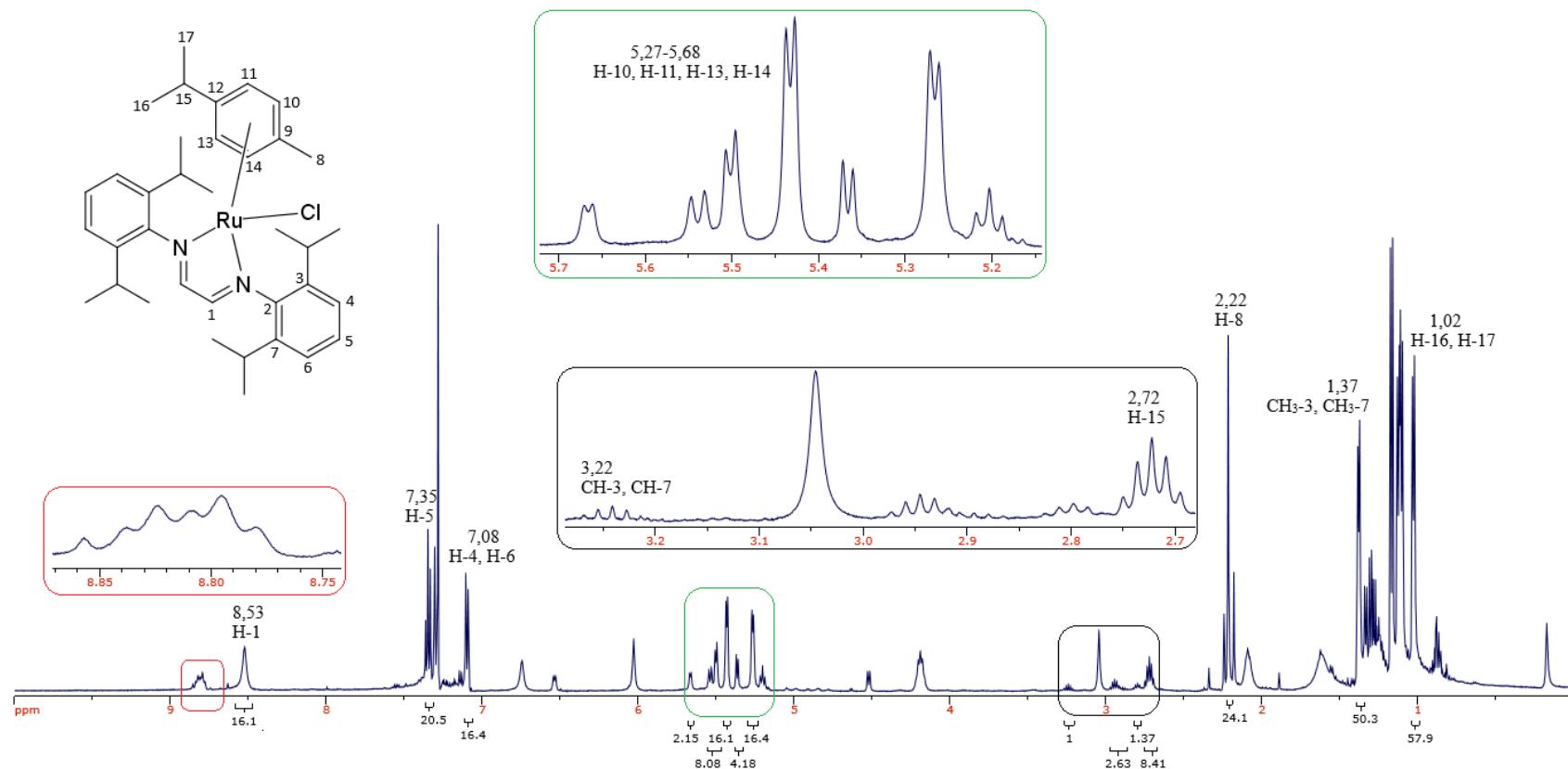


Figura G5 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

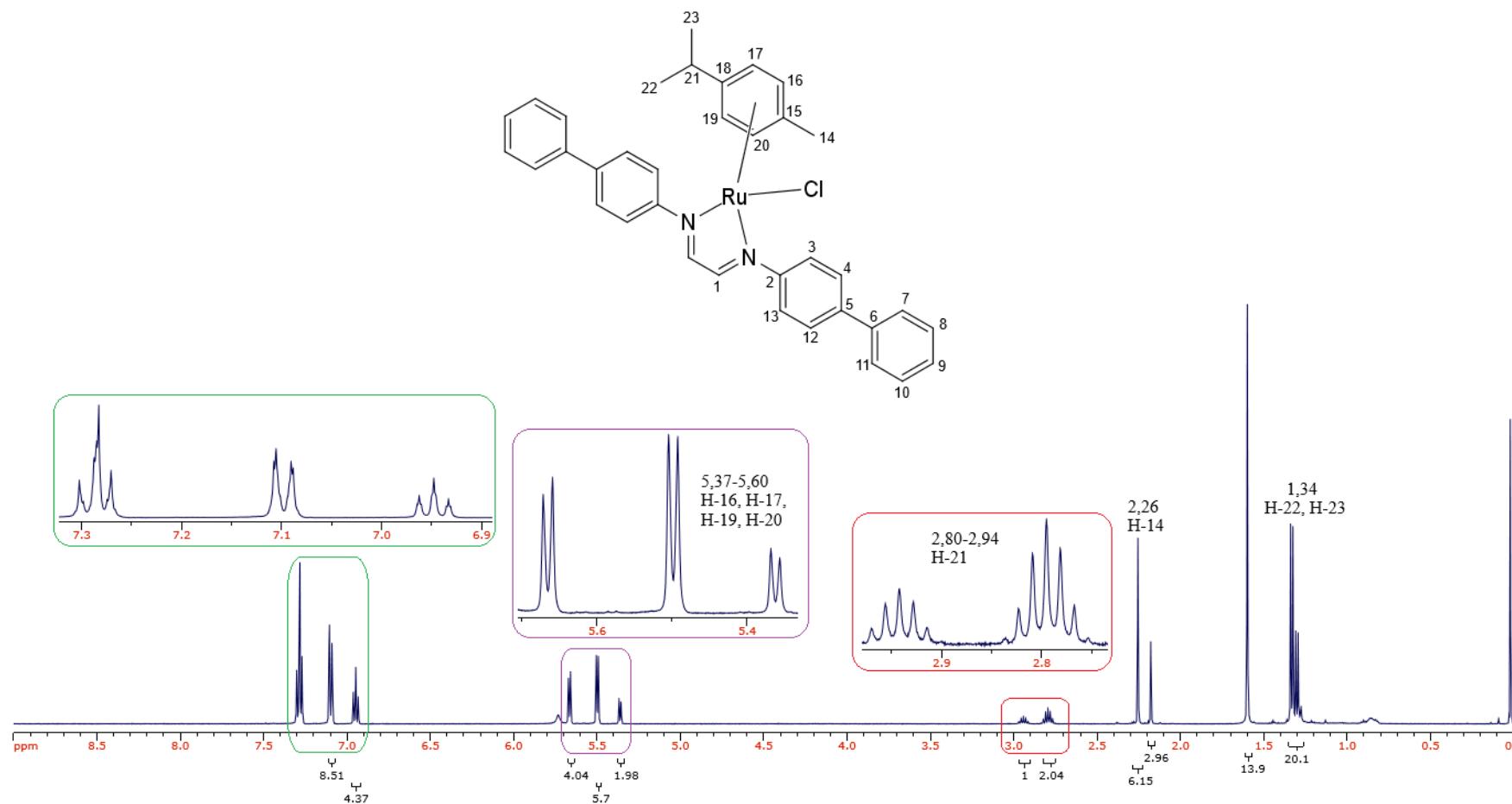


Figura G6 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

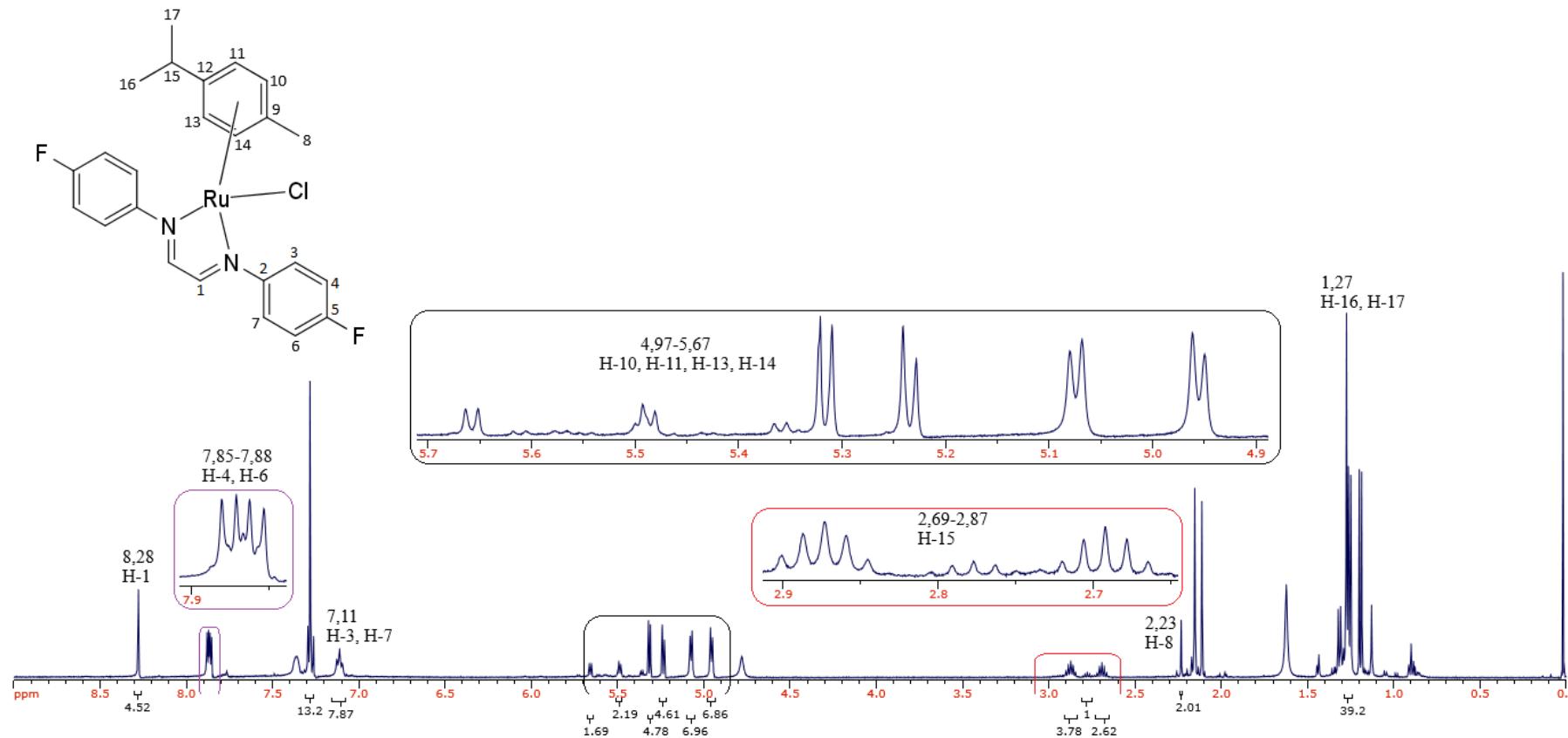


Figura G7 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

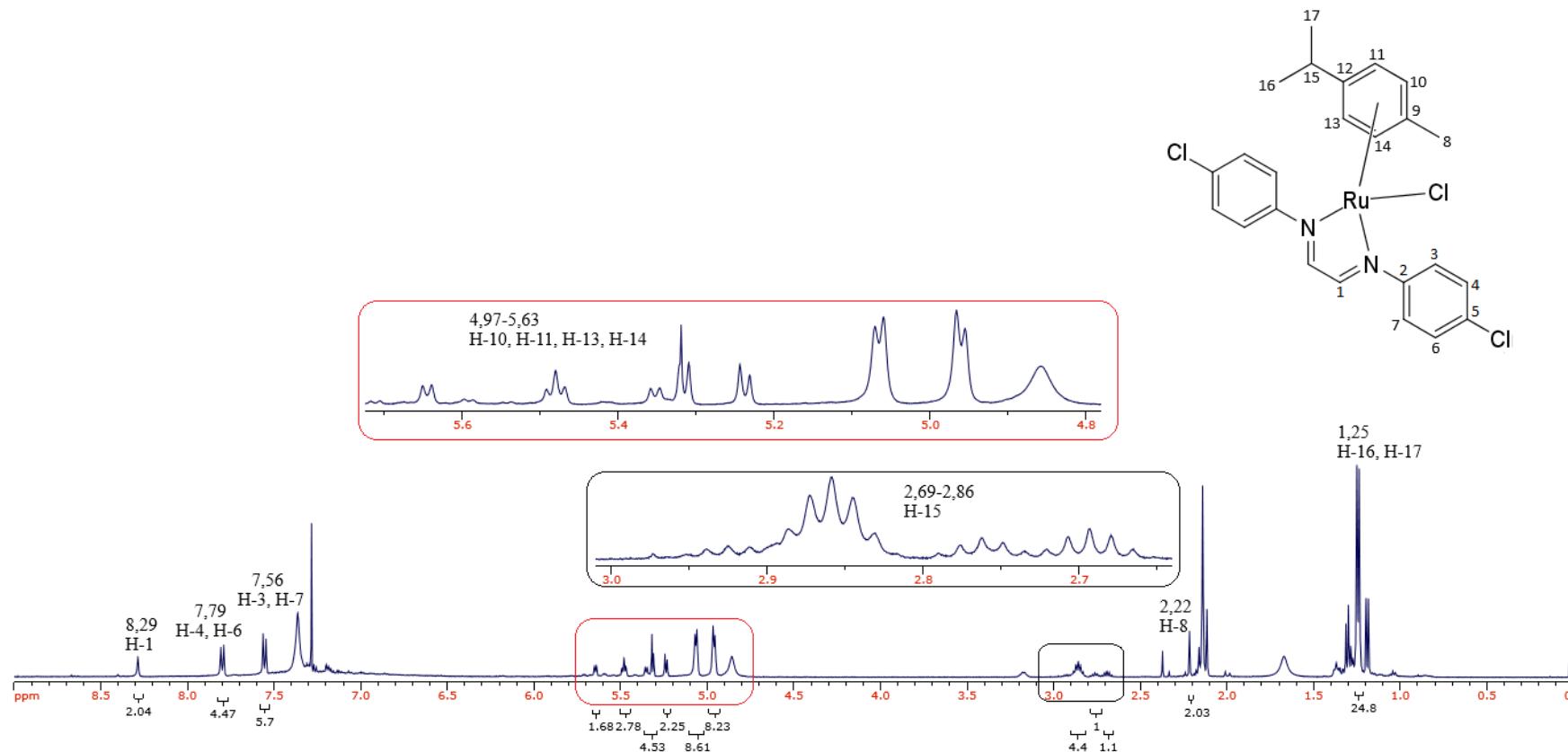


Figura G8 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$ . (500,13 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

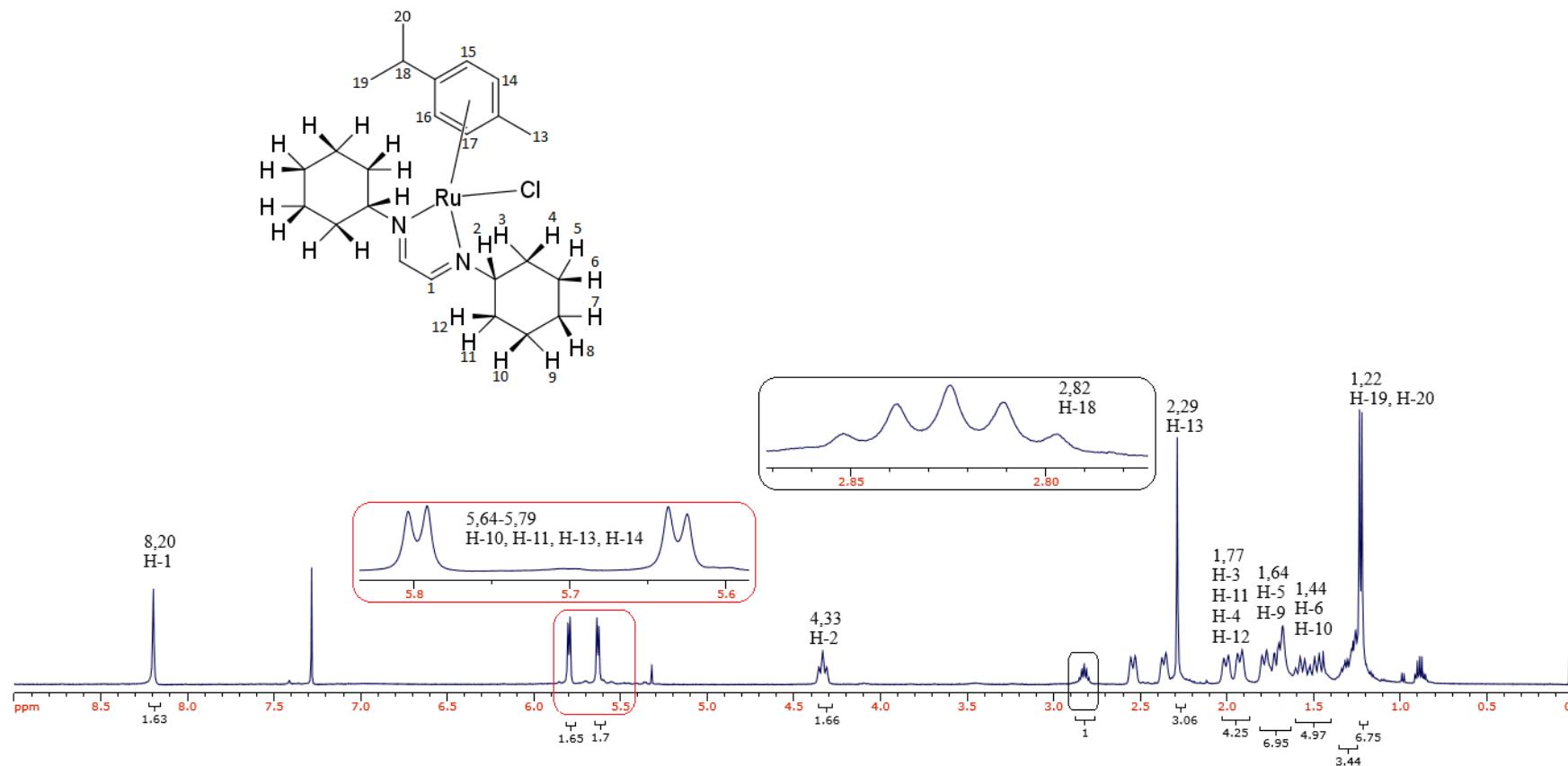


Tabela G1: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,4-dimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,11	duplo	6,90
CH <sub>3</sub> -5 (6)	2,09	simpleto	-
CH <sub>3</sub> -3 (6)	2,17	simpleto	-
H-8 (3)	2,23	simpleto	-
H-15 (1)	2,77	duplo septeto	7,00
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	4,8-5,6	duplo e duplo dupletos	6,00 6,40
H-6 (2)	7,06	multiplo	7,77
H-4 (2)	7,20	simpleto	-
H-7 (2)	7,76	duplo	8,10
H-1 (2)	8,28	simpleto	-

Tabela G2: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-dimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,28	duplo	6,93
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7 (12)	2,04	simpleto	-
H-8 (3)	2,22	simpleto	-
H-15 (1)	2,77	duplo septeto	6,93
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	5,34-5,63	duplo e duplo dupletos	6,10-6,20
H-5 (2)	7,10	multiplo	7,98
H-4, H-6 (4)	7,29	triplo	8,26
H-1 (2)	8,42	simpleto	-

Tabela G3: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,02	duplo	7,14
CH <sub>3</sub> -5 (6)	2,04	simpleto	-
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7 (12)	2,17	simpleto	-
H-8 (3)	2,22	simpleto	-
H-15 (1)	2,77	duplo septeto	7,10
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	4,8-5,7	duplo e duplo duplicatos	6,10
H-4, H-6 (4)	7,03-7,07	simpleto	-
H-1 (2)	8,34	simpleto	-

Tabela G4: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,02	duplo	6,10
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7 (12)	1,37	duplo	6,10
H-8 (3)	2,22	simpleto	-
H-15 (1)	2,72	septeto	6,90
CH-3, CH-7 (4)	3,22	septeto	6,90
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	5,27-5,68	duplo e duplo duplicatos	5,10 5,60
H-4, H-6 (4)	7,08	multiplo	7,60
H-5 (2)	7,35	triplo	7,70
H-1 (2)	8,53	simpleto	-

Tabela G5: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(bifenil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-22, H-23 (6)	1,34	dupletos	6,94
H-14 (3)	2,26	simpleto	-
H-21 (1)	2,80-2,94	duplo septeto	7,05; 6,90
H-16, H-17, H-19, H-20 (4)	5,37-5,60	dupletos	5,99-6,14

Tabela G6: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(4-flúor)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,27	dupletos	5,16; 6,94
H-8 (3)	2,23	simpleto	-
H-15 (1)	2,69-2,87	triplo septeto	6,98; 6,88
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	4,97-5,32	dupletos e duplos	5,59-6,40
		dupletos	
H-3, H-7 (4)	7,11	multipletos	8,26; 6,89
H-4, H-6 (4)	7,85-7,99	multipletos	13,66; 4,32
H-1 (2)	8,28	simpleto	-

Tabela G7: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(4-cloro)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>1</sup>H.

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-16, H-17 (6)	1,25	dupletos	6,92
H-8 (3)	2,22	simpleto	-
H-15 (1)	2,69-2,87	triplo septeto	6,63
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	4,97-5,32	dupletos e duplos	4,97; 6,30; 5,45, 5,47
		dupletos	
H-3, H-7 (4)	7,56	dupletos	8,49
H-4, H-6 (4)	7,79	dupletos	8,52

H-1 (2)	8,29	simpleto	-
---------	------	----------	---

Tabela G8: Resultados obtidos para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$  por RMN  $^1\text{H}$ .

Tipo de Hidrogênio e Quantidade	Deslocamento Químico ( $\delta$ )	Multiplicidade	Constante de Acoplamento (Hz)
H-19, H-20 (6)	1,22	dupletos	6,88
H-7, H-8 (2)	1,26-1,34	multipletos	7,53
H-6, H-10 (4)	1,44-1,60	multipletos	11,42; 13,12; 13,34
H-5, H-9 (2)	1,64-1,80	multipletos	11,01; 11,99; 13,00
H-3, H11; H-4, H-12 (4)	1,77-1,99	multipletos	13,18; 12,66; 12,71
H-8 (3)	2,29	simpleto	-
H-15 (1)	2,82	septeto	6,98; 6,76
H-2 (2)	4,33	tripletos	11,60
H-10, H-11, H-13, H-14 (4)	5,64-5,79	dupletos e duplos	6,01; 6,08
H-1 (2)	8,20	simpleto	-

## Apêndice H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^{13}\text{C}$ )

Figura H1 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

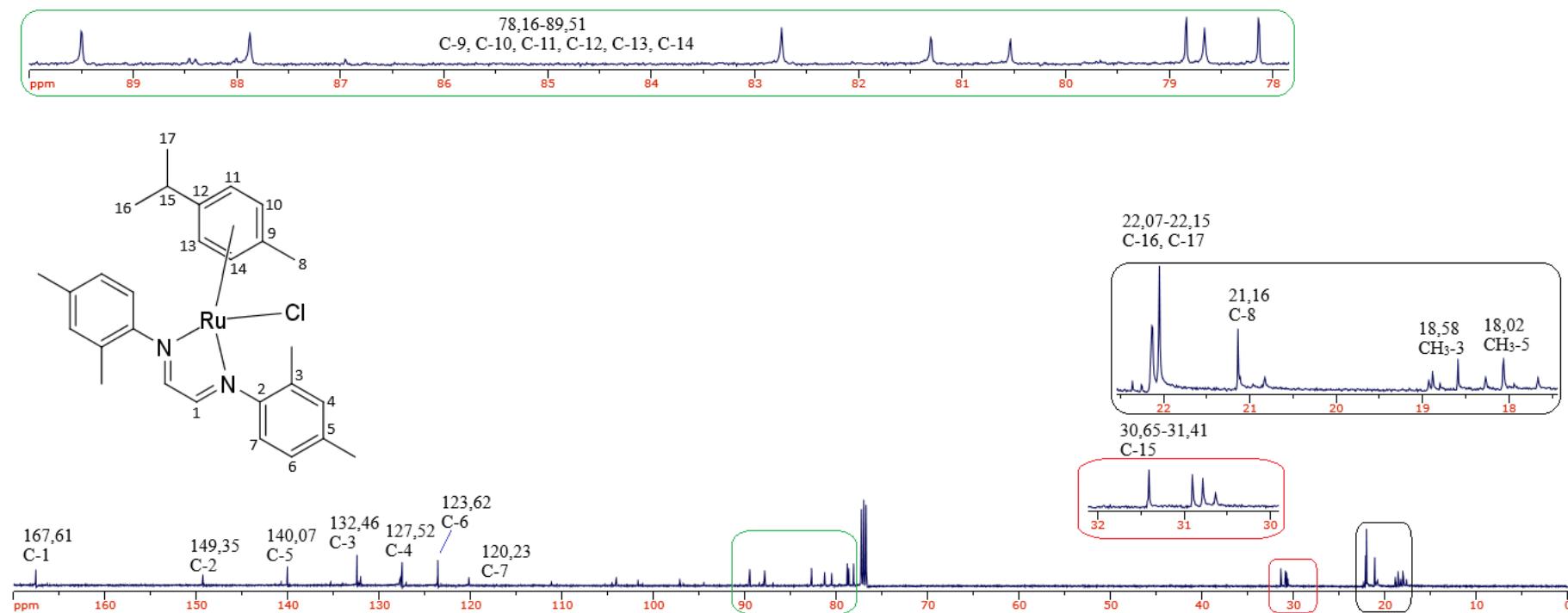


Figura H2 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-dimetil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

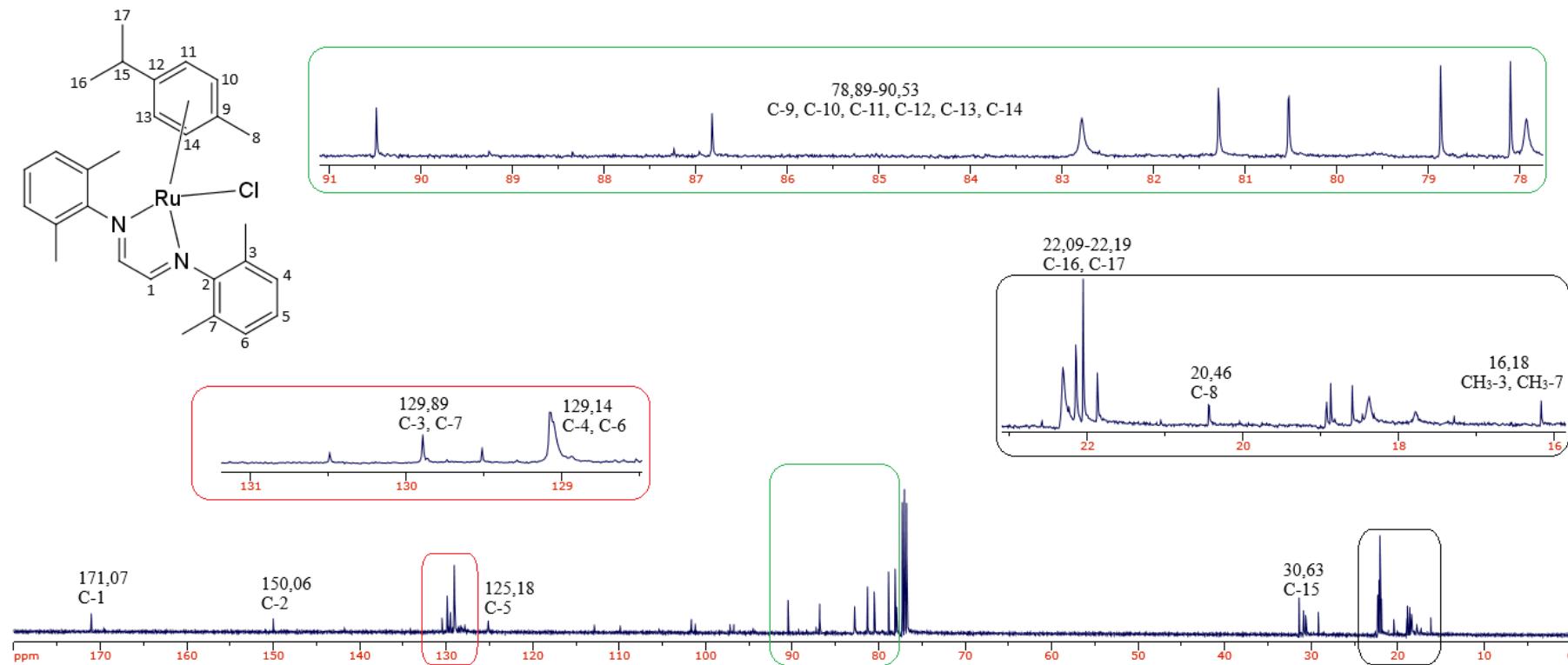


Figura H3 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,4,6\text{-trimetil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

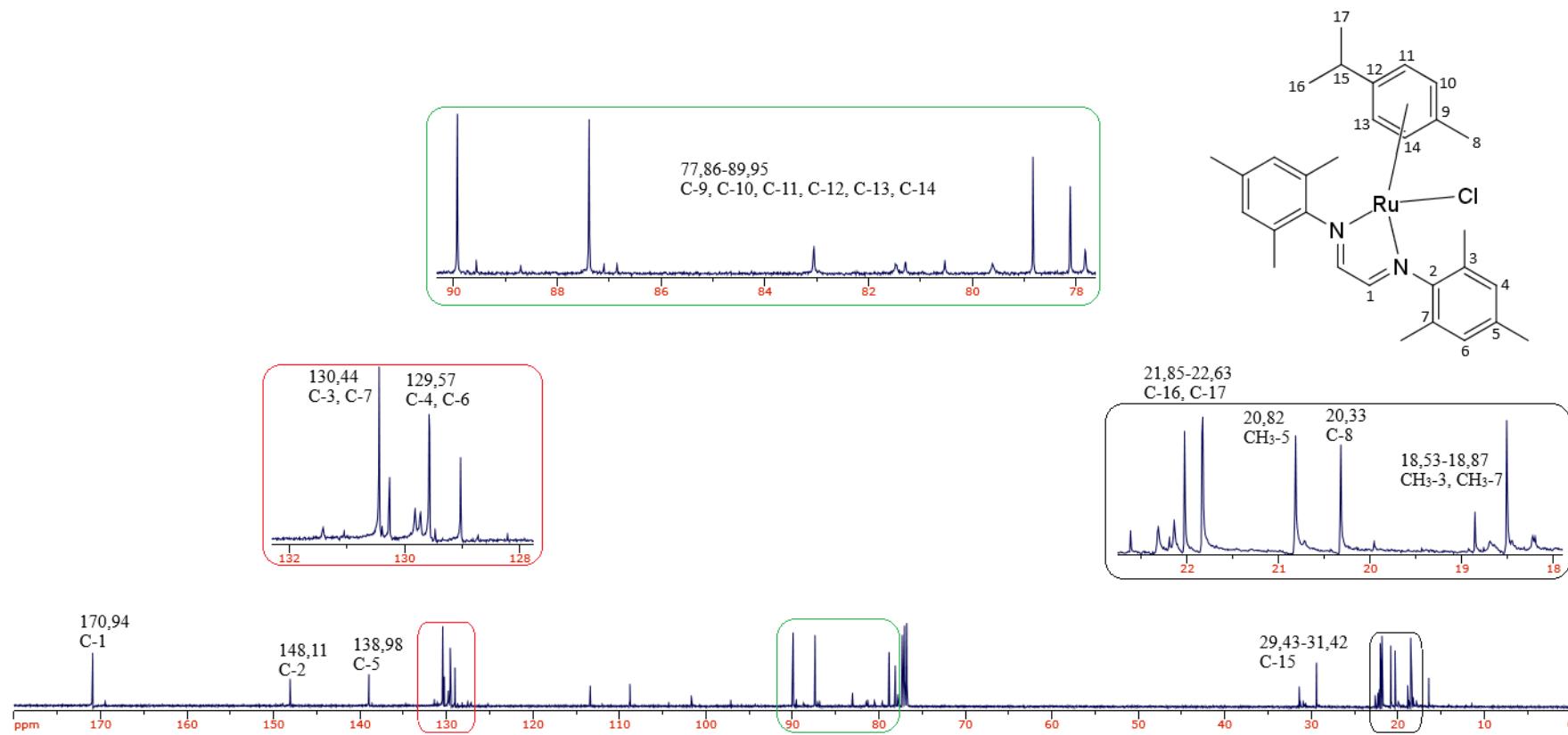


Figura H4 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(2,6\text{-diisopropil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

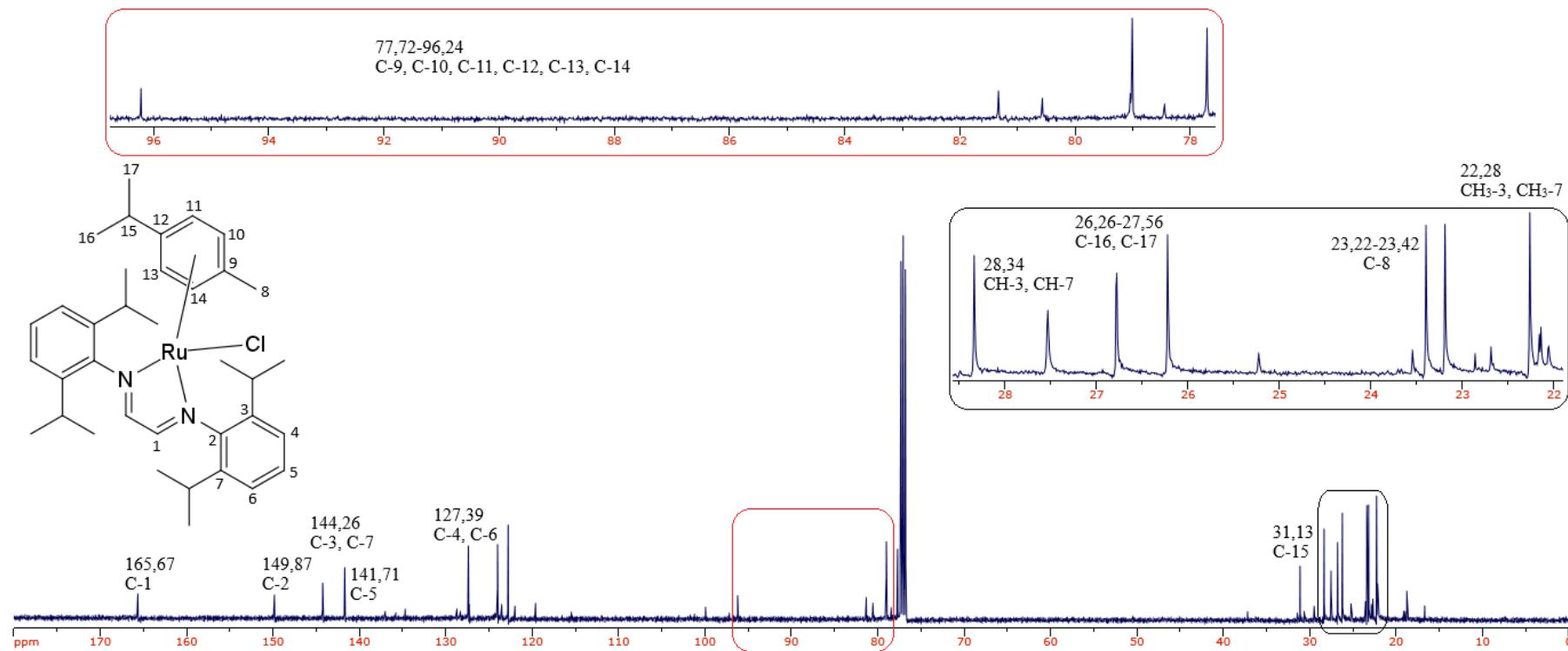


Figura H5 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

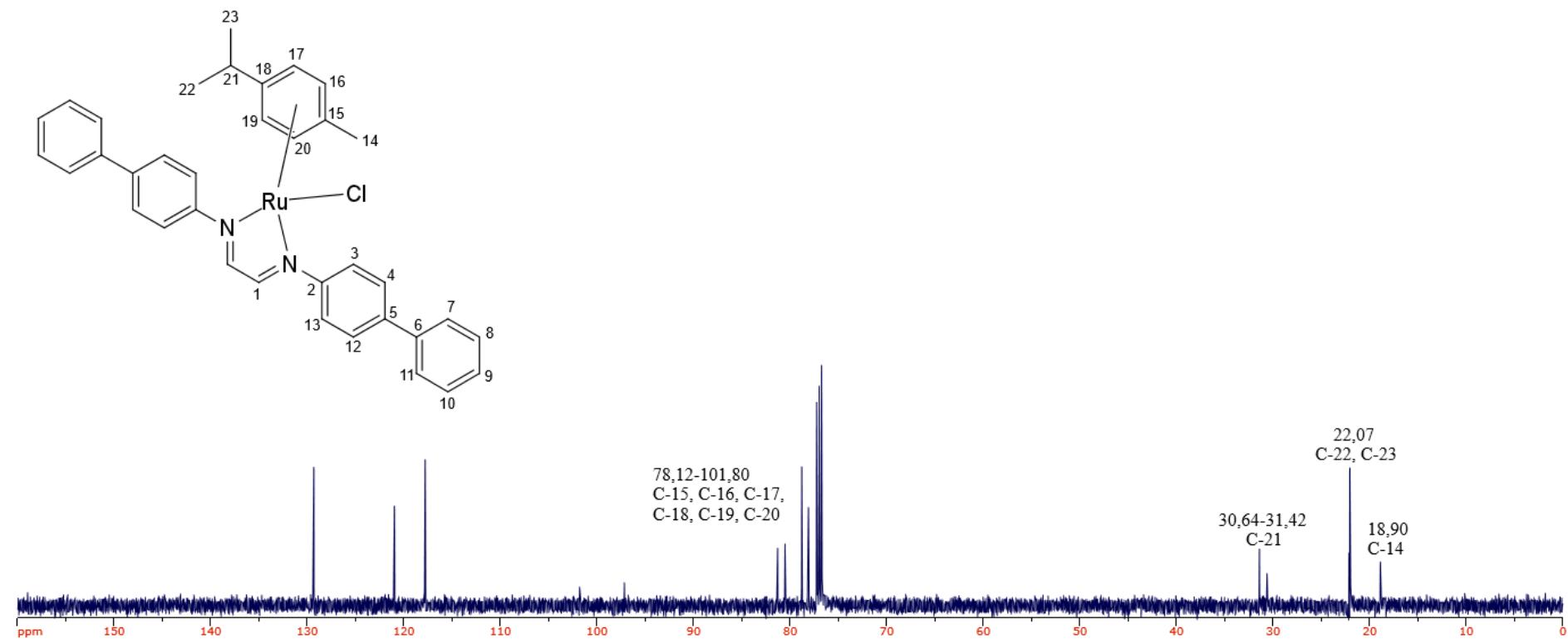


Figura H6 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

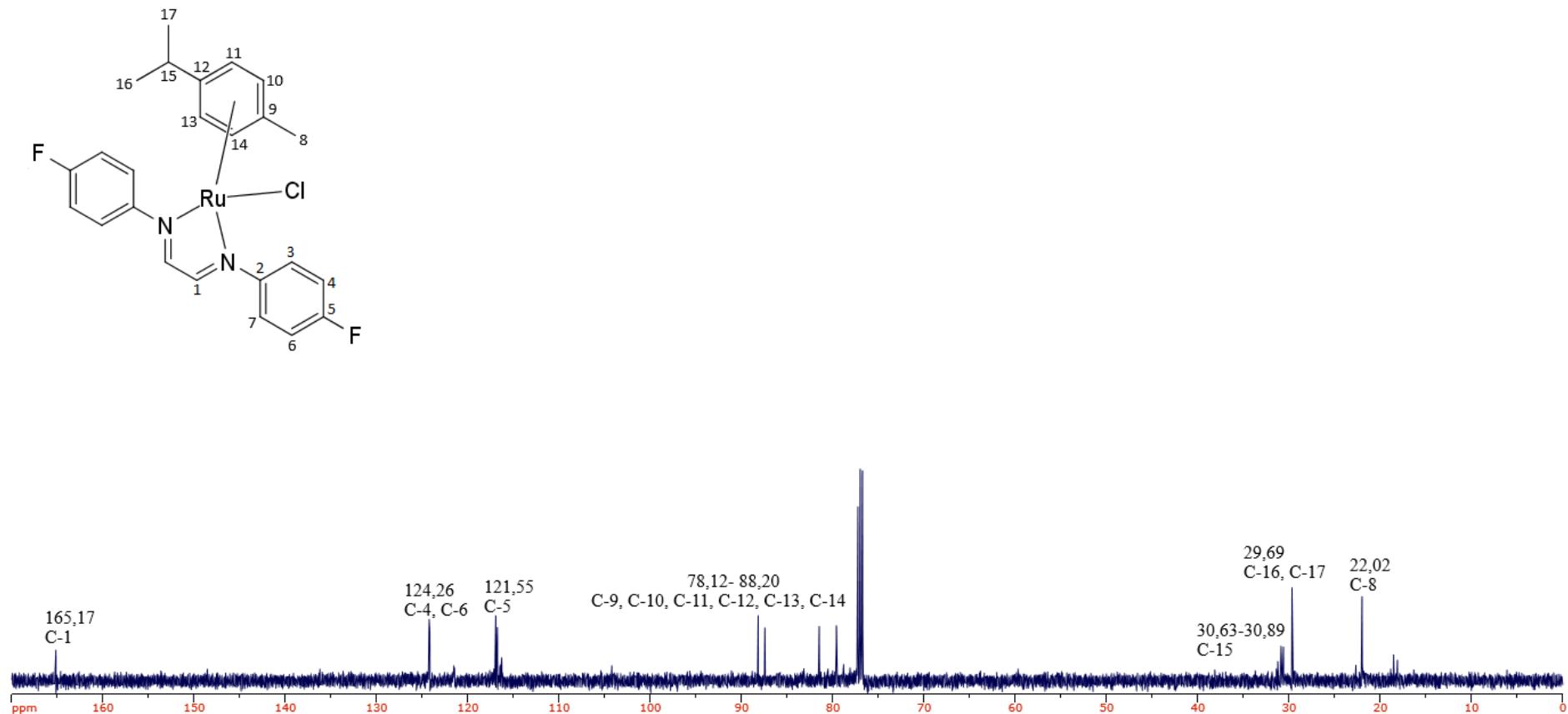


Figura H7 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

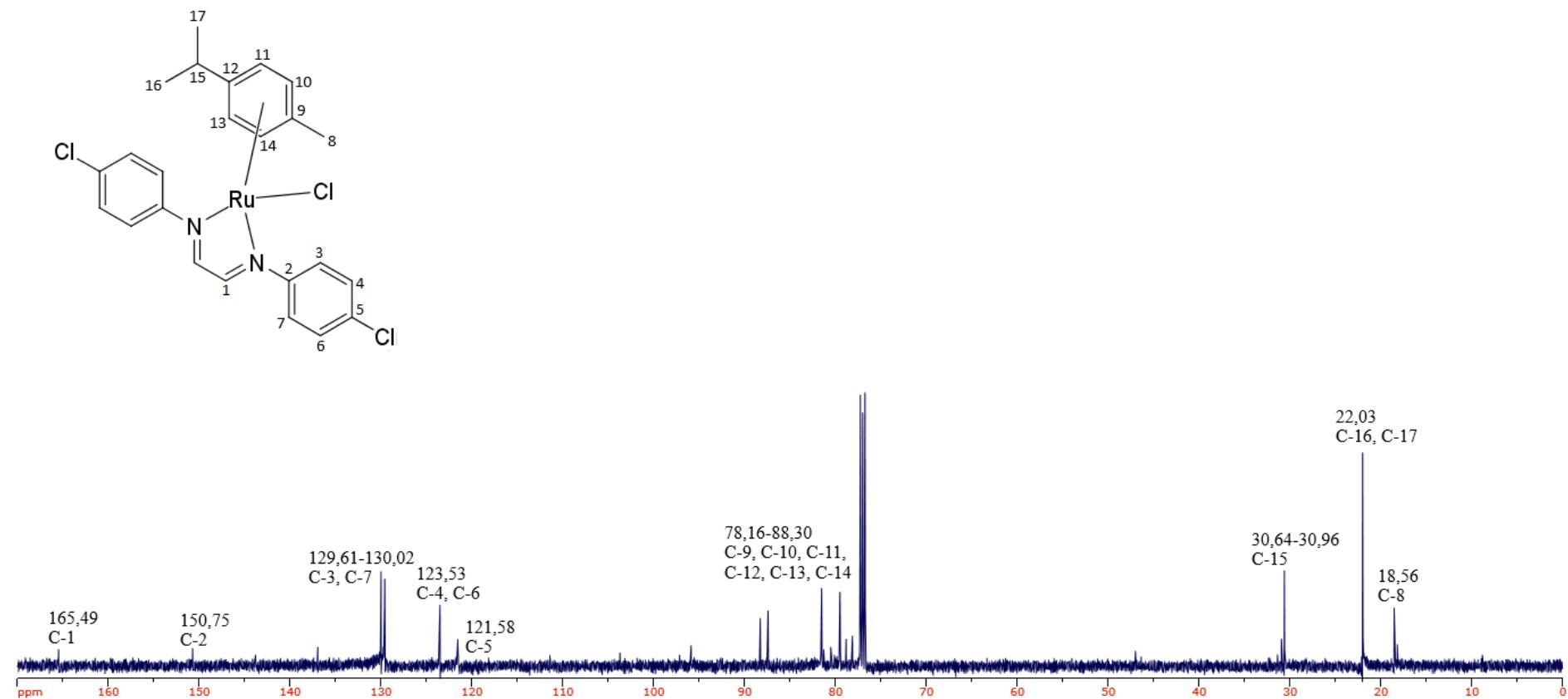


Figura H8 – RMN  $^{13}\text{C}$  para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$ . (125,75 MHz. Solvente:  $\text{CDCl}_3$ ).

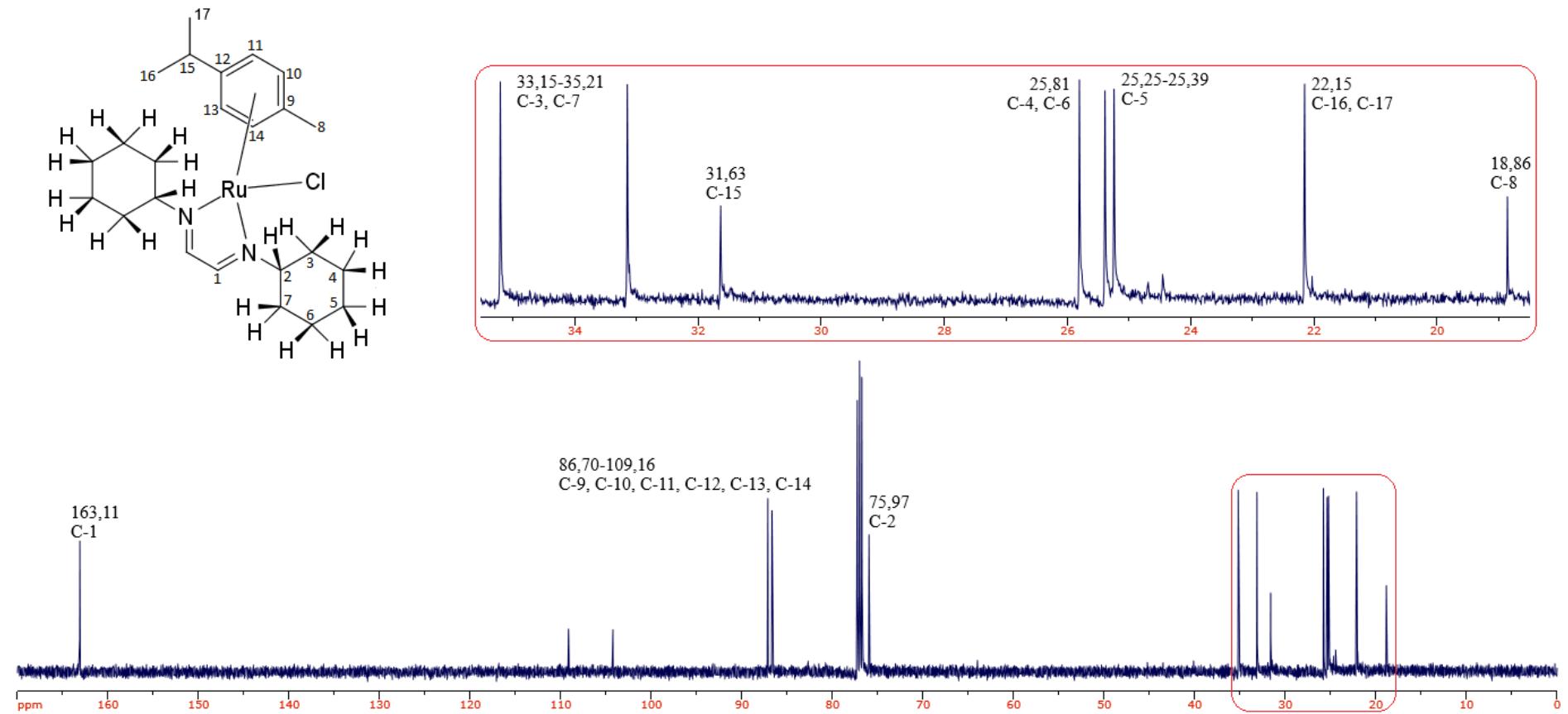


Tabela H1: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,4-dimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>13</sup>C.

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
CH <sub>3</sub> -5	2	18,02
CH <sub>3</sub> -3	2	18,58
C-8	1	21,16
C-16, C-17	2	22,07-22,15
C-15	1	30,65-31,41
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	78,16-89,51
C-7	2	120,23
C-6	2	123,62
C-4	2	127,54
C-3	2	132,46
C-5	2	140,07
C-2	2	149,35
C-1	2	167,61

Tabela H2: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-dimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>13</sup>C.

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7	4	16,18
C-8	1	20,46
C-16, C-17	2	22,09-22,19
C-15	1	30,63
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	78,89-90,53
C-5	2	125,18
C-4, C-6	4	129,14
C-3, C-7	4	129,89
C-2	2	150,06
C-1	2	171,07

Tabela H3: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>13</sup>C.

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7	4	18,53-18,87
C-8	1	20,33
CH <sub>3</sub> -5	2	20,82
C-16, C-17	2	21,85-22,63
C-15	1	29,43-31,42
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	77,86-89,95
C-5	2	129,57
C-4, C-6	4	130,44
C-3, C-7	4	138,98
C-2	2	148,11
C-1	2	170,94

Tabela H4: Resultados obtidos para o complexo [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF<sub>6</sub> por RMN <sup>13</sup>C.

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
CH <sub>3</sub> -3, CH <sub>3</sub> -7	4	22,28
C-8	1	23,22-23,42
C-16, C-17	2	26,26-27,56
CH-3, CH-7	4	28,34
C-15	1	31,13
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	77,72-96,24
C-4, C-6	4	127,39
C-5	2	141,71
C-3, C-7	4	144,26
C-2	2	149,87
C-1	2	165,67

Tabela H5: Resultados obtidos para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{bifenil})]\text{PF}_6$  por RMN  $^{13}\text{C}$ .

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
C-14	1	20,90
C-22, C-23	2	22,07
C-21	1	30,65-31,41
C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20	6	78,16-89,51

Tabela H6: Resultados obtidos para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-flúor})]\text{PF}_6$  por RMN  $^{13}\text{C}$ .

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
C-8	1	22,02
C-16, C17	2	29,69
C-15	1	30,63-30,89
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	78,12-88,20
C-5	2	121,55
C-4, C-6	4	124,26-117,31
C-1	2	165,17

Tabela H7: Resultados obtidos para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(4\text{-cloro})]\text{PF}_6$  por RMN  $^{13}\text{C}$ .

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
C-8	1	18,56
C-16, C17	2	22,03
C-15	1	30,64-30,96
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	78,16-88,30
C-5	2	121,58
C-4, C-6	4	123,53
C-3, C-7	4	129,61-130,02
C-2	2	150,75

C-1	2	165,49
-----	---	--------

Tabela H8: Resultados obtidos para o complexo  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{cicloexil})]\text{PF}_6$  por RMN  $^{13}\text{C}$ .

Tipo de Carbono	Quantidade de Carbonos	Deslocamento Químico ( $\delta$ )
C-8	1	18,86
C-16, C-17	2	22,15
C-5	2	25,25-25,39
C-4, C-6	4	25,81
C-15	1	31,63
C-3, C-7	4	33,15-35,21
C-2	2	75,97
C-9, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14	6	86,70-109,16
C-1	2	163,11

## Apêndice I - Modelagem Molecular

Figura I1: Representação estrutural geral dos complexos estudados

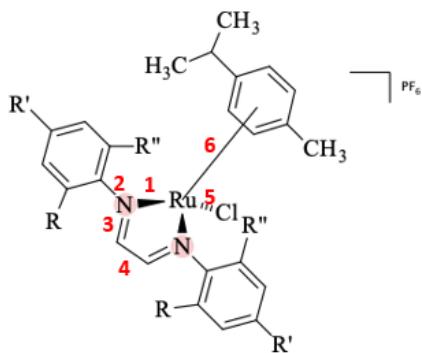


Tabela I1: Valores estruturais de comprimento de ligação para os complexos (1-a e 1-b) calculados em DFT B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31G\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno em diclorometano.

Ligaçao	Complexo 1-a (Å)	Complexo 1-b (Å)
Ru-N (1)	2,0936	2,0761
N-C (2)	1,4459	1,4449
N=C (3)	1,3029	1,3022
C-C (4)	1,4445	1,4456
Ru-Cl (5)	2,4316	2,4347
Ru-C (6)	1,8008	1,8178

Tabela I2: Valores estruturais de comprimento de ligação para os complexos (2-1a, 2-2a, 2-3a e 2-4a) calculados em DFT B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31G\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno em diclorometano.

Ligaçao	Complexo 2-1a (Å)	Complexo 2-2a (Å)	Complexo 2-3a (Å)	Complexo 2-4a (Å)
Ru-N (1)	2,0865	2,0906	2,0839	2,0962
N-C (2)	1,4381	1,4273	1,4379	1,4273
N=C (3)	1,3007	1,3041	1,3013	1,3029
C-C (4)	1,4416	1,4367	1,4399	1,4390
Ru-Cl (5)	2,4380	2,4389	2,4440	2,4379

Ru-C (6)	1,8135	1,7967	1,8896	1,7897
----------	--------	--------	--------	--------

Tabela I3: Valores estruturais de comprimento de ligação para os complexos (2-1b, 2-2b, 2-3b e 2-4b) calculados em DFT B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31G\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno em diclorometano.

Ligaçao	Complexo 2-1b (Å)	Complexo 2-2b (Å)	Complexo 2-3b (Å)	Complexo 2-4b (Å)
Ru-N (1)	2,0837	2,0746	2,0838	2,0723
N-C (2)	1,4371	1,4291	1,4365	1,4307
N=C (3)	1,3031	1,3028	1,3036	1,3025
C-C (4)	1,4388	1,4380	1,4398	1,4379
Ru-Cl (5)	2,4442	2,4411	2,4409	2,4475
Ru-C (6)	1,8047	1,8031	1,8062	1,8189

Tabela I4: Valores estruturais de comprimento de ligação para os complexos (3-a e 3-b) calculados em DFT B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31G\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno em diclorometano.

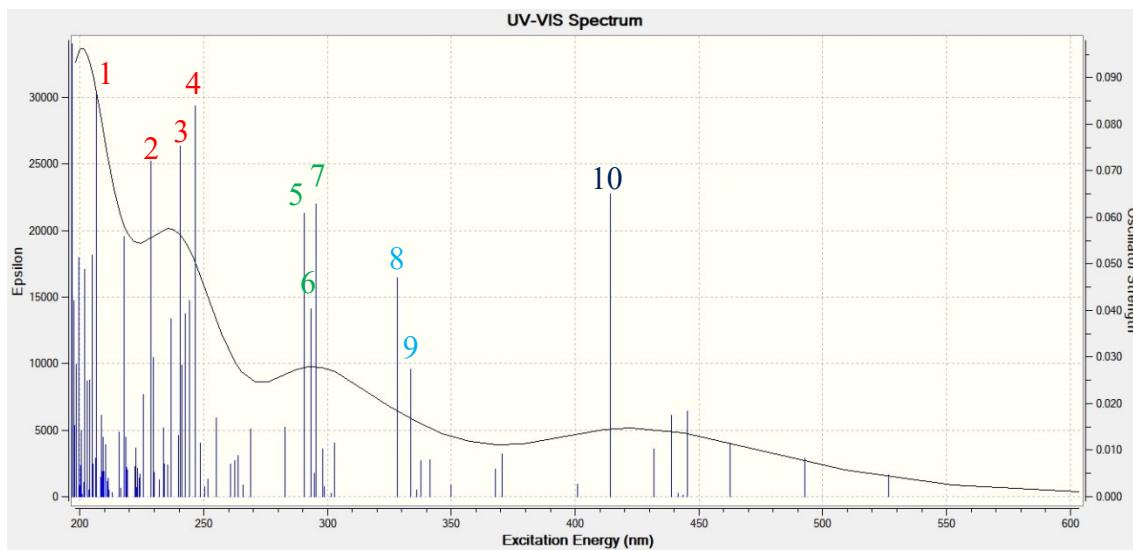
Ligaçao	Complexo 3-a (Å)	Complexo 3-b (Å)
Ru-N (1)	2,0901	2,0762
N-C (2)	1,4443	1,4439
N=C (3)	1,3033	1,3025
C-C (4)	1,4440	1,4451
Ru-Cl (5)	2,4325	2,4361
Ru-C (6)	1,7978	1,8206

Tabela I5: Valores estruturais de comprimento de ligação para os complexos (4-a e 4-b) calculados em DFT B3LYP/Lanl2dz (Ru) e 6-31G\* (demais átomos) e 6-31+G(d) no *p*-cimeno em diclorometano.

Ligaçao	Complexo 4-a (Aº)	Complexo 4-b (Aº)
Ru-N (1)	2,0987	2,0871

N-C (2)	1,4485	1,4503
N=C (3)	1,3044	1,3028
C-C (4)	1,4452	1,4439
Ru-Cl (5)	2,4390	2,4405
Ru-C (6)	1,8010	1,8031

Figura I2: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 1-a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 76: 206,49 nm f = 0,0870

114 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,30544

116 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) -0,25046

124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 136 (Ru + 2,6-dimetilNN) 0,25940

2 Estado Excitado 51: 228,81 nm f = 0,0721

115 (Ru + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,32838

124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 131 (2,6-dimetilNN) 0,21075

124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 133 (2,6-dimetilNN) -0,20342

3 Estado Excitado 42: 240,51 nm f = 0,0753

112 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,36874

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,19637

121 (2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,21613

122 (2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,39207

4 Estado Excitado 38: 246,71 nm f = 0,0840

112 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,30938

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN)	-0,30961
114 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN)	0,47440
5 Estado Excitado 27:	290,76 nm    f = 0,0609
116 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,32573
119 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	0,21300
120 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	0,21679
124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 128 (p-cimeno)	0,39786
6 Estado Excitado 26:	293,26 nm    f = 0,0403
116 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,22156
117 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,26927
119 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	-0,33569
120 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	-0,28015
124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno)	0,33693
7 Estado Excitado 24:	295,40 nm    f = 0,0628
116 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,23866
118 (Ru + Cl) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	0,22437
120 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	0,41035
121 (2,6-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,6-dimetilNN)	0,19318
124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno)	0,29099
8 Estado Excitado 19:	328,24 nm    f = 0,0470
118 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,26741
119 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,24612
120 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,46999
121 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,23868

123 (Ru + 2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,18772

9 Estado Excitado 18: 333,66 nm f = 0,0273

119 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,55499

120 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,31500

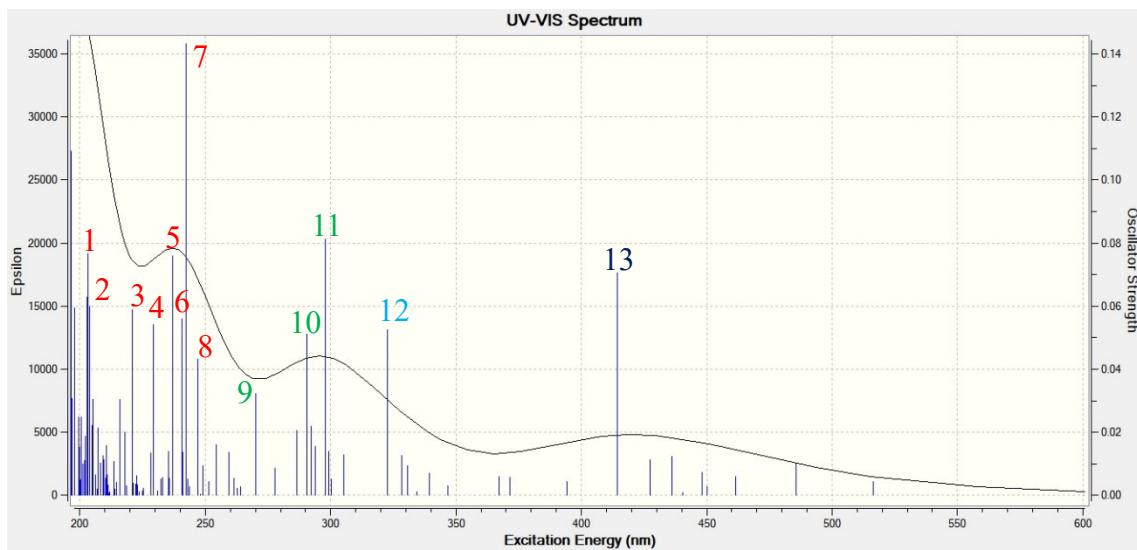
10 Estado Excitado: 414,08 nm f = 0,0650

119 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,45374

120 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,36929

121 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,20529

Figura I3: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 1-b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 82: 203,22 nm f = 0,0767

103 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,31794

120 (2,6-dimetilNN) → 131 (2,6-dimetilNN) 0,36641

2 Estado Excitado 81: 203,97 nm f = 0,0599

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,31406

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,32302

3 Estado Excitado 59: 220,81 nm f = 0,0590

114 (Cl + p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,49639

4 Estado Excitado 50: 229,38 nm f = 0,0540

115 (Ru + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,40713

115 (Ru + p-cimeno) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,27524

5 Estado Excitado 44: 237,08 nm f = 0,0758

118 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) -0,23512

119 (2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,47224

120 (2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,33396

6 Estado Excitado 43: 240,59 nm f = 0,0560

115 (Ru + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,21368

119 (2,6-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,54135

120 (2,6-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,25593

7 Estado Excitado 41: 242,29 nm f = 0,1432

112 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,34127

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,21536

114 (Cl + p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,25676

120 (2,6-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) -0,25452

8 Estado Excitado 38: 247,11 nm f = 0,0432

112 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,40732

113 (Cl + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,30391

114 (Cl + p-cimeno + 2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,38034

9 Estado Excitado 29: 270,02 nm f = 0,0324

115 (Ru + p-cimeno) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,65710

10 Estado Excitado 26: 290,42 nm f = 0,0511

117 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,48301

119 (2,6-dimetilNN) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,36769

124 (Ru + Cl + 2,6-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,23961

11 Estado Excitado 23: 297,82 nm f = 0,0813

118 (Ru + Cl) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) -0,28541

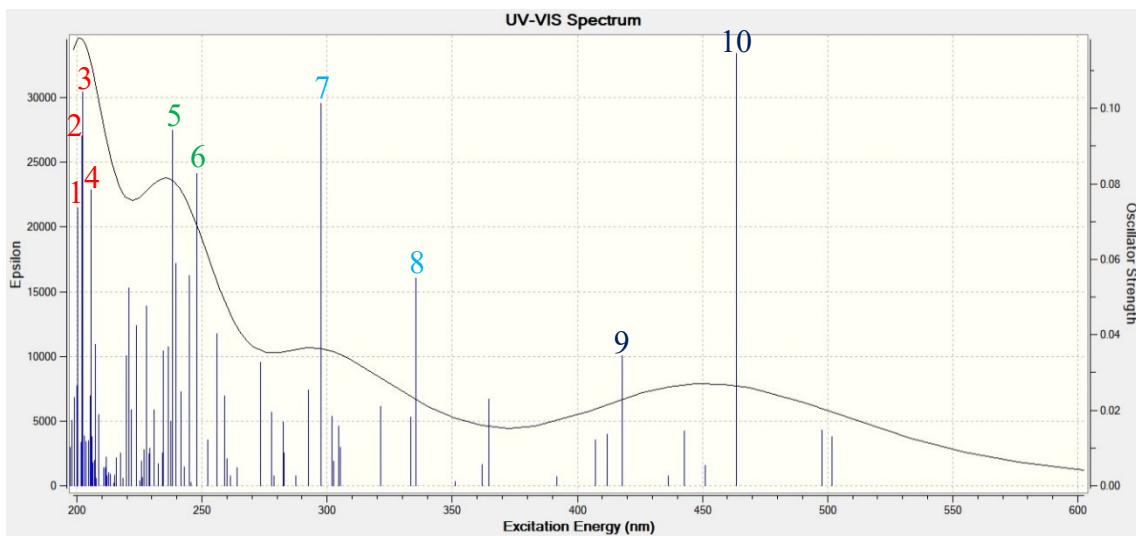
120 (2,6-dimetilNN) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,49447

121 (2,6-dimetilNN) → 127 (p-cimeno + 2,6-dimetilNN) 0,31359

12 Estado Excitado 19: 322,61 nm f = 0,0524

118 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,28161  
119 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,38692  
120 (2,6-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,32341  
121 → 126 -0,33203  
13 Estado Excitado 10: 414,48 nm f = 0,0705  
119 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,43352  
120 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) -0,25243  
121 (2,6-dimetilNN) → 125 (2,6-dimetilNN) 0,25928

Figura I4: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-1a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 88: 200,23 nm f = 0,0736

118 (Ru + Cl) → 131 (2,4-dimetilNN) -0,18056

118 (Ru + Cl) → 132 (2,4-dimetilNN) 0,38443

119 (2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) 0,25870

2 Estado Excitado 86: 201,86 nm f = 0,0926

113 (Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,27965

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,19613

120 (2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) 0,36594

3 Estado Excitado 85: 202,36 nm f = 0,1044

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,36692

112 (p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,25426

118 (Ru + Cl) → 131 (2,4-dimetilNN) 0,21445

4 Estado Excitado 79: 205,75 nm f = 0,0783

113 (Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,25005

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,22131

116 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) 0,38210

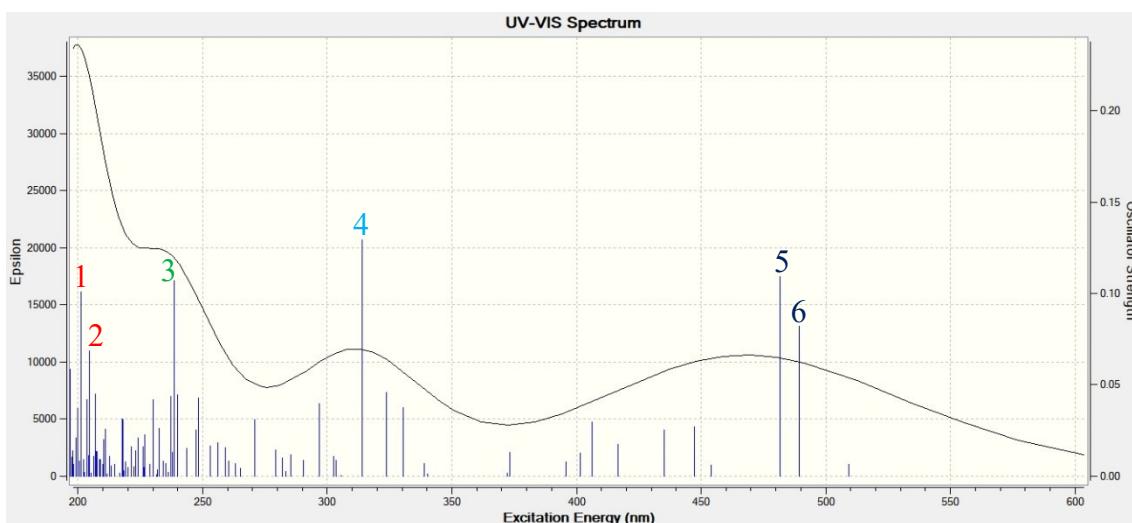
5 Estado Excitado 42: 238,36 nm f = 0,0943

112 (p-cimeno) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,39119

113 (Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,27487

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) -0,22587  
6 Estado Excitado 36: 248,00 nm f = 0,0827  
112 (p-cimeno) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,36842  
113 (Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,46571  
114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,27451  
7 Estado Excitado 22: 297,58 nm f = 0,1014  
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,53723  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,37800  
8 Estado Excitado 15: 335,59 nm f = 0,0550  
122 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,65959  
124 (Ru + Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,20423  
9 Estado Excitado 8: 417,82 nm f = 0,0344  
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,49004  
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,21822  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,25912  
124 (Ru + Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 0,20512  
10 Estado Excitado 4: 463,41 nm f = 0,1145  
122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,68538

Figura I5: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-1b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 86: 201,25 nm f = 0,1007

101 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,23985

113 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru (52,43 %) + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)  
-0,24318

114 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru (52,43 %) + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)  
0,20293

124 (Ru + Cl) → 136 (Ru (55,81 %) + 2,4-dimetilNN) 0,27953

2 Estado Excitado 80: 204,64 nm f = 0,0685

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,29188

124 (Ru + Cl) → 135 (Ru + p-cimeno) 0,40313

3 Estado Excitado 40: 238,64 nm f = 0,1071

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,33768

113 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,20560

118 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) 0,28845

120 (2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,20157

121 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,21134

4 Estado Excitado 18: 313,99 nm f = 0,1295

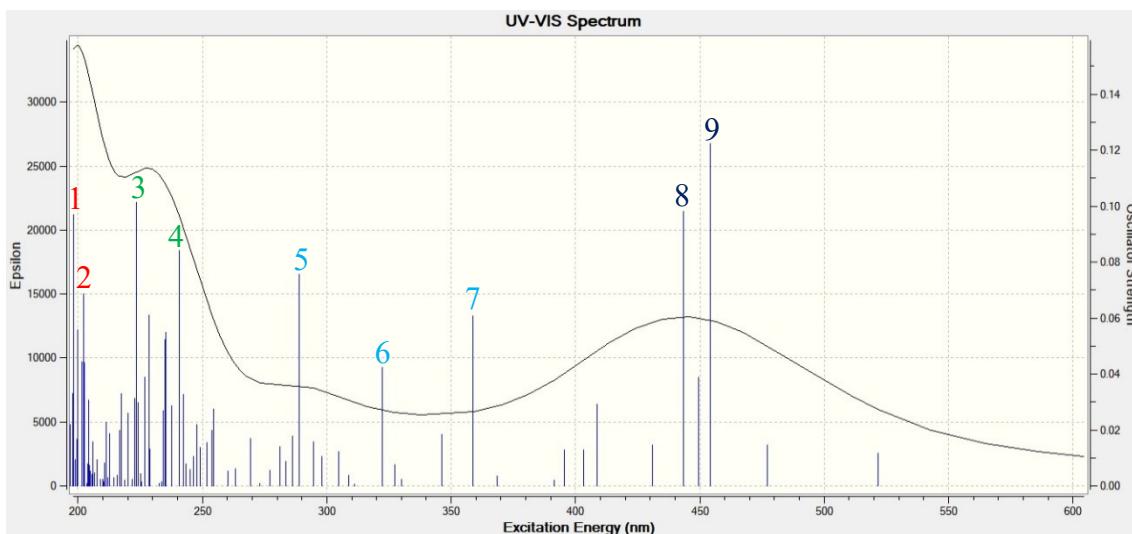
118 (Ru + Cl) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,26561

122 (Ru (31,73 %) + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,32246

123 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,52691

5 Estado Excitado 4:        481,70 nm     f = 0,1093  
118 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN)   -0,20618  
122 (Ru (31,73 %) + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)   0,45935  
122 (Ru (31,73 %) + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)   -0,20753  
123 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)   -0,38451  
6 Estado Excitado 3:        489,31 nm     f = 0,0822  
122 (Ru (31,73 %) + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)   0,29247  
123 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)   0,49743  
124 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)   0,28169

Figura I6: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-2a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 89: 198,33 nm f = 0,0969

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,26603

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) -0,25095

2 Estado Excitado 84: 202,22 nm f = 0,0685

113 (Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,25380

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,23253

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 132 (2,4-dimetilNN) 0,20301

120 (2,4-dimetilNN) → 132 (2,4-dimetilNN) -0,21807

121 (2,4-dimetilNN) → 133 (2,4-dimetilNN) 0,27275

3 Estado Excitado 54: 223,33 nm f = 0,1013

115 (Ru + Cl + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,26798

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,31578

120 (2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,22620

4 Estado Excitado 41: 240,58 nm f = 0,0840

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,29347

121 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,31508

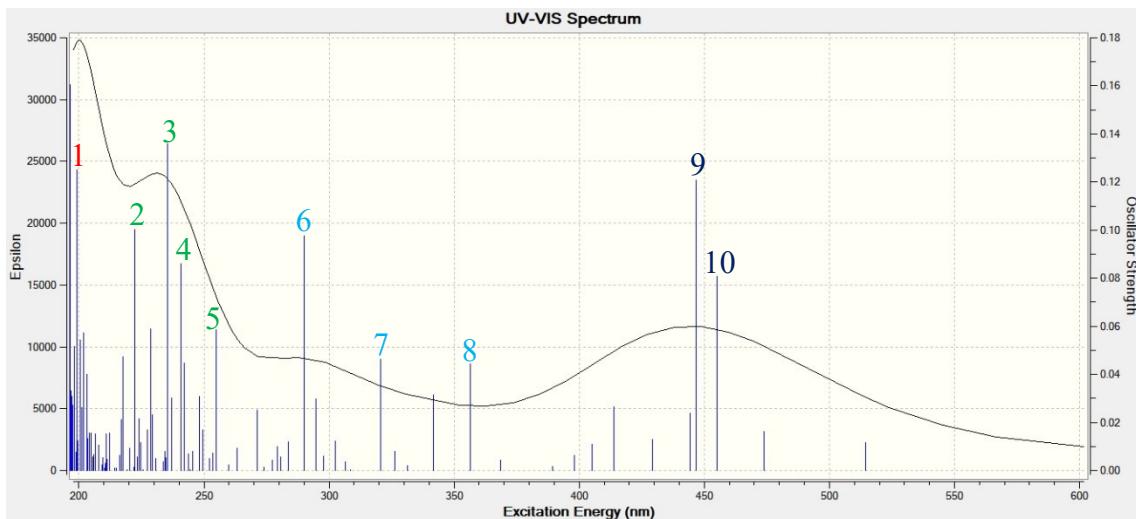
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 131 (2,4-dimetilNN) 0,41947

5 Estado Excitado 23: 288,75 nm f = 0,0757

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,19843

120 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,27191  
 121 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,48971  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,28598  
 6 Estado Excitado 17: 322,36 nm f = 0,0422  
 116 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,51203  
 120 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,19212  
 121 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,28531  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,21937  
 7 Estado Excitado 13: 358,75 nm f = 0,0608  
 120 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,19109  
 122 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,28856  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,46404  
 124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,26553  
 8 Estado Excitado 6: 443,56 nm f = 0,0981  
 118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,36616  
 120 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,26417  
 121 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,29784  
 122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,36927  
 9 Estado Excitado 4: 454,24 nm f = 0,1224  
 118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,24244  
 122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,56245

Figura I7: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-2b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 88: 199,27 nm f = 0,1251

101 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,18793

102 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,19197

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,42020

120 (2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) -0,19997

2 Estado Excitado 55: 222,38 nm f = 0,1003

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,43067

115 (Ru + Cl + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,22399

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,26008

3 Estado Excitado 43: 235,30 nm f = 0,1360

112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,56479

4 Estado Excitado 41: 240,66 nm f = 0,0862

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) -0,30297

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) -0,26724

124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 131 (2,4-dimetilNN) 0,47791

5 Estado Excitado 32: 254,80 nm f = 0,0586

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,52849

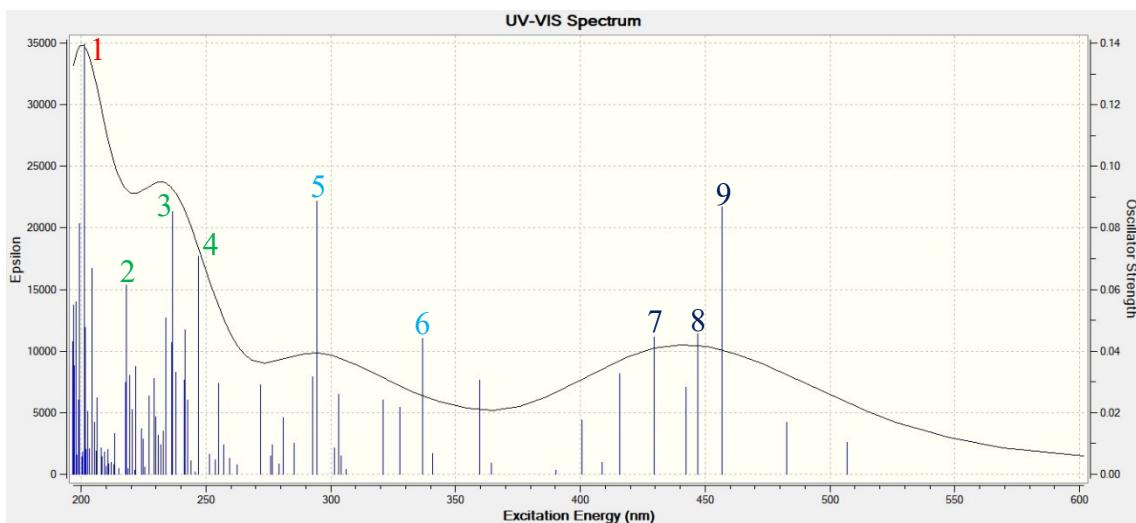
116 (Ru + Cl) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,26544

6 Estado Excitado 23: 290,06 nm f = 0,0976

118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,22568

120 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,26347  
 121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,45219  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,36054  
 7 Estado Excitado 17: 320,74 nm f = 0,0462  
 116 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,45786  
 120 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,22338  
 121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,29482  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,30021  
 8 Estado Excitado 13: 356,46 nm f = 0,0445  
 121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,21098  
 122 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,20352  
 123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,50937  
 124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,24299  
 9 Estado Excitado 5: 446,69 nm f = 0,1207  
 118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,28765  
 121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,37159  
 122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,40139  
 10 Estado Excitado 4: 455,13 nm f = 0,0806  
 118 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,23325  
 122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,53940

Figura I8: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-3a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 86: 201,25 nm f = 0,1396

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,40145

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,31918

2 Estado Excitado 60: 218,15 nm f = 0,0614

106 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,27170

114 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,37515

3 Estado Excitado 43: 236,62 nm f = 0,0852

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,30235

118 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) 0,23307

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) 0,34642

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) -0,21875

4 Estado Excitado 36: 247,10 nm f = 0,0709

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,36394

113 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,46144

114 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,26681

5 Estado Excitado 22: 294,36 nm f = 0,0887

118 (Ru + Cl) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,20867

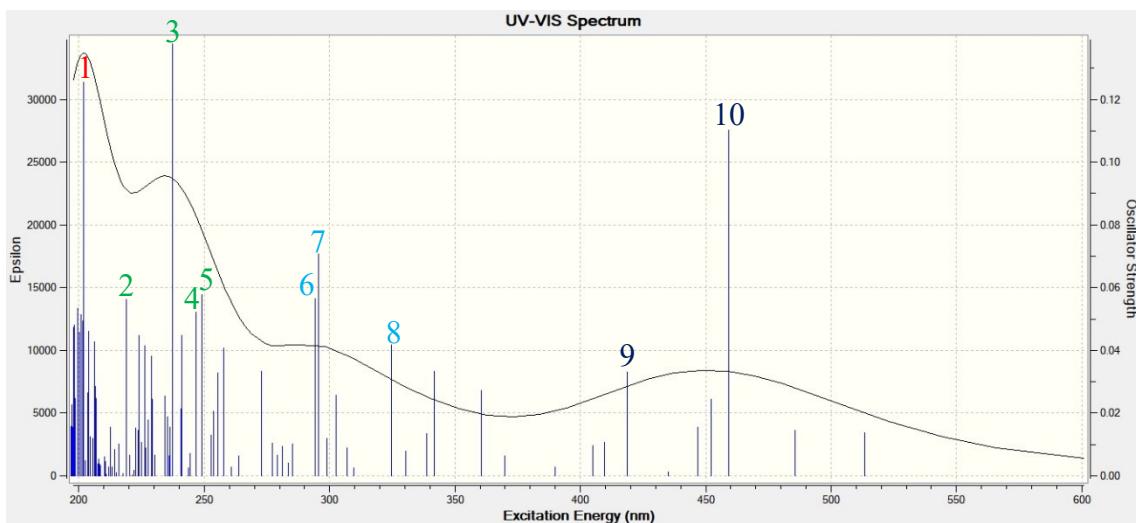
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,53190

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,35819

6 Estado Excitado 15: 336,74 nm f = 0,0441

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,20100
122 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,54840
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,19485
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,22241
7 Estado Excitado 7:                  429,49 nm      f = 0,0446	
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,29579
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,23502
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,22212
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,38234
8 Estado Excitado 5:                  446,94 nm      f = 0,0457	
118 (Ru + Cl) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,19874
122 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	-0,28479
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,27624
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,39533
9 Estado Excitado 4:                  456,82 nm      f = 0,0869	
122 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,58880
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,22262

Figura I9: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-3b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 85: 201,86 nm f = 0,1254

101 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,24373

102 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,23763

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,38248

2 Estado Excitado 60: 218,83 nm f = 0,0562

115 (Ru + Cl + p-cimeno) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,22148

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) 0,39403

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) -0,34941

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 132 (2,4-dimetilNN) -0,23504

3 Estado Excitado 42: 237,46 nm f = 0,1378

112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,57287

4 Estado Excitado 37: 246,64 nm f = 0,0521

118 (Ru + Cl) → 128 (p-cimeno) 0,24724

120 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) -0,33358

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,34855

122 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) -0,20926

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,30044

5 Estado Excitado 36: 248,93 nm f = 0,0578

112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,20537

113 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,57746

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,22407

6 Estado Excitado 23: 294,12 nm f = 0,0564

122 (2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,23752

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,19218

124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,40756

124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) -0,28250

7 Estado Excitado 22: 295,69 nm f = 0,0707

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,41058

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,35318

124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno) 0,24227

8 Estado Excitado 17: 324,56 nm f = 0,0418

116 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,34295

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,31535

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,37013

9 Estado Excitado 8: 418,69 nm f = 0,0332

120 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,20621

121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,46455

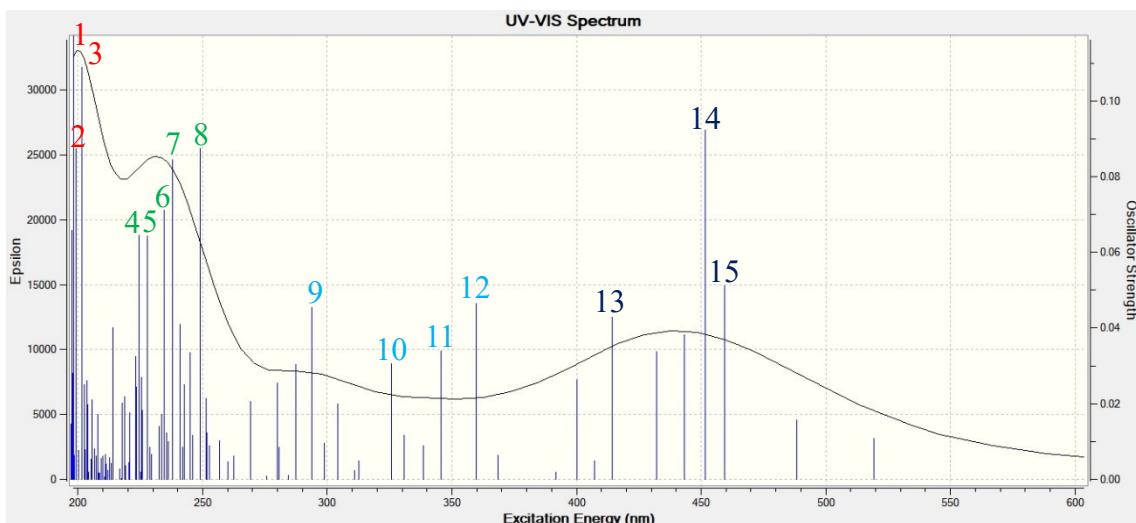
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,25605

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,21754

10 Estado Excitado 4: 459,35 nm f = 0,1101

122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,64082

Figura I10: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-4a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 91: 198,10 nm f = 0,1176

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,36532

123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,42112

2 Estado Excitado 89: 199,04 nm f = 0,0874

100 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,28194

102 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,32047

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,37601

3 Estado Excitado 86: 201,47 nm f = 0,1088

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,30827

112 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,24822

113 → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,24080

120 (2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) 0,22131

4 Estado Excitado 54: 224,59 nm f = 0,0646

108 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,20134

110 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,35842

114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,20483

115 (Ru + Cl + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,20559

118 (Ru + Cl) → 129 (p-cimeno) 0,20157

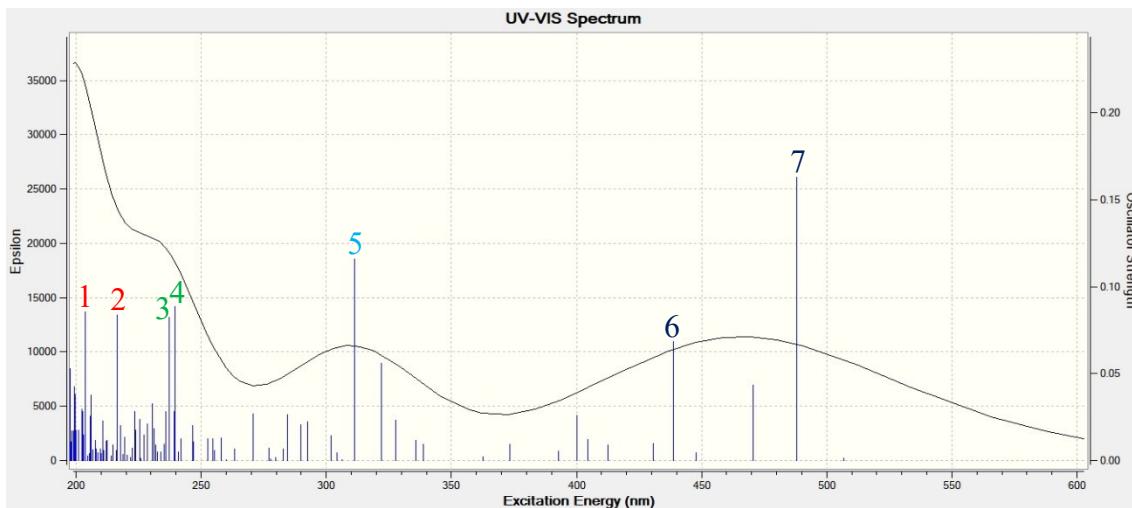
119 (2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno) -0,22467

5 Estado Excitado 50: 227,66 nm f = 0,0643

115 (Ru + Cl + p-cimeno) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,32262
119 (2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno)	0,46315
6 Estado Excitado 45:	234,59 nm f = 0,0711
112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	-0,20738
120 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno)	0,25080
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 129 (p-cimeno)	-0,20969
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 132 (2,4-dimetilNN)	0,42295
7 Estado Excitado 42:	237,81 nm f = 0,0845
112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,41221
120 (2,4-dimetilNN) → 128 (p-cimeno)	-0,21973
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 132 (2,4-dimetilNN)	0,34562
8 Estado Excitado 36:	249,10 nm f = 0,0874
112 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,27768
114 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,54455
9 Estado Excitado 23:	293,63 nm f = 0,0455
117 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,32267
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,41179
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,26565
10 Estado Excitado 17:	325,68 nm f = 0,0305
116 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN)	0,60096
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,21379
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,20099
11 Estado Excitado 14:	345,65 nm f = 0,0340
122 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	0,56646
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,22004
12 Estado Excitado 13:	359,91 nm f = 0,0464
122 (2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,21689
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)	0,45649
124 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)	-0,20812
13 Estado Excitado 8:	414,20 nm f = 0,0428

119 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,20998  
120 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,23476  
121 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,59829  
14 Estado Excitado 5: 451,72 nm f = 0,0922  
122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,38598  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) -0,33090  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,22940  
15 Estado Excitado 4: 459,29 nm f = 0,0511  
122 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,49636  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,30963  
123 (Ru + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,27411

Figura I11: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 2-4b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 81: 203,70 nm f = 0,0857

103 (2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,34081

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) -0,24536

113 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,21733

2 Estado Excitado 62: 216,58 nm f = 0,0835

114 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno) 0,45543

114 (Cl + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,23986

3 Estado Excitado 42: 237,22 nm f = 0,0824

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,41870

121 2,4-dimetilNN → 128 (p-cimeno) 0,20148

124 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) -0,21225

4 Estado Excitado 40: 239,42 nm f = 0,0885

112 (p-cimeno + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN) 0,34789

124 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 130 (2,4-dimetilNN) 0,38031

124 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 131 (2,4-dimetilNN) 0,24062

5 Estado Excitado 18: 311,28 nm f = 0,1159

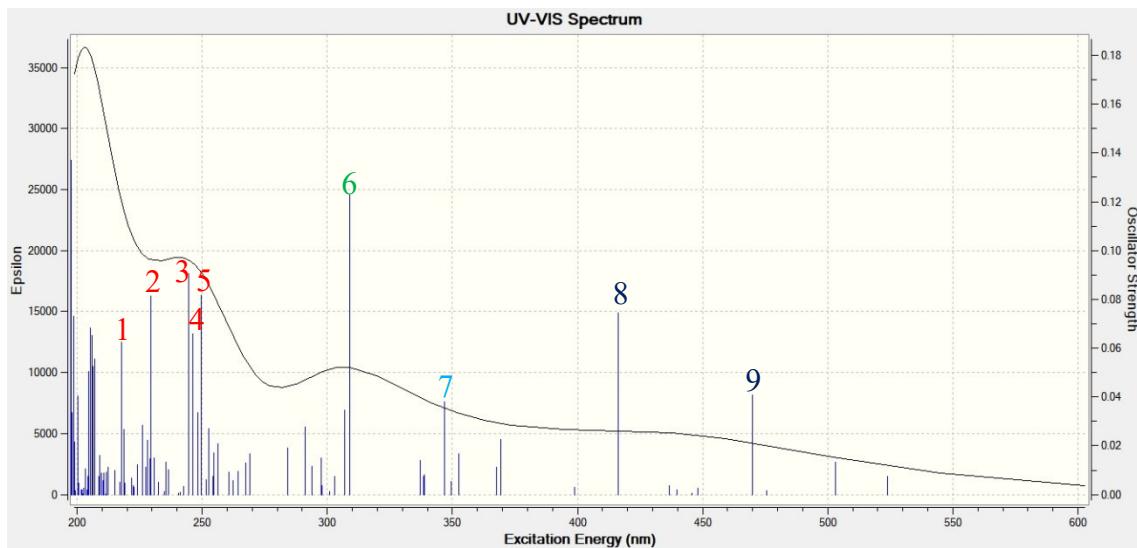
118 (Ru + Cl) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,25934

122 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) -0,26683

123 2,4-dimetilNN → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN) 0,55499

6 Estado Excitado 6:        438,67 nm     f = 0,0687  
118 (Ru + Cl) → 125 (2,4-dimetilNN)   -0,22017  
120 2,4-dimetilNN → 125 (2,4-dimetilNN)   -0,22201  
122 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 125 (2,4-dimetilNN)   0,35544  
122 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 126 (Ru + p-cimeno)   0,26012  
123 2,4-dimetilNN → 126 (Ru + p-cimeno)   0,20175  
124 (Ru + Cl + 2,4-dimetilNN) → 127 (Ru + p-cimeno + 2,4-dimetilNN)   0,26019  
7 Estado Excitado 3:        487,93 nm     f = 0,1630  
123 2,4-dimetilNN → 125 (2,4-dimetilNN)   0,65862

Figura I12: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 3-a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 62: 217,81 nm f = 0,0626

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 138 (2,4,6-trimetilNN) -0,21389

131 (2,4,6-trimetilNN) → 138 (2,4,6-trimetilNN) 0,41657

131 (2,4,6-trimetilNN) → 141 (2,4,6-trimetilNN) 0,25593

2 Estado Excitado 51: 229,40 nm f = 0,0813

117 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) -0,24516

123 (Ru + p-cimeno) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,42259

125 (Ru + Cl + 2,4,6-trimetilNN) → 136 (p-cimeno) 0,21053

3 Estado Excitado 42: 244,58 nm f = 0,0906

120 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) -0,28190

121 (Cl + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) -0,29241

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,35663

130 (2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) -0,20621

4 Estado Excitado 41: 246,33 nm f = 0,0659

120 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,34553

122 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,25072

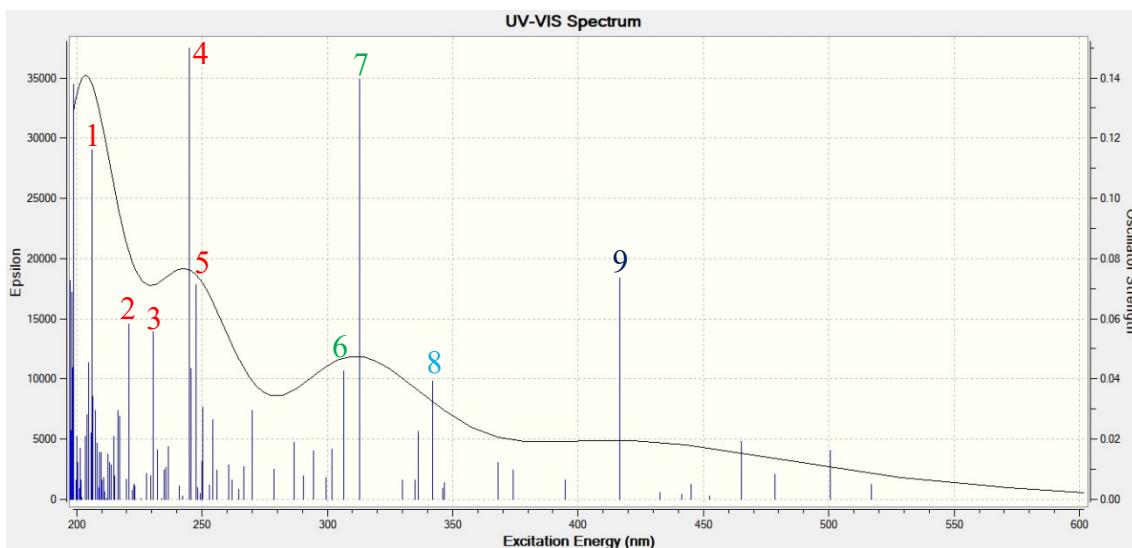
123 (Ru + p-cimeno) → 134 (Ru + p-cimeno) -0,21809

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,31565

131 (2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,20827

5 Estado Excitado 39:	249,55 nm	f = 0,0818
120 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	-0,40622	
122 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,40819	
130 (2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno)	0,24140	
6 Estado Excitado 20:	309,03 nm	f = 0,1228
126 (Ru + Cl) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN)	-0,22176	
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN)	0,25048	
130 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN)	0,33211	
131 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN)	0,48290	
7 Estado Excitado 16:	346,94 nm	f = 0,0382
124 (Ru + Cl) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	-0,25453	
125 (Ru + Cl + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,40559	
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno )	-0,26055	
131 (2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno )	-0,35948	
8 Estado Excitado 10:	416,37 nm	f = 0,0746
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,58566	
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno )	0,21358	
9 Estado Excitado 5:	469,93 nm	f = 0,0407
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,22879	
127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno )	-0,28414	
128 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,23505	
130 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	-0,28716	
131 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN)	0,29364	
131 (2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno )	0,23682	

Figura I13: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 3-b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 81: 206,26 nm f = 0,1163

111 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,26746

122 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,33814

2 Estado Excitado 59: 220,85 nm f = 0,0581

122 (2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,38957

123 (p-cimeno) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,21297

3 Estado Excitado 51: 230,50 nm f = 0,0557

117 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,20506

123 (p-cimeno) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,44321

123 (p-cimeno) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) -0,26410

4 Estado Excitado 43: 245,02 nm f = 0,1499

121 (Cl + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,38265

122 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,27618

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,25711

129 (2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) -0,30009

5 Estado Excitado 41: 247,70 nm f = 0,0712

122 (2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) -0,31499

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,33617

128 (2,4,6-trimetilNN) → 136 (p-cimeno) -0,28811

131 (2,4,6-trimetilNN) → 137 (p-cimeno) 0,26594

6 Estado Excitado 21: 306,62 nm f = 0,0425

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,40145

128 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,26267

129 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) -0,25607

130 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) -0,26305

132 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,25216

7 Estado Excitado 20: 312,92 nm f = 0,1396

126 (Ru + Cl) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) -0,26621

131 (2,4,6-trimetilNN) → 135 (Ru + p-cimeno + 2,4,6-trimetilNN) 0,59281

8 Estado Excitado 16: 341,93 nm f = 0,0392

124 (Ru + Cl) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,36577

125 (Cl + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,20109

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,29711

130 (2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) -0,20042

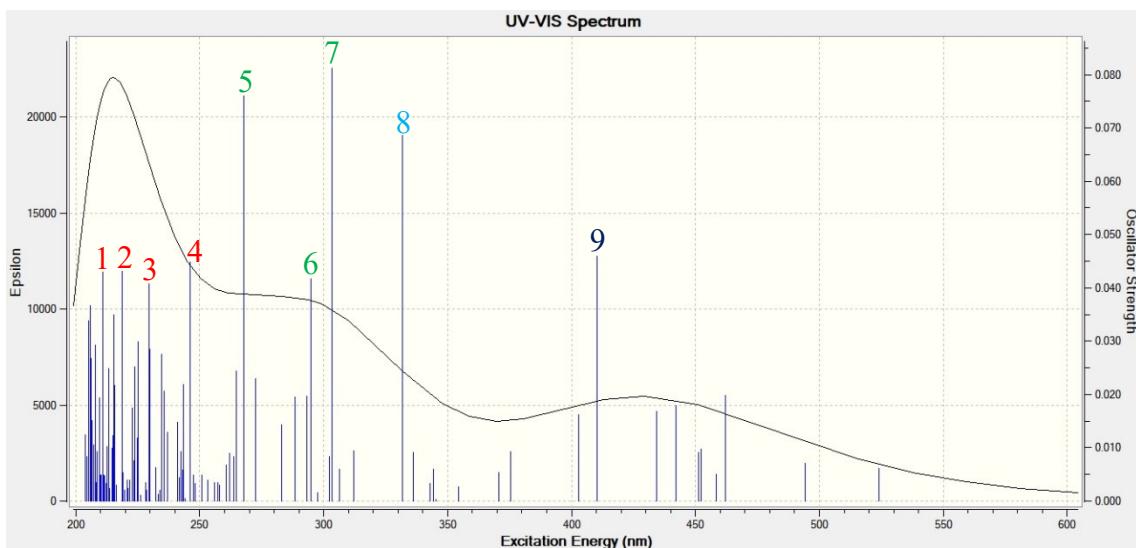
131 (2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) 0,32969

9 Estado Excitado 10: 416,63 nm f = 0,0736

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 133 (2,4,6-trimetilNN) 0,53624

127 (Ru + 2,4,6-trimetilNN) → 134 (Ru + p-cimeno) -0,21997

Figura I14: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 4-a.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 84: 210,79 nm f = 0,0429

128 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) 0,19271

129 (p-cimeno) → 157 (2,6-diisopropilNN) 0,33985

152 (2,6-diisopropilNN) → 164 (2,6-diisopropilNN) -0,16952

153 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 162 (2,6-diisopropilNN) -0,19189

153 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 164 (2,6-diisopropilNN) -0,16491

154 (2,6-diisopropilNN) → 162 (2,6-diisopropilNN) -0,24108

2 Estado Excitado 71: 218,71 nm f = 0,0431

144 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) -0,17814

149 (Cl + 2,6-diisopropilNN) → 160 (p-cimeno) -0,24074

152 (2,6-diisopropilNN) → 162 (2,6-diisopropilNN) 0,17837

153 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 162 (2,6-diisopropilNN) 0,39164

153 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 163 (2,6-diisopropilNN) -0,22157

3 Estado Excitado 57: 229,62 nm f = 0,0408

136 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) -0,13048

146 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,28337

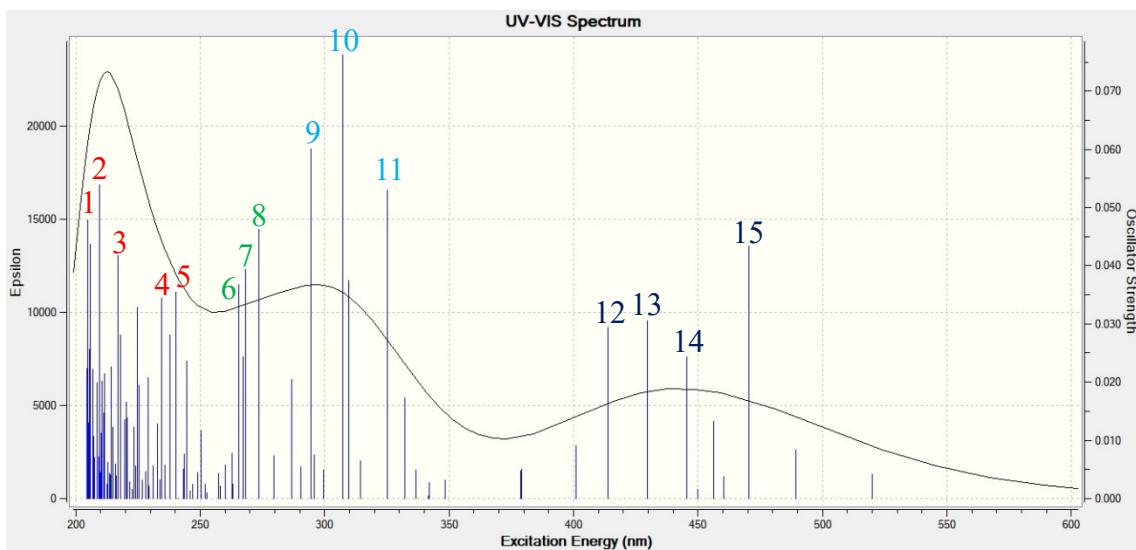
149 (Cl + 2,6-diisopropilNN) → 160 (p-cimeno) 0,14183

152 (2,6-diisopropilNN) → 164 (2,6-diisopropilNN) -0,13922

155 (2,6-diisopropilNN) → 164 (2,6-diisopropilNN) -0,14118

155 (2,6-diisopropilNN) → 165 (2,6-diisopropilNN) -0,16929  
 156 (Ru + Cl + 2,6-diisopropilNN) → 162 (2,6-diisopropilNN) -0,22032  
 156 (Ru + Cl + 2,6-diisopropilNN) → 164 (2,6-diisopropilNN) 0,14359  
 4 Estado Excitado 43: 246,25 nm f = 0,0448  
 150 (Ru + Cl) → 160 (p-cimeno) -0,27296  
 150 (Ru + Cl) → 161 (p-cimeno) -0,23557  
 151 (2,6-diisopropilNN) → 160 (p-cimeno) -0,20268  
 152 (2,6-diisopropilNN) → 160 (p-cimeno) 0,39396  
 5 Estado Excitado 31: 267,64 nm f = 0,0760  
 146 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) -0,31725  
 147 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) 0,49446  
 148 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) 0,22801  
 6 Estado Excitado 25: 294,94 nm f = 0,0417  
 148 (Ru + Cl) → 158 (Ru + p-cimeno) -0,22626  
 151 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) 0,58697  
 7 Estado Excitado 22: 303,18 nm f = 0,0812  
 150 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) -0,24354  
 152 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) 0,56758  
 8 Estado Excitado 19: 331,88 nm f = 0,0686  
 151 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,59524  
 154 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) -0,22313  
 9 Estado Excitado 10: 410,36 nm f = 0,0460  
 151 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) 0,53903

Figura I15: Espectro UV-Vis calculado para o complexo 4-b.



Descrições dos estados excitados observados:

1 Estado Excitado 99: 204,91 nm f = 0,0478

138 (Cl + 2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,17444

144 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) 0,51768

2 Estado Excitado 87: 209,55 nm f = 0,0539

140 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,23753

142 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) -0,20889

154 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 165 (2,6-diisopropilNN) 0,19763

155 (2,6-diisopropilNN) → 163 (2,6-diisopropilNN) 0,29507

3 Estado Excitado: 217,08 nm f = 0,0418

131 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) 0,45591

143 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,29184

4 Estado Excitado 52: 234,64 nm f = 0,0344

137 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN) -0,27599

147 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno) 0,19435

151 (2,6-diisopropilNN) → 161 (p-cimeno) -0,27598

156 (Ru + Cl) → 162 (2,6-diisopropilNN) 0,39566

5 Estado Excitado 49: 240,04 nm f = 0,0354

151 (2,6-diisopropilNN) → 160 (p-cimeno) 0,56562

152 (2,6-diisopropilNN) → 161 (p-cimeno) -0,20749

6 Estado Excitado 32:	265,54 nm	f = 0,0367
146 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,31064	
147 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,28164	
148 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	0,46789	
150 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	-0,22543	
7 Estado Excitado 30:	268,23 nm	f = 0,0394
146 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,23518	
147 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,20965	
148 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	-0,29825	
149 (Ru + Cl + 2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)		
0,48314		
8 Estado Excitado 29:	273,62 nm	f = 0,0462
146 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,33557	
147 (p-cimeno + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	0,56158	
9 Estado Excitado 25:	294,38 nm	f = 0,0601
148 (Ru + Cl) → 158 (Ru + p-cimeno)	0,19062	
149 (Ru + Cl + 2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno)	-0,20448	
151 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	0,57618	
10 Estado Excitado 22:	307,43 nm	f = 0,0763
150 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	-0,25789	
152 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	0,44343	
153 (2,6-diisopropilNN) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)	0,45657	
11 Estado Excitado 19:	324,99 nm	f = 0,0530
151 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno)	0,62448	
152 (2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno)	0,22000	
12 Estado Excitado 10:	413,74 nm	f = 0,0294
151 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	0,57605	
13 Estado Excitado 9:	429,77 nm	f = 0,0305
150 (Ru + Cl) → 157 (2,6-diisopropilNN)	0,58386	
151 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,25397	
152 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)	-0,22539	

14 Estado Excitado 8:        445,50 nm     f = 0,0244  
151 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)     0,22882  
152 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)     0,23305  
154 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)     -0,20679  
154 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 158 (Ru + p-cimeno)     -0,31077  
156 (Ru + Cl) → 159 (Ru + p-cimeno + 2,6-diisopropilNN)     0,35088  
15 Estado Excitado 4:        470,50 nm     f = 0,0434  
152 (2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)     0,48494  
154 (Ru + 2,6-diisopropilNN) → 157 (2,6-diisopropilNN)     0,35838

Figura I16: Numeração dos átomos no complexo 1-a:

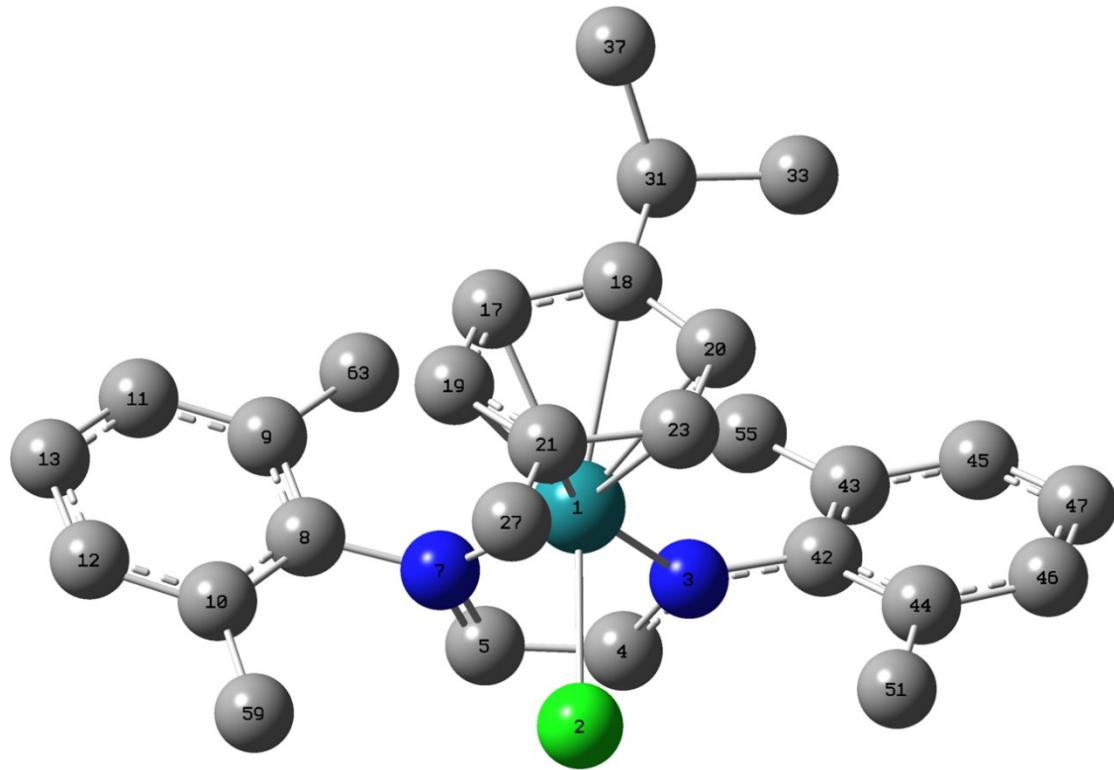


Tabela I6: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 1-a, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,356383	0,458478	0,335902	0,10210	0,020481
2	Cl	-0,32273	-0,16316	-0,39077	0,15957	0,068040
3	N	-0,0535	-0,03728	-0,12625	0,01622	0,072750
4	C	0,075329	0,112064	-0,0145	0,03674	0,089829
5	C	0,078849	0,113789	-0,01176	0,03494	0,090609
7	N	-0,05186	-0,03437	-0,12298	0,01749	0,071120
8	C	0,030114	0,031147	0,033837	0,00103	-0,003723
9	C	0,001185	0,007987	-0,00566	0,00680	0,006845
10	C	0,006399	0,015946	-0,0012	0,00955	0,007599

11	C	-0,04469	-0,02992	-0,05826	0,01477	0,013570
12	C	-0,0434	-0,0316	-0,05687	0,01180	0,013470
13	C	-0,03608	-0,01471	-0,05425	0,02137	0,018170
17	C	-0,01938	0,001348	-0,03494	0,02073	0,015560
18	C	0,025598	0,048494	0,007214	0,02290	0,018384
19	C	-0,0248	0,009597	-0,04653	0,03440	0,021730
20	C	-0,01008	0,012865	-0,02973	0,02295	0,019650
21	C	0,044916	0,067349	0,025955	0,02243	0,018961
23	C	-0,02511	0,018323	-0,04605	0,04343	0,020940
27	C	-0,06567	-0,05577	-0,0732	0,00990	0,007530
31	C	-0,00106	0,002737	-0,00347	0,00380	0,002410
33	C	-0,08179	-0,07812	-0,08465	0,00367	0,002860
37	C	-0,07648	-0,07001	-0,08161	0,00647	0,005130
42	C	0,032105	0,031757	0,034214	-0,00035	-0,002109
43	C	0,005456	0,014005	-0,00323	0,00855	0,008686
44	C	0,00811	0,013857	-0,00205	0,00575	0,010160
45	C	-0,04144	-0,02977	-0,05584	0,01167	0,014400
46	C	-0,04245	-0,03034	-0,05713	0,01211	0,014680
47	C	-0,03288	-0,01274	-0,05485	0,02014	0,021970
51	C	-0,08742	-0,08279	-0,09184	0,00463	0,004420
55	C	-0,08158	-0,07793	-0,08542	0,00365	0,003840
59	C	-0,08755	-0,0822	-0,09118	0,00535	0,003630
63	C	-0,0816	-0,07786	-0,08489	0,00374	0,003290

Figura I17: Numeração dos átomos no complexo 1-b:

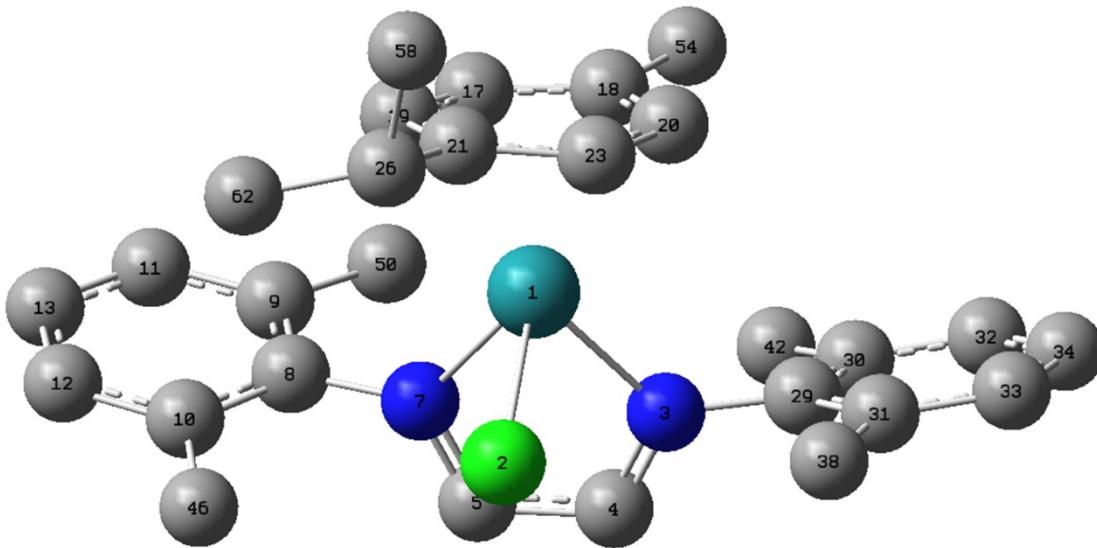


Tabela I7: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 1-b, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,356543	0,457723	0,336143	0,101180	0,020400
2	Cl	-0,32318	-0,1619	-0,392686	0,161280	0,069506
3	N	-0,05188	-0,03678	-0,123278	0,015100	0,071398
4	C	0,076539	0,112915	-0,014727	0,036376	0,091266
5	C	0,080365	0,115396	-0,011299	0,035031	0,091664
7	N	-0,05153	-0,03493	-0,123194	0,016600	0,071664
8	C	0,029823	0,032269	0,033202	0,002446	-0,00338
9	C	0,000969	0,007462	-0,005884	0,006493	0,006853
10	C	0,006067	0,018276	-0,001670	0,012209	0,007737
11	C	-0,04516	-0,02769	-0,058624	0,017470	0,013464
12	C	-0,04379	-0,03121	-0,057100	0,012580	0,01331
13	C	-0,03656	-0,01526	-0,054446	0,021300	0,017886

17	C	-0,01962	0,004049	-0,037289	0,023669	0,017669
18	C	0,025831	0,047138	0,009138	0,021307	0,016693
19	C	-0,02047	0,01133	-0,042420	0,031800	0,02195
20	C	-0,01182	0,012741	-0,033047	0,024561	0,021227
21	C	0,037444	0,061327	0,020115	0,023883	0,017329
23	C	-0,01934	0,016991	-0,040136	0,036331	0,020796
26	C	-0,003	0,000452	-0,005583	0,003452	0,002583
29	C	0,031083	0,029755	0,033976	-0,001328	-0,00289
30	C	0,004637	0,011811	-0,003589	0,007174	0,008226
31	C	0,007762	0,013402	-0,001591	0,005640	0,009353
32	C	-0,04247	-0,03056	-0,057224	0,011910	0,014754
33	C	-0,0418	-0,03034	-0,056575	0,011460	0,014775
34	C	-0,03305	-0,01366	-0,054584	0,019390	0,021534
38	C	-0,08681	-0,08263	-0,091048	0,004180	0,004238
42	C	-0,0821	-0,0788	-0,085761	0,003300	0,003661
46	C	-0,08924	-0,08125	-0,093104	0,007990	0,003864
50	C	-0,08172	-0,07769	-0,084989	0,004030	0,003269
54	C	-0,06542	-0,05634	-0,071789	0,009080	0,006369
58	C	-0,07599	-0,06827	-0,081185	0,007720	0,005195
62	C	-0,07971	-0,07585	-0,082602	0,003860	0,002892

Figura I18: Numeração dos átomos no complexo 2-1b:

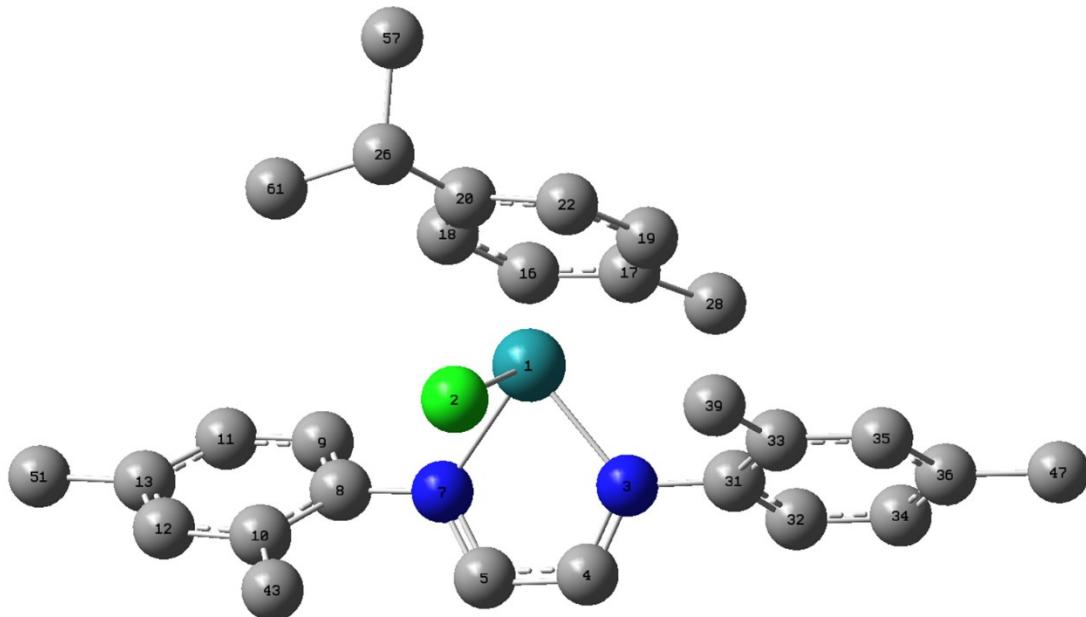


Tabela I8: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 2-1b, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,353112	0,470118	0,336286	0,11701	0,016826
2	Cl	-0,343177	-0,182116	-0,402329	0,16106	0,059152
3	N	-0,053516	-0,042072	-0,124645	0,01144	0,071129
4	C	0,071204	0,111360	-0,019107	0,04016	0,090311
5	C	0,074537	0,100602	-0,013608	0,02607	0,088145
7	N	-0,054076	-0,036828	-0,126619	0,01725	0,072543
8	C	0,032051	0,031490	0,030804	-0,00056	0,001247
9	C	-0,040827	-0,035358	-0,057315	0,00547	0,016488
10	C	0,011025	0,019068	-0,003803	0,00804	0,014828
11	C	-0,040473	-0,029308	-0,056746	0,01117	0,016273
12	C	-0,042200	-0,032076	-0,056836	0,01012	0,014636

13	C	0,016173	0,030865	-0,007212	0,01469	0,023385
16	C	-0,021676	0,007114	-0,038364	0,02879	0,016688
17	C	0,025044	0,049341	0,010894	0,02430	0,014150
18	C	-0,023131	0,008614	-0,040553	0,03175	0,017422
19	C	-0,014538	0,012159	-0,034162	0,02670	0,019624
20	C	0,032298	0,059708	0,016362	0,02741	0,015936
22	C	-0,019347	0,015692	-0,037756	0,03504	0,018409
26	C	-0,003254	0,000564	-0,005684	0,00382	0,002430
28	C	-0,066771	-0,056285	-0,072673	0,01049	0,005902
31	C	0,033373	0,033813	0,034232	0,00044	-0,000859
32	C	-0,037839	-0,027482	-0,050981	0,01036	0,013142
33	C	0,009414	0,015402	-0,001423	0,00599	0,010837
34	C	-0,040833	-0,027098	-0,055259	0,01374	0,014426
35	C	-0,041856	-0,030244	-0,055762	0,01161	0,013906
36	C	0,014565	0,033075	-0,004831	0,01851	0,019396
39	C	-0,085082	-0,080932	-0,089576	0,00415	0,004494
43	C	-0,085960	-0,080594	-0,091330	0,00537	0,005370
47	C	-0,075539	-0,070050	-0,081314	0,00549	0,005775
51	C	-0,075344	-0,070861	-0,082000	0,00448	0,006656
57	C	-0,076788	-0,068279	-0,081596	0,00851	0,004808
61	C	-0,080940	-0,076784	-0,083453	0,00416	0,002513

Figura I19: Numeração dos átomos no complexo 2-2b:

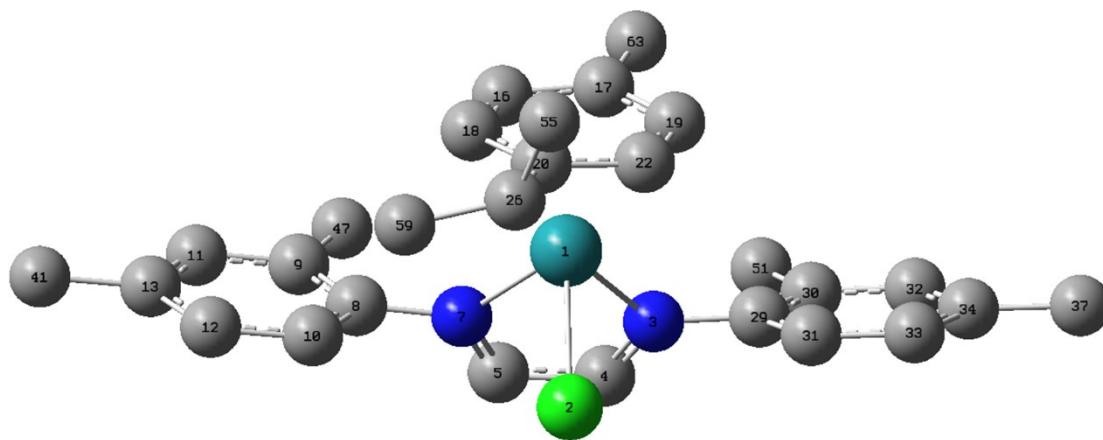


Tabela I9: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 2-2b, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,356494	0,43622	0,3387	0,07973	0,017794
2	Cl	-0,374267	-0,244547	-0,436863	0,12972	0,062596
3	N	-0,052392	-0,037152	-0,122147	0,01524	0,069755
4	C	0,069682	0,101731	-0,016665	0,03205	0,086347
5	C	0,072421	0,104887	-0,014747	0,03247	0,087168
7	N	-0,054044	-0,037806	-0,124185	0,01624	0,070141
8	C	0,030127	0,042532	0,030737	0,01241	-0,000610
9	C	0,004706	0,019176	-0,007899	0,01447	0,012605
10	C	-0,040786	-0,02764	-0,053675	0,01315	0,012889
11	C	-0,044691	-0,026931	-0,058348	0,01776	0,013657
12	C	-0,039857	-0,024205	-0,054532	0,01565	0,014675
13	C	0,013533	0,040331	-0,006314	0,02680	0,019847
16	C	-0,02001	0,000603	-0,0359	0,02061	0,015890
17	C	0,02003	0,038662	0,004184	0,01863	0,015846

18	C	-0,02594	0,006513	-0,044202	0,03245	0,018262
19	C	-0,011807	0,009897	-0,029132	0,02170	0,017325
20	C	0,038429	0,059631	0,023015	0,02120	0,015414
22	C	-0,025773	0,011453	-0,044517	0,03723	0,018744
26	C	-0,002546	0,000519	-0,004918	0,00307	0,002372
29	C	0,031529	0,042367	0,030894	0,01084	0,000635
30	C	0,007343	0,02114	-0,008675	0,01380	0,016018
31	C	-0,03919	-0,027544	-0,055565	0,01165	0,016375
32	C	-0,043296	-0,026159	-0,058646	0,01714	0,015350
33	C	-0,038652	-0,023517	-0,055193	0,01514	0,016541
34	C	0,016874	0,042272	-0,007631	0,02540	0,024505
37	C	-0,075247	-0,067937	-0,082182	0,00731	0,006935
41	C	-0,076037	-0,068387	-0,081875	0,00765	0,005838
47	C	-0,080302	-0,075121	-0,084631	0,00518	0,004329
51	C	-0,079499	-0,07444	-0,084777	0,00506	0,005278
55	C	-0,076031	-0,069374	-0,080692	0,00666	0,004661
59	C	-0,080068	-0,076625	-0,082665	0,00344	0,002597
63	C	-0,064918	-0,056803	-0,070862	0,00812	0,005944

Figura I20: Numeração dos átomos no complexo 3-a:

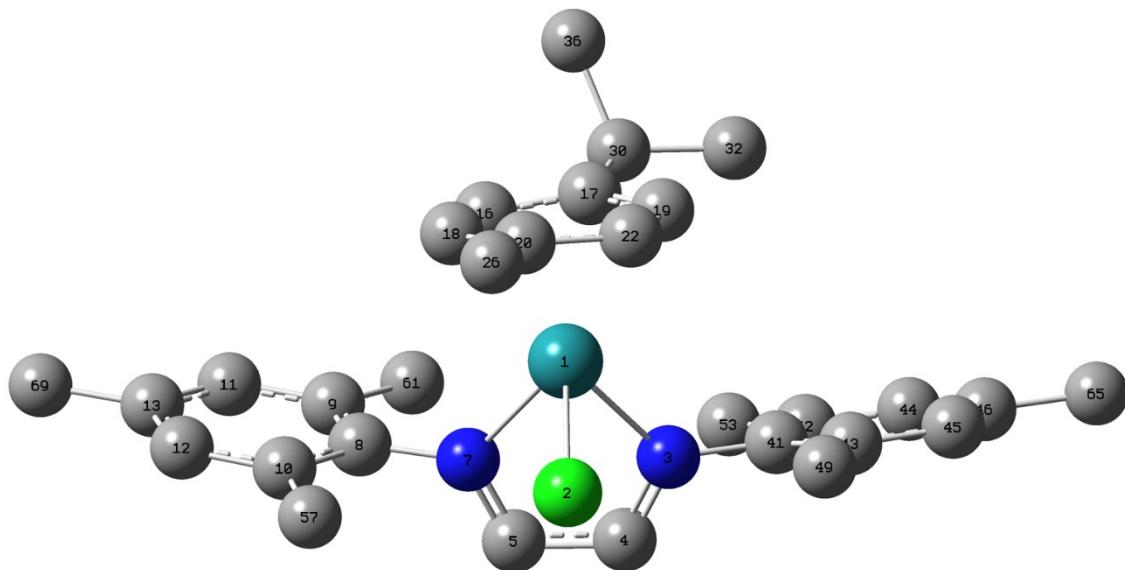


Tabela I10: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 3-a, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,355387	0,438286	0,337081	0,082899	0,018306
2	Cl	-0,32606	-0,18143	-0,39433	0,144630	0,068270
3	N	-0,05364	-0,03818	-0,12589	0,015460	0,072250
4	C	0,073923	0,107651	-0,01504	0,033728	0,088963
5	C	0,077688	0,110815	-0,01246	0,033127	0,090148
7	N	-0,05226	-0,03654	-0,12255	0,015720	0,070290
8	C	0,025264	0,033638	0,029439	0,008374	-0,004175
9	C	-0,00013	0,00917	-0,00698	0,009300	0,006850
10	C	0,00502	0,016728	-0,00215	0,011708	0,007170
11	C	-0,05102	-0,03306	-0,06347	0,017960	0,012450
12	C	-0,04939	-0,03622	-0,06183	0,013170	0,012440

13	C	0,008369	0,031909	-0,00638	0,023540	0,014749
16	C	-0,01977	-0,00176	-0,03515	0,018010	0,015380
17	C	0,024788	0,044597	0,006477	0,019809	0,018311
18	C	-0,02563	0,006837	-0,04704	0,032467	0,021410
19	C	-0,01038	0,010497	-0,03	0,020877	0,019620
20	C	0,044478	0,065086	0,025293	0,020608	0,019185
22	C	-0,02609	0,014856	-0,04712	0,040946	0,021030
26	C	-0,06589	-0,05678	-0,07348	0,009110	0,007590
30	C	-0,00115	0,002197	-0,00355	0,003347	0,002400
32	C	-0,08187	-0,07846	-0,08469	0,003410	0,002820
36	C	-0,07657	-0,07076	-0,08171	0,005810	0,005140
41	C	0,027493	0,032114	0,02984	0,004621	-0,002347
42	C	0,00441	0,014616	-0,00435	0,010206	0,008760
43	C	0,006969	0,014277	-0,00306	0,007308	0,010029
44	C	-0,04757	-0,035	-0,06087	0,012570	0,013300
45	C	-0,04855	-0,03488	-0,06209	0,013670	0,013540
46	C	0,011527	0,032046	-0,00672	0,020519	0,018247
49	C	-0,08762	-0,0829	-0,09201	0,004720	0,004390
53	C	-0,08181	-0,07769	-0,08563	0,004120	0,003820
57	C	-0,08801	-0,0821	-0,09154	0,005910	0,003530
61	C	-0,0819	-0,07744	-0,08519	0,004460	0,003290
65	C	-0,07596	-0,06994	-0,08151	0,006020	0,005550
69	C	-0,07671	-0,06986	-0,08144	0,006850	0,004730

Figura I21: Numeração dos átomos no complexo 3-b:

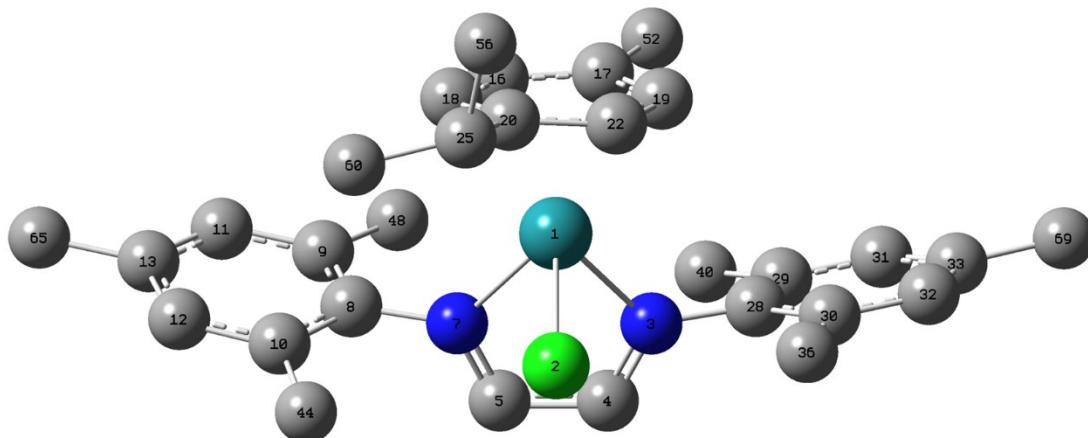


Tabela I11: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 3-b, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,35552	0,446605	0,335204	0,091085	0,020316
2	Cl	-0,3271	-0,177251	-0,396039	0,149849	0,068939
3	N	-0,0517	-0,036831	-0,123467	0,014869	0,071767
4	C	0,074975	0,109581	-0,015648	0,034606	0,090623
5	C	0,079434	0,112962	-0,011970	0,033528	0,091404
7	N	-0,05158	-0,035828	-0,123260	0,015752	0,071680
8	C	0,025026	0,033270	0,028778	0,008244	-0,003752
9	C	-0,00029	0,007678	-0,006953	0,007968	0,006663
10	C	0,004741	0,018570	-0,002686	0,013829	0,007427
11	C	-0,05159	-0,031919	-0,063765	0,019671	0,012175
12	C	-0,05007	-0,037921	-0,062087	0,012149	0,012017
13	C	0,007779	0,029494	-0,006430	0,021715	0,014209
16	C	-0,02097	0,000954	-0,038990	0,021924	0,018020

17	C	0,026487	0,045944	0,010225	0,019457	0,016262
18	C	-0,01947	0,009648	-0,041049	0,029118	0,021579
19	C	-0,01363	0,010200	-0,034928	0,023830	0,021298
20	C	0,034999	0,058954	0,017915	0,023955	0,017084
22	C	-0,01818	0,015057	-0,038900	0,033237	0,020720
25	C	-0,00329	0,000268	-0,005947	0,003558	0,002657
28	C	0,026857	0,028516	0,029881	0,001659	-0,003024
29	C	0,003759	0,011874	-0,004581	0,008115	0,008340
30	C	0,00658	0,012897	-0,002661	0,006317	0,009241
31	C	-0,0486	-0,036583	-0,062077	0,012017	0,013477
32	C	-0,0479	-0,036128	-0,061510	0,011772	0,013610
33	C	0,011377	0,029467	-0,006414	0,018090	0,017791
36	C	-0,08692	-0,082742	-0,091087	0,004178	0,004167
40	C	-0,08222	-0,078690	-0,085855	0,003530	0,003635
44	C	-0,08965	-0,081553	-0,093376	0,008097	0,003726
48	C	-0,08217	-0,077753	-0,085377	0,004417	0,003207
52	C	-0,0656	-0,057091	-0,071934	0,008509	0,006334
56	C	-0,07645	-0,069247	-0,081487	0,007203	0,005037
60	C	-0,07952	-0,075900	-0,082346	0,003620	0,002826
65	C	-0,07689	-0,070438	-0,081484	0,006452	0,004594
69	C	-0,07594	-0,070599	-0,081407	0,005341	0,005467

Figura I22: Numeração dos átomos no complexo 4-a:

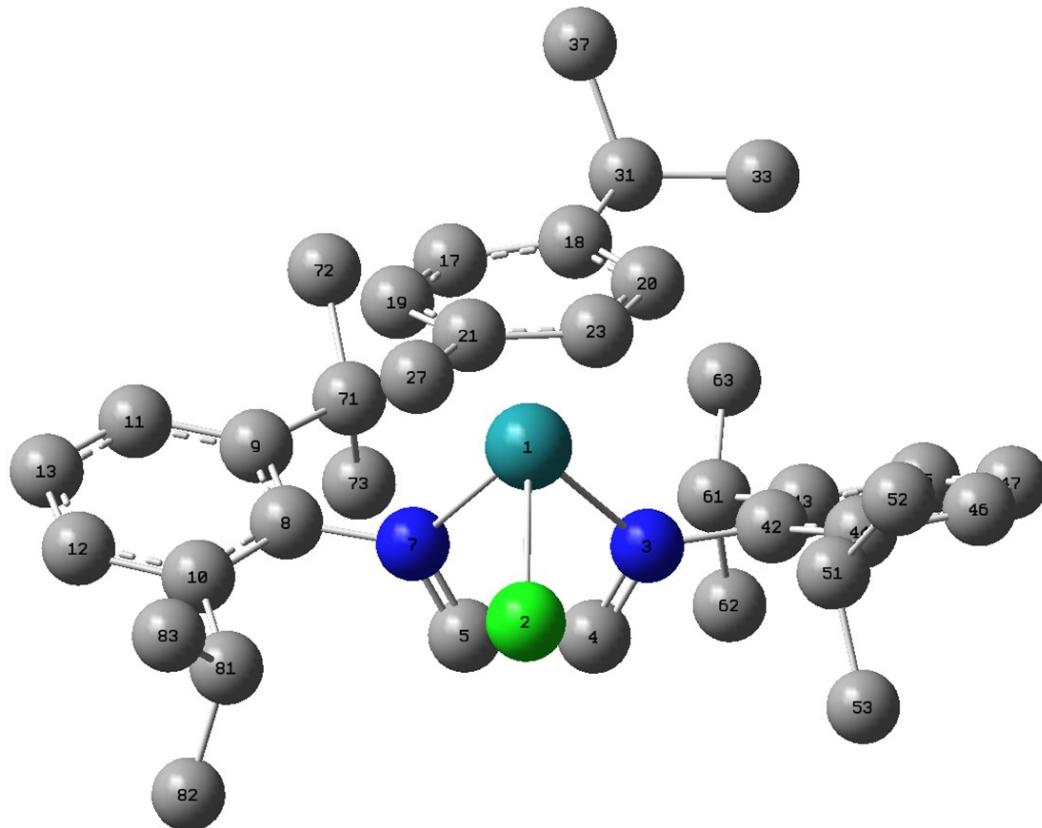


Tabela I12: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 4-a, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,357154	0,459961	0,337005	0,10281	0,020149
2	Cl	-0,300689	-0,153920	-0,368923	0,14677	0,068234
3	N	-0,055415	-0,039608	-0,125965	0,01581	0,070550
4	C	0,072389	0,106382	-0,011190	0,03399	0,083579
5	C	0,078532	0,109897	-0,006596	0,03137	0,085128
7	N	-0,051978	-0,034738	-0,121065	0,01724	0,069087
8	C	0,031252	0,030629	0,035766	-0,00062	-0,004514
9	C	-0,000201	0,004032	-0,005145	0,00423	0,004944

10	C	0,006069	0,015633	-0,000357	0,00956	0,006426
11	C	-0,043795	-0,029100	-0,056258	0,01470	0,012463
12	C	-0,041068	-0,030187	-0,053394	0,01088	0,012326
13	C	-0,036406	-0,017054	-0,054155	0,01935	0,017749
17	C	-0,020225	0,001336	-0,036475	0,02156	0,016250
18	C	0,027891	0,049378	0,011780	0,02149	0,016111
19	C	-0,020357	0,011756	-0,042432	0,03211	0,022075
20	C	-0,012861	0,009593	-0,033491	0,02245	0,020630
21	C	0,042080	0,067336	0,022799	0,02526	0,019281
23	C	-0,020921	0,017396	-0,041951	0,03832	0,021030
27	C	-0,066048	-0,055607	-0,073717	0,01044	0,007669
31	C	-0,001265	0,002147	-0,003210	0,00341	0,001945
33	C	-0,081980	-0,078657	-0,084563	0,00332	0,002583
37	C	-0,076382	-0,069955	-0,081312	0,00643	0,004930
42	C	0,035145	0,036427	0,037377	0,00128	-0,002232
43	C	0,006687	0,013765	-0,001615	0,00708	0,008302
44	C	0,006989	0,013329	-0,001516	0,00634	0,008505
45	C	-0,038841	-0,025739	-0,052537	0,01310	0,013696
46	C	-0,039562	-0,028627	-0,053543	0,01094	0,013981
47	C	-0,030604	-0,009347	-0,053423	0,02126	0,022819
51	C	-0,020907	-0,019816	-0,021454	0,00109	0,000547
52	C	-0,082893	-0,080253	-0,086286	0,00264	0,003393
53	C	-0,084927	-0,080978	-0,088367	0,00395	0,003440

61	C	-0,012951	-0,012222	-0,013475	0,00073	0,000524
62	C	-0,083169	-0,080304	-0,086654	0,00287	0,003485
63	C	-0,081793	-0,078795	-0,085788	0,00300	0,003995
71	C	-0,014736	-0,015016	-0,013584	-0,00028	-0,001152
72	C	-0,081533	-0,078996	-0,085149	0,00254	0,003616
73	C	-0,083034	-0,080093	-0,085927	0,00294	0,002893
81	C	-0,020365	-0,016408	-0,020921	0,00396	0,000556
82	C	-0,084596	-0,080121	-0,087606	0,00448	0,003010
83	C	-0,084563	-0,081390	-0,087876	0,00317	0,003313

Figura I23: Numeração dos átomos no complexo 4-b:

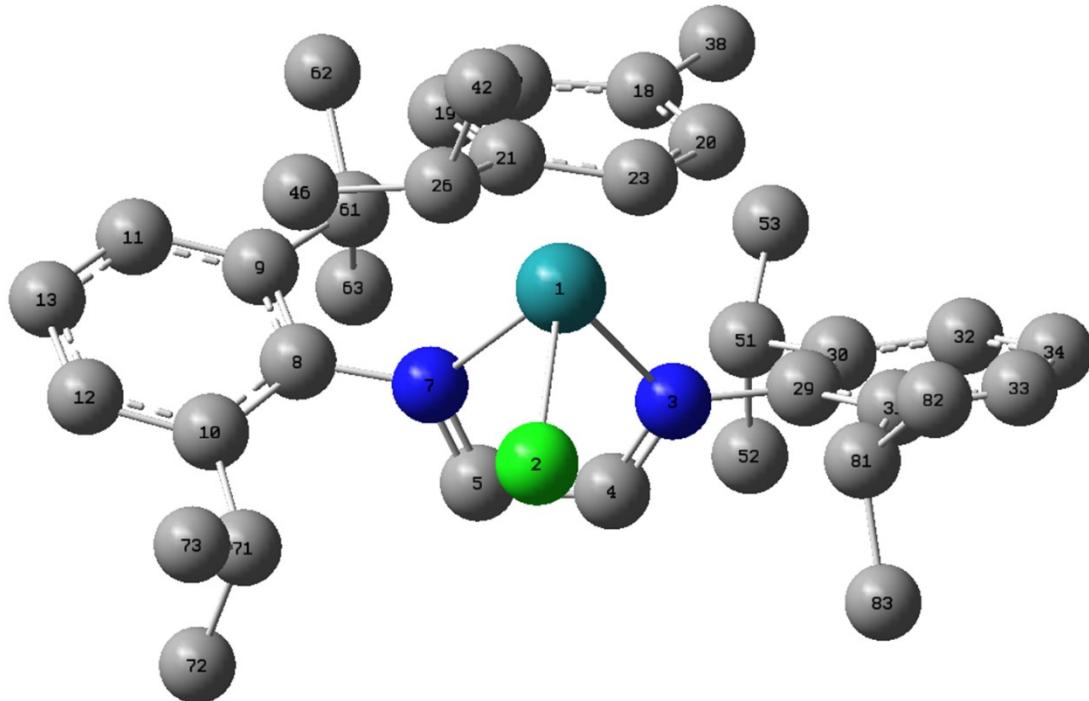


Tabela I13: Valores de  $f^+$  e  $f^-$  da estrutura 4-b, calculados pelo método de cargas de Hirshfeld.

		N (neutro)	N-1 (cátion)	N+1 (ânion)	$f^-$	$f^+$
1	Ru	0,355704	0,465562	0,337090	0,10986	0,018614
2	Cl	-0,303938	-0,152218	-0,368466	0,15172	0,064528
3	N	-0,052681	-0,038372	-0,123293	0,01431	0,070612
4	C	0,07359	0,109211	-0,012030	0,03562	0,085620
5	C	0,07961	0,108165	-0,005698	0,02856	0,085308
7	N	-0,051473	-0,034602	-0,122244	0,01687	0,070771
8	C	0,031864	0,030357	0,035297	-0,00151	-0,003433
9	C	0,000728	0,004865	-0,006426	0,00414	0,007154
10	C	0,007122	0,014527	-0,000748	0,00741	0,007870
11	C	-0,043728	-0,031713	-0,057049	0,01202	0,013321

12	C	-0,041034	-0,031145	-0,053826	0,00989	0,012792
13	C	-0,035672	-0,017648	-0,055823	0,01802	0,020151
17	C	-0,019454	0,007156	-0,037564	0,02661	0,018110
18	C	0,027776	0,049884	0,012048	0,02211	0,015728
19	C	-0,018567	0,012957	-0,039170	0,03152	0,020603
20	C	-0,014943	0,009662	-0,036468	0,02461	0,021525
21	C	0,036264	0,063522	0,019256	0,02726	0,017008
23	C	-0,018194	0,014602	-0,037750	0,03280	0,019556
26	C	-0,003474	0,000730	-0,006193	0,00420	0,002719
29	C	0,033875	0,033596	0,036865	-0,00028	-0,002990
30	C	0,005588	0,011907	-0,002053	0,00632	0,007641
31	C	0,00598	0,011678	-0,001601	0,00570	0,007581
32	C	-0,040808	-0,027702	-0,054490	0,01311	0,013682
33	C	-0,040127	-0,029300	-0,053931	0,01083	0,013804
34	C	-0,03228	-0,012003	-0,053990	0,02028	0,021710
38	C	-0,064786	-0,055460	-0,070892	0,00933	0,006106
42	C	-0,076116	-0,068069	-0,081102	0,00805	0,004986
46	C	-0,079139	-0,075267	-0,081894	0,00387	0,002755
51	C	-0,012793	-0,012606	-0,012599	0,00019	-0,000194
52	C	-0,083254	-0,080364	-0,086695	0,00289	0,003441
53	C	-0,082493	-0,079613	-0,086482	0,00288	0,003989
61	C	-0,014685	-0,014474	-0,014347	0,00021	-0,000338
62	C	-0,081301	-0,078782	-0,085017	0,00252	0,003716

63	C	-0,083096	-0,079939	-0,086158	0,00316	0,003062
71	C	-0,018993	-0,016291	-0,019202	0,00270	0,000209
72	C	-0,084703	-0,080476	-0,087996	0,00423	0,003293
73	C	-0,085746	-0,082772	-0,089200	0,00297	0,003454
81	C	-0,020903	-0,019689	-0,021408	0,00121	0,000505
82	C	-0,082883	-0,080303	-0,086311	0,00258	0,003428
83	C	-0,084314	-0,080413	-0,087649	0,00390	0,003335

**Anexo A**

Figura A: Sucessivos espectros UV-Vis obtidos ao longo de 180 minutos em intervalos de 10 minutos para a reação entre o hidreto complexo e  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ . (Temperatura: 60 °C). (Direção dos espectros conforme o tempo de análise: ↑).

