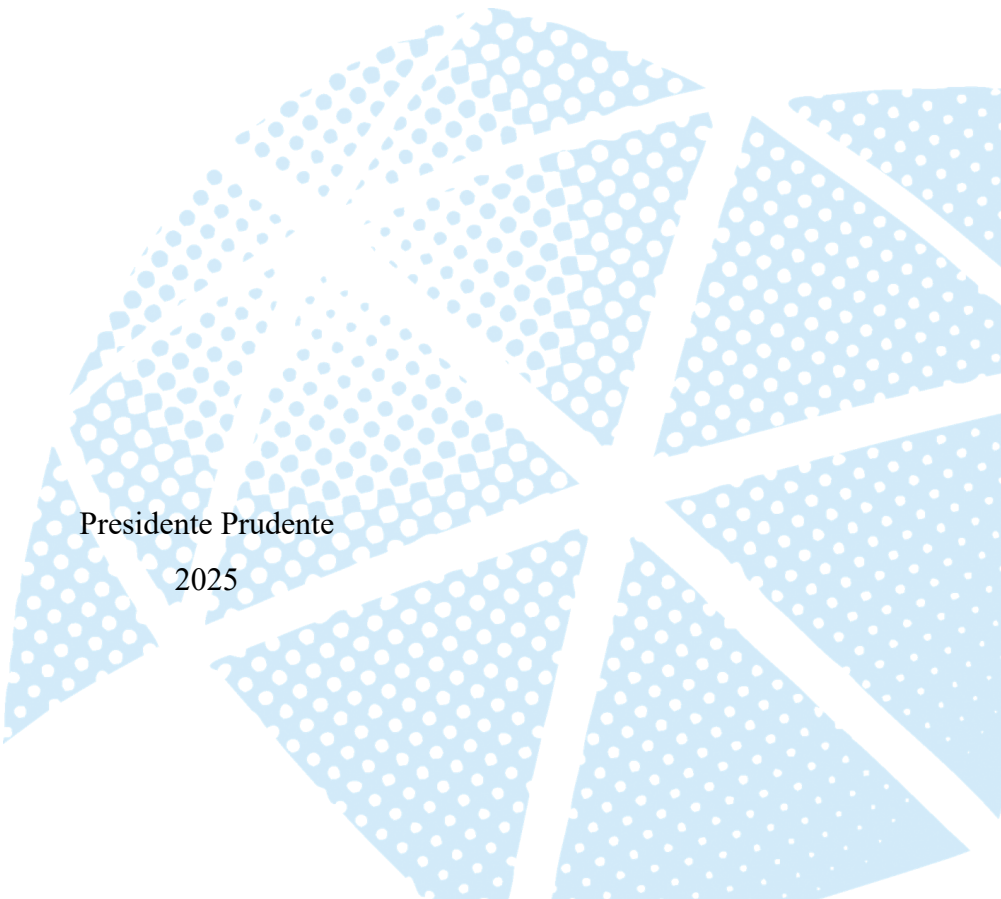


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas- Campus de São José do Rio Preto

José Antonio Fernandes Silva

**Produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico catalisada
por complexos amina-Ru-*p*-cimeno**

Presidente Prudente
2025



José Antonio Fernandes Silva

**Produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico catalisada
por complexos amina-Ru-*p*-cimeno**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Valdemiro Pereira Carvalho Jr.

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

Presidente Prudente

2025

S586p

Silva, José Antonio Fernandes

Produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico catalisada por complexos amina-Ru-p-cimeno / José Antonio Fernandes Silva. -- São José do Rio Preto, 2025

74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

Coorientador: André Luiz Bogado

1. hidrogênio. 2. ácido fórmico. 3. catálise homogênea. 4. rutênio. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O aumento do padrão de vida global tem elevado significativamente o consumo de energia, mesmo com a redução do ritmo de crescimento populacional [1,2]. A atual dependência de combustíveis fósseis, cujas reservas estão em declínio, agrava a crise ambiental, especialmente pelo aumento das emissões de CO₂, principal agente do aquecimento global. Esses fatores reforçam a urgência de encontrar fontes energéticas alternativas, sustentáveis e de baixo impacto ambiental.

Nesse contexto, o hidrogênio (H₂) surge como um vetor energético promissor, apresentando maior densidade energética por unidade de massa do que os combustíveis fósseis e não gerando poluentes em sua combustão. Entretanto, seu armazenamento e transporte seguros ainda são obstáculos técnicos importantes, devido à inflamabilidade e à necessidade de infraestrutura especializada. Como alternativa, propõe-se o uso de Carreadores Orgânicos Líquidos de Hidrogênio (LOHCs), com destaque para o ácido fórmico (AF), que apresenta vantagens como baixa toxicidade, facilidade de manuseio e liberação controlada de H₂. [3,4]

A desidrogenação catalítica do ácido fórmico (DAF) representa um método eficiente e seguro para a produção de hidrogênio. Nesse processo, catalisadores à base de rutênio vêm ganhando destaque devido à sua elevada atividade catalítica, estabilidade e seletividade.[5] A pesquisa por novos complexos de rutênio com ligantes inovadores é fundamental para aprimorar a eficiência da DAF, reduzir custos e viabilizar a aplicação dessa tecnologia em larga escala. Assim, o desenvolvimento de catalisadores mais eficazes é essencial para viabilizar a economia do hidrogênio como alternativa energética sustentável, contribuindo diretamente para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 7 (Energia Limpa e Acessível), 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima).

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The rise in global living standards has significantly increased energy consumption, even as population growth slows [1,2]. The current reliance on fossil fuels – whose reserves are dwindling – worsens the environmental crisis, particularly due to rising CO₂ emissions, the main driver of global warming. These factors reinforce the urgency of finding alternative, sustainable, and low-impact energy sources.

In this context, hydrogen (H₂) emerges as a promising energy vector, offering higher energy density per unit mass than fossil fuels and producing no pollutants upon combustion. However, its safe storage and transport remain major technical challenges due to its flammability and the need for specialized infrastructure. As an alternative, the use of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) is proposed, with formic acid (FA) standing out due to advantages such as low toxicity, ease of handling, and controlled hydrogen release. [3,4]

Catalytic dehydrogenation of formic acid (FA-DH) represents an efficient and safe method for hydrogen production. In this process, ruthenium-based catalysts have gained prominence due to their high catalytic activity, stability, and selectivity [5]. Research into new ruthenium complexes with innovative ligands is essential to improve the efficiency of FA-DH, reduce costs, and enable the large-scale application of this technology. Thus, the development of more effective catalysts is key to making the hydrogen economy a viable and sustainable energy alternative, contributing directly to Sustainable Development Goals (SDGs) 7 (Affordable and Clean Energy), 9 (Industry, Innovation and Infrastructure), and 13 (Climate Action).

José Antonio Fernandes Silva

**Produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico catalisada
por complexos amina-Ru-*p*-cimeno**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, para obtenção do título de em Mestre Química.

Área de Concentração: Química

Linha de pesquisa: Catálise & Orgânica

Data da defesa: 02 / 07 / 2025

Banca examinadora

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior

UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Prof. Dr. José Luiz da Silva Sá

Universidade Estadual do Piauí - UESPI

Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim

UNESP – Câmpus de Rosana

*Dedico este trabalho à toda minha família.
Em especial, dedico à minha mãe, cujo
empenho e luta foram fundamentais na minha
criação e de meus irmãos e irmã.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior por abrir as portas de seu laboratório.

Ao meu coorientador Prof. Dr. André Luiz Bogado pelo suporte.

Agradeço a central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQSC). Agradeço a central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Agradeço também ao Laboratório de Química Fina da UNESP de Presidente Prudente. Todos os laboratórios referidos foram essenciais para a condução dos experimentos, oferecendo suporte técnico para as análises realizadas.

Gostaria de agradecer a minha família, em especial a minha mãe, Ana Rosa, por todo apoio, força e incentivo. A minha irmã Verônica por sempre acreditar. Aos meus irmãos Samuel, José Osman e José Eugênio, por terem segurado as “pontas” para que eu pudesse me dedicar aos estudos.

Aos amigos de república Eduardo, Rafael, Victor, Tatiana, Wolfgang e Vinicius Obrigado pelos momentos nessa trajetória, vocês foram incríveis. As conversas, os conselhos e as churrascadas... vocês tornaram o caminho mais “leve” mesmo não sendo.

Agradeço também a todos os meus amigos que fiz ao longo dos anos, nos mais diversos espaços. Aos companheiros de treino no atletismo e no cheer, equipes invictos e pegasus, pela parceria e espírito de equipe. Ao meu técnico, José Aurélio (Lelão), pelos puxões de orelha. E, claro, aos amigos e amigas da Rep T. e Rep latinas, por todos os roles e pelas incontáveis risadas. Obrigado por fazerem parte dessa caminhada.

Obrigado a todos meus colegas de grupo de laboratório, Patrik, Camila e Poleto, vocês foram fundamentais neste trabalho.

Agradeço aos professores Prof. Dr. José Luiz Silva Sá e Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim, pelo aceite em serem examinadores desse trabalho.

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

*“[...] Onde estiver, seja lá como for. Tenha
fé, porque até no lixão nasce flor.”*

*RACIONAIS MC's. Vida Loka Parte 1. In:
Nada como um dia após o outro dia. São
Paulo: Cosa Nostra, 2002. Faixa 1.*

Resumo

Este trabalho apresenta a aplicação de complexos de rutênio(II) contendo ligantes amina como pré-catalisadores para a produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico (DAF). Uma série de seis complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$, onde amina = ciclopentilamina (**Ru^{Pen}**), ciclohexilamina (**Ru^{Hex}**), cicloheptilamina (**Ru^{Hep}**), pirrolidina (**Ru^{Pop}**), piperidina (**Ru^{Pip}**) e peridroazepina (**Ru^{Pep}**) foram sintetizados e caracterizados por FTIR e RMN de ^1H . A atividade catalítica dos complexos foi avaliada na reação de DAF em presença de trietilamina (Et_3N) como base, sob diferentes condições de temperatura, razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$ e proporção $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}]$. Os complexos demonstraram excelente atividade catalítica, com frequências de turnover (TOF) de até 3571 h^{-1} nas condições otimizadas. Estudos cinéticos em diferentes temperaturas permitiram determinar os parâmetros de ativação (E_a , $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) para todos os complexos. Para os complexos com aminas primárias, observou-se a tendência: **Ru^{Hex}** ($E_a = 65,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pen}** ($E_a = 65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Hep}** ($E_a = 70,0 \text{ kJ mol}^{-1}$), enquanto para os complexos com aminas secundárias cíclicas, a tendência foi: **Ru^{Pip}** ($E_a = 60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pep}** ($E_a = 63,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pop}** ($E_a = 69,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estes resultados revelam uma clara correlação entre a estrutura do ligante amina e a atividade catalítica, onde o tamanho e a geometria do anel influenciam significativamente a barreira energética da reação. Estudos de reciclagem demonstraram que todos os catalisadores mantêm sua atividade catalítica praticamente inalterada ao longo de 10 ciclos consecutivos, com valores de TON consistentes em torno de 2200 por ciclo, indicando excelente estabilidade sob as condições reacionais. Os complexos **Ru^{Hep}** e **Ru^{Pip}** destacaram-se como os catalisadores mais eficientes dentre a série de aminas primárias e secundárias, respectivamente. Estudos de RMN de ^1H com o **Ru^{Pip}** na presença de ácido fórmico sob aquecimento revelaram a formação de espécies hidreto e formiato, suportando um mecanismo catalítico envolvendo substituição do cloreto por formiato, seguida de β -eliminação e regeneração do intermediário. A análise de $\Delta S^\ddagger$ próxima de zero sugere um mecanismo de intercâmbio concertado. Esses resultados elucidam etapas-chave da desidrogenação do ácido fórmico catalisada por rutênio.

Palavras-chave: hidrogênio; ácido fórmico; catálise homogênea; rutênio.

Abstract

This work presents the development of ruthenium(II) complexes containing amine ligands as pre-catalysts for the production of molecular hydrogen via formic acid dehydrogenation (FADH). A series of complexes of the type $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})(\text{amine})]$, where amine = cyclopentylamine (**Ru^{Pen}**), cyclohexylamine (**Ru^{Hex}**), cycloheptylamine (**Ru^{Hep}**), pyrrolidine (**Ru^{Pop}**), piperidine (**Ru^{Pip}**), and perhydroazepine (**Ru^{Pep}**) were synthesized and characterized by FTIR and ^1H NMR. The catalytic activity of the complexes was evaluated in the FADH reaction in the presence of triethylamine (Et_3N) as a base, under different conditions of temperature, molar ratio $[\text{FA}]/[\text{Ru}]$, and proportion $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{FA}]$. The complexes demonstrated excellent catalytic activity, with turnover frequencies (TOF) of up to 2200 h^{-1} under optimized conditions. Kinetic studies at different temperatures allowed the determination of activation parameters (E_a , $\Delta H^\ddagger$, and $\Delta S^\ddagger$) for all complexes. For complexes with primary amines, the following trend was observed: **Ru^{Hex}** ($E_a = 65.1\text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pen}** ($E_a = 65.7\text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Hep}** ($E_a = 70.0\text{ kJ mol}^{-1}$), while for complexes with cyclic secondary amines, the trend was: **Ru^{Pip}** ($E_a = 60.4\text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pep}** ($E_a = 63.2\text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pop}** ($E_a = 69.2\text{ kJ mol}^{-1}$). These results reveal a clear correlation between the structure of the amine ligand and the catalytic activity, where the size and geometry of the ring significantly influence the energy barrier of the reaction. Recycling studies demonstrated that all catalysts maintain their catalytic activity practically unchanged over 10 consecutive cycles, with consistent TON values around 2200 per cycle, indicating excellent stability under the reaction conditions. The **Ru^{Hep}** and **Ru^{Pip}** complexes stood out as the most efficient catalysts. The results obtained contribute significantly to the development of efficient and stable catalysts for hydrogen production from formic acid, a promising technology for the chemical storage of renewable energy. ^1H NMR studies with the **Ru^{Pip}** complex in the presence of formic acid revealed that, upon heating, hydride and formate ruthenium species are formed, supporting a catalytic mechanism involving chloride substitution by formate, followed by β -hydride elimination and regeneration of the intermediate. The $\Delta S^\ddagger$ values close to zero suggest a concerted interchange mechanism. These findings elucidate key steps in the ruthenium-catalyzed dehydrogenation of formic acid.

Keywords: hydrogen ; formic acid ; homogeneous catalysis ; ruthenium.

LISTA DE FIGURAS E ESQUEMAS

Figura 1: Ilustração ciclo catalítico para armazenamento e produção de hidrogênio em ácido fórmico.....	14
Figura 2: Mecanismo geral proposto para a desidrogenação do ácido fórmico.....	15
Figura 3: Reação de formação do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$	21
Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ em CDCl_3	25
Figura 5: Rota sintética para obtenção dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(\text{p-cimeno})]$	26
Figura 6: Espectros de FTIR das aminas primárias (verde), do $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (roxo) e dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} ou Ru^{Hep} (laranja).....	27
Figura 7: Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} em CDCl_3 . ..	28
Figura 8: Espectros de FTIR das aminas secundárias (verde), do $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ (roxo) e dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} (laranja).....	29
Figura 9: Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} em CDCl_3 ..	30
Figura 10: Dependência do volume de H_2 em função do tempo para diferentes razões molares de $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$ usando o complexo Ru^{Pen} com $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}]$ de 50 mol%.....	34
Figura 11: Perfis cinéticos da produção de H_2 em função do tempo para os complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} a 90°C , $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 50$ mol%.....	35
Figura 12: Reações de DAF em diferentes temperaturas usando Ru^{Pen} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.....	39
Figura 13: Reciclagem dos sistemas catalíticos contendo Ru^{Pen} , Ru^{Hex} ou Ru^{Hep} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50$ mol%.....	41
Figura 14: Perfis cinéticos da produção de H_2 em função do tempo para os complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} a 90°C , $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 50$ mol%.	44
Figura 15: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando Ru^{Pop} , usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring....	48
Figura 16: Reciclagem dos sistemas catalíticos contendo Ru^{Pop} , Ru^{Pip} ou Ru^{Pep} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50$ mol%.....	50
Figura 17: Monitoramento por RMN de ^1H em CD_3OD da formação do Ru-formiato e Ru-hidreto a partir do complexo Ru^{Pip} usando ácido fórmico a 90°C	53
Figura 18: Proposta de mecanismo para as reações de DAF usando complexo Ru^{Pip} . ..	54

Figura S1: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Hex}** usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.... 64

Figura S2: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Hep}**, usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.... 64

Figura S3: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Pip}**, usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.... 65

Figura S4: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Pep}**, usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.... 65

Esquema 1: Procedimento de síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$	21
Esquema 2: Sistema de coleta de gás.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

Tabela 2: Efeito da proporção molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF}$ na desidrogenação do ácido fórmico catalisada pelo complexo Ru^{Pen} .

Tabela 2: Efeito da proporção molar $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF}$ na desidrogenação do ácido fórmico catalisada pelo complexo Ru^{Pen} .

Tabela 3: Efeito da razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$ na desidrogenação do ácido fórmico catalisada pelo complexo Ru^{Pen} .

Tabela 4: Comparação da atividade catalítica dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} na DAF a 90 °C, $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 50 \text{ mol\%}$.

Tabela 5: Dependência do volume de H_2 em função da temperatura com os complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} , usando a razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$.

Tabela 6: Valores de energia de ativação (E_a), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) para os complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$.

Tabela 7: Comparação da atividade catalítica dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} na DAF a 90 °C, $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 50 \text{ mol\%}$.

Tabela 8: Dependência do volume de H_2 em função da temperatura com os complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} , usando a razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$.

Tabela 9: Valores de energia de ativação (E_a), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) para os complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$.

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Nome Completo	Abreviação
Acetonitrila	ACN
Ácido Fórmico	AF
Armazenamento Químico de H ₂	CHS
Benzimidazol	Bzm
Complexos de Metal com Ligante Cloreto	LnM-Cl
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	HPLC
Desidrogenação do Ácido Fórmico	DAF
Dimetilsulfóxido	DMSO
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	FTIR
Etanol	EtOH
Ligação Metal-Carbeno	M-C
Objetivos de Desenvolvimento Sustentável	ODS
Orbital Molecular	OM
Organização das Nações Unidas	ONU
Reflectância Total Atenuada	ATR
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
Volume por Volume	v/v

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 A IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO VERDE	11
1.2 ARMAZENAMENTO DE H ₂ ORGÂNICO E LÍQUIDO	12
1.3 CARACTERÍSTICAS DO ÁCIDO FÓRMICO	12
1.4 ARMAZENAMENTO DE H ₂ USANDO AF	13
1.5 MECANISMO PARA REAÇÃO DE DAF.....	14
1.6 PROPOSTA DO TRABALHO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 EXPERIMENTAL	19
3.1. PROCEDIMENTOS GERAIS	19
3.2. INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES.....	20
3.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)	20
3.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)	20
3.3. SÍNTESES	20
3.3.1. Síntese do complexo [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂	20
3.4. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE DAF	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	24
4.1.1. Caracterização do complexo precursor [RuCl ₂ (<i>p</i> -cimeno)] ₂	24
4.1.2. Síntese e caracterização dos complexos [RuCl ₂ (amina)(<i>p</i> -cimeno)]	25
4.1.2.1. Complexos Ru ^{Pen} , Ru ^{Hex} e Ru ^{Hep}	26
4.1.2.2. Complexos Ru ^{Pop} , Ru ^{Pip} e Ru ^{Pep}	28
4.2. DESIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO – DAF	30
4.2.1. Complexos Ru ^{Pen} , Ru ^{Hex} e Ru ^{Hep}	30
5 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE	63
DADOS CURRICULARES	66

1 INTRODUÇÃO

1.1 A IMPORTÂNCIA DO HIDROGÊNIO VERDE

A busca por tecnologias que possam facilitar a transição energética global tem se intensificado nos últimos anos. [1,2,6] Entre os diversos benefícios dessa transição estão a redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), a preservação dos recursos naturais e a melhoria da qualidade do solo, da água e do ar. [7–9] Atualmente, um dos sistemas energéticos de transição que se destaca é a de produção do hidrogênio verde, devido sua versatilidade, [2] a produção de hidrogênio molecular (H_2) verde no Brasil está fortemente alinhado com vários objetivos de desenvolvimento sustentáveis (ODS) da ONU. [10,11]

Atualmente, a síntese e desenvolvimento de novos compostos é algo comum no ambiente científico. O aumento na busca por novos compostos está diretamente relacionado a obtenção de uma melhor performance destes em relação aos já existentes e utilizados em uma determinada área, como por exemplo, na catálise. Nesse contexto, a síntese e aplicação de novos compostos organometálicos aplicados na catálise homogênea visa melhorar a conversão dos reagentes em produtos, e aumentar a porcentagem dos produtos obtidos. Desse modo, os catalisadores podem ser utilizados em diversas reações, como por exemplo, na desidrogenação do ácido fórmico (DAF).

O uso do H_2 em células combustíveis é considerado uma das mais importantes fontes de energia, além de ser livre de emissões poluentes, uma alternativa ao uso dos combustíveis fósseis, podendo ser considerado uma fonte ideal de energia verde. [12,13] Visto que, a energia baseada em H_2 pode ser considerada renovável e contribui para a liberação mínima de CO_2 devido à sua natureza não tóxica e alta densidade de energia. [13,14] No entanto, o armazenamento e desenvolvimento de sistemas baseados em hidrogênio ainda é um grande desafio, o que torna o estudo e desenvolvimento de abordagens para o armazenamento e obtenção H_2 essencial para atender aos requisitos em diferentes aplicações, como veículos e dispositivos portáteis ou imóveis. [13]

1.2 ARMAZENAMENTO DE H₂ ORGÂNICO E LÍQUIDO

Como uma fonte de energia limpa, o H₂ tem características físicas e químicas únicas, podendo ser queimado diretamente ou oxidado eletroquimicamente. O H₂ gasoso tem uma densidade de energia volumétrica menor para ser armazenado em comparação com o meio de energia sólido. [15] O armazenamento químico de H₂ (CHS - Chemical H₂ storage) é fundamentado na desidrogenação de pequenas moléculas que podem atuar como fonte para armazenar H₂ no estado líquido, e assim, operar como um transportador de energia líquida sem etapas de liquefação por compressão de H₂, que são mais caros. [16,17]

Alguns compostos que podem atuar como fontes para armazenar e transportar H₂ no estado sólido, como borano de amônia (BH₃NH₃) e borohidreto de sódio (NaBH₄). [18] Contudo, fontes para o armazenamento de H₂ no estado sólido apresentam efeitos adversos, como: estabilidade em solução, liberação de subprodutos, reversibilidade e custo em aplicações práticas. [15] Assim, como alternativa ao armazenamento de H₂ no estado sólido, o gás H₂ pode ser armazenado de forma eficiente no CHS, produzindo substâncias químicas como NH₄, NH₃ e BH₃, metanol e ácido fórmico (FA), utilizando técnicas e catalisadores sustentáveis para armazenar e liberar H₂.

Sendo assim, como alternativa para armazenar e gerar H₂ utilizando compostos líquidos, está a utilização e desenvolvimento de catalisadores ecológicos e sustentáveis. Tendo como uma rota catalítica sofisticada a DAF, para obter H₂/CO₂ (1:1) para consumo direto em muitas aplicações práticas. [19]

1.3 CARACTERÍSTICAS DO ÁCIDO FÓRMICO

Vários estudos significativos sobre o uso de ácido fórmico (AF) em sua desidrogenação catalisada para outras aplicações também motivaram os pesquisadores a considerar o AF como um transportador de H₂ orgânico líquido. [20–22] Recentemente, o AF foi proposto como um transportador químico de H₂ por causa de suas propriedades favoráveis: como baixa toxicidade (menos tóxico para o corpo humano e meio ambiente); alto teor de H₂; líquido. e biodegradável. [23] O AF contém 4,4% em peso de hidrogênio e sendo líquido em condições ambientes, permitindo que seja manuseado, armazenado e transportado facilmente e com segurança. [24]

Outro aspecto relevante é a hidrogenação para a produção de ácido fórmico, que se destaca como uma opção sustentável para o armazenamento e transporte de hidrogênio em comparação a outros compostos orgânicos. Isso ocorre porque a desidrogenação do ácido fórmico ($\Delta G^\circ = -32,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é termodinamicamente mais favorável, por exemplo, quando comparado a eletrólise da água ($\Delta G^\circ = +286,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), resultando em uma liberação e armazenamento de hidrogênio mais eficiente e com menor consumo energético. [25] Com isso, a hidrogenação/desidrogenação catalítica vem ganhando atenção onde, a geração de H_2 por DAF em temperatura e pressão normais ($T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$) vem demonstrando ser uma técnica ecológica e econômica. [16]

1.4 ARMAZENAMENTO DE H_2 USANDO AF

A desidrogenação do AF vem ganhando muita importância, pois, quando comparado a outros materiais de armazenamento de H_2 , tem baixa entalpia de reação e pode ser facilmente gerado a uma temperatura normal de até $100 \text{ }^\circ\text{C}$. [26] A hidrogenação de CO_2 para produzir ácido fórmico ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) é uma reação atrativa realizada em solventes orgânicos, onde se obtêm taxas reacionais satisfatórias utilizando principalmente catalisadores homogêneos. [27] Devido sua baixa toxicidade, baixo custo e disponibilidade, a utilização de CO_2 na hidrogenação para AF é uma estratégia promissora para armazenar H_2 e, desse modo, o mecanismo de hidrogenação de CO_2 tem sido amplamente estudado durante as últimas décadas por seus magníficos méritos. [17]

Portanto, a hidrogenação catalítica do CO_2 como forma de armazenar H_2 na forma de AF (**Figura 1**) é uma rota significativa para a utilização ativa de CO_2 , controlando a poluição ambiental causada pelas suas emissões nos efluentes industriais sendo considerado uma importante matéria-prima para o desenvolvimento de produtos químicos e materiais orgânicos. [28]

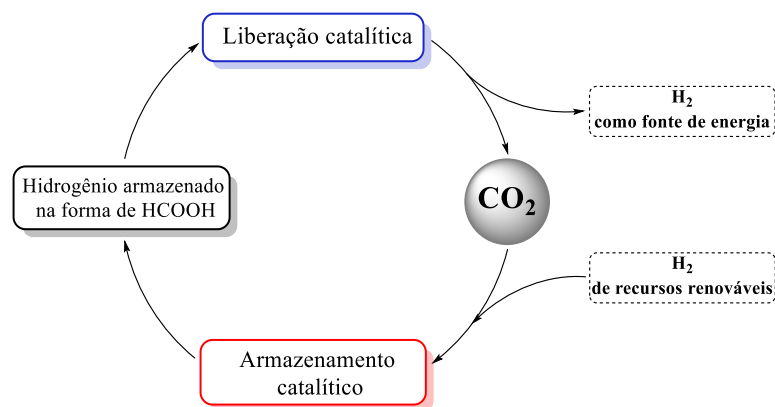


Figura 1: Ilustração ciclo catalítico para armazenamento e produção de hidrogênio em ácido fórmico.

Fonte: Adaptado de Moret, S. 2014.

1.5 MECANISMO PARA REAÇÃO DE DAF

De acordo com a literatura, reação de DAF catalisada por complexos L_nM-Cl para a produção H_2 , apresenta quatro etapas. A reação de DAF catalisada se inicia com o intermediário **1**(Figura 2) perdendo o ligante cloreto, seguida pela formação do intermediário formiato (**2**). Após a etapa de descarboxilação (liberação de CO_2), com a protonação do intermediário $L_nM-OCOH$, ocorrer a formação do intermediário metal hidreto (**3**). Para a etapa correspondente a formação de H_2 , a protonação do intermediário **4** (metal-hidreto) pode decorrer de duas fontes de prótons, ácido fórmico ou um próton hidratado. [29]

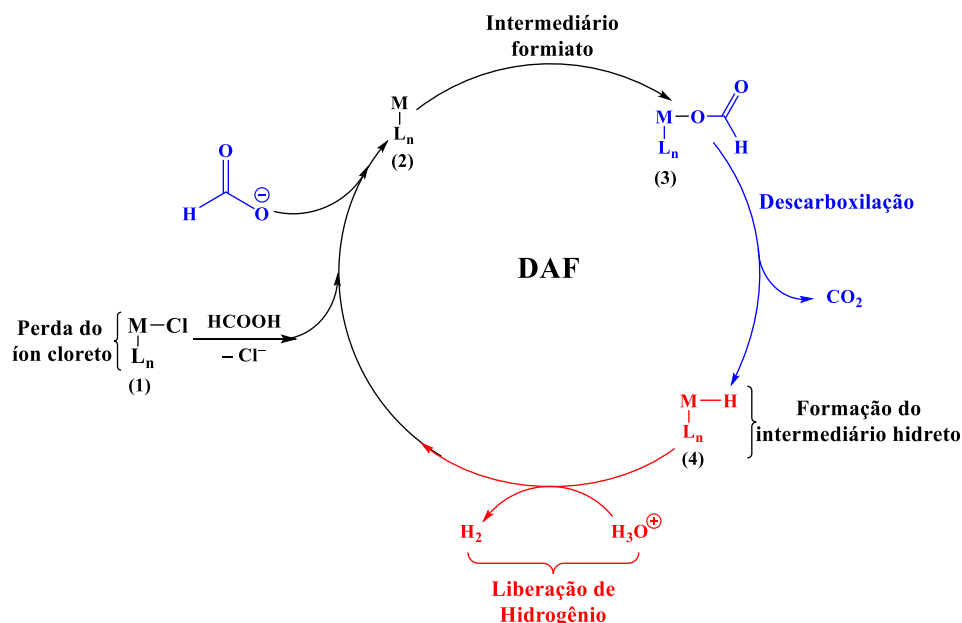


Figura 2: Mecanismo geral proposto para a desidrogenação do ácido fórmico.

Fonte. Adaptado de Guan, C. 2017.

Esse tipo de mecanismo pode possibilitar o ajuste das condições reacionais para a composição do AF, permitindo o controle da produção de H_2 . Desse modo, selecionando catalisadores adequados, e modificar condições reacionais como, temperatura, concentração dos reagentes e solvente, pode favorecer a produção de H_2 . [30,31]

1.6 PROPOSTA DO TRABALHO

Essa proposta alinha-se com o crescente interesse no uso do H_2 como combustível, destacando-se principalmente por suas características atrativas: ausência de geração de poluentes, visto que o subproduto da reação é água; fonte de energia renovável; atoxicidade; e eficiência superior em comparação a outras fontes de energia.[32–35] No entanto, desafios persistem em relação ao transporte e armazenamento do H_2 , que atualmente exige armazenamento sob alta pressão e transporte por gasodutos.[32]

No que se refere ao planejamento e desenvolvimento de catalisadores de complexos de coordenação para atuar em catálise homogênea, alguns fatores devem ser levados em consideração, como a escolha do metal, seu estado de oxidação e os ligantes que perfazem a esfera de coordenação deste metal.

Em relação ao contexto de catalisadores planejados para mediar reações de DAF, muitos complexos têm sido investigados. [17] No entanto, é válido lembrar que muitos

complexos de metais de transição são muitas vezes inapropriados para serem utilizados como catalisadores por causa de suas afinidades por certos grupos funcionais presentes no substrato ou em outras moléculas presentes no meio.

Dentre os vários metais utilizados como catalisadores para as reações de DAF, os complexos de irídio têm se destacado como os catalisadores mais ativos para as reações de DAF, oferecendo bons desempenhos e eficiência nessas transformações. [36] No entanto, o custo elevado do irídio representa um desafio significativo, limitando sua viabilidade econômica para aplicações em larga escala.

Diante desse cenário, os complexos de rutênio surgem como uma alternativa promissora. O rutênio, além de ser substancialmente mais barato que o irídio, possui propriedades catalíticas que o tornam uma opção atraente para a DAF. Portanto, a proposta de utilizar complexos de rutênio é sustentada pela necessidade de uma solução econômica que mantenha uma eficiência catalítica competitiva, oferecendo uma abordagem mais acessível e economicamente viável para as reações em questão. Além disso, o rutênio é uma escolha particularmente atrativa devido a fácil acessibilidade e um amplo número de complexos metálicos com vários ligantes diferentes, ao custo acessível e a ampla faixa de estados de oxidação acessíveis (-2 a $+8$). Outro ponto a ser destacado sobre os catalisadores de Ru(II) é, o fato de mostrarem ser altamente seletivos frente a reação de DAF, apresentando uma mistura 1:1 de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, portanto, a seletividade completa para reação de DAF é obtida, não apresentando a formação de monóxido de carbono (CO). Com as reações prosseguindo com bons índices de TOFs.[5] Tal característica torna os complexos de Ru(II) uma excelente opção para o desenvolvimento de catalisadores para essa reação.

Essa habilidade de coordenação a uma variedade de ligantes potencializa a capacidade de complexos de rutênio atuarem como catalisadores, devido a possibilidade de modulação na esfera de coordenação através de efeitos eletrônicos e estéricos, requisito extremamente importante no planejamento de catalisadores multifuncionais. Para tanto, a seleção adequada dos ligantes ancilares que perfazem as esferas de coordenação dos complexos possui um papel primordial para se alcançar um ajuste fino desses catalisadores, propiciando que estes atuem de maneira eficiente nas fronteiras dessas diferentes reações.

Os ligantes arenos tem sido amplamente usados em catalisadores homogêneos ao longo dos últimos anos. A reatividade química dessa classe de composto sofre grande influência da existência da ligação π areno-Ru^{II}. A interação dos orbitais moleculares $p\pi$

ligantes preenchidos do areno, promove um equilíbrio entre a ligação σ e a ligação de retrodoação dos orbitais $p\pi^*$ com os orbitais $d\pi$ do rutênio. Ao se coordenarem ao centro metálico, os ligantes η^6 -arenos ocupam três sítios, apresentando assim, uma estrutura conhecida como “*half sandwich*” habitualmente chamada de banquetta de piano. Dessa forma apresentando outros três sítios vazios do metal que podem ser ocupados por outros ligantes.

As cicloalquilaminas do tipo NR_3 atuam predominantemente como ligantes doadores do tipo σ , estabelecendo ligações σ (amina $\rightarrow$ metal) com centros metálicos de transição. A intensidade dessa interação σ -doadora pode ser modulada conforme a natureza dos substituintes "R" ligados ao nitrogênio. Quando os grupos R são grupos alquilas, a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio tende a ser maior, resultando em ligantes σ -doadores mais fortes. Por outro lado, quando os substituintes são grupos aromáticos, há uma retirada de densidade eletrônica do nitrogênio por deslocalização ou ressonância, tornando a amina uma doadora σ mais fraca. Essa variação permite ajustar a força da coordenação metal-aminas e, conseqüentemente, influenciar a reatividade e estabilidade dos complexos formados.

Neste sentido, este trabalho propõe o estudo e aplicação catalisadores robustos do tipo areno-rutênio-amina para a produção de H_2 via DAF. O estudo auxiliará no sentido de melhorar o conhecimento da influência de diferentes ligantes ancilares nas reatividades e seletividades das reações envolvidas nesse trabalho. A ideia é que com as características dos ligantes selecionados para um dado complexo, obtenha-se combinações que resultem em diferentes densidades eletrônicas nos centros de rutênio, bem como variações estéricas na esfera de coordenação. Desta maneira, pretende-se alcançar um ajuste ideal na esfera de coordenação para se obter uma eficiência e robustez satisfatória dos catalisadores durante a catálise.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar novos complexos de Ru(II)-*p*-cimeno e a diferentes aminas (primárias e secundárias), avaliando seu potencial como catalisadores eficientes e estáveis para a produção de hidrogênio molecular via DAF.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

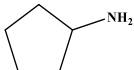
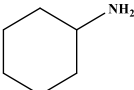
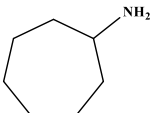
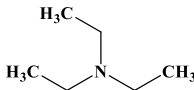
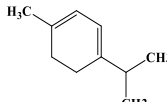
- Sintetizar e caracterizar seis complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$, utilizando técnicas espectroscópicas (FTIR e RMN), explorando sistematicamente a influência de diferentes aminas primárias (ciclopentilamina, ciclohexilamina e cicloheptilamina) e secundárias cíclicas (pirrolidina, piperidina e peridroazepina);
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados na reação de DAF, otimizando parâmetros reacionais como temperatura, razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$ e proporção $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}]$;
- Estabelecer correlações estrutura-atividade, investigando como as propriedades eletrônicas e estéricas dos diferentes ligantes amina influenciam o desempenho catalítico dos complexos;
- Determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos (energia de ativação, entalpia e entropia de ativação) para elucidar os aspectos mecanísticos da reação de DAF catalisada pelos complexos desenvolvidos;
- Investigar a estabilidade e capacidade de reutilização dos catalisadores através de estudos de reciclagem, visando aplicações práticas em sistemas de produção sustentável de hidrogênio.

3 EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Para as sínteses dos complexos, foram utilizados solventes de grau analítico/HPLC, purificados previamente antes da utilização, destilado em um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo e vidraria Dean Stark. Utilizou-se gás argônio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados a linha de Schlenk. Ciclopentilamina (**pen**), ciclohexilamina (**hex**), cicloheptilamina (**hep**), pirrolidina (**pop**), piperidina (**pip**), peridroazepina (**pep**) e α -terpineno foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como adquiridos e suas propriedades estão descritas na **Tabela 1**. Para as caracterizações dos complexos em solução foi empregada a espectroscopia de RMN de ^1H . A espectroscopia de FTIR foi usada nas caracterizações dos complexos no estado sólido.

Tabela 1: Teor e propriedades dos reagentes utilizados.

<i>Reagente</i>	<i>M.M. (g/mol)</i>	<i>Estrutura/ Fórmula</i>	<i>Pureza</i>	<i>P.F. (°C)</i>	<i>P.E. (°C)</i>	<i>D (g/mL)</i>
<i>Ciclopentilamina</i>	85,15		99%	-85	108	0,863
<i>Ciclohexilamina</i>	99,17		99,9%	-17	134	0,867
<i>Cicloheptilamina</i>	113,20		99%	-18	54	0,889
<i>Pirrolidina</i>	71,12		99%	-63	86,71	0,8520
<i>Piperidina</i>	85,15		99%	-7	106	0,862
<i>Peridroazepina</i>	99,17		99%	-37	138	0,8643
<i>Trietilamina</i>	101,19		99%	-115	90	0,726
<i>Ácido fórmico</i>	46,03		85%	8,3	100,8	1,22
<i>α-terpineno</i>	136,23		97%	-213	-99	0,85

Fonte: O autor.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES

3.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho - (FTIR)

As análises de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas foram feitas no intervalo de 200 a 4000 cm^{-1} com resolução de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ e 120 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologias/FCT – UNESP.

3.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H (operando na frequência de 400,13 MHz) foram obtidos usando um espectrômetro Bruker modelo Avance III HD 400 MHz (14,1 T). Este equipamento encontra-se na Central de Equipamentos Multiusuários do Instituto de química da UNESP, em Araraquara. As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e transferidas via cânula para tubos de RMN.

3.3. SÍNTESES

3.3.1. Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

Em um balão de duas bocas de 150 mL foi adicionada 1 g de $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (4,82 mmol) sendo realizados três ciclos de vácuo/argônio. Em seguida uma mistura de etanol e α -terpineno (25 mL; 9 mL - 48,21 mmol) foram adicionados, e o sólido foi solubilizado. O mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e aquecimento em banho termostatzado até temperatura de refluxo por 4 horas (**Esquema 1**). Deixou-se o sistema resfriar por 24 horas a $-22 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o sólido marrom-avermelhado obtido foi filtrado via cânula e lavado com éter previamente desaerado ($3 \times 5 \text{ mL}$). O produto foi seco sob vácuo por 2 horas e pesado, com rendimento de 86% [37] (**Figura 3**).

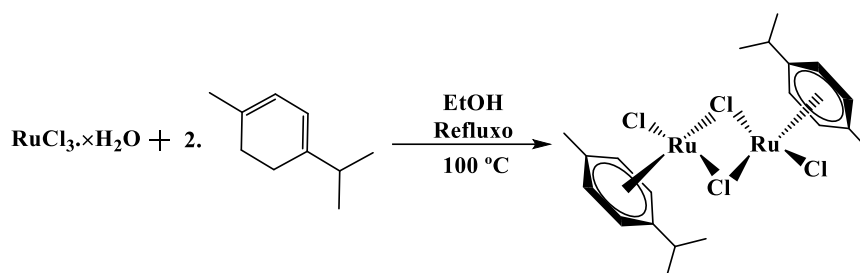
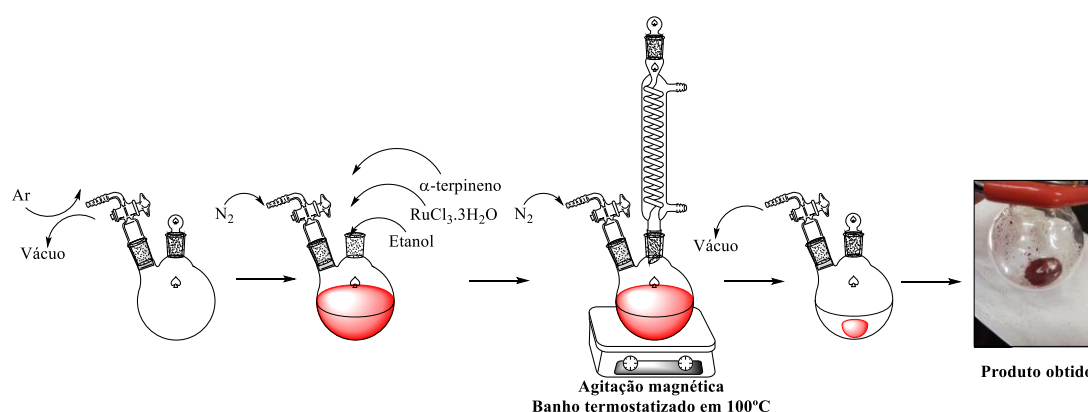


Figura 3: Reação de formação do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

Fonte: O autor.



Esquema 1: Procedimento de síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

Fonte: O autor.

3.3.2. Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$

Um frasco de Schlenk de 50 mL previamente seco em estufa, equipado com barra de agitação magnética e contendo 0,350 g (0,57 mmol) do complexo dímico $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, foi submetido a três ciclos de vácuo/argônio para purga. Em seguida, adicionaram-se 30 mL de CH_2Cl_2 seco e 2 equivalentes da respectiva amina (ciclopentilamina (**pen**), ciclohexilamina (**hex**), cicloheptilamina (**hep**), pirrolidina (**pop**), piperidina (**pip**), peridrozepina (**pep**)). A solução alaranjada foi agitada por 4 horas a 25 °C. O solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo foi lavado com éter etílico (3x) e seco sob vácuo, resultando em um precipitado alaranjado.

$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{ciclopentilamina})]$ (Ru^{Pen}**):** Rendimento 331 mg (84 %). FTIR (cm^{-1}) $\nu_{\text{N-H}}$ (3207), $\nu_{\text{C-H}}$ sp^2 (3057), $\nu_{\text{C-H}}$ sp^3 (2958, 2854), $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ (346 e 311). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1,32 (d, $J=5,6$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $p\text{-cim}$), 1,65 – 2,01 (m, 8H, CH_2 , pen), 2,28 (s, 3H, CH_3 , $p\text{-cim}$), 2,79 (s, 2H, NH_2 , pen), 3,65 – 3,73

(m, 1H, CH, pen), 3,02 (sept, $J=7,2$ Hz, 1H, CH-(CH₃)₂), *p*-cim), 5,29 (d, 2H, $J=4,8$ Hz, *p*-cim CH_{ar}), 5,42 (d, 2H, $J=8,00$ Hz, *p*-cim CH_{ar}).

[RuCl₂(*p*-cimen)(cilcohexilamina)] (Ru^{Hex}): Rendimento 353 mg (89 %). FTIR (cm⁻¹): νN-H (3191), νC-H sp² (3032), νC-H sp³ (2917, 2847), νRu-Cl (346 e 310). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 1,13–1,27 (m, 6H CH₂, hex), 1,32 (d, $J=5,2$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂, *p*-cim), 1,21–1,63 (m, 4H, CH₂, hex), 2,28 (s, 3H, CH₃, *p*-cim), 2,72–2,82 (m, 2H, NH₂, hex), 2,92–3,06 (m, 2H, *p*-cim CH- (CH₃)₂ + hex CH), 5,27 (d, $J=4,8$ Hz, 2H, *p*-cim CH_{ar}), 5,42 (d, $J=4,8$ Hz, 2H, *p*-cim CH_{ar}).

[RuCl₂(*p*-cimen)(cilcoheptilamina)] (Ru^{Hep}): Rendimento 365 mg (86 %). FTIR (cm⁻¹): νN-H (3207), νC-H sp² (3040), νC-H sp³ (2914, 2847), νRu-Cl (346 e 310). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 1,32 (d, $J=7,2$ Hz, 6H, *p*-cim CH(CH₃)₂), 1,43–1,75 (m, 10H, CH₂, hep), 2,08–2,14 (m, 2H, CH₂, hep), 2,28 (s, 3H, CH₃, *p*-cim), 2,70–2,80 (m, 2H, NH₂, hep), 3,02 (sept, $J=7,2$ Hz, 1H, CH₂), 3,20–3,25 (m, 1H, CH hep), 5,27 (d, $J=6,0$ Hz, 2H *p*-cim CH_{ar}), 5,40 (d, $J=6,0$ Hz, 2H *p*-cim CH_{ar}).

[RuCl₂(*p*-cimen)(pirrolidina)] (Ru^{Pop}): Rendimento 332 mg (77%). FTIR (cm⁻¹): νN-H (3267), νC-H sp² (3042), νC-H sp³ (2963, 2861), νRu-Cl (346, 311). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 1,30 (d, $J=7,2$ Hz, 6H, -CH (CH₃)₂, *p*-cim), 1,61–1,92 (m, 4H, CH₂, pop), 2,24 (s, 3H, CH₃, *p*-cim), 2,68 (s, 1H, NH, pop), 2,77–2,91 (m, 2H, pop), 3,62–3,72 (m, 2H, CH₂, pop), 3,02 (sept, $J=7,2$ Hz 1H, CH-(CH₃)₂, *p*-cim), 5,26 (s, 4H, *p*-cim CH_{ar}).

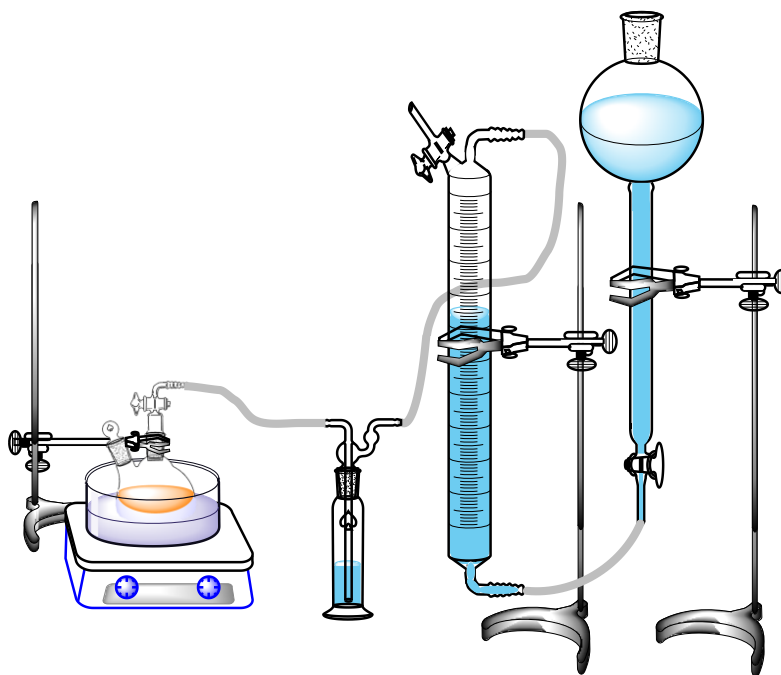
[RuCl₂(*p*-cimen)(piperidina)] (Ru^{Pip}): Rendimento 300 mg (67%). FTIR (cm⁻¹): νN-H (32046), νC-H sp² (3049), νC-H sp³ (2947, 2867), νRu-Cl (346, 310). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 1,30 (d, $J=6,0$, 6H, CH(CH₃)₂, *p*-cim), 1,38–2,19 (m, 7H, CH₂ + NH, pip), 2,22 (s, 3H, CH₃, *p*-cim), 1,87–2,97 (qd, $J=7,6$ Hz, $J=1,6$ Hz, 2H, CH₂, pip), 3,02 (sept, $J=6,0$ Hz, 1H, *p*-cim CH- (CH₃)₂), 3,82 (d, $J=10$ Hz, 2H, CH₂, pip), 5,28 (d, $J=5,0$ Hz, 2H, *p*-cim CH_{ar}), 5,33 (d, $J=5,0$ Hz, 2H, *p*-cim CH_{ar}).

[RuCl₂(*p*-cimen)(peridroazepina)] (Ru^{Pep}): Rendimento 315 mg (68%). FTIR (cm⁻¹): νN-H (3246), νC-H sp² (3054), νC-H sp³ (2933, 2846), νRu-Cl (346, 310). RMN de ¹H

(400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 1,31 (d, $J = 7,2$, 6H, p -cim CH $(\text{CH}_3)_2$), 1,49–1,71 (m, 9H, $\text{CH}_2 + \text{NH}$, pep), 2,21 (s, 3H, CH_3 , p -cim), 3,04 (sept, $J = 7,2$ Hz, 1H, CH_2), 3,82 (d, 2H, CH_2 pep), 5,29 (d, $J = 6,4$ Hz, 2H p -cim CH_{ar}), 5,33 (d, $J = 6,4$ Hz, 2H p -cim CH_{ar}).

3.4. PROCEDIMENTOS PARA REAÇÕES DE DAF

A reação de DAF foi realizada utilizando uma adaptação do método descrito por TREIGERMAN e SASSON. [38] Uma quantidade pré-estabelecida de Et_3N em mol% em relação ao AF foi adicionada a um Schlenk previamente desaerado contendo o complexo de Ru desejado. Em seguida, o AF foi adicionado ao sistema, que permaneceu sob agitação a uma temperatura determinada. O gás gerado (CO_2 e H_2) passou por um trap contendo solução saturada de NaOH para remoção do CO_2 , gerando $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$. O H_2 gás gerado foi coletado utilizando uma bureta graduada de 1 L e quantificado medindo o deslocamento da coluna de água (**Esquema 2**).



Esquema 2: Sistema de coleta de gás.

Fonte: O autor.

4.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

4.1.1. Caracterização do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$

O complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ foi sintetizado e caracterizado por RMN de ^1H em CDCl_3 (**Figura 4**), apresentando sinais característicos em concordância com os dados reportados na literatura[39]. O espectro exibe sinais bem definidos que confirmam a estrutura dimérica do complexo, com os átomos de cloro atuando como pontes entre os centros metálicos de rutênio.

Os dubletos observados em 4,34 e 5,48 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos (a) do ligante *p*-cimeno (8H, CH_{Ar}), cuja multiplicidade reflete a simetria do anel coordenado ao centro metálico. O septeto na região de 2,95-2,90 ppm corresponde ao hidrogênio metínico (b) do grupo isopropil (2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), enquanto o singlete em 2,16 ppm é característico dos hidrogênios metílicos (d) ligados diretamente ao anel aromático (6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$). Os hidrogênios metílicos do grupo isopropil (c) aparecem como um dublete em 1,28 ppm (12H, 4 $\text{CH}_3(\text{CH})$), confirmando a integridade estrutural do ligante *p*-cimeno no complexo dimérico.

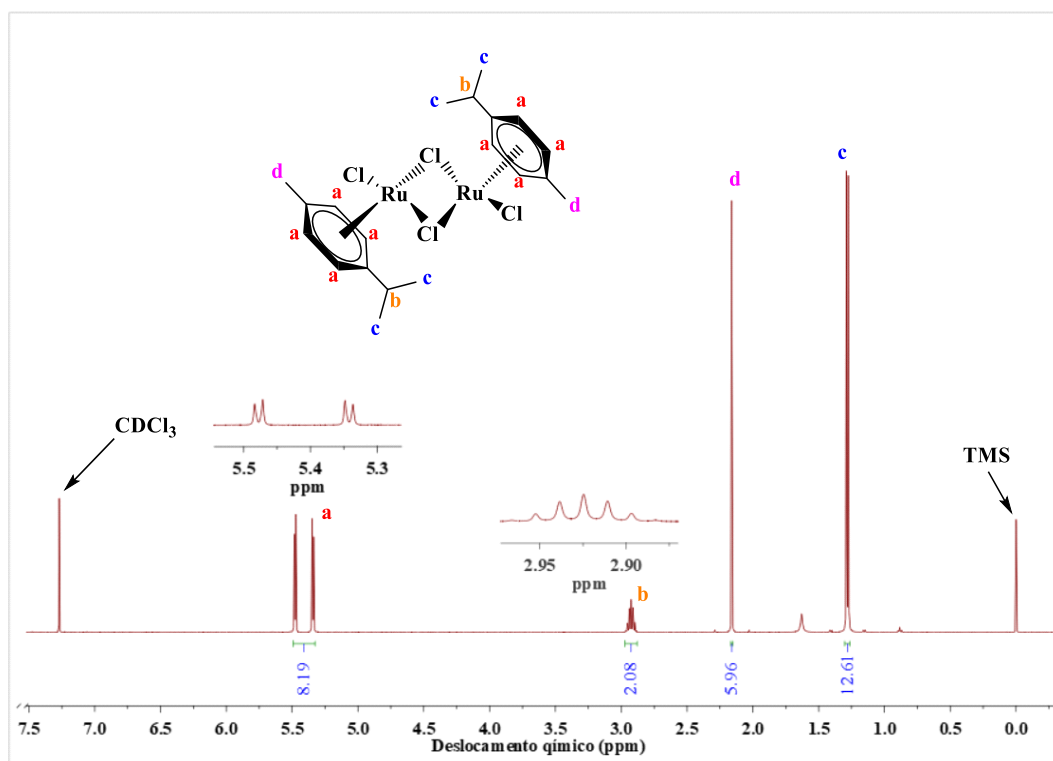


Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ em CDCl_3 .

Fonte: O autor.

4.1.2. Síntese e caracterização dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimeno})]$

Os complexos de areno-Ru(II)-amina foram sintetizados através da reação entre o dímero precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ e as respectivas aminas: ciclopentilamina (Ru^{Pen}), ciclohexilamina (Ru^{Hex}), heptilamina (Ru^{Hep}), pirrolidina (Ru^{Pop}), piperidina (Ru^{Pip}) ou peridrozepina (Ru^{Pep}). A estratégia sintética baseou-se na clivagem da ponte de cloreto entre os centros metálicos na presença das aminas, em solução de diclorometano (DCM), resultando na formação de dois equivalentes de complexos mononucleares com fórmula geral $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$, conforme ilustrado na **Figura 5**.

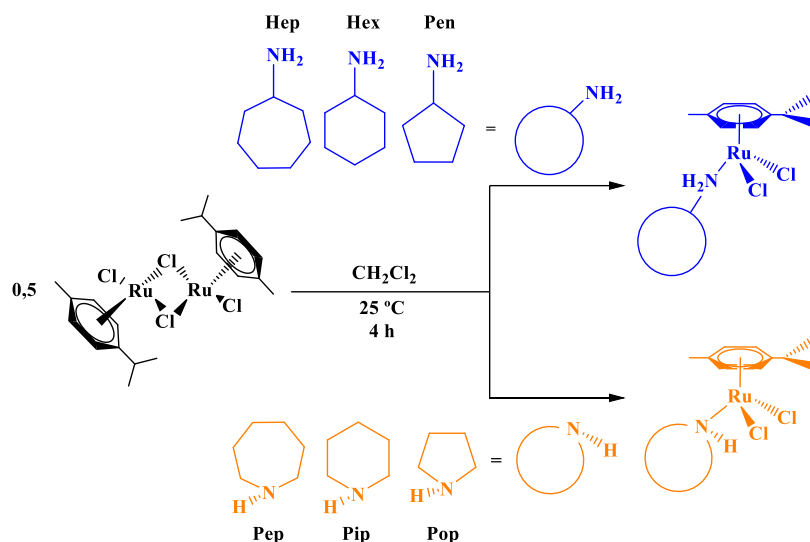
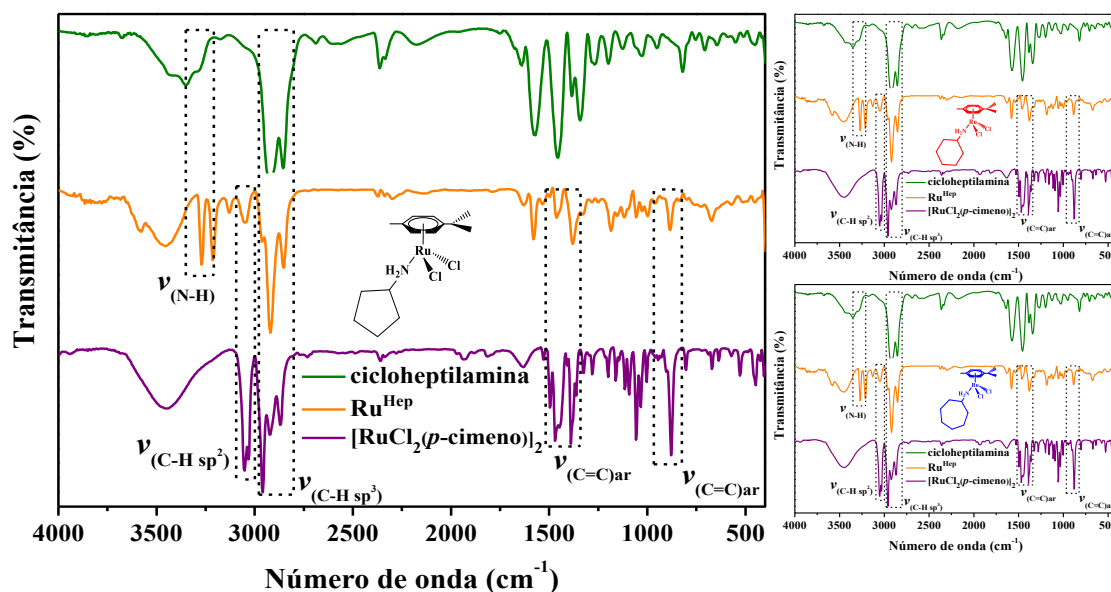


Figura 5: Rota sintética para obtenção dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimeno})]$.
Fonte: O autor.

4.1.2.1. Complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep}

Os espectros de FTIR dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} (Figura 6



) apresentam bandas características que confirmam a coordenação das aminas ao centro metálico de rutênio. Uma das evidências mais significativas é o deslocamento da banda de estiramento $\nu(\text{N-H})$, que nas aminas livres aparece na região de $3264\text{--}3277\text{ cm}^{-1}$ e, após a coordenação, é observada entre $3246\text{--}3267\text{ cm}^{-1}$. Este deslocamento para menores números de onda é consistente com a doação de densidade eletrônica do nitrogênio para o centro metálico, resultando no enfraquecimento da ligação N-H.

Adicionalmente, os espectros dos complexos exibem bandas características do ligante *p*-cimeno, como os estiramentos $\nu(\text{C-H } sp^2)$ na região de 3042-3054 cm^{-1} e $\nu(\text{C}=\text{C})$ entre 874-1463 cm^{-1} . As bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-H } sp^3)$ na região de 2950-2846 cm^{-1} são atribuídas tanto aos grupos metílicos do *p*-cimeno quanto às cadeias alifáticas das amins coordenadas. A presença destas bandas confirma que, após a clivagem da espécie dimérica, o ligante *p*-cimeno permanece na esfera de coordenação do rutênio, mantendo a estrutura do tipo "piano-stool" (banqueta de piano) característica destes complexos.

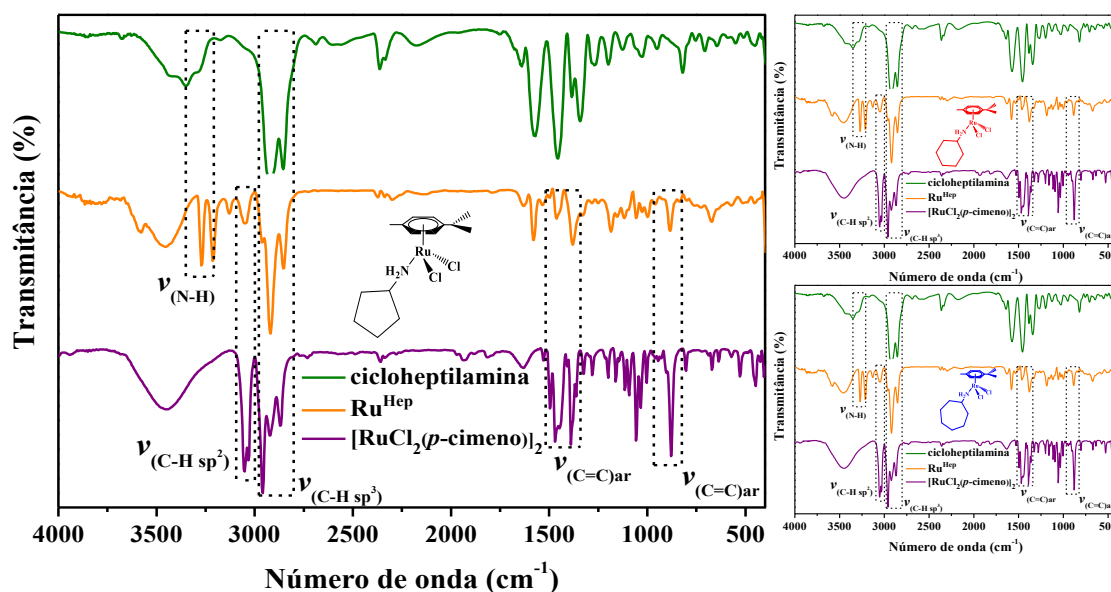


Figura 6: Espectros de FTIR das amins primárias (verde), do $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (roxo) e dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} ou Ru^{Hep} (laranja).

Fonte: o autor

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} em CDCl_3 (**Figura 7**) fornecem informações detalhadas sobre a estrutura e a coordenação dos ligantes. Em todos os complexos, os sinais característicos do ligante *p*-cimeno são claramente identificáveis, confirmando sua presença na esfera de coordenação do rutênio. Os hidrogênios metílicos do *p*-cimeno aparecem como um singlete em aproximadamente 2,22 ppm, correspondente ao grupo CH_3 ligado diretamente ao anel aromático, e como um dubleto na região de 1,30 ppm, atribuído aos dois grupos CH_3 do substituinte isopropil. O hidrogênio metínico (CH) do grupo isopropil é observado como um septeto característico em torno de 3,02 ppm. Na região de campo mais baixo, os hidrogênios aromáticos do *p*-cimeno são observados entre 5,0-5,5 ppm, aparecendo como dois dubletos (4H). Os sinais correspondentes às amins coordenadas são observados

principalmente na região entre 1,4-4,0 ppm, onde aparecem como multipletos complexos devido aos grupos metilênicos (CH_2) das cadeias alifáticas. Em todos os espectros, os hidrogênios ligados ao nitrogênio (NH_2) aparecem como sinais largos na região de 2,5-3,0 ppm, confirmando a coordenação das aminas ao centro metálico de rutênio. A largura destes sinais é característica de hidrogênios amínicos, que frequentemente apresentam alargamento devido a processos de troca química e acoplamento quadrupolar com o núcleo de nitrogênio.

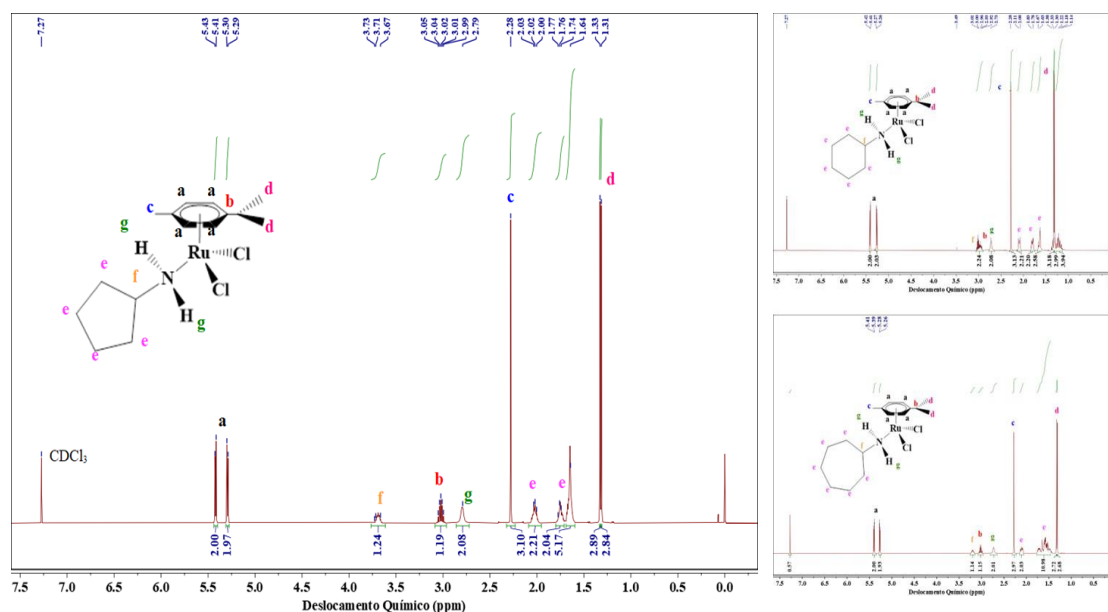


Figura 7: Espectros de RMN de ^1H dos complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} ou Ru^{Hep} em CDCl_3 .

Fonte: o autor

4.1.2.2. Complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep}

Os complexos Ru^{Pen} , Ru^{Hex} e Ru^{Hep} , contendo aminas cíclicas secundárias (pirrolidina, piperidina e peridroazepina, respectivamente), também foram caracterizados por FTIR e RMN de ^1H .

Os espectros de FTIR dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} (Figura 8) foram comparados com os espectros do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ e dos respectivos ligantes livres, permitindo identificar as alterações espectrais decorrentes da coordenação. As aminas livres apresentam bandas características de estiramento $\nu(\text{N-H})$ na região de $3264\text{-}3277\text{ cm}^{-1}$, que após a coordenação ao centro metálico são observadas

entre 3246-3267 cm^{-1} . Este deslocamento para maiores números de onda é uma evidência significativa da coordenação do nitrogênio amínico ao centro de rutênio, resultando em alterações na densidade eletrônica da ligação N-H. Bandas referentes aos estiramentos de grupos presentes no *p*-cimeno também foram observadas nos complexos sintetizados como, $\nu(\text{C-H } sp^2)$ (3042 a 3054 cm^{-1}) e $\nu(\text{C=C})$ (874 a 1463 cm^{-1}). A partir das bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H } sp^3)$ (2950 a 2846 cm^{-1}) presente nos três complexos, que podem ser atribuídas aos grupos metílicos do ligante *p*-cimeno, bem como ao anel alifático das aminas, pode-se verificar a presença destes grupos nos complexos formados. A presença destes estiramentos indica que após o rompimento da espécie dimérica, o ligante *p*-cimeno permaneceu na esfera de coordenação do composto formado.

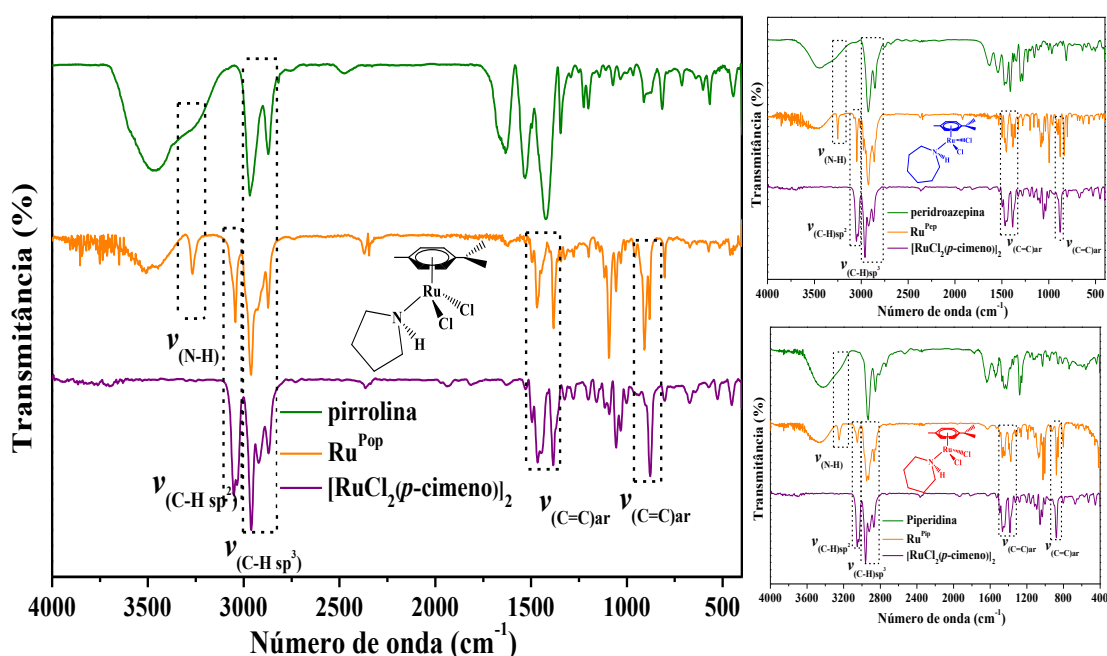


Figura 8: Espectros de FTIR das aminas secundárias (verde), do $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ (roxo) e dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} (laranja).

Fonte: o autor

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos Ru^{Pop} , Ru^{Pip} e Ru^{Pep} em CDCl_3 foram (**Figura 9**) fornecem informações detalhadas sobre a estrutura e a coordenação dos ligantes. Os hidrogênios metílicos do anel do *p*-cimeno aparecem como um singlete em 2,22 ppm para o CH_3 ligado diretamente no anel aromático e um dubleto em 1,30 ppm referente aos dois CH_3 do grupo isopropil. O hidrogênio CH do grupo isopropil aparece como um septeto em 3,02 ppm. Seguindo para a região de baixo campo, os hidrogênios do anel do *p*-cimeno são observados na região entre 5,26–5,30 ppm como um singlete

(4H) para o complexo **Ru^{Pop}** e um dubleto (4H) para os complexos **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}**. Todos os complexos apresentaram multipletos na região entre 1,4–4,0 ppm atribuídos a presença dos hidrogênios dos grupos metilênicos (CH₂) do anel das aminas cíclicas.

A alta similaridade nos espectros de RMN de ¹H entre os complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** indica que, apesar das diferenças no tamanho do anel das aminas (5, 6 e 7 membros, respectivamente), a geometria de coordenação ao redor do centro metálico de rutênio é preservada. Esta observação é consistente com a natureza flexível dos anéis heterocíclicos, que podem adaptar sua conformação para acomodar a coordenação ao metal sem impor distorções significativas na esfera de coordenação. Assim, os dados espectroscópicos de FTIR e RMN confirmam a formação dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}**. A caracterização estrutural detalhada destes complexos fornece a base para a compreensão de suas propriedades catalíticas, que serão exploradas nas seções subsequentes.

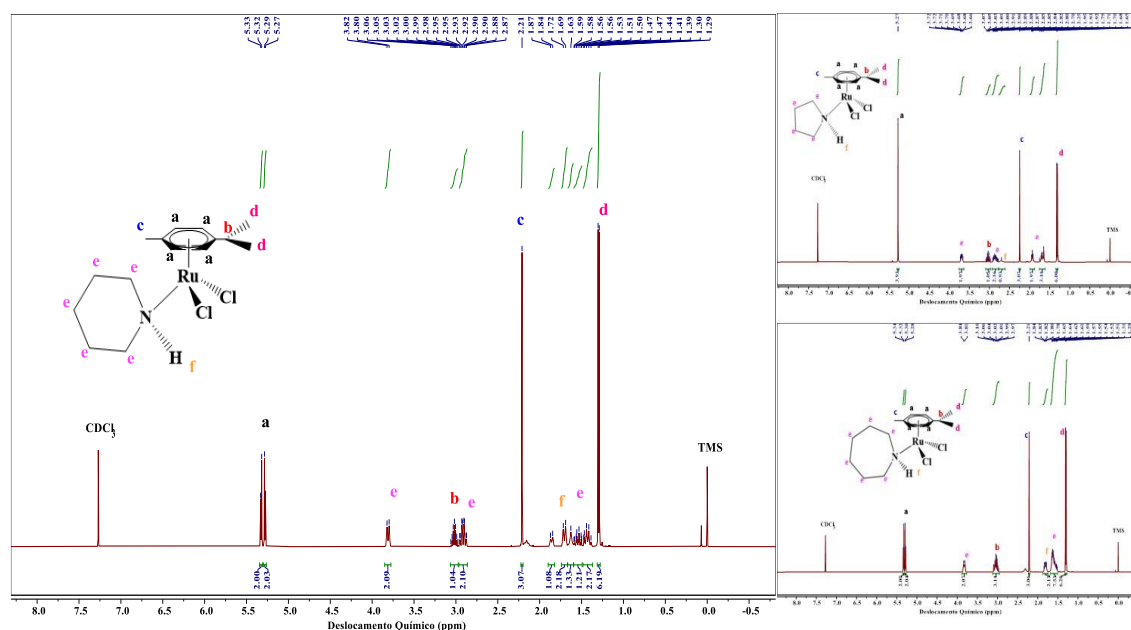


Figura 9: Espectros de RMN de ¹H dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** em CDCl₃.

Fonte: o autor

4.2. DESIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO – DAF

4.2.1. Complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**

O complexo **Ru^{Pen}** foi inicialmente selecionado como sistema modelo para investigar os parâmetros que influenciam a eficiência da reação de desidrogenação do

ácido fórmico (DAF). Os estudos foram conduzidos utilizando uma razão molar substrato/catalisador (AF/Cat) de 5000:1 (0,02 mol, 4 μ mol) a 90 °C, em um sistema reacional equipado com um trap contendo solução saturada de NaOH para captura seletiva de CO₂, permitindo a quantificação específica do H₂ produzido. Inicialmente, a catálise foi conduzida na ausência de base e o pré-catalisador **Ru^{Pen}** demonstrou atividade inicial produzindo H₂ até um máximo de 10 mL, seguida da perda de atividade. Então, Et₃N (50%) foi adicionada ao sistema, e a reação reiniciou, produzindo H₂ com conversão de 86% (390 mL). Desta forma, diferentes quantidades de Et₃N em mol% com relação ao substrato foram empregadas a fim de avaliar a influência da base em DAF. Os valores de TOF foram calculados em 50% de conversão.

A influência da concentração de trietilamina (Et₃N) como cocatalisador foi investigada sistematicamente, variando a proporção molar Et₃N/AF de 25 a 75 mol% (**Tabela 2, Figura 10**). Os resultados revelam que a base desempenha um papel crucial na eficiência catalítica, atuando como agente de Brønsted para facilitar a desprotonação do ácido fórmico e a formação do íon formiato (HCOO⁻), espécie chave para a coordenação ao centro metálico de rutênio.

Ao aumentar a concentração de Et₃N de 25 para 50 mol% em relação ao ácido fórmico, observou-se um incremento tanto no rendimento (de 80 para 83%) quanto na frequência de turnover (TOF) (de 670 para 980 h⁻¹). Este comportamento pode ser explicado pela maior disponibilidade de íons formiato no meio reacional, facilitando a etapa de coordenação ao centro metálico e acelerando o ciclo catalítico. Além disso, a base pode auxiliar no deslocamento do ligante cloreto do centro de rutênio, com a formação do cloreto de trietilamônio.

Entretanto, quando a proporção Et₃N/AF foi elevada para 75 mol%, verificou-se uma redução na TOF (para 852 h⁻¹). Este efeito inibitório em concentrações elevadas de base pode ser atribuído a uma competição da Et₃N pelos sítios de coordenação no centro metálico, bloqueando o acesso do substrato ou possível formação de espécies cataliticamente menos ativas devido à coordenação excessiva da base ao centro metálico.

Experimentos adicionais com 100 mol% de Et₃N resultaram na formação de um sistema bifásico, com separação visível entre a fase aquosa contendo o ácido fórmico e a fase orgânica contendo o catalisador e a base. Esta separação de fases compromete significativamente a eficiência catalítica devido à limitação de transferência de massa entre as fases, reduzindo o contato entre o catalisador e o substrato. Este fenômeno é

consistente com observações relatadas na literatura para sistemas catalíticos similares [40,41].

Tabela 2: Efeito da proporção molar Et₃N/AF na desidrogenação do ácido fórmico catalisada pelo complexo Ru^{Pen}.

Entrada	Et ₃ N/AF (mol%)	[AF]/[Ru]	Rendimento (%)	TOF (h ⁻¹)	Tempo (min)
1	25	5000	80	670	224
2	50	5000	83	980	153
3	75	5000	83	852	176

^aCondições: 90 °C, [AF]/[Ru] = 5000, TOF calculado em 50% de conversão.

A influência da concentração de substrato na eficiência catalítica foi avaliada variando a razão molar [AF]/[Ru] de 1250 a 7500, mantendo constante a proporção Et₃N/AF em 50 mol% (**Tabela 3, Figura 10**). Esta análise permite avaliar a capacidade de carga do catalisador e identificar condições ótimas para maximizar a atividade (TOF) do sistema.

Os resultados demonstram que o aumento da razão [AF]/[Ru] de 1250 para 2500 resulta em um incremento nos valores de TOF de 914 para 1071 h⁻¹. Este comportamento indica que, nesta faixa de concentração, o catalisador opera abaixo de sua capacidade máxima, e o aumento na disponibilidade de substrato permite um aproveitamento mais eficiente dos sítios catalíticos ativos.

Na razão [AF]/[Ru] = 2500, o sistema atinge seu desempenho ótimo, com uma maior TOF observada (1071 h⁻¹) e um excelente rendimento (93%). Esta condição representa o ponto de equilíbrio ideal entre a concentração de substrato e a capacidade catalítica do complexo de rutênio, onde há substrato suficiente para manter todos os sítios ativos operando em sua eficiência máxima, sem exceder a capacidade de processamento do catalisador.

Ao elevar a razão [AF]/[Ru] para 5000, observa-se uma diminuição no rendimento (83%), acompanhado de uma redução no valor de TOF (980 h⁻¹) e um aumento significativo no tempo necessário para atingir 50% de conversão (de 70 para 153 minutos). Este comportamento sugere que o sistema começa a operar abaixo de seu limite de saturação, onde o excesso de substrato pode causar congestionamento nos sítios ativos.

A tendência de redução na eficiência catalítica torna-se mais pronunciada quando a razão [AF]/[Ru] é aumentada para 7500. Nesta condição, observa-se uma queda

expressiva no valor de TOF (849 h^{-1}), com um aumento drástico no tempo reacional (265 minutos para 50% de conversão). Este comportamento é característico de sistemas operando em regime de saturação, onde o excesso de substrato pode levar a fenômenos como a inibição competitiva nos sítios ativos, possível desativação parcial do catalisador devido à exposição prolongada a condições reacionais e limitações de transferência de massa no sistema.

Tabela 3: Efeito da razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$ na desidrogenação do ácido fórmico catalisada pelo complexo Ru^{Pen} .

Entrada	$[\text{AF}]/[\text{Ru}]$	Rendimento (%)	TOF (h^{-1})	Tempo (min)
1	1250	93	914	41
2	2500	93	1071	70
3	5000	83	980	153
4	7500	83	849	265

Condições: 90°C , $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 50 \text{ mol}\%$, TOF calculado em 50% de conversão.

A análise dos perfis cinéticos (**Figura 10**) corrobora estas observações, evidenciando como a velocidade inicial de liberação de H_2 (representada pela inclinação das curvas nos estágios iniciais da reação) é significativamente afetada pela razão $[\text{AF}]/[\text{Ru}]$. Para as razões 1250 e 2500, observam-se inclinações iniciais acentuadas, indicativas de alta velocidade reacional nos estágios iniciais. Em contraste, as curvas para as razões 5000 e 7500 apresentam inclinações progressivamente menos acentuadas, refletindo a redução na velocidade de reação com o aumento excessivo da concentração de substrato.

Estes resultados estão em concordância com estudos anteriores sobre sistemas catalíticos baseados em rutênio para DAF[42–44] que também reportam a existência de uma faixa ótima de concentração de substrato, além da qual ocorre redução na eficiência catalítica. O comportamento observado pode ser racionalizado considerando o mecanismo aceito para a DAF catalisada por complexos de rutênio, que envolve etapas de coordenação do formiato, eliminação de CO_2 e formação de hidreto metálico, seguida de liberação de H_2 [43,45]

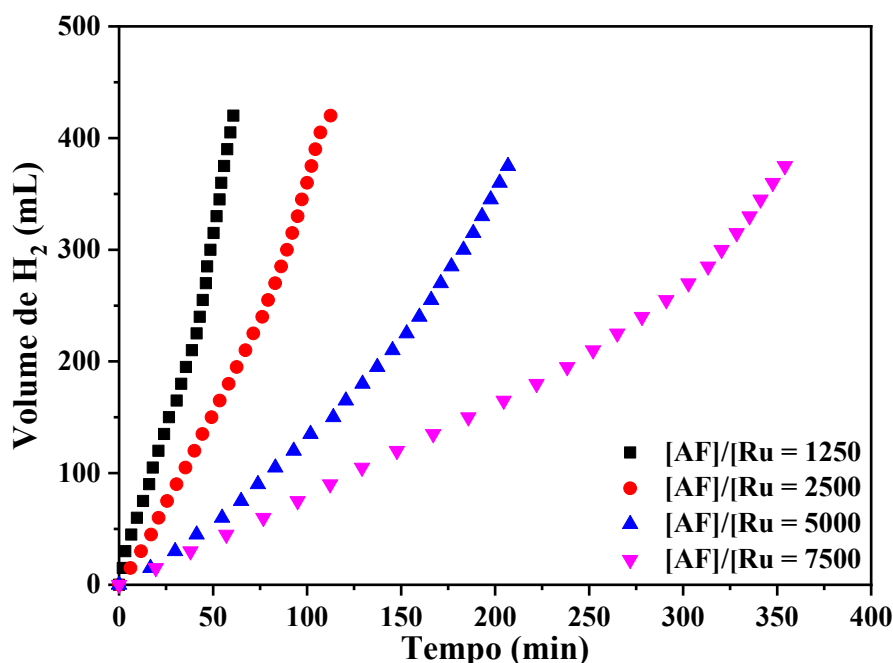


Figura 10: Dependência do volume de H₂ em função do tempo para diferentes razões molares de [AF]/[Ru] usando o complexo **Ru^{Pen}** com [Et₃N]/[AF] de 50 mol%.

Fonte: o autor

A atividade catalítica dos complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** na DAF a 90 °C sob condições padronizadas ([AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%, 90 °C) foi avaliada e os resultados são apresentados na **Figura 11**, enquanto os valores de TOF e de rendimento estão sumarizados na **Tabela 4**. Os dados revelam uma clara tendência de aumento nos valores de TOF e uma diminuição no tempo necessário para atingir 50% de conversão na seguinte ordem: **Ru^{Pen}** (TOF = 1071 h⁻¹, tempo = 70 min) < **Ru^{Hex}** (TOF = 1442 h⁻¹, tempo = 52 min) < **Ru^{Hep}** (TOF = 1704 h⁻¹, tempo = 44 min). Essa ordem de atividade é consistentemente refletida na **Figura 11**, onde a inclinação das curvas de volume de H₂ produzido em função do tempo demonstra que o complexo **Ru^{Hep}** exibe a maior taxa de produção de hidrogênio, seguido por **Ru^{Hex}** e, por fim, **Ru^{Pen}**.

Esta observação, em conjunto com os valores de TOF e o perfil cinético, sugere que, para as aminas primárias, o aumento do tamanho do anel do ligante (ciclopentilamina < ciclohexilamina < cicloheptilamina) influencia positivamente a atividade catalítica. Este efeito pode ser atribuído a uma combinação de fatores estéricos e eletrônicos que otimizam a ativação do substrato e a formação de intermediários chave no ciclo catalítico.

O maior valor de TOF para **Ru^{Hep}**, apesar de um rendimento final ligeiramente menor, indica uma cinética de reação mais rápida em comparação com os outros complexos, conforme evidenciado pela curva mais íngreme na **Figura 11**.

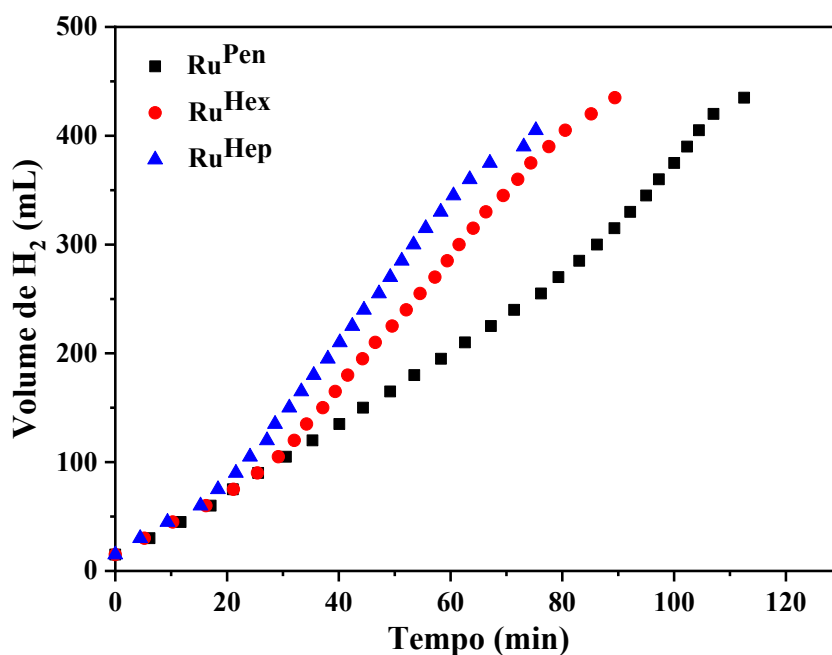


Figura 11: Perfis cinéticos da produção de H₂ em função do tempo para os complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** a 90 °C, [AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%.

Fonte: o autor

Tabela 4: Comparação da atividade catalítica dos complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** na DAF a 90 °C, [AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%.

Entrada	Complexo	Rendimento (%)	TOF (h ⁻¹)	Tempo (min)
1	Ru^{Pen}	93	1071	70
2	Ru^{Hex}	93	1442	52
3	Ru^{Hep}	86	1704	44

Condições: 90 °C, [AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%, TOF calculado em 50% de conversão.

A influência da temperatura na atividade catalítica dos complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** foi investigada sistematicamente na faixa de 70 a 100 °C, mantendo constantes a razão molar [AF]/[Ru] = 2500 e a proporção Et₃N/AF = 50 mol% (**Tabela 5**). Os resultados revelam um padrão consistente de aumento na atividade catalítica com a

elevação da temperatura, evidenciado pelo incremento nos valores de TOF e pela redução significativa no tempo necessário para atingir 50% de conversão.

Para o complexo **Ru^{Pen}**, a TOF aumenta de 446 h⁻¹ para 3125 h⁻¹ quando a temperatura aumenta de 70 a 100 °C, respectivamente; representando um incremento de 7 vezes na velocidade de reação. Tendência similar é observada para os complexos **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**, cujas TOFs a 100 °C atingem valores expressivos de 3571 e 3260 h⁻¹, respectivamente. Este comportamento está em concordância com a equação de Arrhenius, que prevê um aumento exponencial na constante de velocidade com a elevação da temperatura, refletindo a superação mais eficiente da barreira energética de ativação.

Tabela 5: Dependência do volume de H₂ em função da temperatura com os complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**, usando a razão molar [AF]/[Ru] = 2500 e [Et₃N]/[AF] = 50 mol%.

Entrada	Complexo	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	TOF ^a	Tempo (min) ^b
1	Ru^{Pen}	70	90	446	168
2		80	86	773	97
3		90	93	1071	70
4		100	90	3125	24
5	Ru^{Hex}	70	86	484	155
6		80	86	765	98
7		90	93	1442	52
8		100	90	3571	21
9	Ru^{Hep}	70	86	524	143
10		80	86	773	97
11		90	86	1704	44
12		100	90	3260	23

^aTOF em 50% da reação.

Para compreender mais profundamente os aspectos termodinâmicos e cinéticos que governam a reação de DAF catalisada pelos complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**, foram determinados os parâmetros de ativação a partir da dependência da velocidade de reação com a temperatura (**Figura 12, S1 e S2** no apêndice). Utilizando a equação de Eyring (Equação 1), foram calculados a entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e a entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$),

enquanto a energia de ativação (E_a) foi obtida a partir da equação de Arrhenius (Equação 2).

$$\ln(k/T) = -\Delta H^\ddagger/RT + \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R \quad \text{Equação 1}$$

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT \quad \text{Equação 2}$$

onde k é a constante de velocidade (relacionada à TOF), T é a temperatura absoluta, R é a constante dos gases, k_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e A é o fator pré-exponencial.

Os valores obtidos para os parâmetros de ativação dos três complexos estão apresentados na **Tabela 6**. A análise destes parâmetros fornece insights valiosos sobre o mecanismo reacional e as diferenças de comportamento catalítico observadas entre os complexos.

Os valores de E_a obtidos para os três complexos estão na faixa de 65,1–70,0 kJ mol⁻¹, valores consistentes com processos catalíticos homogêneos envolvendo complexos de metais de transição [46,47]. A análise comparativa revela uma tendência interessante: **Ru^{Hex}** (65,1 kJ mol⁻¹) < **Ru^{Pen}** (65,7 kJ mol⁻¹) < **Ru^{Hep}** (70,0 kJ mol⁻¹). Considerando a atividade catalítica avaliada pelos valores de TOF, observa-se que o complexo **Ru^{Hep}** (TOF = 1704 h⁻¹) é o mais ativo, seguido por **Ru^{Hex}** (TOF = 1442 h⁻¹) e **Ru^{Pen}** (TOF = 1071 h⁻¹). Esta ordem de atividade (**Ru^{Pen}** < **Ru^{Hex}** < **Ru^{Hep}**) não mostra uma correlação direta com os valores de energia de ativação (E_a), onde **Ru^{Hex}** apresenta a menor E_a , seguido por **Ru^{Pen}** e **Ru^{Hep}**. A maior atividade do **Ru^{Hep}**, apesar de sua E_a mais alta, sugere que a geometria e o tamanho do anel cicloheptil podem favorecer a etapa determinante da velocidade da reação de forma mais eficiente. O complexo **Ru^{Hex}** apresenta a menor energia de ativação (65,1 kJ mol⁻¹). Este comportamento pode ser atribuído à geometria específica do anel ciclohexil, que proporciona um balanço ótimo entre efeitos eletrônicos e estéricos, facilitando a coordenação do formiato. O complexo **Ru^{Pen}** apresenta uma energia de ativação ligeiramente superior (65,7 kJ mol⁻¹), mas ainda muito próxima à do **Ru^{Hex}**. Esta similaridade sugere que o anel ciclopentil, apesar de sua maior tensão angular em comparação com o ciclohexil, ainda proporciona um ambiente eletrônico e estérico adequado para a catálise. A diferença de apenas 0,6 kJ mol⁻¹ entre os valores de E_a para **Ru^{Hex}** e **Ru^{Pen}** explica a proximidade em seus desempenhos catalíticos em termos de barreira energética. Em contraste, o complexo **Ru^{Hep}** apresenta

a energia de ativação significativamente mais alta (70,0 kJ mol⁻¹). A diferença de aproximadamente 5 kJ mol⁻¹ entre os valores de E_a para **Ru**^{Hex} e **Ru**^{Hep} é significativa no contexto de catálise homogênea e suficiente para explicar as diferenças observadas nas velocidades de reação. Esta observação destaca a importância das mudanças sutis nos ligantes para otimização de catalisadores para DAF, onde pequenas modificações estruturais podem resultar em alterações significativas na barreira energética da reação.

Os valores de entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) seguem tendência similar à energia de ativação, com **Ru**^{Hex} (62,1 kJ mol⁻¹) < **Ru**^{Pen} (62,8 kJ mol⁻¹) < **Ru**^{Hep} (67,1 kJ mol⁻¹). A entalpia de ativação reflete a energia necessária para romper e formar ligações químicas durante a formação do estado de transição, sendo um indicador direto da barreira energética intrínseca do processo. A menor entalpia de ativação observada para o complexo **Ru**^{Hex} sugere que as interações químicas no estado de transição são energeticamente mais favoráveis neste sistema. Isto pode estar relacionado à capacidade do ligante ciclohexilamina de estabilizar intermediários-chave, como o complexo formiato de rutênio ou o hidreto metálico formado após a eliminação de CO₂. Estudos teóricos com sistemas similares [43,44,47] indicam que a estabilização destes intermediários é crucial para reduzir a barreira entálpica da reação. O complexo **Ru**^{Pen}, com uma entalpia de ativação apenas ligeiramente superior (62,8 kJ mol⁻¹), apresenta comportamento muito similar ao **Ru**^{Hex}. Esta pequena diferença (0,7 kJ mol⁻¹) corrobora a similaridade observada nos valores de E_a e no desempenho catalítico destes dois complexos. Ambos os ligantes cíclicos (ciclohexil e ciclopentil) parecem proporcionar ambientes de coordenação favoráveis para a estabilização dos estados de transição relevantes. Em contraste, o complexo **Ru**^{Hep} apresenta uma entalpia de ativação significativamente mais alta (67,1 kJ mol⁻¹), indicando que o estado de transição neste sistema é energeticamente menos favorável.

Os valores de entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) observados seguem a tendência **Ru**^{Hep} (-0,03 e.u.) > **Ru**^{Pen} (-1,44 e.u.) > **Ru**^{Hex} (-1,82 e.u.). Embora todos sejam negativos, os valores relativamente baixos, especialmente entre -10 e +10 e.u., indicam que as reações ocorrem via mecanismo intercâmbio associativo (I_a), nos quais o estado de transição não difere substancialmente em desordem em relação aos reagentes. Para os complexos **Ru**^{Pen} e **Ru**^{Hex}, os valores ligeiramente mais negativos sugerem um estado de transição mais organizado, compatível com um mecanismo parcialmente associativo, no qual a coordenação do formiato ao centro de rutênio constitui uma etapa determinante do ciclo

catalítico. Já o complexo **Ru^{Hep}** apresenta um valor praticamente nulo de $\Delta S^\ddagger$ ($-0,03$ e.u.), sugerindo que, neste caso, a reorganização estrutural para a formação do estado de transição é mínima. Isso pode ser atribuído à maior flexibilidade conformacional da cicloheptilamina, que contribui com uma entropia intrínseca elevada no estado inicial, reduzindo a perda de graus de liberdade ao longo da reação. Em contraste, o complexo **Ru^{Hex}**, com o $\Delta S^\ddagger$ mais negativo ($-1,82$ e.u.), requer uma reorganização molecular mais significativa, possivelmente devido à estrutura mais compacta e definida do anel ciclohexílico, resultando em um estado de transição mais ordenado. Embora essa maior organização seja entropicamente desfavorável, ela é compensada por uma menor barreira entálpica ($\Delta H^\ddagger$), culminando em uma energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$) globalmente mais favorável. O valor intermediário de $\Delta S^\ddagger$ para o complexo **Ru^{Pen}** ($-1,44$ e.u.) é coerente com a rigidez moderada do anel ciclopentil, que resulta em uma reorganização menos pronunciada em comparação com **Ru^{Hex}**.

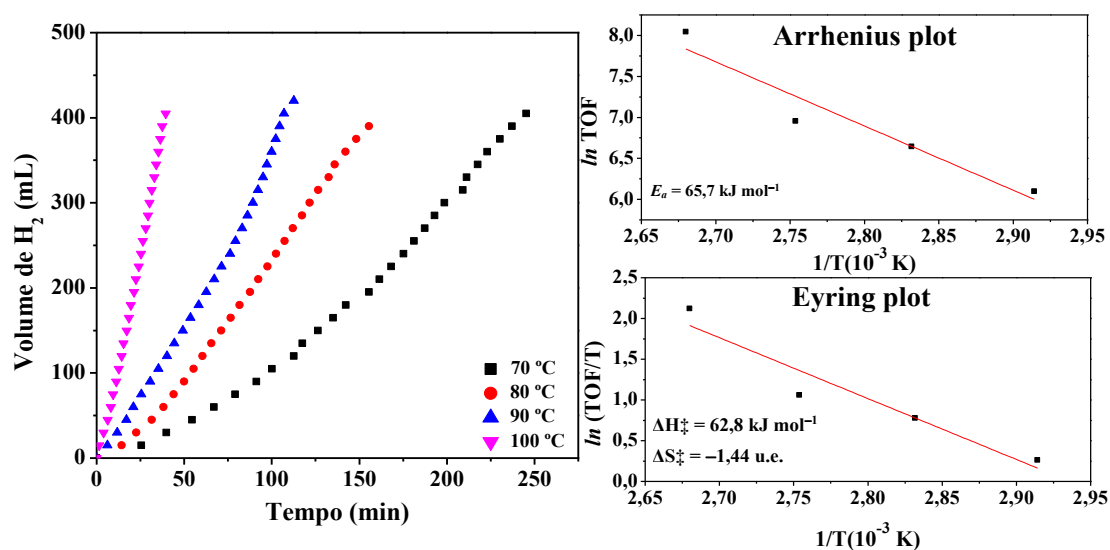


Figura 12: Reações de DAF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Pen}** usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50 \text{ mol\%}$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

Fonte: o autor

Tabela 6: Valores de energia de ativação (E_a), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) para os complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%.

Complexo	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)
Ru^{Pen}	65,7	62,8	-1,44
Ru^{Hex}	65,1	62,1	-1,82
Ru^{Hep}	70,0	67,1	-0,03

A estabilidade e a capacidade de reutilização são características fundamentais para a aplicabilidade prática de catalisadores em processos industriais. Neste contexto, estudos de reciclagem para avaliar a robustez e a longevidade dos complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}** na reação de DAF foram realizados (**Figura 13**). Os experimentos de reciclagem foram conduzidos utilizando a razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%, nas condições otimizadas previamente estabelecidas. Após cada ciclo catalítico completo, uma nova carga de substrato (AF) e base (Et₃N) era adicionada ao sistema, mantendo-se o mesmo catalisador, e a reação era reiniciada. Este procedimento foi repetido por 10 ciclos consecutivos para cada complexo, monitorando-se o volume de H₂ produzido, o rendimento e o número de turnover (TON) em cada ciclo.

O complexo **Ru^{Pen}** demonstrou excelente estabilidade ao longo dos 10 ciclos de reciclagem (**Figura 13**). A análise dos dados revela que o catalisador manteve sua atividade catalítica praticamente inalterada, com valores de TON consistentes em torno de 2200 por ciclo. Esta constância no desempenho catalítico é um forte indicativo de que o complexo não sofre processos significativos de desativação, como decomposição térmica, oxidação ou formação de agregados metálicos inativos.

A manutenção da atividade catalítica ao longo de múltiplos ciclos é particularmente notável em reações de desidrogenação como a DAF, onde catalisadores metálicos frequentemente sofrem desativação devido a diversos fatores, como envenenamento por CO (gerado em reações secundárias) ou alterações estruturais irreversíveis. A ausência destes fenômenos no caso do **Ru^{Pen}** sugere que a estrutura do complexo, proporciona um ambiente de coordenação estável e resistente às condições reacionais. Além disso, a capacidade de manter o desempenho catalítico em bateladas sequenciais indica boa compatibilidade do sistema com processos de produção contínua

ou modular de hidrogênio, o que é essencial para aplicações práticas, como alimentação de células a combustível.

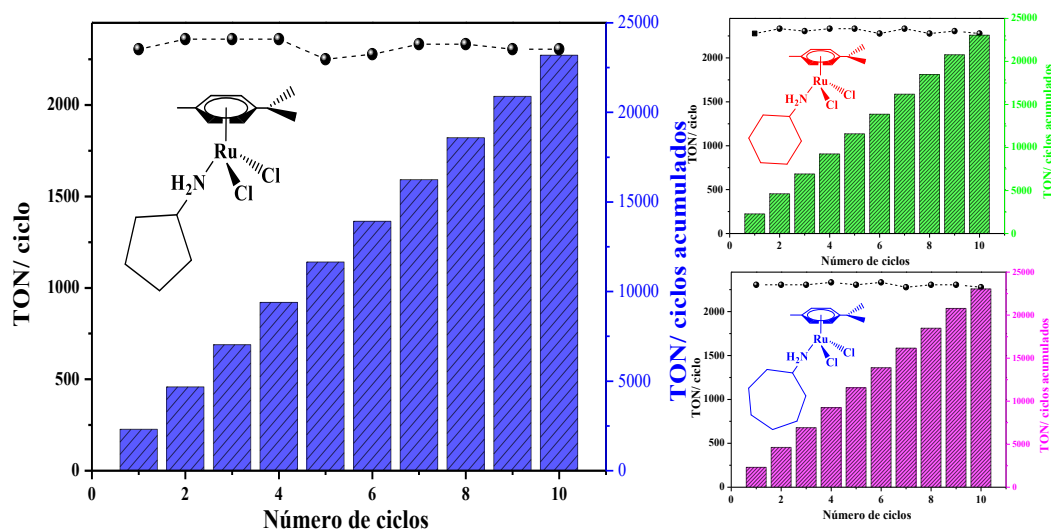


Figura 13: Reciclagem dos sistemas catalíticos contendo **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** ou **Ru^{Hep}** usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%.

Fonte: o autor

O complexo **Ru^{Hex}** também apresentou comportamento notável nos estudos de reciclagem (**Figura 13**), mantendo sua atividade catalítica ao longo dos 10 ciclos consecutivos. Os valores de TON permaneceram consistentes, com pequenas variações dentro da margem de erro experimental, indicando que o catalisador preserva sua integridade estrutural e funcional mesmo após múltiplos ciclos de reação.

A estabilidade observada para o **Ru^{Hex}** pode ser atribuída à robustez da ligação Ru-N com o ligante ciclohexilamina, que aparentemente resiste às condições reacionais sem sofrer dissociação. Além disso, a geometria do anel ciclohexil possivelmente proporciona proteção estérica ao centro metálico, prevenindo interações desfavoráveis que poderiam levar à desativação do catalisador. É interessante notar que o **Ru^{Hex}** também demonstra excelente atividade e estabilidade nos estudos de reciclagem. Esta combinação de alta atividade e estabilidade é particularmente desejável para aplicações práticas, onde tanto a eficiência quanto a durabilidade do catalisador são fatores críticos.

O complexo **Ru^{Hep}** também foi submetido a estudos de reciclagem nas mesmas condições (**Figura 13**), demonstrando comportamento similar aos outros dois complexos. A manutenção da atividade catalítica ao longo dos 10 ciclos, com valores de TON

consistentes, indica que o tamanho do anel não afeta significativamente a estabilidade do catalisador nas condições estudadas.

Esta observação é particularmente interessante, considerando que o **Ru^{Hep}**, embora tenha demonstrado maior atividade, apresentou parâmetros de ativação distintos (maior E_a e $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ próximo de zero) em comparação com os complexos. Apesar destas diferenças nos aspectos termodinâmicos e cinéticos, a estabilidade do complexo não é comprometida, o que sugere que a ligação Ru-N com a cicloheptilamina é igualmente robusta e resistente às condições reacionais. A capacidade do **Ru^{Hep}** de manter seu desempenho catalítico ao longo de múltiplos ciclos e apresentando atividade catalítica superior aos outros complexos, amplia o escopo de ligantes viáveis para o desenvolvimento de catalisadores estáveis para DAF.

A análise comparativa dos estudos de reciclagem para os três complexos revela que todos apresentam excelente estabilidade e capacidade de reutilização, independentemente das diferenças estruturais nos ligantes cicloalquilamina. Esta observação é significativa, pois indica que a estrutura básica $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimen})(\text{amina})]$ proporciona um sistema catalítico intrinsecamente estável para a reação de DAF.

A ausência de desativação significativa ao longo de múltiplos ciclos pode ser atribuída a robustez da ligação Ru-N com as aminas estudadas, a ausência de reações secundárias que poderiam gerar espécies envenenadoras; e a compatibilidade do sistema catalítico com o meio reacional (AF/Et₃N).

Do ponto de vista prático, a capacidade de reutilização destes catalisadores tem implicações significativas para sua aplicabilidade em sistemas reais de produção de hidrogênio. A possibilidade de operar em modo de batelada sequencial, com adições sucessivas de substrato sem perda de atividade, sugere que estes complexos poderiam ser empregados em sistemas de fluxo contínuo ou semi-contínuo para produção sustentada de hidrogênio.

4.2.2. Complexos **Ru^{Pop}**; **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}**

Para as reações de DAF utilizando os complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** a 90 °C, foram empregadas as mesmas condições otimizadas estabelecidas para os complexos **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**. Estas condições incluem uma razão [AF]/[Ru] de 2500 e uma proporção de Et₃N/AF de 50 mol%. A análise da atividade catalítica dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** na reação de DAF revela uma clara correlação entre a estrutura do

ligante e a eficiência catalítica. Conforme detalhado na **Tabela 7** e visualmente demonstrado nos perfis cinéticos da **Figura 14**, observa-se uma tendência de aumento nos valores de TOF e no rendimento com a alteração do ligante.

A ordem de atividade catalítica é a seguinte: **Ru^{P_{OP}}** (TOF = 1984 h⁻¹, Rendimento = 83%) < **Ru^{P_{Pip}}** (TOF = 2083 h⁻¹, Rendimento = 86%) < **Ru^{P_{ep}}** (TOF = 2232 h⁻¹, Rendimento = 90%). Esta sequência é consistentemente refletida na **Figura 14**, onde a inclinação das curvas de produção de H₂ em função do tempo indica que o complexo **Ru^{P_{ep}}** apresenta a maior taxa de formação de hidrogênio, seguido de perto pelo **Ru^{P_{Pip}}**, e com o **Ru^{P_{OP}}** exibindo a menor atividade catalítica entre os três. A curva do **Ru^{P_{ep}}** atinge o maior volume de H₂ no menor tempo, enquanto a do **Ru^{P_{OP}}** é a mais lenta para atingir volumes comparáveis. O complexo **Ru^{P_{ep}}**, que contém a peridroazepina (um anel de sete membros), destaca-se como o catalisador mais eficiente, apresentando o maior valor de TOF e o maior rendimento. O **Ru^{P_{Pip}}**, com a piperidina (anel de seis membros), segue em desempenho, e o **Ru^{P_{OP}}**, com a pirrolidina (anel de cinco membros), demonstra a menor atividade. Essa observação reforça a significativa influência do tamanho do anel da amina cíclica secundária na eficiência catalítica. Anéis maiores, como os presentes na piperidina e, em especial, na peridroazepina, podem proporcionar um ambiente mais favorável para a reação de DAF. Isso pode ser atribuído a efeitos estéricos que facilitam a liberação dos produtos, ou a efeitos eletrônicos que otimizam a ativação do substrato e/ou estabilizam intermediários chave no ciclo catalítico, resultando em barreiras de ativação mais baixas e, conseqüentemente, em maiores taxas de reação, como ilustrado pelas curvas mais íngremes na **Figura 14**.

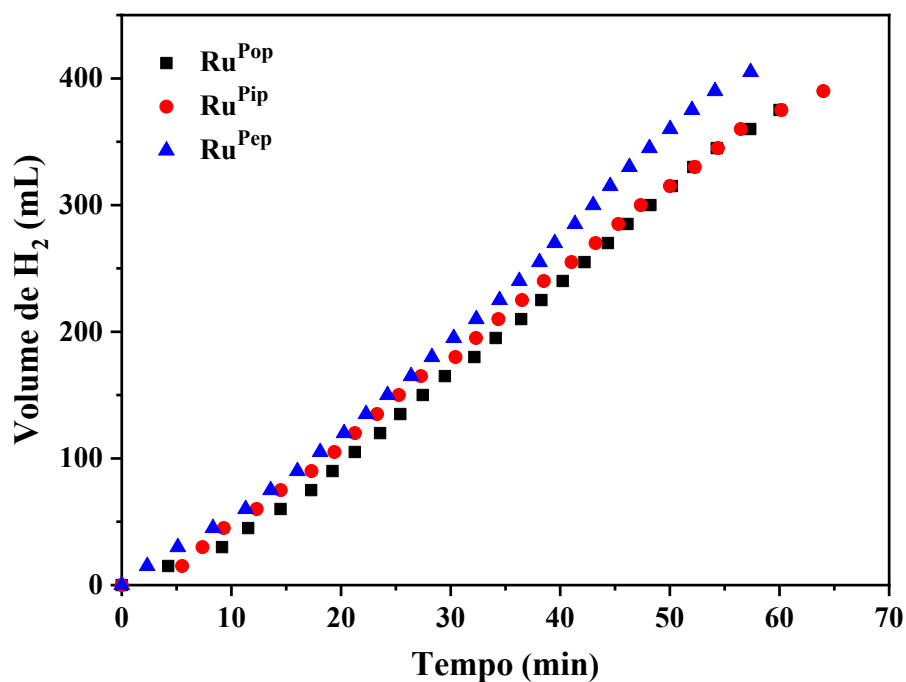


Figura 14: Perfis cinéticos da produção de H₂ em função do tempo para os complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** a 90 °C, [AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%.

Fonte: o autor

Tabela 7: Comparação da atividade catalítica dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** na DAF a 90 °C, [AF]/[Ru] = 2500, Et₃N/AF = 50 mol%.

Entrada	Complexo	Rendimento (%)	TOF (h ⁻¹)	Tempo (min)
1	Ru^{Pop}	83	1984	38
2	Ru^{Pip}	86	2083	36
3	Ru^{Pep}	90	2232	34

^aTOF em 50% da reação.

A análise dos dados da **Tabela 8** revela uma clara dependência da atividade catalítica com a temperatura para todos os complexos estudados. O aumento da temperatura de 70 para 100 °C resulta em incrementos significativos no rendimento e nos valores de TOF. Para o complexo **Ru^{Pop}**, o rendimento aumenta de 60 para 90% quando a temperatura aumenta de 70 para 100 °C, enquanto a TOF apresenta um incremento ainda mais expressivo, de 403 h⁻¹ a 70 °C para 2906 h⁻¹ a 100 °C, representando um aumento de mais de 7 vezes. O complexo **Ru^{Pip}** exibe comportamento similar, porém com

valores de TOF consistentemente superiores em todas as temperaturas estudadas. O rendimento aumenta de 70 para 90% com o aumento da temperatura de 70 para 100 °C, enquanto a TOF eleva-se de 536 h⁻¹ para 3125 h⁻¹ quando a temperatura aumenta de 70 para 100 °C, representando um aumento de aproximadamente 6 vezes. Para o complexo **Ru^{Pep}**, observa-se um aumento no rendimento de 73% a 70°C para 90% a 100°C, com a TOF elevando-se de 466 h⁻¹ para 2450 h⁻¹ no mesmo intervalo de temperatura (aumento de mais de 5 vezes).

Tabela 8: Dependência do volume de H₂ em função da temperatura com os complexos **Ru^{Pop}**; **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}**, usando a razão molar [AF]/[Ru] = 2500 e [Et₃N]/[AF] = 50 mol%.

Entrada	Complexo	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	TOF ^a	Tempo (min) ^b
1	Ru^{Pop}	70	60	403	186
2		80	77	1086	69
3		90	83	1984	38
4		100	90	2906	41
5	Ru^{Pip}	70	70	536	140
6		80	73	1275	59
7		90	87	2083	36
8		100	90	3125	24
9	Ru^{Pep}	70	73	466	161
10		80	83	905	83
11		90	90	2232	34
12		100	90	2450	31

^aTOF em 50% da reação.

Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos para os três complexos (**Figura 15**, **S3 e S4** no apêndice, **Tabela 9**) revelam diferenças significativas: **Ru^{Pip}** (60,4 kJ mol⁻¹) < **Ru^{Pep}** (63,2 kJ mol⁻¹) < **Ru^{Pop}** (69,2 kJ mol⁻¹). Esta tendência correlaciona-se diretamente com a atividade catalítica observada, onde o complexo **Ru^{Pip}** apresenta a maior eficiência, seguido pelo **Ru^{Pep}** e, por fim, o **Ru^{Pop}**.

O complexo **Ru^{Pip}** apresenta a menor energia de ativação (60,4 kJ mol⁻¹), indicando que a barreira energética para a etapa determinante da velocidade é

significativamente reduzida neste sistema. Este comportamento pode ser atribuído à geometria específica do anel de seis membros, que proporciona um balanço ótimo entre efeitos eletrônicos e estéricos. A piperidina, em sua conformação cadeira mais estável, possivelmente cria um ambiente eletrônico favorável ao redor do centro metálico, facilitando a coordenação do formiato. O complexo **Ru^{Pep}** apresenta uma energia de ativação intermediária ($63,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). O anel de sete membros, embora mais flexível que o de seis, pode introduzir tensão conformacional adicional que afeta sutilmente a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio coordenado ao rutênio. O complexo **Ru^{Pop}** exibe a maior energia de ativação ($69,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), consistente com sua menor atividade catalítica observada. O anel de cinco membros, devido à sua maior rigidez e tensão angular em comparação com os anéis de seis e sete membros, possivelmente impõe restrições conformacionais que afetam a geometria de coordenação ao redor do centro metálico. A diferença de aproximadamente 9 kJ mol^{-1} entre os valores de E_a para **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pop}** é substancial no contexto de catálise homogênea e suficiente para explicar as diferenças significativas observadas nas velocidades de reação. Esta observação destaca a importância do tamanho do anel da amina cíclica na modulação da barreira energética da reação, onde o anel de seis membros emerge como a estrutura mais favorável para a catálise de DAF.

Os valores de entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) seguem tendência similar à energia de ativação, com **Ru^{Pip}** ($57,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pep}** ($60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) < **Ru^{Pop}** ($66,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). A $\Delta H^\ddagger$ reflete a energia necessária para romper e formar ligações químicas durante a formação do estado de transição, sendo um indicador direto da barreira energética intrínseca do processo. A menor entalpia de ativação observada para o complexo **Ru^{Pip}** sugere que as interações químicas no estado de transição são energeticamente mais favoráveis neste sistema. Isto pode estar relacionado à capacidade do ligante piperidina de estabilizar o complexo formiato de rutênio. A geometria do anel de seis membros possivelmente proporciona uma distribuição eletrônica ótima no átomo de nitrogênio coordenado, favorecendo a estabilização destes intermediários. O complexo **Ru^{Pep}**, com uma entalpia de ativação intermediária ($60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), apresenta comportamento consistente com sua energia de ativação. O anel de sete membros da peridroazepina, embora mais flexível, pode não proporcionar a mesma eficiência na estabilização dos estados de transição que o anel de seis membros da piperidina. No entanto, sua maior flexibilidade em comparação com o anel de cinco membros da pirrolidina ainda resulta

em uma barreira entálpica mais favorável que a observada para o complexo **Ru^{Pop}**. O complexo **Ru^{Pop}**, com a maior entalpia de ativação (66,3 kJ mol⁻¹), forma estados de transição menos estáveis, possivelmente devido a interações estéricas desfavoráveis ou menor capacidade de estabilização eletrônica proporcionada pelo anel de cinco membros. A diferença de aproximadamente 9 kJ mol⁻¹ entre os valores de $\Delta H^\ddagger$ para **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pop}** é consistente com a diferença observada nos valores de E_a e explica a menor eficiência catalítica do **Ru^{Pop}**.

Os valores de entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) apresentam uma tendência particularmente interessante: **Ru^{Pop}** (-0,23 u.e.) > **Ru^{PeP}** (-2,28 u.e.) > **Ru^{Pip}** (-3,08 u.e.). Esta tendência é inversa à observada para E_a e $\Delta H^\ddagger$, revelando uma compensação entálpica-entrópica nos sistemas estudados. O complexo **Ru^{Pop}** apresenta um valor de $\Delta S^\ddagger$ praticamente nulo (-0,23 u.e.), significativamente menos negativo que os outros dois complexos. Este comportamento sugere que, no caso do complexo **Ru^{Pop}**, a formação do estado de transição envolve uma reorganização molecular mínima. Uma possível explicação para este fenômeno é que o anel de cinco membros, devido à sua rigidez intrínseca, já apresenta uma conformação relativamente ordenada no estado inicial. Consequentemente, a formação do estado de transição não implica em perda adicional significativa de graus de liberdade. O complexo **Ru^{PeP}**, com um valor intermediário de $\Delta S^\ddagger$ (-2,28 u.e.), sugere que a formação do estado de transição neste sistema requer uma reorganização molecular moderada. O anel de sete membros da peridroazepina, devido à sua maior flexibilidade conformacional, possivelmente precisa adotar uma conformação específica durante a formação do estado de transição, resultando em uma perda moderada de entropia. O complexo **Ru^{Pip}**, com a entropia de ativação mais negativa (-3,08 u.e.), indica que a formação do estado de transição neste sistema requer a maior reorganização molecular e perda de graus de liberdade entre os três complexos estudados. O anel de seis membros da piperidina, embora proporcione a menor barreira entálpica, aparentemente requer uma organização conformacional mais específica para facilitar a catálise, resultando em uma penalidade entrópica mais significativa.

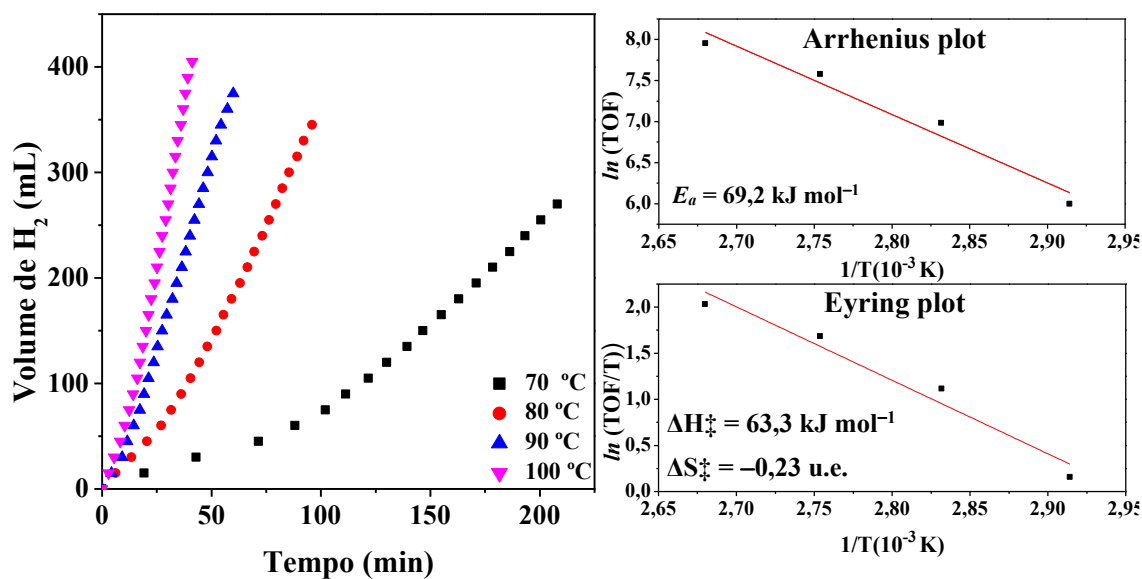


Figura 15: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando **Ru^{Pop}**, usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

Fonte: o autor

Tabela 9. Valores de energia de ativação (E_a), entalpia de ativação ($\Delta H^\ddagger$) e entropia de ativação ($\Delta S^\ddagger$) para os complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$.

Complexo	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)
Ru^{Pop}	69,2	66,3	-0,23
Ru^{Pip}	60,4	57,4	-3,08
Ru^{Pep}	63,2	60,2	-2,28

A análise dos parâmetros de ativação estabelece uma clara correlação entre a estrutura da amina cíclica e a atividade catalítica dos complexos na DAF. O tamanho do anel emerge como um fator determinante, com o ligante piperidina (complexo **Ru^{Pip}**) proporcionando o melhor balanço entre efeitos eletrônicos e estéricos para a catálise.

Em comparação com outros sistemas catalíticos baseados em rutênio reportados na literatura, os complexos estudados apresentam parâmetros de ativação competitivos, especialmente o **Ru^{Pip}** ($E_a = 60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Fujita e colaboradores reportaram energias de ativação na faixa de 58–70 kJ mol⁻¹ para complexos de rutênio com ligantes fosfina

na DAF, enquanto Beller e colaboradores observaram valores entre 63-75 kJ mol⁻¹ para sistemas baseados em complexos Ru coordenados a ligantes pincer [43,45]. Os valores obtidos neste estudo estão, portanto, na faixa esperada para catalisadores eficientes de DAF, com o complexo **Ru^{Pip}** posicionando-se entre os sistemas mais ativos reportados.

Estudos de reciclagem foram realizados para avaliar a robustez e a longevidade dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** na reação de DAF (**Figura 16**). Os experimentos de reciclagem foram conduzidos utilizando a razão molar [AF]/[Ru] = 2500 e [Et₃N]/[AF] = 50 mol%, nas condições otimizadas previamente estabelecidas. Após cada ciclo catalítico completo, uma nova carga de AF e Et₃N era adicionada ao sistema, mantendo-se o mesmo catalisador, e a reação era reiniciada. Este procedimento foi repetido por 10 ciclos consecutivos para cada complexo, monitorando-se o volume de H₂ produzido, o rendimento e o número de turnover (TON) em cada ciclo.

O complexo **Ru^{Pop}** demonstrou excelente estabilidade ao longo dos 10 ciclos de reciclagem (**Figura 16**). A análise dos dados revela que o catalisador manteve sua atividade catalítica praticamente inalterada, com valores de TON consistentes em torno de 2200 por ciclo. Esta constância no desempenho catalítico é um forte indicativo de que o complexo não sofre processos significativos de desativação, como decomposição térmica, oxidação ou formação de agregados metálicos inativos. A manutenção da atividade catalítica ao longo de múltiplos ciclos é particularmente notável considerando que o complexo **Ru^{Pop}** apresentou a maior E_a (69,2 kJ mol⁻¹) entre os três catalisadores estudados. Esta observação sugere que, apesar de sua menor atividade catalítica intrínseca, o complexo **Ru^{Pop}** forma uma espécie cataliticamente ativa excepcionalmente estável sob as condições reacionais. A estabilidade do **Ru^{Pop}** pode ser atribuída à robustez da ligação Ru-N com o ligante pirrolidina, que aparentemente resiste às condições reacionais sem sofrer dissociação significativa. Além disso, a rigidez do anel de cinco membros possivelmente proporciona uma coordenação mais forte ao centro metálico, prevenindo a labilização do ligante durante os ciclos catalíticos repetidos.

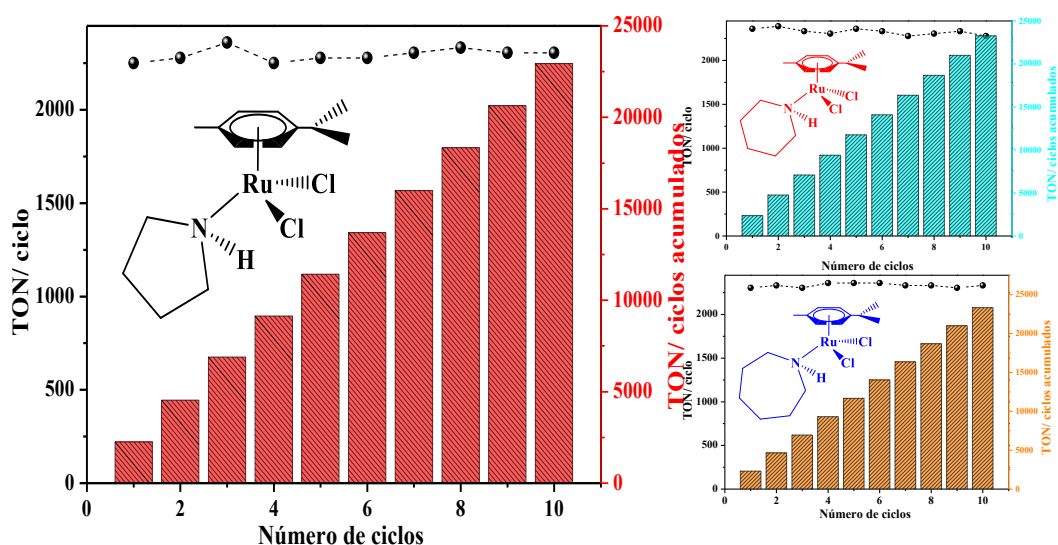


Figura 16: Reciclagem dos sistemas catalíticos contendo **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** ou **Ru^{Pep}** usando razão molar $[AF]/[Ru] = 2500$ e $[Et_3N]/[AF] = 50$ mol%.

Fonte: o autor

O complexo **Ru^{Pip}** também apresentou comportamento notável nos estudos de reciclagem (**Figura 16**), mantendo sua atividade catalítica ao longo dos 10 ciclos consecutivos. Os valores de TON permaneceram consistentes, com pequenas variações dentro da margem de erro experimental, indicando que o catalisador preserva sua integridade estrutural e funcional mesmo após múltiplos ciclos de reação. A estabilidade observada para o **Ru^{Pip}** é particularmente significativa considerando que este complexo apresentou a menor energia de ativação ($60,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) e, conseqüentemente, a maior atividade catalítica entre os três sistemas estudados. Esta combinação de alta atividade e excelente estabilidade posiciona o complexo **Ru^{Pip}** como um candidato especialmente promissor para aplicações práticas em sistemas de produção de hidrogênio baseados em ácido fórmico. A geometria do anel de seis membros da piperidina possivelmente proporciona um balanço ótimo entre a força de coordenação ao centro metálico (garantindo estabilidade) e a flexibilidade conformacional necessária para acomodar as mudanças estruturais durante o ciclo catalítico (permitindo alta atividade). Esta hipótese é consistente com os parâmetros de ativação determinados, onde o **Ru^{Pip}** apresentou o menor $\Delta H^\ddagger$ ($57,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) e o $\Delta S^\ddagger$ mais negativo ($-3,08 \text{ u.e.}$), indicando um estado de transição energeticamente favorável, embora mais ordenado.

O complexo **Ru^{Pep}** também foi submetido a estudos de reciclagem nas mesmas condições (**Figura 16**), demonstrando comportamento similar aos outros dois complexos. A manutenção da atividade catalítica ao longo dos 10 ciclos, com valores de TON consistentes, indica que a natureza do anel heterocíclico (cinco, seis ou sete membros) não afeta significativamente a estabilidade do catalisador nas condições estudadas. Esta observação é particularmente interessante, considerando que o **Ru^{Pep}** apresentou parâmetros de ativação intermediários ($E_a = 63,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -2,28 \text{ u.e.}$) em comparação com os complexos **Ru^{Pop}** e **Ru^{Pip}**. O anel de sete membros da peridroazepina, apesar de sua maior flexibilidade conformacional, aparentemente forma uma ligação Ru-N igualmente robusta e resistente às condições reacionais. A capacidade do **Ru^{Pep}** de manter seu desempenho catalítico ao longo de múltiplos ciclos amplia o escopo de ligantes viáveis para o desenvolvimento de catalisadores estáveis para DAF, sugerindo que aminas cíclicas secundárias com anéis de diferentes tamanhos podem ser exploradas para modular a atividade catalítica sem comprometer a estabilidade do sistema.

A análise comparativa dos estudos de reciclagem para os três complexos revela que todos apresentam excelente estabilidade e capacidade de reutilização, independentemente das diferenças estruturais nos ligantes amina cíclica. Esta observação é significativa, pois indica que a estrutura básica $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})]$ proporciona um arcabouço catalítico intrinsecamente estável para a reação de DAF. A ausência de desativação significativa ao longo de múltiplos ciclos pode ser atribuída a robustez da ligação Ru-N com as aminas cíclicas secundárias estudadas; a ausência de reações secundárias que poderiam gerar espécies envenenadoras e a compatibilidade do sistema catalítico com o meio reacional, assim como observado para os complexos com aminas primárias (**Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}** e **Ru^{Hep}**).

É interessante notar que, apesar das diferenças significativas nos parâmetros de ativação e, conseqüentemente, na atividade catalítica intrínseca dos três complexos, todos apresentam estabilidade comparável nos estudos de reciclagem. Esta observação sugere que a estabilidade do catalisador não está diretamente correlacionada com sua atividade catalítica nestes sistemas, mas sim com a natureza fundamental da ligação metal-ligante e a robustez da estrutura do complexo. Do ponto de vista prático, a capacidade de reutilização destes catalisadores tem implicações significativas para sua aplicabilidade em sistemas reais de produção de hidrogênio.

Em comparação com outros sistemas catalíticos para DAF reportados na literatura [5,43,44,46,47], os complexos estudados apresentam estabilidade notável. Muitos catalisadores homogêneos baseados em metais de transição sofrem desativação significativa após poucos ciclos de reação, principalmente devido a processos como agregação metálica, envenenamento por CO ou lixiviação do metal. A capacidade dos complexos **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}** de manter sua atividade por 10 ciclos consecutivos sem sinais de desativação os posiciona entre os sistemas mais estáveis reportados para esta reação. Esta combinação de atividade catalítica e estabilidade, especialmente no caso do complexo **Ru^{Pip}**, representa uma contribuição significativa para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento químico de hidrogênio baseadas em ácido fórmico, onde tanto a eficiência quanto a durabilidade do catalisador são fatores críticos para a viabilidade prática e econômica do processo.

Para elucidar as etapas envolvidas no mecanismo da reação de DAF catalisada pelos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimeno})]$, estudos detalhados de RMN de ^1H foram conduzidos usando o complexo **Ru^{Pip}**. Um experimento comparativo, ilustrado na **Figura 17**, foi realizado em etapas para monitorar as mudanças no complexo **Ru^{Pip}**. Inicialmente, o espectro de RMN de ^1H do complexo **Ru^{Pip}** (7 mg) foi obtido em CD_3OD (0,7 mL). Notou-se um desdobramento dos sinais correspondentes aos hidrogênios aromáticos do ligante *p*-cimeno, em contraste com o espectro registrado em CDCl_3 . A adição de 2 ou 10 equivalentes de AF resultou em sinais adicionais na mesma região, relacionados à formação da espécie $[\text{RuCl}(\text{CH}_2\text{O})(\text{pip})(p\text{-cimeno})]$ (**Ru^{PipI}**) devido a saída do Cl^- e coordenação do formiato no centro metálico. O aparecimento de um sinal em 7,19 ppm, corrobora com a formação do complexo formiato **Ru^{PipI}**. Esta atribuição está em consonância com a literatura para complexos de rutênio contendo hidretos. [44,46,47]. A exposição do sistema a 90 °C por 10 minutos provocou o aparecimento de um singlete em -7,25 ppm. Este sinal foi atribuído à formação de uma espécie hidreto, $[\text{RuCl}(\text{H})(p\text{-cimeno})(\text{pip})]$, designado como **Ru^{PipII}**.

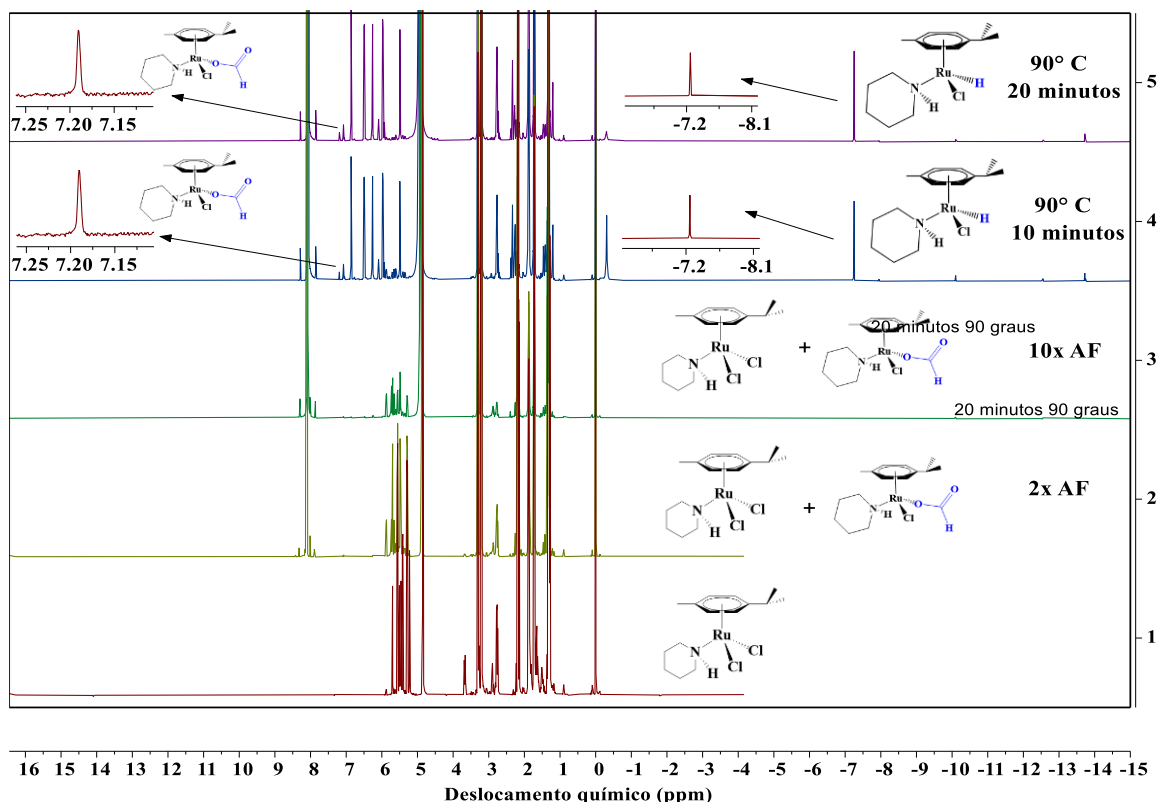


Figura 17: Monitoramento por RMN de ^1H em CD_3OD da formação do Ru-formiato e Ru-hidreto a partir do complexo Ru^{Pip} usando ácido fórmico a 90°C .

Fonte: o autor

Com base nos resultados dos experimentos cinéticos e de RMN de ^1H , um mecanismo catalítico plausível para a reação de DAF foi proposto (**Figura 18**). O ciclo catalítico inicia-se com um equilíbrio ácido-base entre o AF e a Et_3N . A formação do cátion trietilamônio (HEt_3N^+) facilita o deslocamento do ligante Cl^- do centro de rutênio. A vacância gerada é então ocupada por um ânion formiato, formando o intermediário Ru^{PipI} através de um mecanismo concertado, conforme suportado pelos estudos cinéticos. Em seguida, este intermediário Ru^{PipI} sofre uma β -eliminação de hidreto, resultando na liberação de dióxido de carbono (CO_2) e na formação do complexo-hidreto Ru^{PipII} . A regeneração do intermediário Ru^{PipI} ocorre na presença de uma molécula adicional de formiato no meio, acompanhada pela liberação de hidrogênio molecular (H_2), completando assim o ciclo catalítico.

É importante ressaltar que, para todos os complexos avaliados, os valores de $\Delta S^\ddagger$ ficaram entre -10 e $+10$ e.u. (unidades de entropia). Conforme a literatura [48] valores de $\Delta S^\ddagger$ próximos de zero, embora ligeiramente negativos, são consistentes com mecanismos de intercâmbio (*I*), nos quais o ligante de entrada e o de saída estão simultaneamente

envolvidos no processo de substituição, mas sem a formação clara de um intermediário estável. Essa consideração é crucial para uma compreensão mais precisa dos fatores que influenciam a barreira energética da reação.

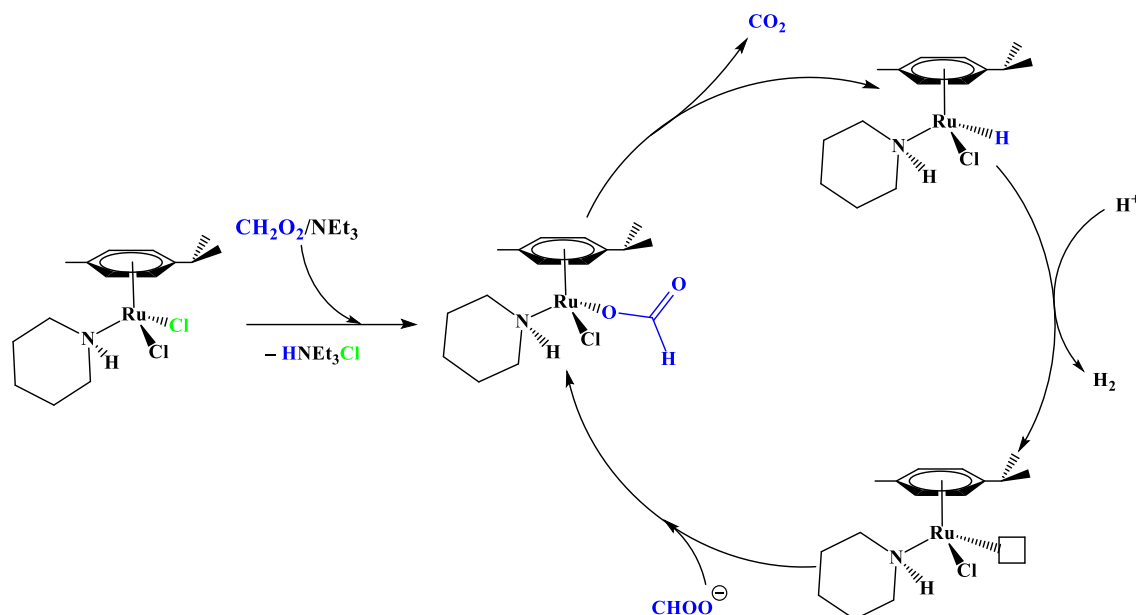


Figura 18: Proposta de mecanismo para as reações de DAF usando complexo Ru^{Pip} .

Fonte: o autor

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou com sucesso o desenvolvimento, caracterização e aplicação de complexos de rutênio(II) contendo ligantes amina para a produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico. Os seis complexos sintetizados, **Ru^{Pen}**, **Ru^{Hex}**, **Ru^{Hep}**, **Ru^{Pop}**, **Ru^{Pip}** e **Ru^{Pep}**, foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (FTIR e RMN), confirmando suas estruturas propostas. A investigação sistemática da atividade catalítica destes complexos na reação de DAF revelou aspectos fundamentais sobre a relação estrutura-atividade em catalisadores baseados em rutênio. Todos os complexos sintetizados demonstraram excelente atividade catalítica na DAF, com frequências de turnover (TOF) de até 3571 h⁻¹ para o complexo **Ru^{Hex}** nas condições otimizadas. Uma clara correlação entre a estrutura dos ligantes aminas e a atividade catalítica dos complexos foi estabelecida. Para as aminas primárias, o complexo **Ru^{Hep}** apresentou o melhor desempenho, enquanto para as aminas secundárias cíclicas, o complexo **Ru^{Pip}** destacou-se como o mais eficiente. A determinação dos parâmetros de ativação (E_a , $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) forneceu insights valiosos sobre os aspectos termodinâmicos e cinéticos que governam o processo catalítico. O tamanho do anel das aminas cíclicas emergiu como um fator determinante para a atividade catalítica. Para as aminas primárias, a ciclohepilamina proporcionou o melhor desempenho, enquanto para as aminas secundárias, a piperidina, mostrou-se mais eficiente. Foi observado um fenômeno de compensação entálpica-entrópica nos sistemas estudados, onde os complexos com menor barreira entálpica (menor E_a e $\Delta H^\ddagger$) também apresentaram maior penalidade entrópica ($\Delta S^\ddagger$ mais negativo). Esta compensação reflete a interdependência entre fatores energéticos e organizacionais que governam a reação catalítica. Todos os catalisadores demonstraram excelente estabilidade nos estudos de reciclagem, mantendo sua atividade catalítica praticamente inalterada ao longo de 10 ciclos consecutivos. Esta estabilidade excepcional é um atributo crucial para aplicações práticas e distingue estes catalisadores de muitos sistemas reportados na literatura, que frequentemente sofrem desativação após poucos ciclos. Os valores negativos de entropia de ativação para todos os complexos são consistentes com um mecanismo intercâmbio, nos quais o ligante de entrada e o de saída estão simultaneamente envolvidos no processo de substituição, mas sem a formação clara de um intermediário estável. A combinação de alta atividade catalítica e excelente estabilidade, especialmente no caso dos complexos

Ru^{Hep} e **Ru^{Pip}**, posiciona estes catalisadores como candidatos promissores para aplicações em sistemas reais de produção de hidrogênio baseados em ácido fórmico.

REFERÊNCIAS

- [1] LEACH G. The energy transition. *Energy Policy* 1992;20:116–23.
[https://doi.org/10.1016/0301-4215\(92\)90105-B](https://doi.org/10.1016/0301-4215(92)90105-B).
- [2] WAPPLER M, Unguder D, Lu X, Ohlmeyer H, Teschke H, Lueke W. Building the green hydrogen market – Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:33551–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.253>.
- [3] TANG C, Fei S, Lin GD, Liu Y. Natural liquid organic hydrogen carrier with low dehydrogenation energy: A first principles study. *Int J Hydrogen Energy* 2023;45:32089–97.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.143>.
- [4] FERLIN F, Valentini F, Marrocchi A, Vaccaro L. Catalytic Biomass Upgrading Exploiting Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs). *ACS Sustain Chem Eng* 2021;9:9604–24.
https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C03247/ASSET/IMAGES/LARGE/SC1C03247_0004.JPEG.
- [5] MELLONE I, Peruzzini M, Rosi L, Mellmann D, Junge H, Beller M, et al. Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP3. *Dalton Transactions* 2013;42:2495–501. <https://doi.org/10.1039/C2DT32043F>.
- [6] LI FGN, Trutnevyte E, Strachan N. A review of socio-technical energy transition (STET) models. *Technol Forecast Soc Change* 2015;100:290–305. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2015.07.017>.
- [7] FOUQUET R, Pearson PJG. Past and prospective energy transitions: Insights from history. *Energy Policy* 2012;50:1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.08.014>.
- [8] WIERLING A, Schwanitz VJ, Zeiß JP, Bout C, Candelise C, Gilcrease W, et al. Statistical evidence on the role of energy cooperatives for the energy transition in European countries. *Sustainability (Switzerland)* 2018;10.
<https://doi.org/10.3390/su10093339>.

- [9] LIMA MA, Mendes LFR, Mothé GA, Linhares FG, de Castro MPP, da Silva MG, et al. Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. *Environ Dev* 2020;33. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2020.100504>.
- [10] SANTOS V; OA; DESAFIOS E OPORTUNIDADES PARA O BRASIL COM O HIDROGÊNIO VERDE. 2021.
- [11] SCHMIDT-TRAUB G, Kroll C, Teksoz K, Durand-Delacre D, Sachs JD. National baselines for the Sustainable Development Goals assessed in the SDG Index and Dashboards. *Nat Geosci* 2017;10:547–55. <https://doi.org/10.1038/NGEO2985>.
- [12] BISOGNIN GARLET T, de Souza Savian F, Duarte Ribeiro JL, Mairesse Siluk JC. Unlocking Brazil's green hydrogen potential: Overcoming barriers and formulating strategies to this promising sector. *Int J Hydrogen Energy* 2024;49:553–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.227>.
- [13] WANG Q, Tsumori N, Kitta M, Xu Q. Fast Dehydrogenation of Formic Acid over Palladium Nanoparticles Immobilized in Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon. *ACS Catal* 2018;8:12041–5. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03444>.
- [14] BULUSHEV DA, Ross JRH. Towards Sustainable Production of Formic Acid. *ChemSusChem* 2018;11:821–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702075>.
- [15] MULLER K, Brooks K, Autrey T. Hydrogen Storage in Formic Acid: A Comparison of Process Options. *Energy and Fuels* 2017;31:12603–11. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02997>.
- [16] STATHI P, Solakidou M, Louloudi M, Deligiannakis Y. From homogeneous to heterogenized molecular catalysts for H₂ production by formic acid dehydrogenation: Mechanistic aspects, role of additives, and co-catalysts. *Energies (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13030733>.
- [17] SORDARKIS K, Tang C, Vogt LK, Junge H, Dyson PJ, Beller M, et al. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid

- and Alcohols. *Chem Rev* 2018;118:372–433.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- [18] ROSSIN A, Peruzzini M. Ammonia-Borane and Amine-Borane Dehydrogenation Mediated by Complex Metal Hydrides. *Chem Rev* 2016;116:8848–72. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00043>.
- [19] CURLEY JB, Smith NE, Bernskoetter WH, Hazari N, Mercado BQ. Catalytic Formic Acid Dehydrogenation and CO₂ Hydrogenation Using Iron PNP Pincer Complexes with Isonitrile Ligands. *Organometallics* 2018;37:3846–53.
https://doi.org/10.1021/ACS.ORGANOMET.8B00534/SUPPL_FILE/OM8B00534_SI_001.PDF.
- [20] ONISHI N, Kanega R, Fujita E, Himeda Y. Carbon Dioxide Hydrogenation and Formic Acid Dehydrogenation Catalyzed by Iridium Complexes Bearing Pyridyl-pyrazole Ligands: Effect of an Electron-donating Substituent on the Pyrazole Ring on the Catalytic Activity and Durability. *Adv Synth Catal* 2019;361:289–96.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201801323>.
- [21] WANG S, Huang H, Roisnel T, Bruneau C. Base-free dehydrogenation of aqueous and neat formic acid with Iridium(III)Cp*(dipyridylamine) catalysts. *ChemSusChem* 2019;12:179–84.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201802275>.
- [22] ITURMENDI A, Rubio-Pérez L, Pérez-Torrente JJ, Iglesias M, Oro LA. Impact of Protic Ligands in the Ir-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid in Water. *Organometallics* 2018;37:3611–8.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00289>.
- [23] ITURMENDI A, Iglesias M, Munarriz J, Polo V, Passarelli V, Pérez-Torrente JJ, et al. A highly efficient Ir-catalyst for the solventless dehydrogenation of formic acid: The key role of an N-heterocyclic olefin. *Green Chemistry* 2018;20:4875–9. <https://doi.org/10.1039/c8gc02794c>.
- [24] WEI X, Li Y, Chen L, Shi J. Formic Acid Electro-Synthesis by Concurrent Cathodic CO₂ Reduction and Anodic CH₃OH Oxidation. *Angewandte*

Chemie - International Edition 2021;60:3148–55.

<https://doi.org/10.1002/anie.202012066>.

- [25] IGLESIAS M, Fernández-Alvarez FJ. Advances in Nonprecious Metal Homogeneously Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation. *Catalysts* 2021. <https://doi.org/10.3390/catal>.
- [26] WINKLER T, Baccot F, Eränen K, Wärnå J, Hilpmann G, Lange R, et al. Catalytic decomposition of formic acid in a fixed bed reactor – an experimental and modelling study. *Catal Today* 2022;387:128–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.022>.
- [27] ZHANG Z, Xie Y, Li W, Hu S, Song J, Jiang T, et al. Hydrogenation of carbon dioxide is promoted by a task-specific ionic liquid. *Angewandte Chemie - International Edition* 2008;47:1127–9. <https://doi.org/10.1002/anie.200704487>.
- [28] TAKAOKA S, Eizawa A, Kusumoto S, Nakajima K, Nishibayashi Y, Nozaki K. Hydrogenation of Carbon Dioxide with Organic Base by PCIP-Ir Catalysts. *Organometallics* 2018;37:3001–9. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00377>.
- [29] GUAN C, Zhang DD, Pan Y, Iguchi M, Ajitha MJ, Hu J, et al. Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand. *Inorg Chem* 2017;56:438–45. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02334>.
- [30] LU SM, Wang Z, Wang J, Li J, Li C. Hydrogen generation from formic acid decomposition on a highly efficient iridium catalyst bearing a diaminoglyoxime ligand. *Green Chemistry* 2018;20:1835–40. <https://doi.org/10.1039/c8gc00495a>.
- [31] NAVLANI-GARCÍA M, Mori K, Kuwahara Y, Yamashita H. Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts. *NPG Asia Mater* 2018;10:277–92. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0025-6>.
- [32] STOLTEN D, Emonts B. Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. *Hydrogen Science and Engineering:*

Materials, Processes, Systems and Technology 2016;1–2:1–1138.
<https://doi.org/10.1002/9783527674268;PAGEGROUP:STRING:PUBLIC>
 ATION.

- [33] TAPIA JFD, Lee JY, Ooi REH, Foo DCY, Tan RR. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. *Sustain Prod Consum* 2018;13:1–15. <https://doi.org/10.1016/J.SPC.2017.10.001>.
- [34] GRIMES CA, Varghese OK, Ranjan S. Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis* 2008:1–546. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68238-9/COVER>.
- [35] TOPLER J, Lehmann J. Hydrogen and fuel cell: Technologies and market perspectives. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives* 2015:1–281. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44972-1/COVER>.
- [36] WANG D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem Rev* 2015;115:6621–86.
https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00203/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2015-00203Y_0059.GIF.
- [37] BENNETT MA, Huang T-N, Matheson TW, Smith AK, Ittel S, Nickerson W. 16. (η⁶-Hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes 1982:74–8.
<https://doi.org/10.1002/9780470132524.CH16>.
- [38] TREIGERMAN Z, Sasson Y. Further Observations on the Mechanism of Formic Acid Decomposition by Homogeneous Ruthenium Catalyst. *ChemistrySelect* 2017;2:5816–23. <https://doi.org/10.1002/slct.201701119>.
- [39] CLARKE MJ. Ruthenium metallocpharmaceuticals. *Coord Chem Rev* 2003;236:209–33. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00312-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00312-0).
- [40] ZHOU J. Theoretical investigation on the ruthenium catalyzed dehydrogenation of formic acid and ligand effect. *Appl Catal A Gen* 2016;515:101–7. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2016.01.043>.

- [41] AGAPOVA A, Alberico E, Kammer A, Junge H, Beller M. Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid with Ruthenium-PNP-Pincer Complexes: Comparing N-Methylated and NH-Ligands. *ChemCatChem* 2019;11:1910–4.
<https://doi.org/10.1002/CCTC.201801897>;WEBSITE:WEBSITE:CHEMISTRY-EUROPE;REQUESTEDJOURNAL:JOURNAL:18673899;WGROUPE:STRING:PUBLICATION.
- [42] LOGES B, Boddien A, Junge H, Beller M. Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition* 2008;47:3962–5. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200705972>.
- [43] LÉVAL A, Junge H, Beller M. Formic Acid Dehydrogenation by a Cyclometalated κ^3 -CNN Ruthenium Complex. *Eur J Inorg Chem* 2020;2020:1293–9.
<https://doi.org/10.1002/EJIC.202000068>;WGROUPE:STRING:PUBLICATION.
- [44] GE S, Liu JH, Gong L, Mo XF, Liu C, Yi XY, et al. Dehydrogenation of Aqueous Formic Acid by Iridium and Ruthenium Complexes with Nitrogen-rich Diamino-bis(1H-1,2,4-triazole). *Eur J Inorg Chem* 2024;27:e202300509.
<https://doi.org/10.1002/EJIC.202300509>;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION.
- [45] FILONENKO GA, Van Putten R, Schulpen EN, Hensen EJM, Pidko EA. Highly Efficient Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formates Using a Ruthenium PNP-Pincer Catalyst. *ChemCatChem* 2014;6:1526–30.
<https://doi.org/10.1002/CCTC.201402119>.
- [46] GUAN C, Zhang DD, Pan Y, Iguchi M, Ajitha MJ, Hu J, et al. Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by a Ruthenium Complex with an N,N'-Diimine Ligand. *Inorg Chem* 2017;56:438–45.
<https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02334>/SUPPL_FILE/IC6B02334_SI_002.CIF.

- [47] KNORR P, Lentz N, Albrecht M. Efficient additive-free formic acid dehydrogenation with a NNN–ruthenium complex. *Catal Sci Technol* 2023;13:5625–31. <https://doi.org/10.1039/D3CY00512G>.
- [48] ATWOOD JD. *Inorganic and organometallic reaction mechanisms* 1997:312.

APÊNDICE

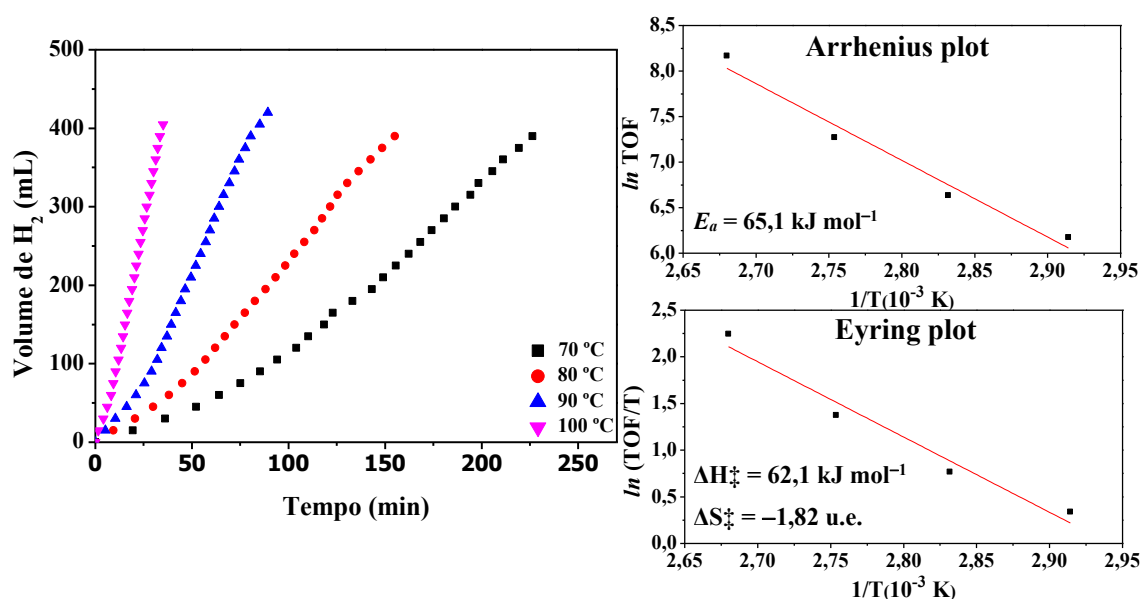


Figura S1: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando Ru^{Hex} usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol}\%$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

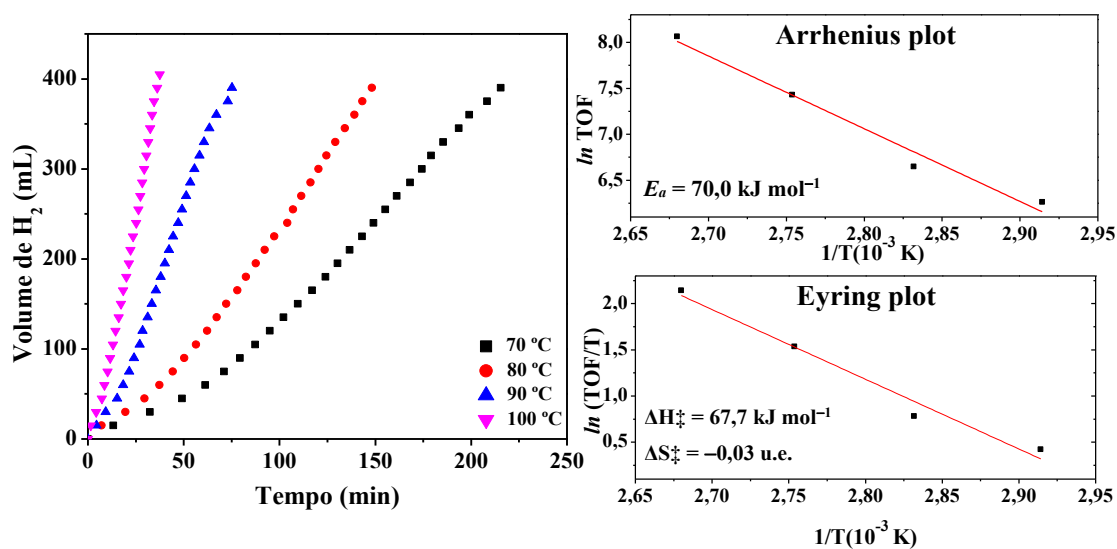


Figura S2: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando Ru^{Hep} , usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol}\%$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

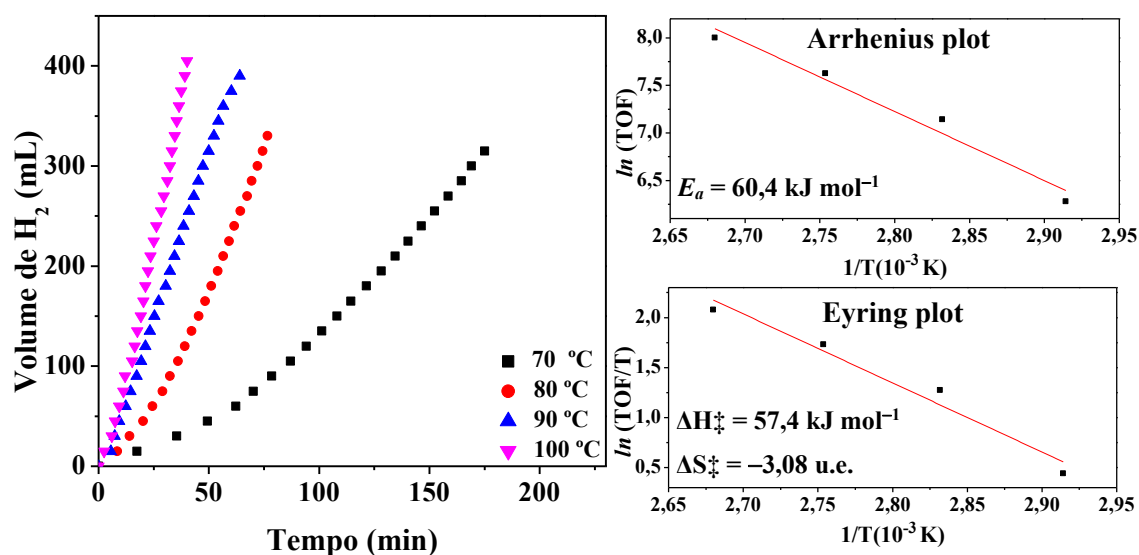


Figura S3: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando Ru^{Pip} , usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

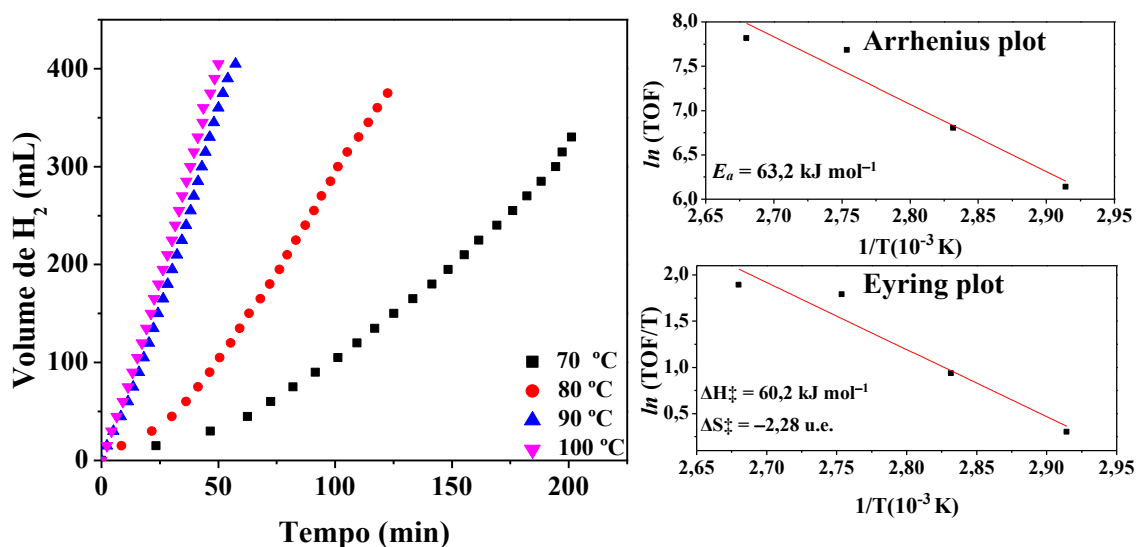


Figura S4: Reações de desidrogenação de AF em diferentes temperaturas usando Ru^{Pep} , usando razão molar $[\text{AF}]/[\text{Ru}] = 2500$ e $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{AF}] = 50 \text{ mol\%}$. Determinação da E_a através de Arrhenius. Determinação da entropia de ativação $\Delta S^\ddagger$ através de Eyring.

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	José Antonio Fernandes Silva 20/07/1999
Nacionalidade	brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Silva, José Antonio Fernandes Silva, JAF.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/3661555746455165
ORCID	https://orcid.org/0009-0007-9151-7716
outro identificador	URL
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2018 - 2023	Graduação em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
2023 - 2025	Mestrado em andamento em Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
2019 – 2019	Ciências Biomédicas (formação complementar, Carga horária: 60h) Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	
<u>SILVA, J. A. F.</u>; GOIS, P. D. S. ; GOI, B. E. ; CARVALHO JUNIOR, V. P. . Synthesis and characterization of Ru(II) complexes coordinated to sulfoxides and bisphosphines as potential multifunctional catalysts for ROMP and ATRP. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso). <u>SILVA, J. A. F.</u>; GOIS, P. D. S. ; GOI, B. E. ; CARVALHO JUNIOR, V. P. . Síntese e caracterização de complexos de rutênio (II) ? bifosfínicos como potenciais catalisadores	

para mediar polimerizações via ROMP e ATRP. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

[SILVA, J. A. F.](#); CARVALHO JUNIOR, V. P. ; GOIS, P. D. S. ; GOI, B. E. . Síntese de complexos de rutênio (II) ? bifosfínicos como catalisadores multifuncionais para mediar polimerizações distintas via catálise tandem.. 2021. (Apresentação de Trabalho/Congresso).