

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Helen Sarah Hahn Flach

**Complexos de rutênio contendo ligantes *bis*(pirazolil)piridina aplicados à
hidrogenação de CO₂**

Porto Alegre

2023

Helen Sarah Hahn Flach

**Complexos de rutênio contendo ligantes *bis*(pirazolil)piridina aplicados à
hidrogenação de CO₂**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em
química pelo Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Stieler

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Flach, Helen Sarah Hahn
Complexos de rutênio contendo ligantes
bis(pirazolil)piridina aplicados à hidrogenação de CO₂
/ Helen Sarah Hahn Flach. -- 2023.
52 f.
Orientador: Rafael Stieler.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Hidrogenação de CO₂. 2. Complexos de Rutênio. 3.
Líquidos Iônicos. I. Stieler, Rafael, orient. II.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Helen Sarah Hahn Flach

Complexos de rutênio contendo ligantes *bis*(pirazolil)piridina aplicados à hidrogenação de CO₂

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em química pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Stielor

Aprovada em: Porto Alegre, 30 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Kátia Bernardo Gusmão
UFRGS

Prof.^a Dr.^a Morgana Bazzan Dessuy
UFRGS

Prof. Dr. Rafael Stielor
UFRGS

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Davi e Elisângela, que sempre me deram o suporte necessário além do exemplo de força e perseverança. Agradeço também aos meus irmãos, Álvaro e Elisa que, apesar da bagunça que fazem, são a minha alegria e diversão nos finais de semana.

Ao meu orientador, prof. Rafael Stieler, pelo apoio, pela dedicação, pelos ensinamentos e principalmente pela paciência que teve comigo.

Aos meus amigos do centro estudantil pelas risadas, festas, monitoria relâmpago e momentos de descontração entre as turbulências de uma graduação.

Ao Guilherme e à Karine, meus parceiros de bancada.

Aos professores, Ferrão, Wilmer, Legna e Marcelo Gil, que me deram a oportunidade de estar na pesquisa.

À equipe do RMN, em especial à Gabriele e à Joyce, por dividirem os dias comigo, pelos conselhos, pela parceria e muitos bombons.

Ao Prof. Francisco pelos conselhos, pelo apoio, pela ajuda nas interpretações dos espectros e por todo o conhecimento compartilhado.

À equipe da Comgrad pelo acolhimento e trabalho muito especial que desempenham.

Aos professores e técnicos do instituto de Química.

Ao Victor, que esteve do meu lado, literalmente, em todos os momentos, desde o primeiro mês da graduação até a entrega deste TCC. Obrigada por ser meu namorado, colega de curso, conselheiro e porto seguro.

Por fim, agradeço à Deus pela minha vida e pelas pessoas maravilhosas que colocou nela.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de complexos de rutênio contendo ligantes tridentados *bis*(pirazolil)piridina, bem como sua aplicação como pré-catalisadores em reações de hidrogenação do dióxido de carbono na presença de líquido iônico, cuja síntese e caracterização também é apresentada. Os ligantes (**L1-L4**) foram preparados e purificados seguindo um procedimento similar, com rendimentos de 36-74%. As caracterizações dos ligantes se deram por análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , e espectroscopia de infravermelho. Foram sintetizados também três complexos de rutênio (**Ru1-Ru3**) a partir de **L1** e **L2**, os quais foram obtidos como sólidos de diferentes cores e rendimentos de 32 a 90%. Os mesmos foram caracterizados por RMN ^1H , ^{13}C e ^{31}P , além de espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (ESI-HRMS). Os pré-catalisadores **Ru1-Ru3** foram testados frente às reações de hidrogenação de do dióxido de carbono, utilizando líquidos iônicos como aditivo. As condições reacionais seguiram o padrão: $[\text{Ru}] = 0,495 \mu\text{mol}$, $0,66 \text{ mmol}$ de aditivo, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}_2} = 30 \text{ bar}$, $t = 22 \text{ horas}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, em misturas de diferentes proporções de Água:Dimetilsulfóxido. Todos os pré-catalisadores foram ativos para as reações de hidrogenação de dióxido de carbono, produzindo ácido fórmico como único produto. O número de rotação (TON) máximo de 1126 (84% de conversão) foi obtido utilizando o complexo **Ru1** como pré-catalisador, em mistura Água:Dimetilsulfóxido (20:80) como solvente e acetato de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio como aditivo.

Palavras-chave: complexos de rutênio; hidrogenação de CO_2 ; líquido iônico.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of ruthenium complexes containing *bis*(pyrazolyl)pyridine tridentate ligands, as well as their application as pre-catalysts in carbon dioxide hydrogenation reactions in the presence of ionic liquid, whose characterization is also presented here. Ligands (**L1-L4**) were prepared and purified following a similar procedure, and were obtained in 36-74% yields. Characterizations were given by ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) analysis and infrared spectroscopy. Three ruthenium complexes (**Ru1-Ru3**) were also synthesized from **L1** and **L2**, which were obtained as solids of different colors and yields varying from 32 to 90%. They were characterized by ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR, in addition to infrared spectroscopy and electrospray ionization - high resolution mass spectrometry (ESI-HRMS). The **Ru1-Ru3** pre-catalysts were tested for carbon dioxide hydrogenation reactions using ionic liquids as additives. The reaction conditions followed the pattern: $[\text{Ru}] = 0.495 \mu\text{mol}$, 0.66 mmol of additive, $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}_2} = 30 \text{ bar}$, $t = 22 \text{ hours}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, in mixtures of different proportions of water:dimethylsulfoxide. All pre-catalysts were active for the carbon dioxide hydrogenation reactions, producing formic acid as the only product. The maximum turnover number (TON) of 1126 (84% conversion) was obtained using the **Ru1** complex as pre-catalyst, water:dimethylsulfoxide mixture (20:80) as solvent and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium acetate as additive.

Keywords: ruthenium complexes; CO_2 hydrogenation; ionic liquid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Possibilidades de conversão do CO ₂ .	12
Figura 2: Possíveis produtos oriundos da hidrogenação catalítica de CO ₂ .	14
Figura 3: Procedimento proposto para separação dos componentes da reação de hidrogenação do CO ₂ .	15
Figura 4: Estrutura proposta para L1 .	18
Figura 5: Estrutura proposta para L2 .	19
Figura 6: Estrutura proposta para L3 .	20
Figura 7: Estrutura proposta para L4 .	20
Figura 8: Estrutura proposta para Ru1 .	21
Figura 9: Estrutura proposta para Ru2 .	22
Figura 10: Estrutura proposta para Ru3 .	23
Figura 11: Estrutura proposta para BMMIm.Cl.	23
Figura 12: Estrutura proposta para BMMIm.OAc.	24
Figura 13: Reação para obtenção dos Ligantes (L1-L4).	26
Figura 14: Espectro de RMN ¹ H do ligante L3 .	27
Figura 15: Espectro de RMN ¹³ C do ligante L3 .	28
Figura 16: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HSQC do ligante L3 .	29
Figura 17: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do ligante L3 .	30
Figura 18: Obtenção dos complexos a partir de L1 e L2 .	31
Figura 19: Espectro de RMN ³¹ P do composto Ru1 .	32
Figura 20: Espectro de RMN ¹ H do Ru1 .	33
Figura 21: Espectro de RMN ¹³ C do Ru1 .	34
Figura 22: Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(+) para o composto Ru1 .	34
Figura 23: Perfil isotópico experimental e teórico para Ru1 .	35
Figura 24: Espectro de infravermelho do ligante L1 sobreposto com espectro dos complexos Ru1 e Ru2 , ampliado de 3500-500 cm ⁻¹ .	36
Figura 25: Comparação dos espectros de RMN ¹ H dos líquidos iônicos BMMIm.Cl e BMMIm.OAc.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE – Análise elementar

AF – Ácido fórmico

BMMIm.Cl – Cloreto de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio

BMMIm.OAc – Acetato de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio

DCM – Diclorometano

DMSO – Dimetilsulfóxido

ESI-HRMS – Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*

HSQC – *Hetenonuclear single quantum correlation*

HMBC – *Heteronuclear multiple bond correlation*

IV – Infravermelho

LI – Líquido iônico

RMN – Ressonância magnética nuclear

TON – *Turnover number* (número de rotação)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1. CAPTURA E CONVERSÃO DO CO ₂	12
2.2. HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ PARA ÁCIDO FÓRMICO	13
2.3. HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS.....	14
3. OBJETIVOS	16
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
4.1. SÍNTESE DOS LIGANTES.....	18
4.1.1. 2,6- <i>bis</i> (3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)piridina (L1).....	18
4.1.2. 2,6- <i>bis</i> (N-pirazol)piridina (L2).....	19
4.1.3. 2,6- <i>bis</i> (3-fenil,5-metil-1H-pirazol-1-il)piridina (L3).....	19
4.1.4. 2,6- <i>bis</i> (CF ₃ -1H-pirazol-1-il)piridina (L4)	20
4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	21
4.2.1. <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃)(L1)] (Ru1).....	21
4.2.2. [RuCl ₃ (L1)] (Ru2)	22
4.2.3. <i>trans</i> -[RuCl(PPh ₃) ₂ (L2)]Cl (Ru3).....	22
4.3. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	23
4.3.1. Cloreto de 1-butil- 2,3-dimetil-imidazólio.....	23
4.3.2. Acetato de 1-butil- 2,3-dimetil-imidazólio	24
4.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES	26
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	30
5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	37
5.4. HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	38
6. CONCLUSÕES.....	41
7. REFERÊNCIAS	42
Apêndice A - Caracterizações para L1.....	44
Apêndice B - Caracterizações para L2.....	45
Apêndice C - Caracterizações para L3.....	47
Apêndice D - Caracterizações para L4.....	48
Apêndice E - Caracterizações para Complexo Ru2.....	50
Apêndice F - Caracterizações para Complexo Ru3.....	51

1. INTRODUÇÃO

Descoberto em 1670, a partir de experimentos com formigas, o ácido fórmico (AF) tem grande importância nos mais variados ramos da indústria, utilizado desde desinfetante e germicida ao tratamento de doenças⁽¹⁾.

A maior produção de ácido fórmico a nível mundial se dá por empresas europeias e asiáticas, apresentando, em 2012, a produtividade de 621 000 toneladas por ano⁽¹⁾. No Brasil, grande parte do consumo desse composto se dá pelo setor agrícola, seguida por indústrias de curtume⁽²⁾. No entanto, não há nenhum produtor nacional que possa suprir essa demanda. Por isso, o preço desse material sofre com as oscilações do mercado internacional, além de custos para importação.

A principal forma de produção deste composto ocorre pela hidrólise de formiato de metila⁽¹⁾, envolvendo uma rota de síntese em duas etapas. Porém, outras formas de obtenção também são possíveis, ainda que com baixo rendimento.

Por outro lado, uma das reações mais estudadas nos últimos anos é a hidrogenação de CO_2 ⁽³⁻⁷⁾, a qual pode gerar diferentes produtos químicos, entre eles, o ácido fórmico e seus derivados. Logo, essa é uma alternativa promissora de aplicação para um dos gases mais poluentes da natureza e presente em elevadas concentrações na atmosfera.

A reação entre CO_2 e H_2 , na presença de diferentes complexos de rutênio e líquidos iônicos, será objeto de estudo deste trabalho avaliando algumas condições reacionais e propondo novos pré-catalisadores para esse processo de interesse global.

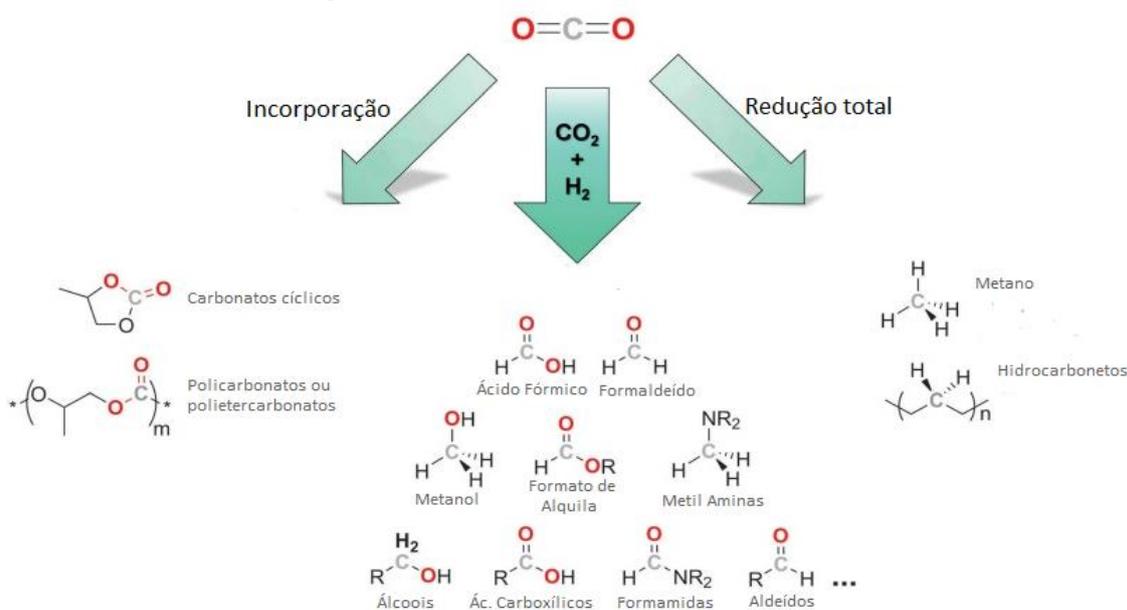
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAPTURA E CONVERSÃO DO CO₂

O dióxido de carbono é o principal gás gerador do efeito estufa na Terra e, devido ao aumento da emissão deste gás na atmosfera ao longo dos últimos anos, é também um dos principais causadores de fenômenos ambientais, como chuva ácida, alterações climáticas entre outros⁽⁸⁾. Deste modo, o desenvolvimento de tecnologias que permitam a mitigação da emissão deste gás na atmosfera terrestre é um desafio fundamental para evitar problemas ambientais.

Existem diferentes maneiras de transformar o dióxido de carbono, incluindo a redução fotoquímica, eletroquímica e térmica, podendo ser realizadas em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Ainda, o CO₂ pode ser capturado por moléculas orgânicas ou hidrogenado, transformando uma molécula altamente abundante e de baixo valor comercial em produtos químicos de maior valor agregado (Figura 1)⁽³⁾. A descoberta e aplicação desses procedimentos não é recente, porém, com a necessidade, cada vez mais urgente, de consumir o CO₂ gerado no dia a dia, essas reações permanecem como alvo de estudo de diversos grupos de pesquisa.

Figura 1: Possibilidades de conversão do CO₂.



Fonte: Adaptada de Klankermayer. *et al.*⁽³⁾

Por ser um composto estável, as reações de conversão do CO₂ demandam o uso de uma espécie catalítica, elevadas pressões e aquecimento ou, ainda, a presença de uma base, que pode estabilizar o produto e acelerar a conversão⁽⁹⁾. Nesses procedimentos são aplicados diferentes tipos de catalisadores, principalmente derivados de metais de transição, recebendo destaque metais como o rutênio(II), irídio(III), rênio(I) e manganês(II)⁽¹⁰⁾.

Conforme mostrado na Figura 1, as espécies geradas nesses processos são variadas, dependendo dos reagentes e condições empregadas, sendo assim, são reações extremamente versáteis e importantes considerando o panorama atual de tentativas para desenvolvimento de técnicas e processos envolvendo a captura e utilização do dióxido de carbono.

2.2. HIDROGENAÇÃO DE CO₂ PARA ÁCIDO FÓRMICO

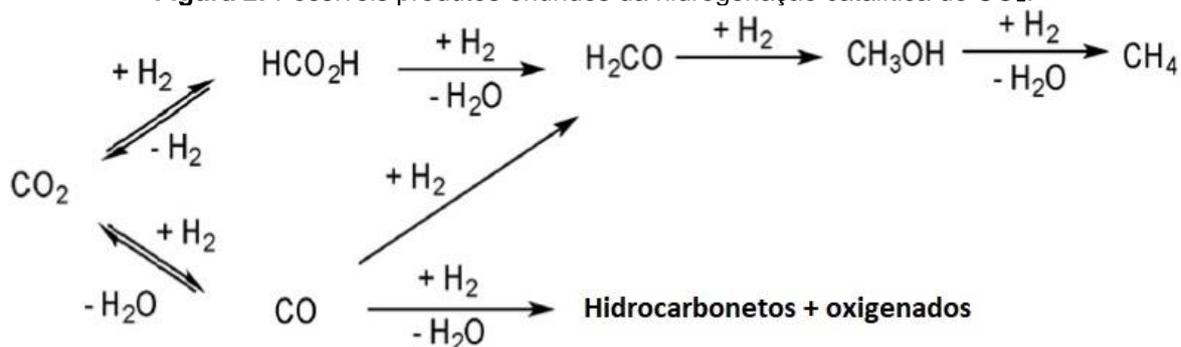
Atualmente, grande parte dos produtos químicos, solventes e reagentes utilizados nos laboratórios são oriundos de matérias primas fósseis, principalmente do refino do petróleo. Esse, é um insumo que pode não suprir toda a demanda, seja energética ou de *commodities*. Uma das soluções esperadas é que a indústria química se desvincule do uso do petróleo e passe a utilizar compostos abundantes no meio ambiente. Conforme já mencionado, uma fonte potencial para a produção de insumos químicos básicos são as reações de hidrogenação do dióxido de carbono.

Como apontado anteriormente, o CO₂ pode ser convertido em grande parte dos produtos químicos, essenciais à pesquisa e à indústria, sendo um deles o ácido fórmico (AF). Diferentes procedimentos para a sua produção são descritos na literatura desde a década de 80, podendo ser eletroquímicos⁽¹¹⁾, fotoquímicos⁽¹²⁾, entre outros.

Além disso, o AF é o primeiro produto gerado nas reações de hidrogenação do CO₂ (Figura 2). Como essa espécie pode ser obtida pela reação estequiométrica de 1 equivalente de H₂ com 1 equivalente de CO₂, com uma eficiência atômica de 100% ⁽³⁾, esse processo possui grande interesse pelo ponto de vista da economia atômica.

Cabe ressaltar que essas reações, apesar de exotérmicas⁽³⁾, envolvem a mudança de fase de reagentes gasosos para um produto líquido (entropicamente desfavorável), deixando a reação, termodinamicamente, não espontânea ($\Delta G > 0$). Mesmo assim, é relatado que essa termodinâmica pode ser revertida através de dois fatores: a presença de solvente no meio, o qual estabiliza o AF pelas interações intermoleculares, e ainda o uso de uma espécie básica, produzindo formiato⁽¹³⁾. Por isso, comumente é visto, em reações de hidrogenação direta de CO_2 para ácido fórmico, a adição de espécies básicas no meio.

Figura 2: Possíveis produtos oriundos da hidrogenação catalítica de CO_2 .



Fonte: Adaptada de Qadir. *et al.*⁽¹⁴⁾

Conforme podemos observar na Figura 2, além do ácido fórmico (HCO_2H), o dióxido de carbono pode ser hidrogenado a outros produtos químicos de interesse como, por exemplo, formaldeído (CH_2O), metanol (CH_3OH), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) ou hidrocarbonetos/oxigenados mais pesados, através de processo Fischer-Tropsch (FT)⁽¹⁴⁾. Assim, este procedimento se torna versátil para a produção de diversas matérias primas além do ácido fórmico.

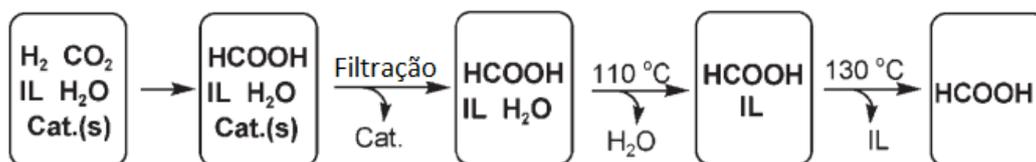
2.3. HIDROGENAÇÃO DE CO_2 NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

No contexto das reações de hidrogenação de CO_2 , os líquidos iônicos entram como grandes aliados na busca pela melhor condição reacional e maiores conversões. Além disso, essas espécies são especialmente interessantes no cenário de química verde e sustentável por possuírem características diretamente variáveis pelas estruturas, a qual pode ser projetada dependendo da aplicação do produto final.

Assim, possuem um grande potencial para substituir solventes industriais nas mais diversas reações podendo ser reaproveitados ao final, devido a elevada pressão de vapor, tornando-se ainda, solventes com baixa toxicidade⁽¹⁵⁾.

Com relação às conversões de CO₂, foi observado que líquidos iônicos podem atuar como base da reação, além de proporcionar o tamponamento do meio reacional^(7, 14, 16) gerado por um equilíbrio complexo entre as diferentes espécies presentes, tornando-o favorável para a formação do ácido fórmico. Ainda, podem atuar estabilizando a espécie cataliticamente ativa por solvatação⁽⁷⁾, além de facilitar a separação ao final da reação. Procedimentos semelhantes, onde o ácido fórmico produzido pôde ser facilmente separado do meio reacional (e do líquido iônico) já foram relatados na literatura, conforme descrito na Figura 3⁽¹⁷⁾.

Figura 3: Procedimento proposto para separação dos componentes da reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: Adaptado de Han. *et al*⁽¹⁷⁾.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver novos catalisadores de rutênio contendo ligantes tridentados *bis*(pirazolil)piridina e aplicá-los em reações de hidrogenação de CO₂ contendo líquido iônico como aditivo.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar complexos de rutênio contendo ligantes tridentados *bis*(pirazolil)piridina;
- Caracterizar os compostos sintetizados por diferentes técnicas de análise, como ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C, ³¹P, espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) e análise elementar;
- Avaliar a potencialidade destes complexos como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂ em meio tamponante de líquido iônico;
- Estudar o efeito do líquido iônico sobre a atividade e seletividade dos sistemas;
- Estudar a influência do cátion e ânion do líquido iônico sobre a conversão do CO₂ para AF.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as reações, sensíveis ao ar e à água, foram realizadas empregando técnicas de Schlenk sob atmosfera de nitrogênio. Os solventes CH₂Cl₂, hexano e tolueno foram tratados em um sistema de purificação de solventes M-Braum MB-SPS. Éter etílico e diglima foram tratados com sódio metálico e benzofenona, seguido de destilação sob atmosfera inerte. Os reagentes e materiais de partida comerciais foram utilizados sem tratamento prévio.

As análises envolvendo espectrometria de massas, análise elementar e RMN foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. As análises de espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (ESI-HRMS) foram realizadas no espectrômetro Bruker Impact II no modo positivo em soluções de metanol. As análises elementares foram realizadas em equipamento CHN SO PE 2400 series II da marca PerkinElmer.

As análises de RMN, foram feitas em Espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz para a frequência do hidrogênio, sendo assim, 100 MHz para o carbono e 162 MHz para o fósforo. Todas as análises foram realizadas à 25 °C.

As análises de infravermelho foram obtidas em Espectrômetro Bruker Alpha II no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), de 4000 a 500 cm⁻¹. A classificação dos picos foi feita utilizando a intensidade, sendo: F (forte), m (média) e f (fraca).

As reações de hidrogenação foram feitas em reator multicavidade CAT24 da H.E.L, com 24 cavidades de 4,5 mL cada. Os resultados de formação do ácido fórmico foram quantificados por RMN ¹H, aplicando um pulso de 90 ° e tempo de relaxação de 20 segundos.

As sínteses realizadas seguiram procedimentos já descritos na literatura com algumas modificações. Tais métodos estão apresentados a seguir.

4.1. SÍNTESE DOS LIGANTES

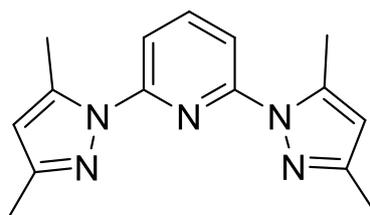
Os ligantes sintetizados neste trabalho (**L1-L4**) foram preparados através de pequenas modificações dos procedimentos já descritos na literatura. ⁽¹⁸⁻²⁰⁾

4.1.1. 2,6-bis(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)piridina (**L1**)

Em um tubo selado foram adicionados 0,2884 g de 3,5-dimetil-1H-pirazol (3 mmol) e 3 mL de diglima. Após a solubilização do composto, foi adicionado 0,1200 g de NaH (1,0 mmol, 60% em óleo mineral) e a mistura reacional deixada sob agitação por 1 hora. Em seguida, foram adicionados 0,2369 g de 2,6-dibromopiridina (1,0 mmol), e a reação foi mantida sob agitação a 120 °C por mais 4 dias. Ao final, os voláteis foram evaporados em linha de vácuo e o sólido resultante extraído com acetato de etila (3 x 10 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e o solvente evaporado no rota-evaporador. O bruto reacional foi submetido à coluna cromatográfica em sílica gel (hexano:acetato de etila, 80:20), resultando em um sólido branco.

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 2,32 (s, 6H, CH₃-5-Pz), 2,61 (s, 6H, CH₃-3-Pz), 6,02 (s, 2H, CH-4-Pz), 7,71 (d, 2H, J = 8,0 Hz, CH-3,5-Py), 7,90 (dd, 1H, J = 7,6 Hz, J = 8,0 Hz, CH-4-Py). **¹³C RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 13,63 (CH₃-3-Pz), 14,10 (CH₃-5-Pz), 108,94 (CH-4-Pz), 113,69 (CH-3,5-Py), 140,43 (CH-4-Py), 141,06 (C-3-Pz), 150,10 (C-5-Pz), 151,46 (C-2,6-Py). **IV (ATR, ν, cm⁻¹):** 2980,12 (f), 2920,69 (f), 1587,70 (F), 1426,38 (F), 1352,80 (F), 1076,86 (m), 795,26 (F), 713,19 (m).

Figura 4: Estrutura proposta para **L1**.



L1

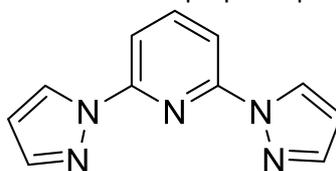
Fonte: a autora.

4.1.2. 2,6-bis(N-pirazol)piridina (L2)

O procedimento empregado é idêntico ao utilizado para obter **L1**, porém seguiu-se com a adição de 0,2042 g de 1H-pirazol (3 mmol) ao invés do 3,5-(dimetil)-1H-pirazol.

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 6,49 (dd, 2H, J = 1,2 Hz, J = 2,8 Hz, CH-4-Pz), 7,76 (dd, 2H, J = 1,2 Hz, J = 2,0 Hz, CH-3-Pz), 7,83-7,85 (m, 2H, CH-3,5-Py), 7,93 (dd, 1H, J = 2,0 Hz, J = 9,2 Hz, CH-4-Py), 8,57 (dd, 2H, J = 2,0 Hz, J = 2,4 Hz, CH-5-Pz). **¹³C RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 107,99 (CH-4-Pz), 109,37 (CH-3-Pz), 127,02 (CH-3,5-Py), 141,43 (CH-4-Py), 142,40 (CH-5-Pz), 150,03 (C-2,6-Py). **IV (ATR, ν, cm⁻¹):** 3162,66 (f), 3101,81 (f), 1606,09 (m), 1480,15 (m), 1032,99 (F), 932,94 (F), 805,17 (F), 754,23 (F), 605,65 (F).

Figura 5: Estrutura proposta para **L2**.



L2

Fonte: a autora.

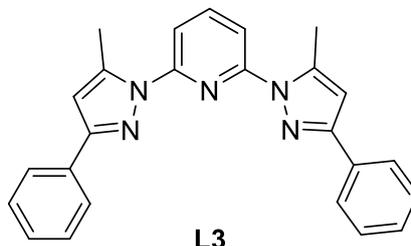
4.1.3. 2,6-bis(3-fenil,5-metil-1H-pirazol-1-il)piridina (L3)

O procedimento empregado é idêntico ao utilizado para obter **L1**, porém seguiu-se com a adição de 0,4746 g de 3-fenil-5-metil-1H-pirazol (3 mmol) ao invés do 3,5-(dimetil)-1H-pirazol. O produto foi purificado da mesma maneira que **L1**, porém, a coluna cromatográfica foi feita com solução de hexano:acetato de etila (94:6), obtendo **L3**.

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 2,70 (s, 6H, CH₃-5-Pz), 6,55 (s, 2H, CH-4-Pz), 7,35 (tt, 2H, J = 1,2 Hz, J = 7,6 Hz, CH-4-Ph), 7,43 (tt, 4H, J = 1,6 Hz, J = 7,2 Hz, CH-3,5-Ph), 7,90 (m, 6H, CH-3,5-Py e CH-2,6-Ph), 7,98 (dd, 1H, J = 6,8 Hz, J = 8,8 Hz, CH-4-Py). **¹³C RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 14,38 (CH₃-5-Pz), 106,35 (CH-4-Pz), 114,45 (CH-3,5-Py), 125,89 (CH-2,6-Ph), 128,24 (CH-4-Ph), 128,68 (CH-3,5-Ph), 132,91 (C-1-Ph), 140,66 (CH-4-Py), 141,80 (C-5-Pz), 151,51 (C-2,6-Py), 152,21 (C-3-Pz). **IV (ATR, ν, cm⁻¹):**

3050,87 (f), 1579,21 (m), 1453,27 (m), 1358,46 (m), 1075,45 (m), 949,51 (m), 803,75 (m), 755,64 (F), 680,64 (F).

Figura 6: Estrutura proposta para **L3**



L3

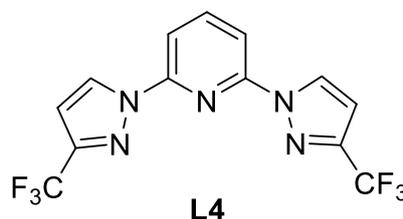
Fonte: a autora.

4.1.4. 2,6-bis(CF₃-1H-pirazol-1-il)piridina (**L4**)

O procedimento empregado é idêntico ao utilizado para obter **L1**, porém seguiu-se com a adição de 0,4080 g de 3-trifluorometil-1H-pirazol (3 mmol) ao invés do 3,5-(dimetil)-1H-pirazol. O produto foi purificado da mesma maneira que **L3**.

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 6,77 (d, 2H, J = 2,8 Hz, CH-4-Pz), 7,96-8,06 (m, 3H, CH-4-Py e CH-3,5-Py), 8,59 (d, 2H, J = 1,6 Hz, CH-5-Pz). **¹³C RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 106,33 (CH-5-Pz), 111,28 (CH-3,5-Py), 120,88 (q, ¹J_{CF} = 267,4 Hz, CF₃), 128,36 (CH-5-Pz), 142,26 (CH-4-Py), 145,32 (q, ²J_{CF} = 38,5 Hz, C-3-Pz), 149,27 (C-2,6-Py). **IV (ATR, ν, cm⁻¹):** 3128,7 (f), 1610,34 (m), 1466,0 (m), 1260,82 (m), 1178,75 (F), 1120,73 (F), 1052,81 (F), 962,24 (m), 778,28 (m).

Figura 7: Estrutura proposta para **L4**



L4

Fonte: a autora.

4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

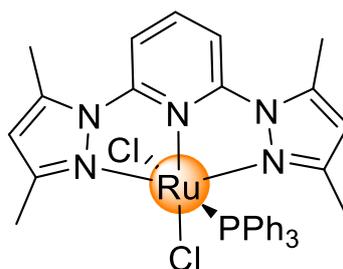
Os complexos de rutênio sintetizados neste trabalho (**Ru1-Ru3**) foram preparados através de pequenas modificações dos procedimentos já descritos na literatura.⁽²¹⁻²³⁾

4.2.1. *cis*-[RuCl₂(PPh₃)(L1)] (**Ru1**)

Em um balão Schlenk foram adicionados 0,0802 g (0,3 mmol) do ligante **L1**, 0,2877 g (0,3 mmol) do aduto *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₃] e 15 mL de tolueno. Em seguida, a mistura foi mantida sob refluxo por 24 horas. Após este período, observou-se a formação de um precipitado amarelo alaranjado no fundo do balão. Em seguida, após resfriar o sistema, a solução mãe foi retirada por cânula filtro e o sólido, decantado no fundo, foi lavado com éter etílico (6 x 5 mL).

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 2,59 (s, 6H, CH₃-5-Pz), 2,82 (s, 6H, CH₃-3-Pz), 6,04 (s, 2H, CH-4-Pz), 7,04 (d, 2H, J = 8,4 Hz, CH-3,5-Py), 7,09 (td, 6H, J = 1,6 Hz, J = 7,2 Hz, CH-3,5-PPh₃), 7,21 (td, 3H, J = 1,2 Hz, J = 7,6 Hz, CH-4-PPh₃), 7,26-7,33 (m, 6H, CH-2,6-PPh₃), 7,38 (t, 1H, J = 8,4 Hz, CH-4-Py). **¹³C RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 14,62 (CH₃-3-Pz), 15,36 (CH₃-5-Pz), 104,93 (CH-4-Pz), 113,61 (CH-3,5-Py), 127,70 (d, ³J_{CP} = 9,4Hz, 3,5-PPh₃), 129,10 (d, ⁴J_{CP} = 1,9 Hz, 4-PPh₃), 133,34 (d, ²J_{CP} = 9,6 Hz, 2,6-PPh₃), 133,68 (CH-4-Py), 133,88 (d, ¹J_{CP} = 43,9 Hz, 1-PPh₃), 142,99 (C-3-Pz), 153,17 (C-5-Pz), 157,90 (C-2,6-Py). **³¹P RMN (CDCl₃, δ, ppm):** 48,64 (s). **ESI-HRMS(+)** (CH₃OH, m/z): 666,1110 [M-Cl]⁺. Calculada para C₃₃H₃₂ClN₅PRu: 666,1127. **IV (ATR, ν, cm⁻¹):** 3090,50 (f), 3053,70 (f), 1601,85 (m), 1464,59 (m), 1089,60 (m), 775,26 (m), 694,80 (F), 526,40 (F).

Figura 8: Estrutura proposta para **Ru1**



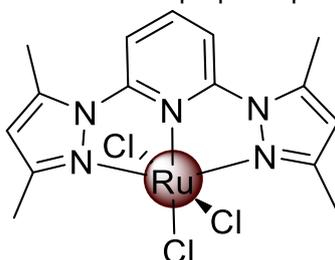
Fonte: a autora.

4.2.2. [RuCl₃(L1)] (Ru2)

Em um balão Schlenk foram adicionados 0,0784 g de RuCl₃·xH₂O (0,3 mmol, considerando x = 3), 0,0802 g (0,3 mmol) do ligante **L1** e 15 mL de etanol. Em seguida, a mistura foi mantida sob refluxo por 24 horas. Após este período, observou-se a formação de um precipitado marrom. Em seguida, após resfriar o sistema, a solução mãe foi retirada por cânula filtro e o sólido, decantado no fundo, foi lavado com éter etílico (6 x 5 mL).

Análise elementar: calculada para C₁₅H₁₇Cl₃N₅Ru: C: 37,95; H: 3,61; N: 14,75. Experimental: C: 36,83 H: 3,55; N: 12,42. **ESI-HRMS(+)** (CH₃OH, m/z): 438,9889 [M-Cl]⁺. Calculada para C₁₅H₁₇Cl₂N₅Ru: 438,9897. **IV (ATR, ν, cm⁻¹):** 3128,7 (f), 1607,51 (m), 1468,83 (F), 1321,67 (m), 974,98 (m), 813,66 (F), 781,11 (F), 735,83 (m).

Figura 9: Estrutura proposta para Ru2



Fonte: a autora.

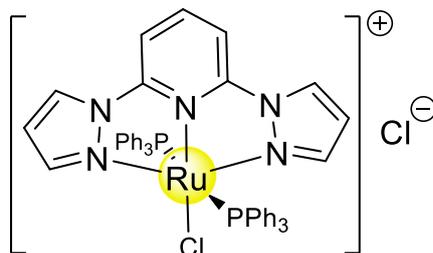
4.2.3. *trans*-[RuCl(PPh₃)₂(L2)]Cl (Ru3)

Em um balão Schlenk foram adicionados 0,0635 g (0,3 mmol) do ligante **L2**, 0,2877 g do aduto *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₃] (0,3 mmol) e 15 mL de diclorometano. Em seguida, a mistura foi refluxada por 24 horas. Após este período, observou-se a formação de um sólido amarelo. Com o sistema já frio, a solução foi filtrada em funil de vidro sinterizado sob atmosfera inerte. O sólido retido no filtro foi lavado com diclorometano (3 x 5 mL) e secado sob vácuo.

¹H RMN (DMSO-d₆, δ, ppm): 6,60 (dd, 2H, J = 2,3 Hz, J = 3,0 Hz, CH-4-Pz), 7,17-7,35 (m, 32H, CH-3,5-Py e PPh₃), 7,64 (t, 1H, J = 8,2 Hz, CH-4-Py), 8,27 (s, 2H, CH-3-Pz), 8,71 (d, 2H, J = 3,0 Hz, CH-5-Pz) **³¹P RMN (DMSO-d₆, δ, ppm):** 23,41 (s). **ESI-HRMS(+)** (CH₃OH, m/z): 872,1403 [M]⁺. Calculada para C₄₇H₃₉ClN₅P₂Ru: 872,1407.

IV (ATR, ν , cm^{-1}): 1607,51 (m), 1480,15 (m), 973,56 (m), 813,66 (F), 781,11 (F), 735,83 (m)

Figura 10: Estrutura proposta para **Ru3**.



Fonte: a autora.

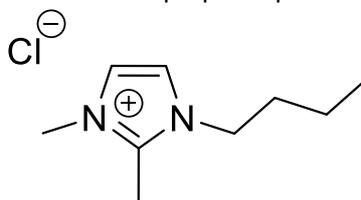
4.3. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

4.3.1. Cloreto de 1-butil- 2,3-dimetil-imidazólio (**BMMIm.Cl**)⁽²⁴⁾

Em um balão foram adicionados 96,13 g de 1,2-dimetil-imidazol (1,0 mol), 101,82 g de cloreto de n-butila (1,1 mol, 0,88 g/mL, 114,9 mL) e 50 mL de tolueno. A mistura reacional foi deixada sob refluxo e agitação por 24 horas. Ao final, a reação foi resfriada, em freezer, durante 24 horas. O tolueno foi vertido para fora do balão e o produto, decantado no fundo, foi solubilizado em acetonitrila (60 mL) sob leve aquecimento. Após, foi deixado para recristalização. Esse procedimento foi repetido até que a acetonitrila da recristalização permanecesse incolor. Ao final, o sólido obtido foi seco em bomba de vácuo até massa constante.

¹H RMN (CDCl₃, δ , ppm): 0,89 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH₃-4-Bu), 1,32 (h, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-3-Bu), 1,74 (p, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-2-Bu), 2,75 (s, 3H, CH₃-2-Im), 3,98 (s, 3H, CH₃-3-Im), 4,17 (t, 2H, J = 7,2 Hz, CH₂-1-Bu), 7,49 (d, 1H, J = 2,0 Hz, CH-5-Im), 7,77 (d, 1H, J = 1,6 Hz, CH-4-Im).

Figura 11: Estrutura proposta para **BMMIm.Cl**



Fonte: a autora.

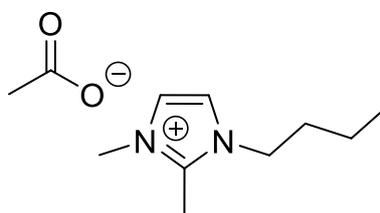
4.3.2. Acetato de 1-butil- 2,3-dimetil-imidazólio (BMMIm.OAc)

Em copo béquer, 16,0 g de BMMIm.Cl (0,085 mol) foram solubilizados em água (100 mL). Esta solução foi passada através de uma resina de troca iônica Ambesep 0,8 M (na forma OH⁻). Iniciou-se a coleta do composto BMMIm.OH quando o pH ficou levemente alcalino. Na sequência, foi observado o aumento de pH até 14, indicando a alta concentração da espécie. Procedeu-se à coleta da solução até pH 7, utilizando água ultrapura para o arraste. Uma fração de 10% da solução coletada foi reservada para posterior ajuste do pH em uma etapa subsequente do procedimento.

Em seguida, o restante da fração coletada foi levada à pH 5,0 pela adição, gota a gota, de ácido acético glacial. Para consumir o ácido em excesso no meio, a fração reservada foi gotejada até atingir o pH final entre pH 8-9, indicando a troca do íon hidroxila por acetato. Ao final, o solvente foi removido em evaporador rotatório e bomba de vácuo até a massa constante.

¹H RMN (CDCl₃, δ, ppm): 0,89 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH₃-4-Bu), 1,30 (m, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-3-Bu), 1,70 (m, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-2-Bu), 1,79 (s, 3H, CH₃-COO⁻), 2,65 (s, 3H, CH₃-2-Im), 3,89 (s, 3H, CH₃-3-Im), 4,08 (t, 2H, J = 7,6 Hz, CH₂-1-Bu), 7,38 (d, 1H, J = 2,4 Hz, CH-5-Im), 7,68 (d, 1H, J = 2,0 Hz, CH-4-Im).

Figura 12: Estrutura proposta para BMMIm.OAc



Fonte: a autora.

4.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DO CO₂

Em um balão de 10 mL foram adicionados 1,65 μ mol de cada pré-catalisador e 5 mL de solução estoque de solvente contendo diferentes proporções de DMSO:H₂O. Alíquotas de 1,5 mL da solução com o pré-catalisador foram dispostas em tubos de ensaio de 4,5 mL contendo 0,1401 g de BMMIm.OAc (0,66 mmol) e barra de agitação magnética. Na sequência, os tubos foram inseridos no reator. O reator foi então purgado 3 vezes com CO₂, para remover o ar. Após, foi preenchido com 30 bar de CO₂ e 30 bar de H₂, totalizando 60 bar.

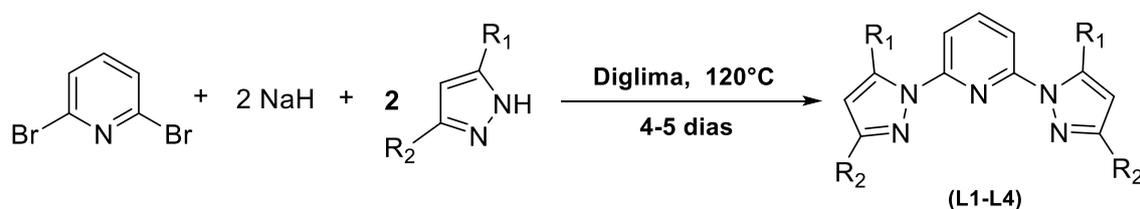
Na sequência, o aquecimento foi iniciado e, após a estabilização, a agitação foi acionada. As reações iniciais ocorreram por 22 horas a 70 °C. Após o tempo desejado, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado cuidadosamente. A formação do ácido fórmico foi quantificada por RMN ¹H, utilizando como padrão interno os sinais do líquido iônico. Para as análises, 300 μ L do bruto reacional foram misturados com 300 μ L de DMSO-d⁶. Nas reações sem líquido iônico foi adicionado 51,10 μ L de DMF (0,66 mmol) como padrão externo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de quatro ligantes tridentados *bis*(pirazolil)piridina (**L1-L4**), bem como a síntese, caracterização e aplicação de três complexos de rutênio contendo os ligantes *bis*(pirazolil)piridina como pré-catalisadores para reações de hidrogenação do CO₂. Assim, a partir de uma rota similar de síntese (Figura 13), quatro ligantes *bis*(pirazolil)piridina foram sintetizados reagindo-se o sal pirazolato de sódio, obtido através da reação entre o pirazol de interesse com hidreto de sódio, com a 2,6-dibromopiridina em diglima. A mistura reacional foi mantida sob agitação a 120 °C por 4-5 dias, e após coluna cromatográfica de sílica gel, os ligantes foram obtidos como sólidos brancos. Os rendimentos observados foram de 62% para **L1**(0,1657 g), 74% para **L2**(0,3122 g), 36% para **L3**(0,1408 g) e 66% para **L4**(0,2305 g).

Figura 13: Reação para obtenção dos Ligantes (**L1-L4**).



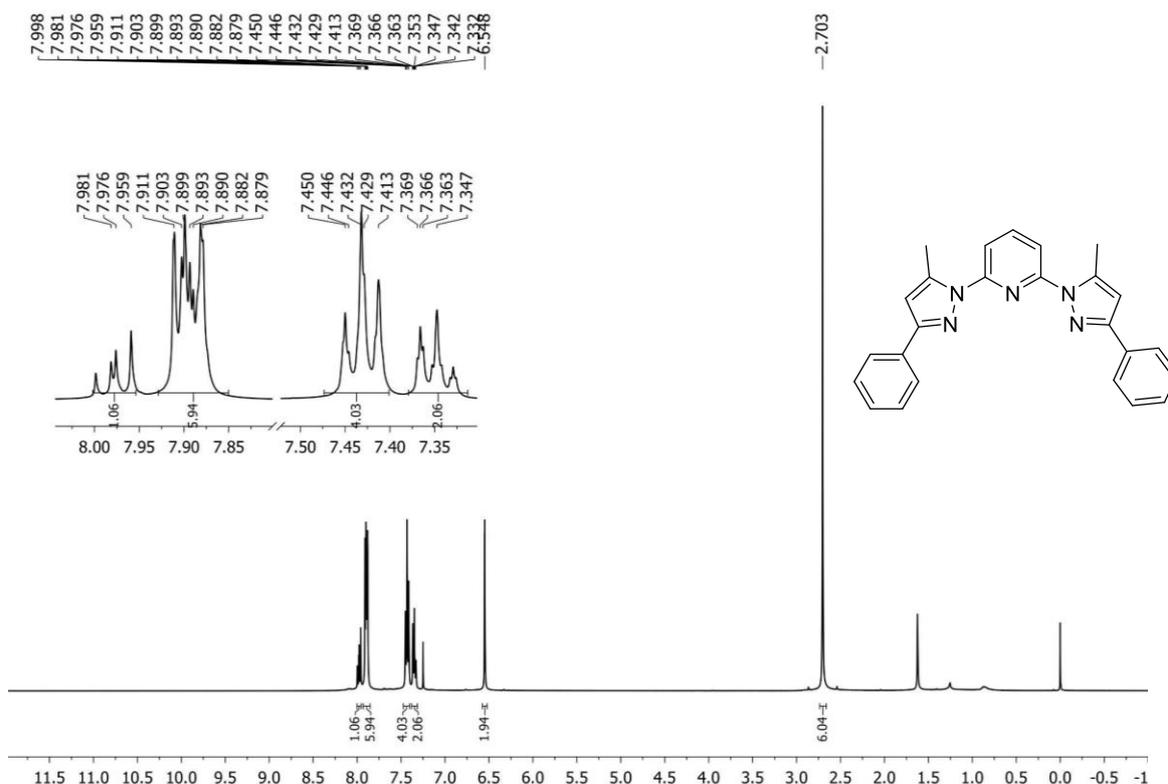
L1: R₁ e R₂ = CH₃ | **L2:** R₁ = R₂ = H | **L3:** R₁ = CH₃ e R₂ = Ph | **L4:** R₁ = H e R₂ = CF₃

Fonte: a autora.

Os ligantes obtidos, contendo diferentes substituintes orgânicos em suas estruturas, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV e análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C e em alguns casos experimentos RMN 2D HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) ¹³C-¹H (¹J) e RMN 2D HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) ¹³C-¹H (ⁿJ).

Como exemplo, nas Figuras 14 e 15 são apresentados os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C do ligante **L3**, respectivamente, feitos em CDCl₃.

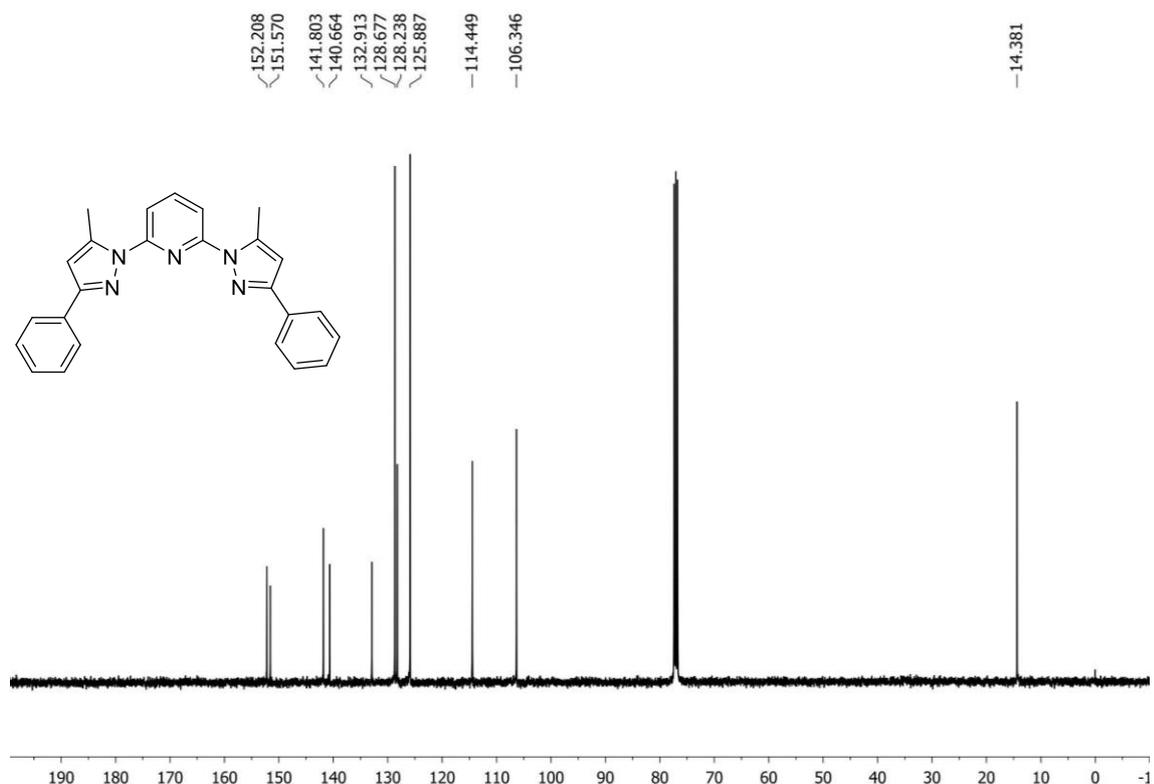
Figura 14: Espectro de RMN ^1H do ligante **L3**.



Fonte: a autora.

No espectro de RMN ^1H do composto (Figura 14) observa-se o singlete em 2,70 ppm, referente aos hidrogênios das duas metilas ($2 \times 3\text{H}$) na posição 5 do anel pirazol. Em 6,55 ppm encontra-se o sinal dos hidrogênios ligados aos carbonos da posição 4 do pirazol ($2 \times 1\text{H}$), o qual também aparece como um singlete. Após, surgem o grupo de hidrogênios aromáticos, sendo o hidrogênio da posição 4 da fenila (2H) em 7,35 ppm, e em 7,43 ppm os hidrogênios da posição 3,5 da fenila (4H). Cabe ressaltar que em aproximadamente 7,90 ppm há um multipletto, gerado pela sobreposição dos sinais dos 2 hidrogênios da posição 3,5 da piridina com os 4 hidrogênios das posições 2,6 da fenila, resultando na integral 6. Finalmente, observa-se o hidrogênio da posição 4 da piridina em 7,98 ppm.

Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C do ligante **L3**.



Fonte: a autora.

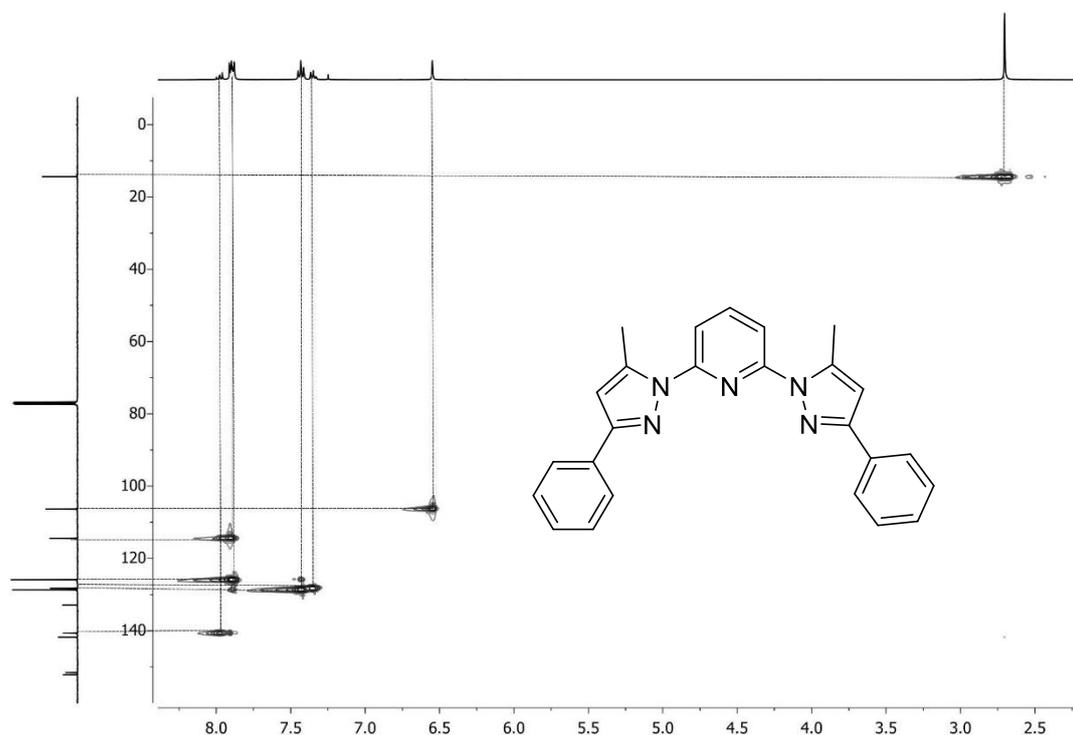
No espectro de RMN ^{13}C vê-se o sinal referente ao carbono das metilas da posição 5 do anel pirazol (14,38 ppm), bem como o sinal do carbono da posição 4 do pirazol em 106,35 ppm. Ainda, evidencia-se em 151,5 ppm o sinal referente ao carbono da posição 2,6 da piridina.

Devido à possibilidade da formação de dois diferentes produtos na reação de acoplamento entre o pirazol e a piridina (5-fenil-3-metil- ou 3-fenil-5-metil-pirazolil), realizou-se experimentos de RMN 2D de HSQC e HMBC a fim de elucidar a estrutura obtida. A análise de HSQC ^{13}C - ^1H (1J) nos traz a correlação entre os átomos de carbono e hidrogênio que se encontram distantes por uma ligação. Já o experimento de HMBC ^{13}C - ^1H (nJ) mostra a correlação entre carbonos e hidrogênios distantes por mais de uma ligação.

Na Figura 16 encontra-se o mapa de contorno HSQC ^{13}C - ^1H (1J) do ligante **L3**. Pela análise de RMN 2D HSQC, sabe-se que o sinal em 140,66 ppm apresenta interação a curta distância com o hidrogênio da posição 4 da piridina, que aparece em 7,98 ppm com integral relativa à 1 hidrogênio. Já o sinal em 141,80 ppm, não

possui nenhuma interação direta com hidrogênio, e corresponde ao carbono da posição 5 do anel pirazol.

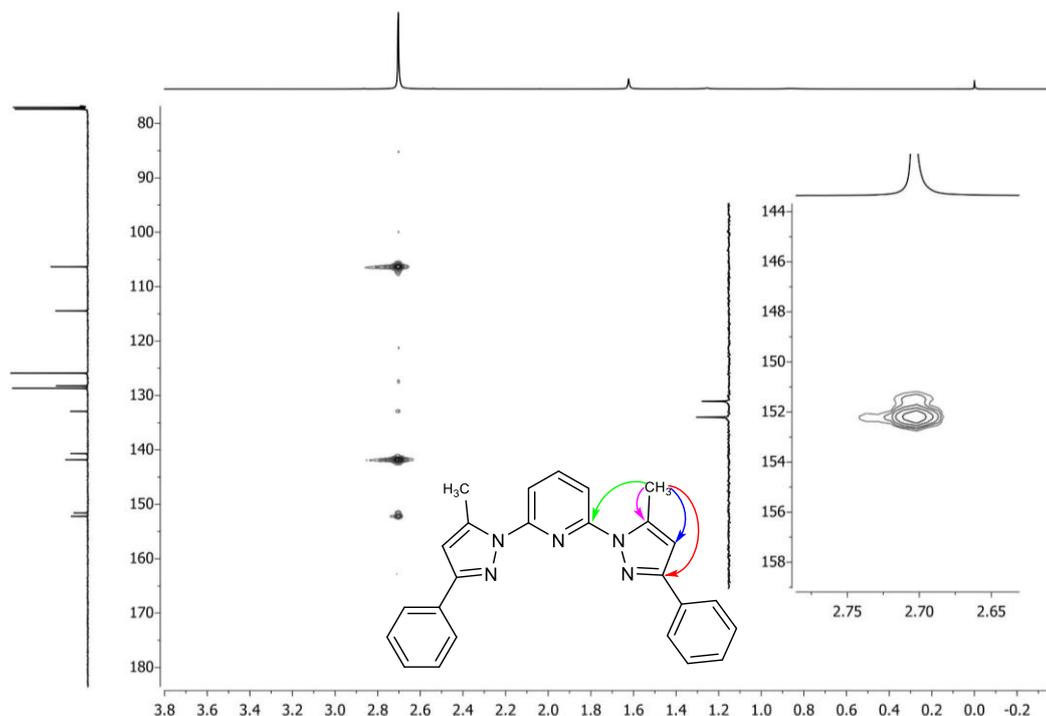
Figura 16: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HSQC do ligante **L3** entre 2,0-8,5 ppm (^1H) e -0,50-150 ppm (^{13}C).



Fonte: a autora.

Na Figura 17 é apresentado o mapa de contorno HMBC ^{13}C - ^1H (nJ) do ligante **L3**, enfatizando a região de correlação dos hidrogênios da metila (CH_3 -5-Pz). No mapa, percebe-se o acoplamento 2J dos hidrogênios com o carbono da posição 5 do anel pirazol (141,80 ppm), além do acoplamento 3J dos hidrogênios com o carbono 4 do pirazol (106,35 ppm), 4J com o carbono 3 do pirazol (152,21 ppm) e 4J com o carbono 2,6 da piridina (151,51 ppm). Sendo assim, sabe-se que a estrutura obtida tem a fenila na posição 3 e a metila na posição 5, visto que, se o contrário acontecesse não seria possível observar esse acoplamento 4J heteronuclear entre os hidrogênios das metilas com os carbonos das posições 2 e 6 da piridina.

Figura 17: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do ligante **L3** ampliando a região de interesse.



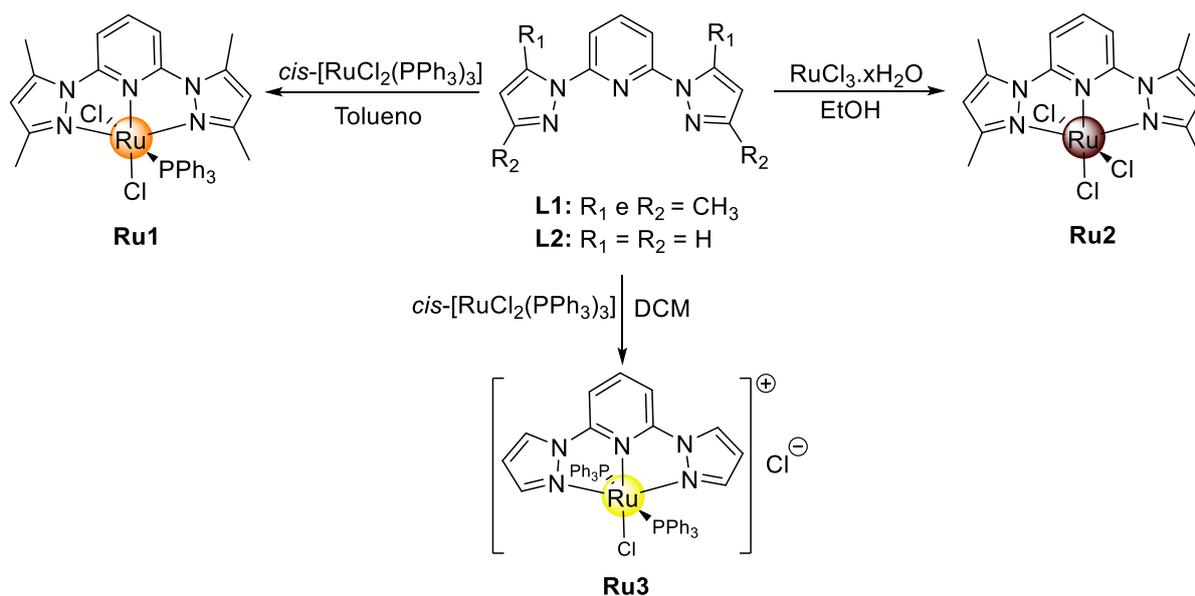
Fonte: a autora.

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C para os demais ligantes, além do mapa de contorno para os espectros de RMN 2D (HSQC e HMBC) para o ligante **L4**, podem ser encontrados nos Apêndices A-D deste trabalho.

5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Neste trabalho foram sintetizados três complexos de rutênio (**Ru1-Ru3**) utilizando dois dos ligantes *bis*(pirazolil)piridina relatados anteriormente, conforme representado na Figura 18. Os complexos foram obtidos em diferentes condições, e cores, sendo o **Ru1** obtido como um sólido laranja com rendimento de 56% (0,1183 g), **Ru2** apresenta a cor marrom com rendimento de 90% (0,1282 g) e **Ru3**, um sólido amarelo, apresentou rendimento de 37% (0,1180g).

Figura 18: Obtenção dos complexos a partir de **L1** e **L2**.

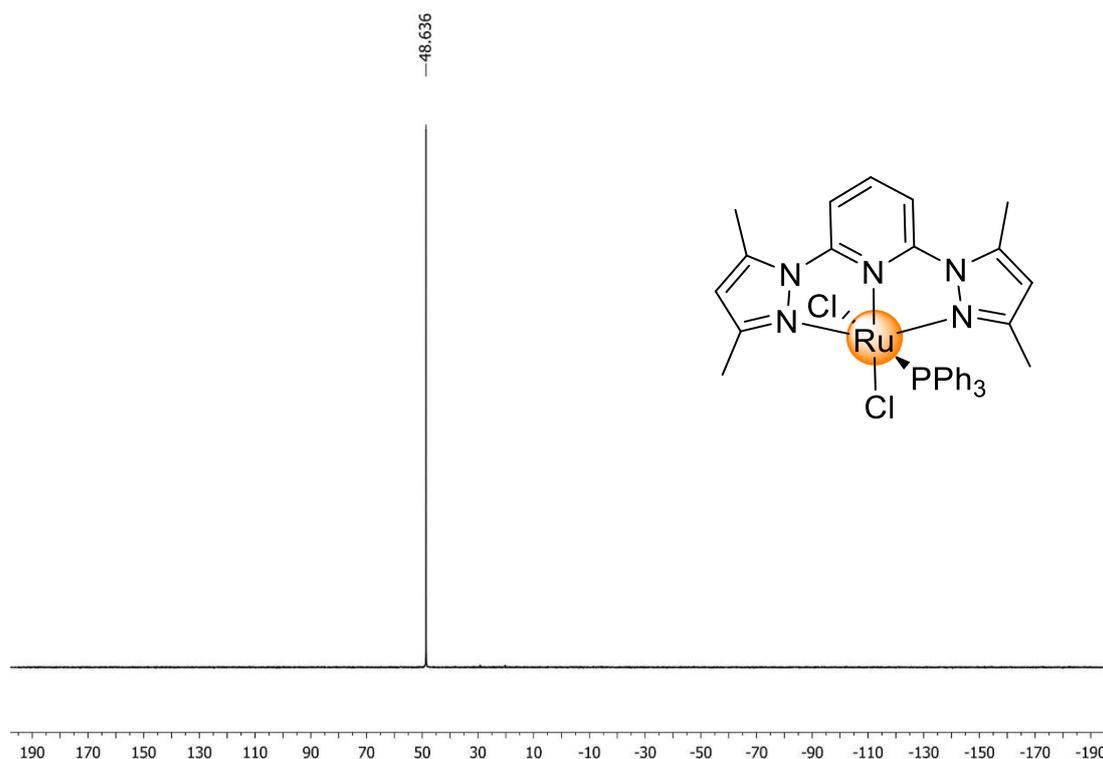


Fonte: a autora.

As caracterizações dos compostos **Ru1** e **Ru3** se deram através de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e RMN ^1H e ^{31}P , além de RMN ^{13}C para o composto **Ru1**. Por outro lado, em virtude da baixa solubilidade do composto em solventes não coordenantes, não foi possível obter o espectro de RMN ^{13}C do composto **Ru3** com sucesso, visto que são necessárias muitas horas de experimento para observar os sinais com uma resolução aceitável. Além disso, observou-se que o composto degradou ao final da análise, apresentando mais 2 sinais no espectro de RMN ^{31}P , resultado da formação de outras espécies. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura, onde foi relatado apenas o seu espectro de RMN ^1H e ^{31}P ⁽²¹⁾.

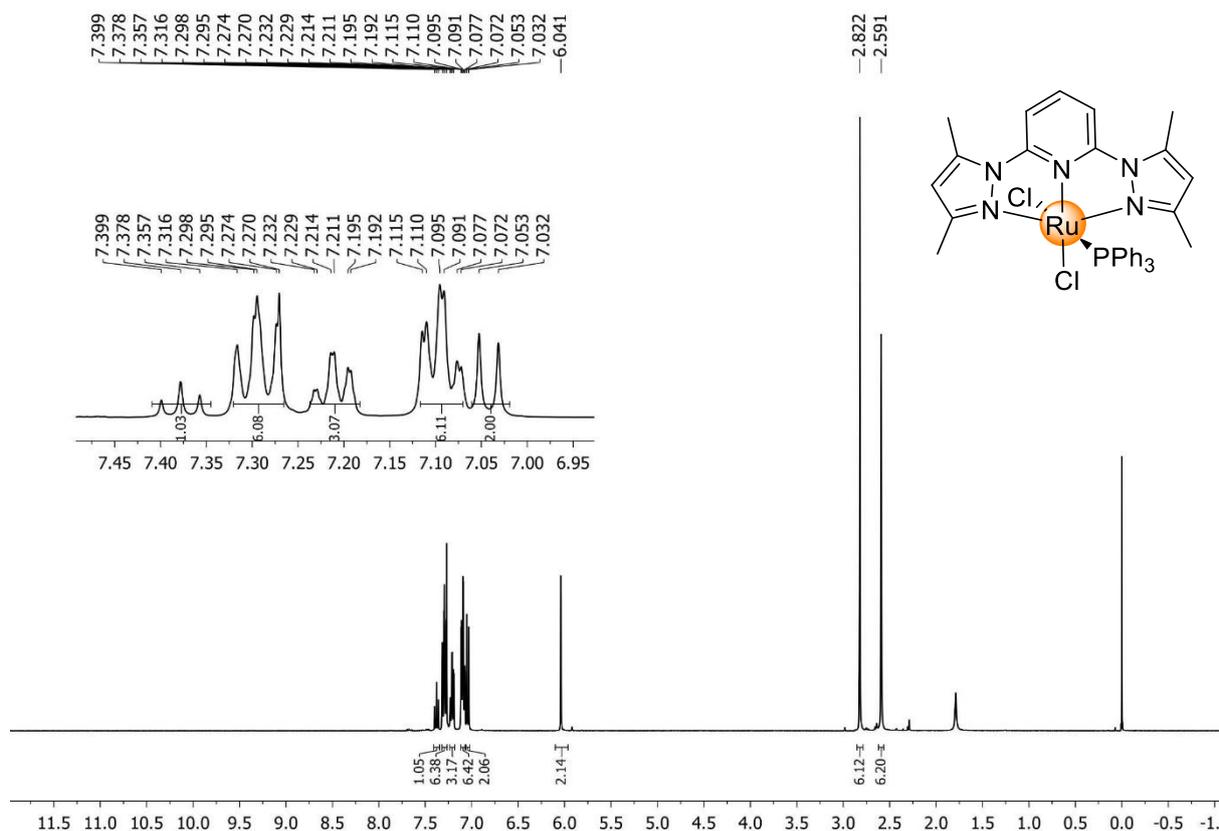
Por outro lado, devido à natureza paramagnética do composto **Ru2**, este foi caracterizado apenas por espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar.

Na Figura 19 pode-se observar o espectro de RMN ^{31}P para o composto **Ru1**. Tal espectro apresenta um único sinal em 48,64 ppm, indicando a presença de apenas uma espécie de fósforo formada. Este deslocamento químico está de acordo com o relatado na literatura para este composto ⁽²²⁾.

Figura 19: Espectro de RMN ^{31}P do composto **Ru1**.

Fonte: a autora.

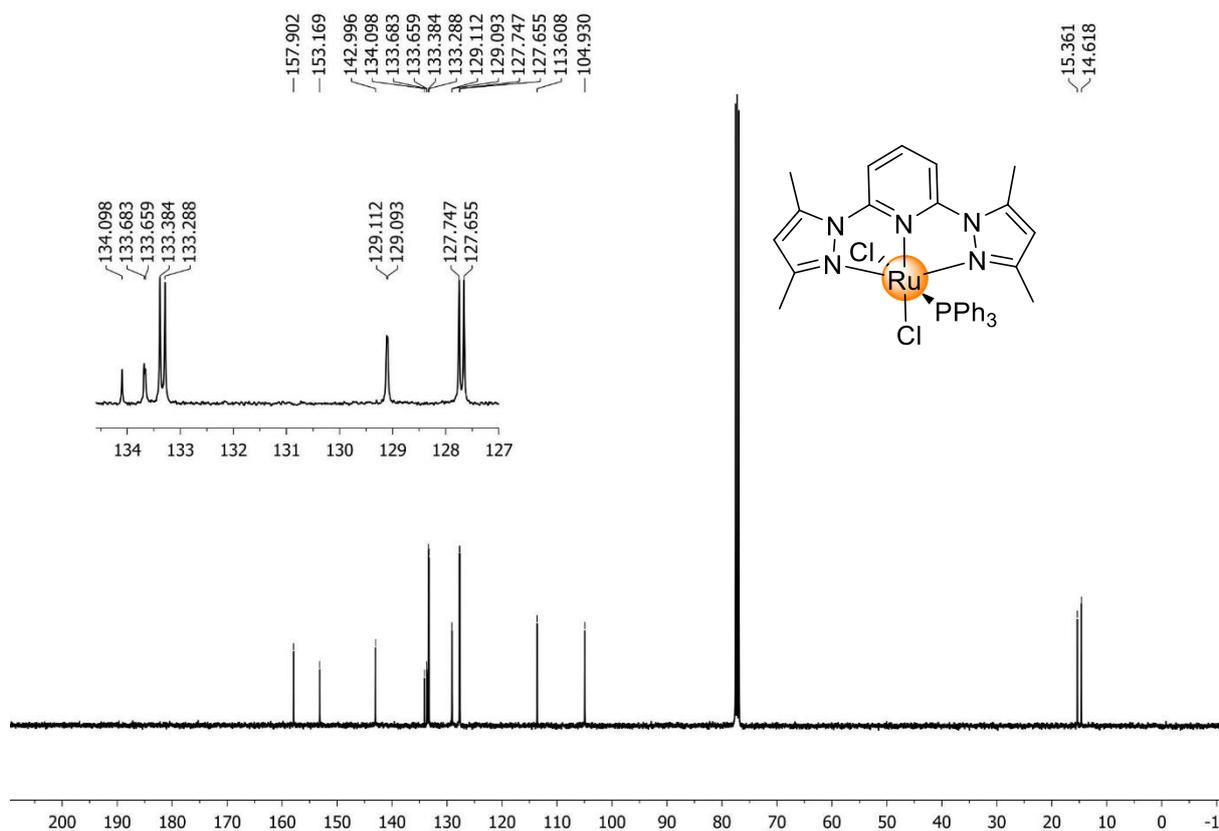
Na Figura 20 é apresentado o espectro de RMN ^1H do composto **Ru1**, onde observam-se os sinais referentes às metilas das posições 3 (2,59 ppm) e 5 (2,82 ppm) do anel pirazol, com integral relativa de 6 hidrogênios cada, além do sinal do hidrogênio da posição 4 do anel pirazol (6,04 ppm) com integral relativa de 2 hidrogênios. Em aproximadamente 7,04 ppm tem-se um dubleto, com integral relativa de 2 hidrogênios, referente aos hidrogênios da posição 3,5 da piridina, seguido pelos sinais de hidrogênios aromáticos da trifenilfosfina e, por último, o hidrogênio da posição 4 da piridina em 7,37 ppm.

Figura 20: Espectro de RMN ^1H do Ru1.

Fonte: a autora.

Ainda, na Figura 21 é apresentado o espectro de RMN ^{13}C do composto **Ru1**, onde evidencia-se principalmente os sinais em 14,61 e 15,36 ppm, relativo às metilas das posições 3 e 5 do anel pirazol, respectivamente; além dos dubletos formados em 133,88 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 43,9$ Hz), 133,34 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 9,6$ Hz), 127,70 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 9,4$ Hz) e 129,1 ppm ($^4J_{\text{CP}} = 1,9$ Hz), referente aos carbonos 1-Ph, 2,6-Ph, 3,5-Ph e 4-Ph da trifenilfosfina, respectivamente.

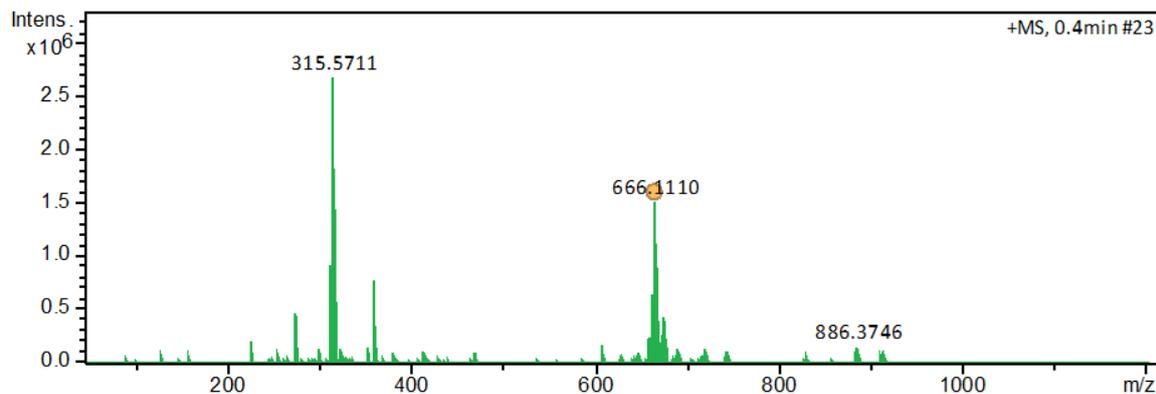
Figura 21: Espectro de RMN ^{13}C do Ru1.



Fonte: a autora.

A formação dos compostos **Ru1-Ru3** também foi confirmada por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (ESI-HRMS). A Figura 22 apresenta o espectro de massas de alta resolução do complexo **Ru1**, onde é possível observar principalmente o íon molecular em $m/z = 666,1110$, referente à espécie $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

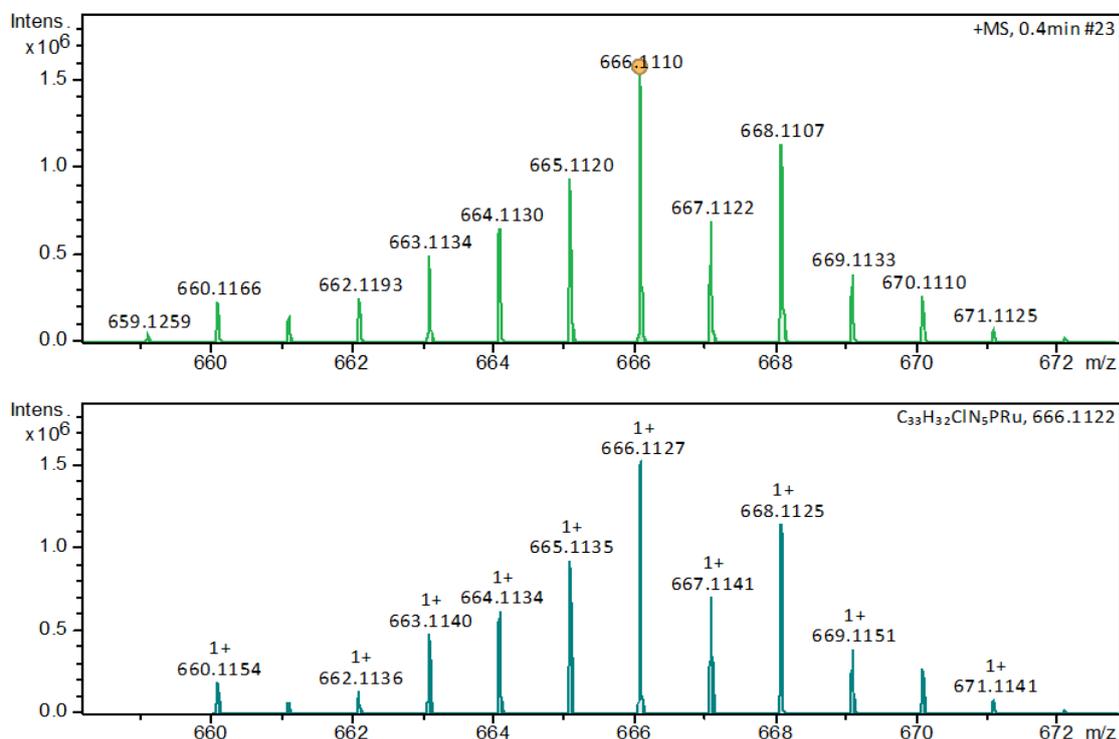
Figura 22: Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(+) em metanol para o composto **Ru1**.



Fonte: a autora.

Na Figura 23 são apresentados os perfis isotópicos experimental (acima) e teórico (abaixo) para o íon em $m/z = 666,1110$, onde nota-se as semelhanças nas intensidades dos sinais, o que corrobora com a formação da estrutura proposta.

Figura 23: Perfil isotópico experimental (acima) e teórico (abaixo) para o íon em $m/z = 666,1110$.

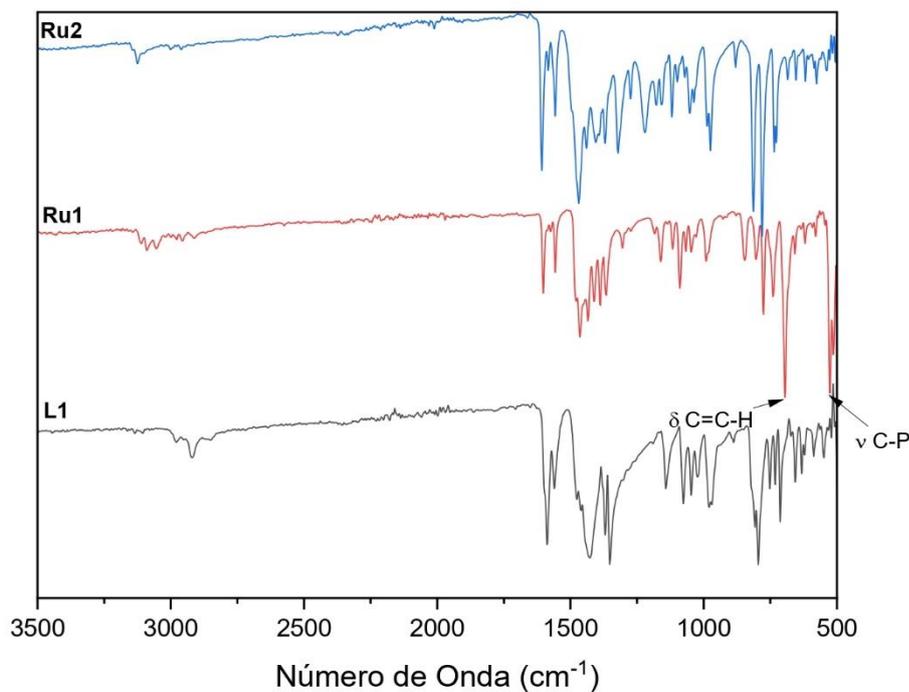


Fonte: a autora.

Os espectros de RMN ^1H e ^{31}P obtidos para o composto **Ru3**, bem como os espectros de massas (HRMS) obtidos para os compostos **Ru2** e **Ru3** podem ser encontrados nos Apêndices E e F deste trabalho.

Ainda, todos os ligantes e complexos sintetizados foram caracterizados por análises de espectroscopia na região do infravermelho. Observa-se, na Figura 24, o espectro de infravermelho do ligante **L1**, além dos espectros de infravermelho dos complexos obtidos com o respectivo ligante (**Ru1** e **Ru2**). Através dessa sobreposição, é possível averiguar as principais mudanças nos espectros, sendo uma delas a intensificação na banda em $694,8\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$), além do surgimento da banda em $526,4\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}-\text{P}}$) no espectro do complexo **Ru1**, devido à presença da trifenílfosfina neste composto.

Figura 24 Espectro de infravermelho do ligante **L1** sobreposto com espectro dos complexos **Ru1** e **Ru2**, ampliado de 3500-500 cm^{-1} .



Fonte: a autora.

A Tabela 1 apresenta uma compilação da tentativa de atribuição dos principais sinais observados nos espectros para os compostos **L1**, **Ru1** e **Ru2**. Os espectros de infravermelho para os demais compostos podem ser encontrados nos Apêndices referentes à cada composto apresentado neste trabalho.

Tabela 1: Tentativa de atribuições do IV e suas intensidades, sendo fraca (f), média (m) e forte (F).

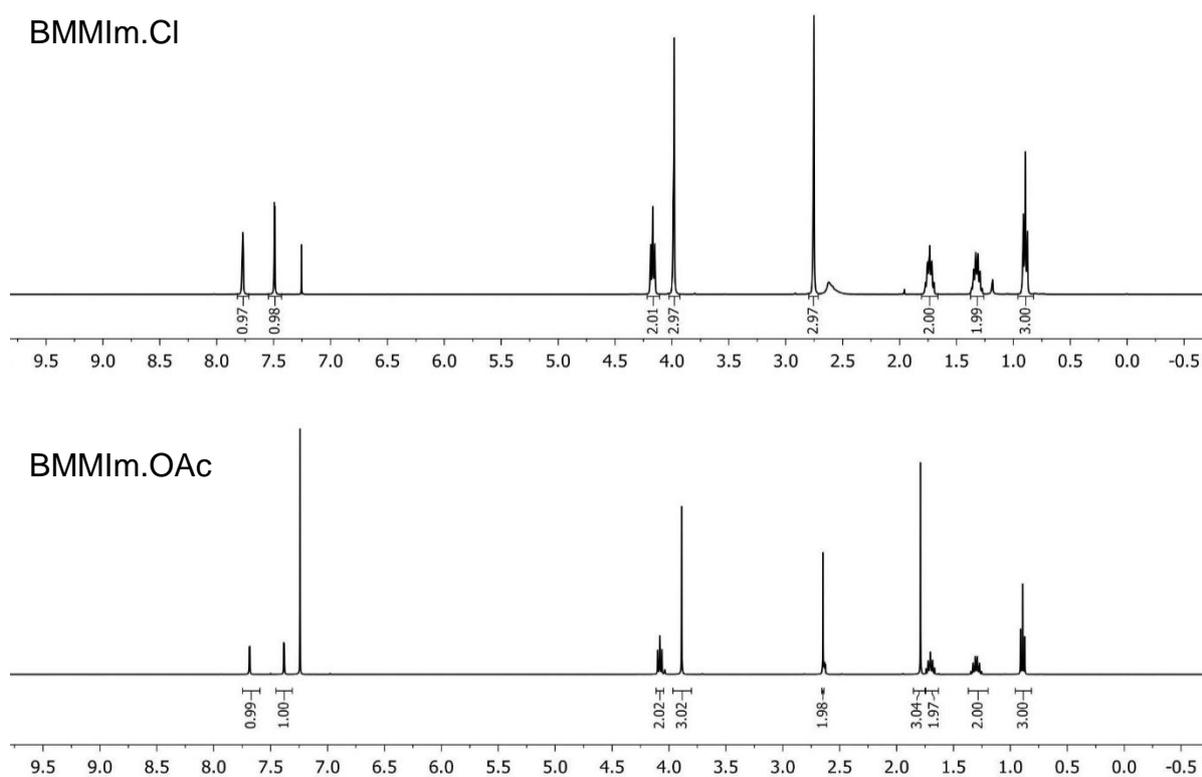
	L1	Ru1	Ru2
ν C-H sp^3	2980,12 (f)	3090,5 (f)	3001,35 (f)
ν C-H sp^2	2960,69 (f)	3053,70 (f)	2960,31 (f)
ν C=C	1587,70 (F)	1601,85 (m)	1607,51 (F)
ν C=C	1426,98 (F)	1464,59 (m)	1468,83 (F)
ν C-N	1352,80 (F)	1365,53 (m)	1321,21 (m)
δ C=C-H	1076,86 (m)	1089,60 (m)	974 (m)
δ C=C-H	795,26 (F)	775,26 (m)	813,66 (F)
δ C=C-H	713,19 (m)	694,8 (F)	781 (F)
ν C-P	-	526,40 (F)	-

5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos foram obtidos conforme descrito no procedimento experimental. O BMMIm.Cl foi preparado através da reação de adição entre o 1,2-dimetil-imidazólio e cloreto de n-butila em refluxo de tolueno. Na sequência, foi realizada a troca iônica do ânion cloreto por hidroxila, gerando o composto BMMIm.OH. Na etapa subsequente ocorreu a neutralização com ácido acético glacial, obtendo-se o líquido iônico BMMIm.OAc. Os líquidos iônicos BMMIm.Cl e BMMIm.OAc foram caracterizados por RMN de ^1H . Na Figura 25 é apresentada a comparação dos espectros desses compostos. Fica evidente que, por terem apenas a diferença no contração, os sinais têm deslocamentos químicos muito próximos, sendo a maior diferença o surgimento do sinal em 1,79 ppm, no composto BMMIm.OAc, o qual refere-se ao CH_3 do ânion acetato.

Os produtos obtidos, sólidos brancos altamente higroscópicos, tiveram rendimentos de 81 e 45% para BMMIm.Cl e BMMIm.OAc, respectivamente.

Figura 25: Comparação dos espectros de RMN ^1H dos líquidos iônicos BMMIm.Cl e BMMIm.OAc.



Fonte: a autora.

5.4. HIDROGENAÇÃO DO CO₂

Conforme relatado anteriormente, as reações de hidrogenação de CO₂ são termodinamicamente desfavoráveis, sendo necessário o uso de uma espécie básica e/ou solvente para auxiliar na estabilização do produto. Foi pontuado também que líquidos iônicos desempenham diferentes papéis nessas reações, desde o tamponamento do meio, proporcionado por uma série de equilíbrios entre todas as espécies envolvidas, a estabilização da espécie cataliticamente ativa, até auxiliar na separação e recuperação dos componentes^(7,17).

Dados todos os fatores, buscou-se testar a potencialidade dos complexos sintetizados (**Ru1-Ru3**) como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂ para ácido fórmico, utilizando líquido iônico de caráter básico como aditivo.

Como visto na literatura, as reações de hidrogenação são favoráveis em misturas H₂O:DMSO, devido a maior solubilidade das espécies formadas e estabilização do produto por ligações de hidrogênio⁽⁹⁾. Assim, os testes realizados partiram de uma solução H₂O:DMSO (5:95), a 70 °C, com pressão total de 60 bar (30 bar H₂: 30 bar CO₂) por 22 horas, utilizando **Ru1** como pré-catalisador e BMMIm.OAc como aditivo. Ao final, verificou-se a formação exclusiva de AF (entrada 1 da Tabela 2) no meio reacional. Para comparar os resultados com os demais testes, adotou-se o cálculo de TON (número de rotação), cujo valor é obtido pela razão entre o número de mols formado do produto e o número de mols da espécie catalítica.

A etapa seguinte consistiu em aumentar a quantidade de água na mistura com DMSO e observar o efeito da mesma na reação. Surpreendentemente, a mistura H₂O:DMSO (20:80) mostrou o melhor resultado (TON = 1126, entrada 3, Tabela 2). Porém, um declínio na atividade foi verificado após a adição de 30% de água (TON = 558, entrada 4, Tabela 2).

Decidiu-se, então, avaliar o efeito do ânion na reação substituindo o acetato pelo cloreto (entrada 6, Tabela 2). Tal modificação não foi positiva para a hidrogenação de CO₂, visto que não foi observada a formação do AF. Além de não ser básico, acredita-se que esse contraíon, em especial, cause uma espécie de envenenamento da reação diminuindo ou impedindo a formação de ácido fórmico⁽⁷⁾.

Avaliou-se igualmente o papel do cátion imidazólio na reação, testando espécies comuns de acetato (entrada 7 e 8, Tabela 2). Ainda assim, observamos uma

pequena formação do produto utilizando cátions como sódio e amônio, com conversões abaixo de 10%. Assim, verifica-se que o cátion imidazólio desempenha papel fundamental na reação, muito provavelmente estabilizando a espécie cataliticamente ativa através de efeitos de par iônico. Observa-se também que o acetato de amônio (Entrada 8) proporcionou menor conversão que o acetato de sódio (Entrada 7) devido a sua menor basicidade.

Tabela 2: Reações de Hidrogenação do CO₂ para ácido fórmico utilizando os pré-catalisadores Ru1-Ru3^a.

Entrada	Complexo	Solvente	Aditivo	TON ^c	Conversão (%) ^d
1	Ru1	5% H ₂ O / 95% DMSO	BMMIm.OAc	543	41
2	Ru1	10% H ₂ O / 90% DMSO	BMMIm.OAc	1039	78
3	Ru1	20% H ₂ O / 80% DMSO	BMMIm.OAc	1126	84
4	Ru1	30% H ₂ O / 70% DMSO	BMMIm.OAc	558	42
5	Ru1	40% H ₂ O / 60% DMSO	BMMIm.OAc	414	31
6	Ru1	20% H ₂ O / 80% DMSO	BMMIm.Cl	-	-
7 ^b	Ru1	20% H ₂ O / 80% DMSO	NaOAc	121	9
8 ^b	Ru1	20% H ₂ O / 80% DMSO	NH ₄ OAc	16	1
9 ^b	Ru1	20% H ₂ O / 80% DMSO	-	-	-
10	Ru2	20% H ₂ O / 80% DMSO	BMMIm.OAc	807	61
11	Ru3	20% H ₂ O / 80% DMSO	BMMIm.OAc	627	47

(a) Condições reacionais: [Ru] = 0,495 μmol, 0,66 mmol de aditivo, 1,5 mL de solvente, P_{H₂} = P_{CO₂} = 30 barr, 70°C, 22 horas. (b) Utilizando 0,66 mmol de DMF como padrão interno (c) Média de, no mínimo, 3 experimentos, considera-se um erro de 5-10%. (d) Porcentagem da base consumida.

A fim de confirmar a importante atuação do líquido iônico na reação, a entrada 9 mostra que sem a utilização dessa espécie não há a formação do produto, devido a termodinâmica ainda desfavorável, sem a presença da espécie básica.

Por último, testou-se a atividade dos compostos **Ru2** e **Ru3** (entradas 10 e 11) nas melhores condições encontradas para **Ru1**. Observou-se que nenhum deles proporcionou conversões melhores quanto **Ru1** para o sistema estudado. Estabelecendo um comparativo entre **Ru1** e **Ru3**, ambas espécies de Ru(II), podemos observar o poder de doação eletrônica do ligante. Quando comparados os compostos,

sendo **Ru3** contendo o ligante sem os substituintes metila no anel pirazol, verificamos que a atividade deste é menor. Este fato pode estar relacionado ao menor poder de doação eletrônica deste ligante, gerando uma espécie cataliticamente ativa menos estável levando, portanto, à uma menor atividade. Resultados similares já foram descritos na literatura utilizando ligantes contendo grupamentos pirazolil em suas estruturas^(25, 26).

Por fim, comparando as atividades apresentadas pelo composto **Ru2** com o complexo **Ru1** (ambos contendo o ligante **L1**), verifica-se que o composto **Ru2**, sem a trifenilfosfina ligada ao centro metálico e com o rutênio no estado de oxidação +3, apresentou menor atividade. Este fato pode estar relacionado à presença do ligante trifenilfosfina na estrutura do composto **Ru1**, o qual confere maior estabilidade à espécie cataliticamente ativa da reação.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram obtidos quatro ligantes do tipo *bis*(pirazolil)piridina (**L1-L4**) e três complexos de rutênio (**Ru1-Ru3**), em diferentes estados de oxidação. Todos os compostos puderam ser caracterizados por diferentes técnicas.

Os complexos apresentados se mostraram ativos em reações de hidrogenação de CO₂ contendo líquido iônico no meio reacional, produzindo exclusivamente ácido fórmico.

A partir dos testes catalíticos viu-se que, para a mistura de solventes utilizada, a melhor condição reacional foi 20% de água em DMSO.

Foi possível concluir que os LIs desempenham um papel importante nessas reações. Porém, nem todos são adequados, como exemplo o BMMIm.Cl, o qual não proporcionou a formação do AF, possivelmente devido à menor basicidade do cloreto frente ao acetato e possível envenenamento do catalisador.

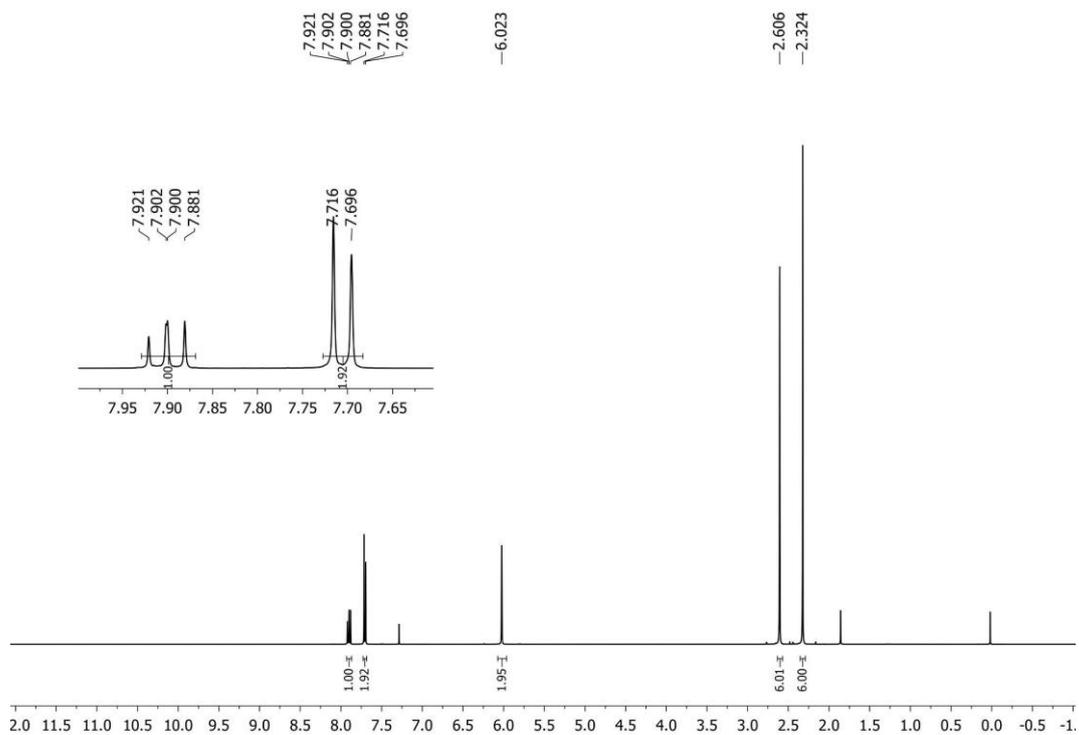
Observou-se que o ânion imidazólio desempenha um papel fundamental na reação, auxiliando principalmente na estabilização da espécie cataliticamente ativa.

Os testes com os demais pré-catalisadores (**Ru2** e **Ru3**) não obtiveram uma conversão tão satisfatória quanto **Ru1**, relacionado possivelmente à maior estabilidade da espécie cataliticamente ativa deste complexo.

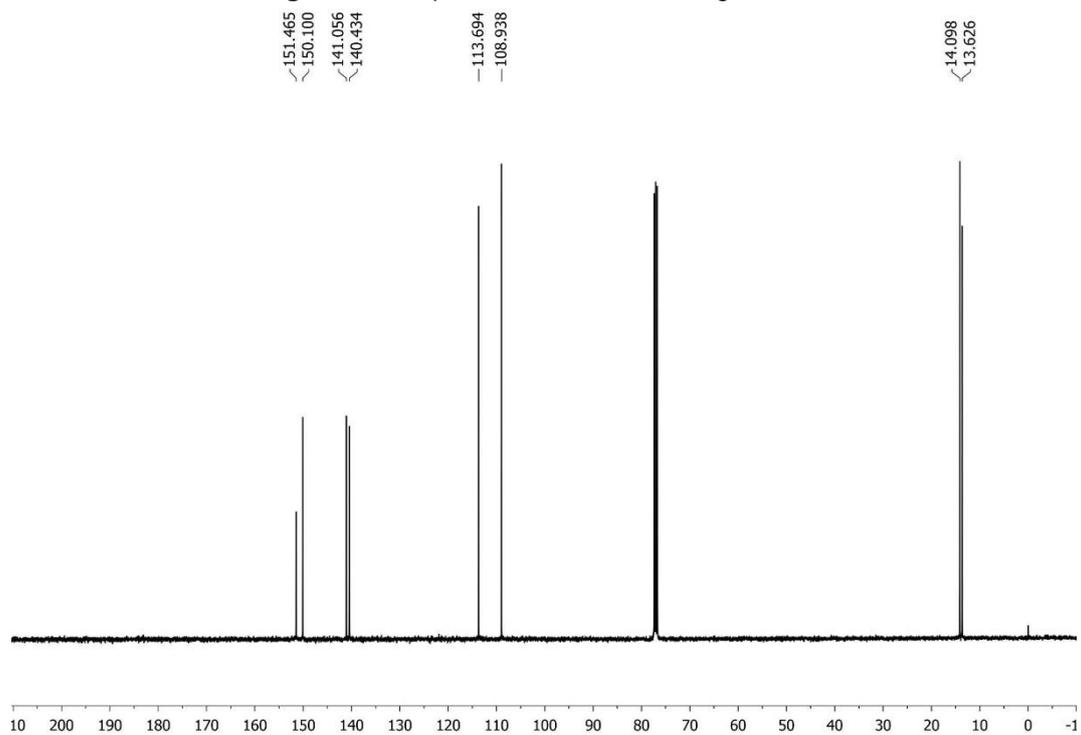
7. REFERÊNCIAS

- (1) HIETALA, Jukka; VUORI, Antti; JOHNSON, Pekka; et.al. **Formic Acid**, ULLMANN's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2016.
- (2) CALDAS, Patricia Soares de Andrade; BRANDÃO, Luiz Eduardo Teixeira. **Teoria das Opções Reais Aplicada a uma planta de Fertilizantes Nitrogenados Considerando a Flexibilidade no Suprimento de Energia**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Administração, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 96p, Rio de Janeiro, 2014.
- (3) KLANKERMAYER, Jurgen; WESSELBAUM, Sebastian; BEYDOUN, Kassem; LEITNER, Walter. **Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry**. *Ange. Chem. Int Ed*, No. 55, 7296-7343, 2016. DOI: 10.1002/anie.201507458
- (4) TANAKA, Ryo; YAMASHITA, Makoto; NOZAKI, Kyoto. **Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Ir(III)–Pincer Complexes**, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 40, 14168–14169, 2009 DOI: 10.1021/ja903574e.
- (5) JESSOP, Philip G.; IKARIYA, Takao; NOYORI, Ryoji; **Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides**. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 344–355, 1996. DOI: 10.1021/ja953097b
- (6) FILONENKO, Goergy A.; SMYKOWSKI, Daniel; BARTLOMIEJ, Szyja M.; GUANNA, Li; SZCZYGIEL, Jerzy; HENSEN, Emiel; PIDKO, Evgency. **Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formates by a Lutidine-Derived Ru–CNC Pincer Complex: Theoretical Insight into the Unrealized Potential**. *ACS Catal.* 5, 1145–1154, 2015. DOI: 10.1021/cs501990c
- (7) WEILHARD, Andreas; QADIR, Muhammad I.; SANS, Victor; DUPONT, Jairton. **Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid with Multifunctional Ionic Liquids**. *ACS Catal.*, 8, 1628–1634, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.7b03931
- (8) PACHEDO, Maria Raquel Pereira dos S.; HELENE, Maria Elisa Marcondes. **Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂**. *Estud. Av.* 4, 204-220, 1990. DOI: 10.1590/S0103-40141990000200010 .
- (9) ROHMANN, M.; KOTHE, M.; LEITNER, Walter; et.al.; **Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water**. *Angew. Chem.* 55, 8966-8969, 2016. DOI: 10.1002/anie.201603878
- (10) SILVA, Gelson T.; LOPES, Osmando; DIAS, Eduardo; et.al; **Redução de CO₂ em Hidrocarbonetos e Oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios**. *Quim. Nova*, 44, 963-981, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170745
- (11) ISHIDA, Hitoshi; TANAKA, Koji; TANAKA, Toshio. **The Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Ruthenium Carbonyl complexes**. *Chem Letters*, 405-406, 1985. DOI: 10.1246/cl.1985.405
- (12) INOUE, Tooru; FUJISHIMA, Akira; KONOSHI, Satoshi; HONDA, Kenichi. **Photoelectrocatalytic reduction of Carbon Dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders**. *Nature*, 277, 637-638, 1979. DOI: 10.1038/277637a0
- (13) ALVAREZ, Andrea; BANSODE, Atul; URAKAWA, Atsushi; et. al. **Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes**. *Chem. Rev.* 117, 9804-9838, 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00816
- (14) QADIR, Muhammad I.; WEILHARD, Andreas; FERNANDES, Jesum A.; DUPONT, Jairton; et. al; **Selective Carbon Dioxide Hydrogenation Driven by Ferromagnetic RuFe Nanoparticles in Ionic Liquids**. *ACS Catal.* 8, 1621-1627, 2018. DOI: 10.1021/acscatal.7b03804

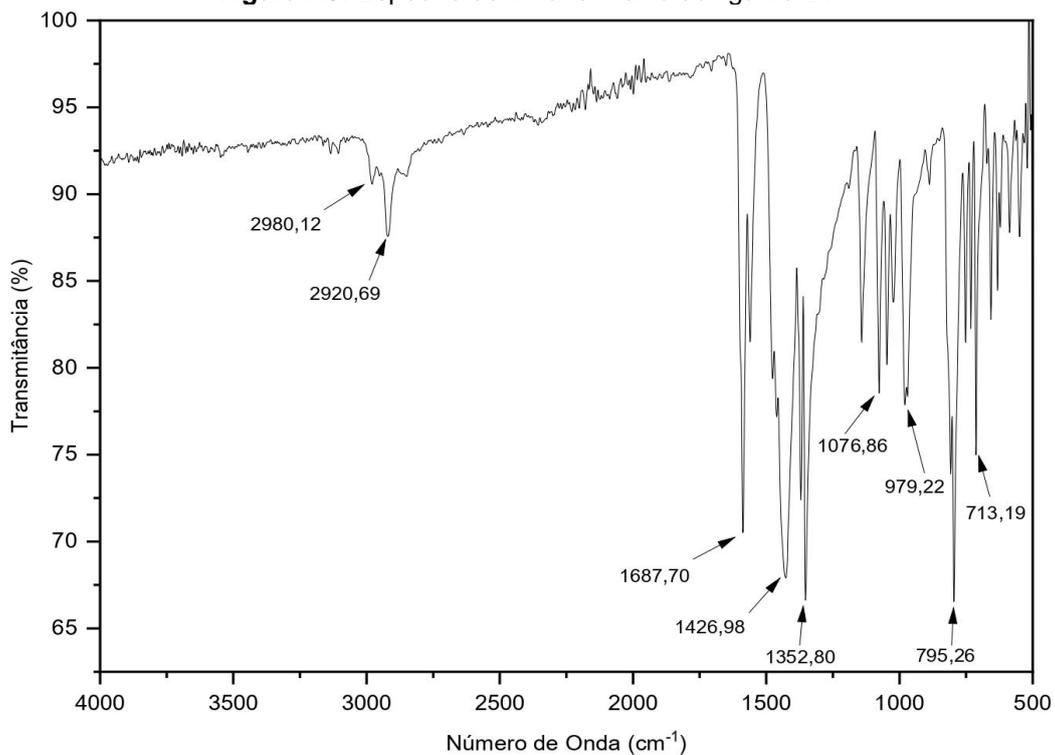
- (15) MARCILLA, Rebeca; MECERREYES, David. **Líquidos Iónicos: fascinantes compuestos para la química del siglo XXI.** *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 22-28, 2005.
- (16) YASAKA, Yoshiro; WAKAI, Chihiro; MATUBAYASI, Nobuyuki; NAKAHARA, Masaru. **Controlling the Equilibrium of Formic Acid with Hydrogen and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid.** *J. Phys. Chem.* 114, 3510-3515, 2010. DOI: 10.1021/jp908174s
- (17) HAN, Buxing; ZHANG, Zhaofu; XIE, Ye; LI, Wenjing; et.al.; **Hydrogenation of Carbon Dioxide is Promoted by a Task-Specific Ionic Liquid.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1127-1129, 2008. DOI: 10.1002/anie.200704487.
- (18) JAMESON, Donald L.; GOLDSBY, Kenneth A.; **2,6-Bis(N-pyrazolyl)pyridines: The Convenient Synthesis of a Family of Planar Tridentate N₃ Ligands That Are Terpyridine Analogues.** *J. Org. Chem.* 55, 4992-4994, 1990. DOI: 10.1021/jo00304a007
- (19) HALCROW, Malcolm A.; KILNER, Colin A.; THORNTON-PETT, Mark; **2,6-bis-(3-trifluoromethylpyrazol-1-yl)-pyridine.** *Acta Cryst.* C56, 2000, 213-214. DOI: 10.1107/s0108270199013852
- (20) SUN, Xiaojiao; YU, Zhengkun; WU, Sizhong; XIAO, Wen-Jing. **Base Effect and Inhibition of Catalytic Activity in Palladium-Catalyzed N-Heteroarylation of Pyrazoles with 2,6-Dibromopyridine.** *Organometallics* 24, 2959-2963, 2005. DOI: 10.1021/om0501576
- (21) BEACH, Nicholas J.; SPIVAK, Gregory J.; **Ruthenium complexes supported by 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridines.** *Inorg. Chem. Acta* 343, 244-252, 2003. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)01173-8
- (22) DENG, Haixia; YU, Zhengkun; DONG, Jinhua; WU, Sizhong. **2,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)pyridine: A Useful Pseudo-N₃ Ligand in Efficient Ruthenium(II) - Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones.** *Organometallics* 24, 4110-4112, 2005. DOI: 10.1021/om050467o
- (23) CATALANO, Vincent; KURTARAN, Raif; HECK, Ryan A.; OHMAN, Anna; HILL, Michael. **Bdmpp complexes of Ru(II) as structural analogs for Ru(II)-2,2':6,2'-terpyridine species (where bdmpp is 2,6bis(3,5-dimethyl-N-pyrazoyl)pyridine).** *Inorg. Chimica Acta* 2, 181-188, 1999. DOI: 10.1016/S0020-1693(98)00409-5
- (24) FARMER, Victoria; WELTON, Tom. **The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts.** *Green Chem.* 4, 97-102, 2002. DOI: 10.1039/b109851a
- (25) JUNGES, Carlos H.; DRESCH, Lucielle C.; COSTA, Miriã; TIRLONI, Bárbara; CASAGRANDE, Osvaldo; STIELER, Rafael; **Pyrazolyl-phosphinoyl nickel (II) complexes: synthesis, characterization and ethylene dimerization studies.** *Appl. Organometal. Chem.* 33, 2019. DOI: 10.1002/aoc.4887
- (26) DRESCH, Lucielle; ARAÚJO, Bruno B.; CASAGRANDE, Osvaldo.; STIELER, Rafael; **A novel class of nickel (II) complexes containing selenium-based bidentate ligands Applied in ethylene oligomerization.** *RSC Adv.*, 6, 2016, 104338-104344. DOI: 10.1039/C6RA18987C

Apêndice A - Caracterizações para L1**Figura A1:** Espectro de RMN ^1H do ligante L1.

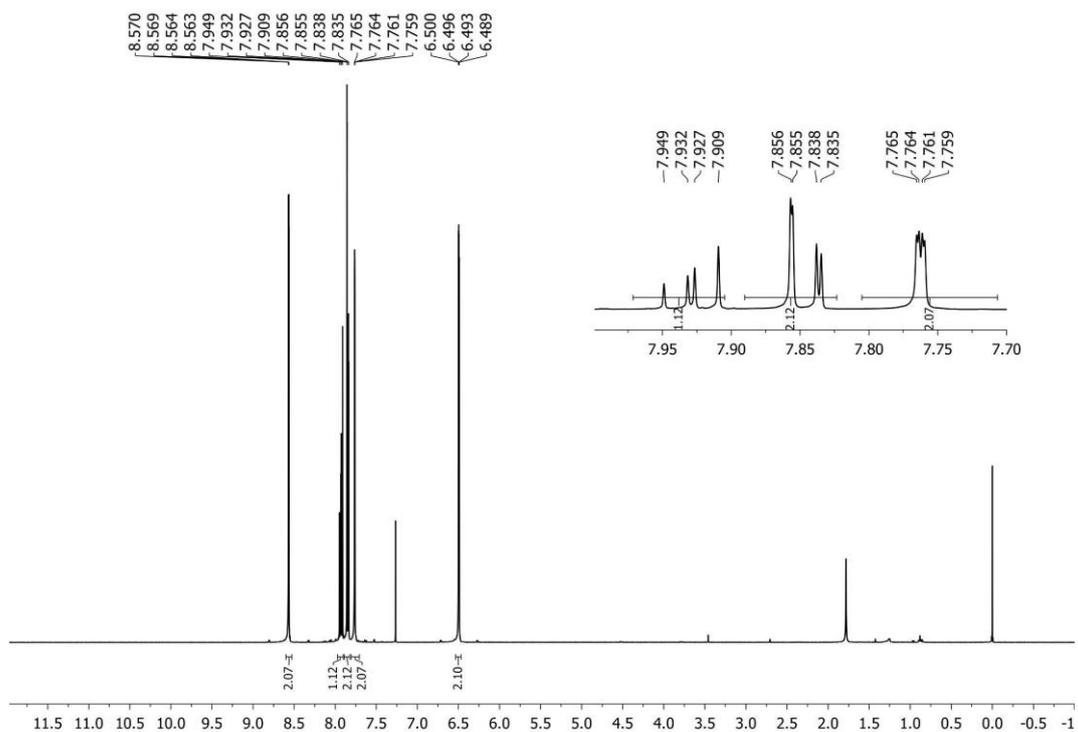
Fonte: a autora.

Figura A2: Espectro de RMN ^{13}C do ligante L1.

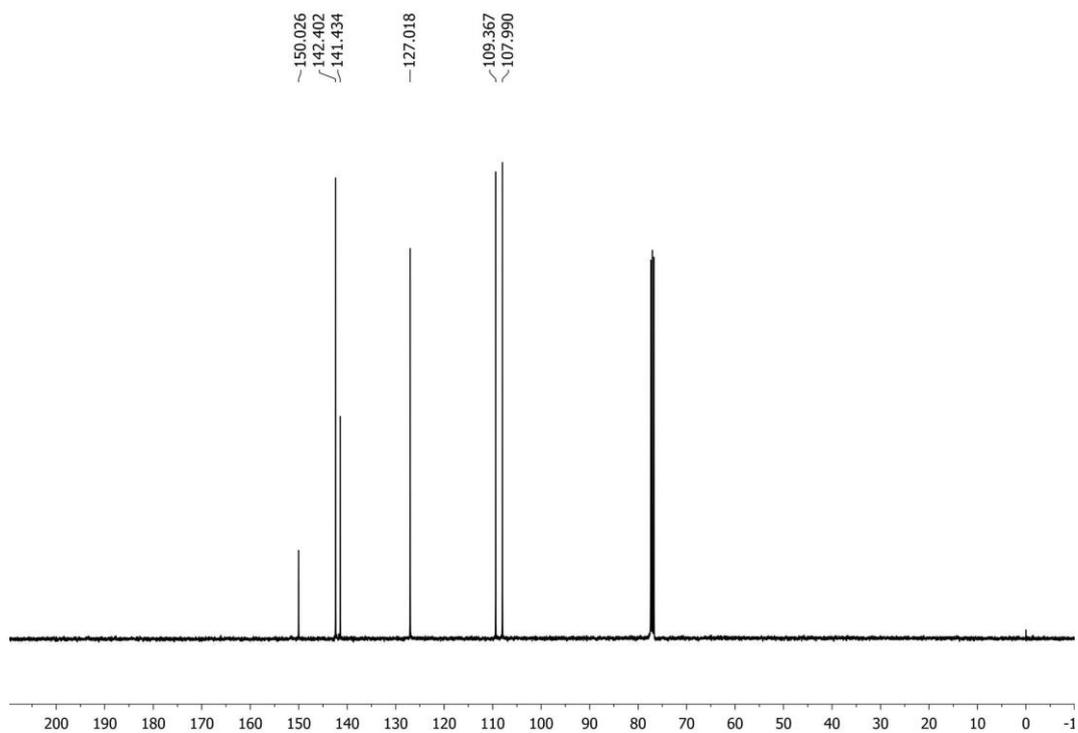
Fonte: a autora.

Figura A3: Espectro de Infravermelho do ligante L1.

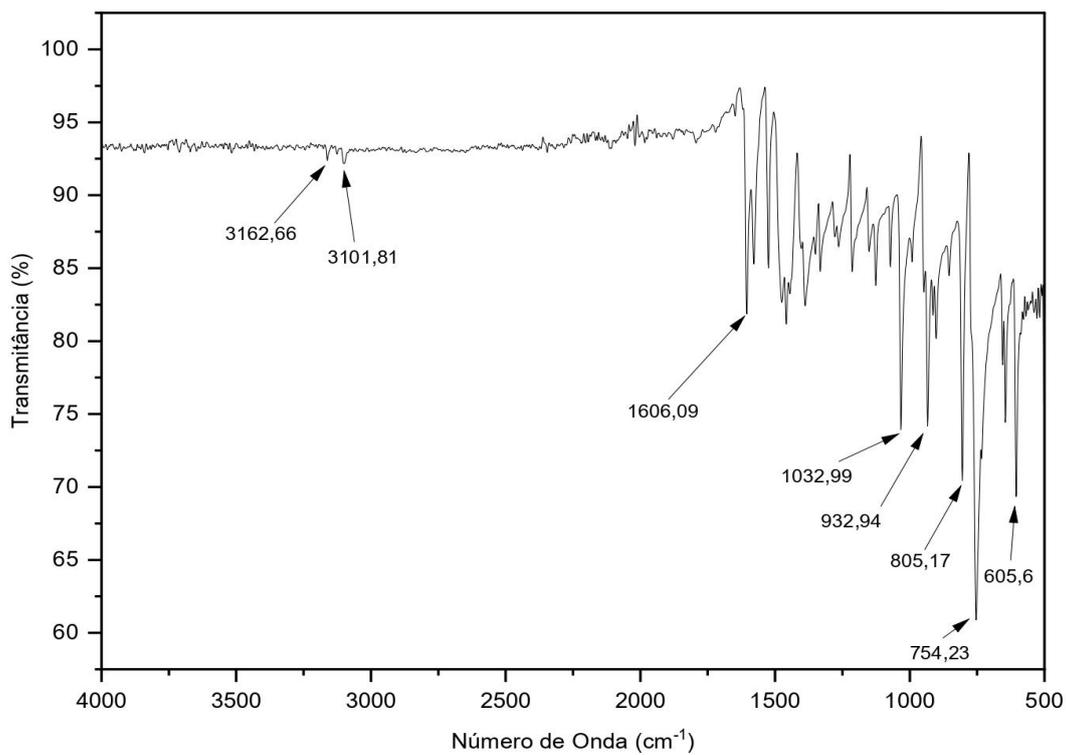
Fonte: a autora.

Apêndice B - Caracterizações para L2**Figura B1: Espectro de RMN ^1H do ligante L2.**

Fonte: a autora.

Figura B2: Espectro de RMN ^{13}C do ligante L2.

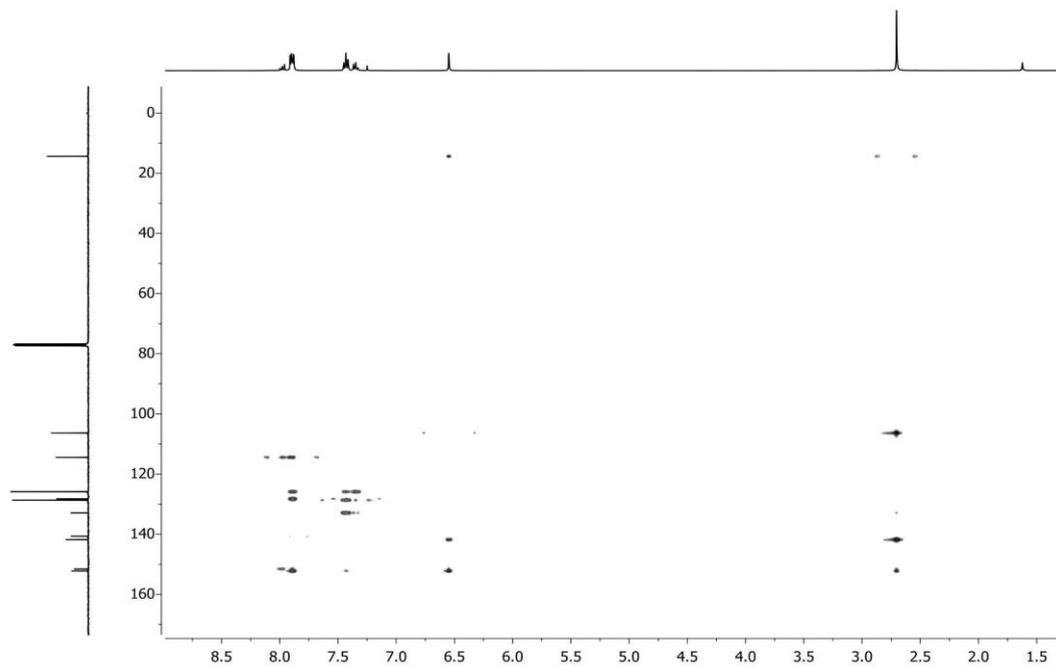
Fonte: a autora.

Figura B3: Espectro de Infravermelho do ligante L2.

Fonte: a autora.

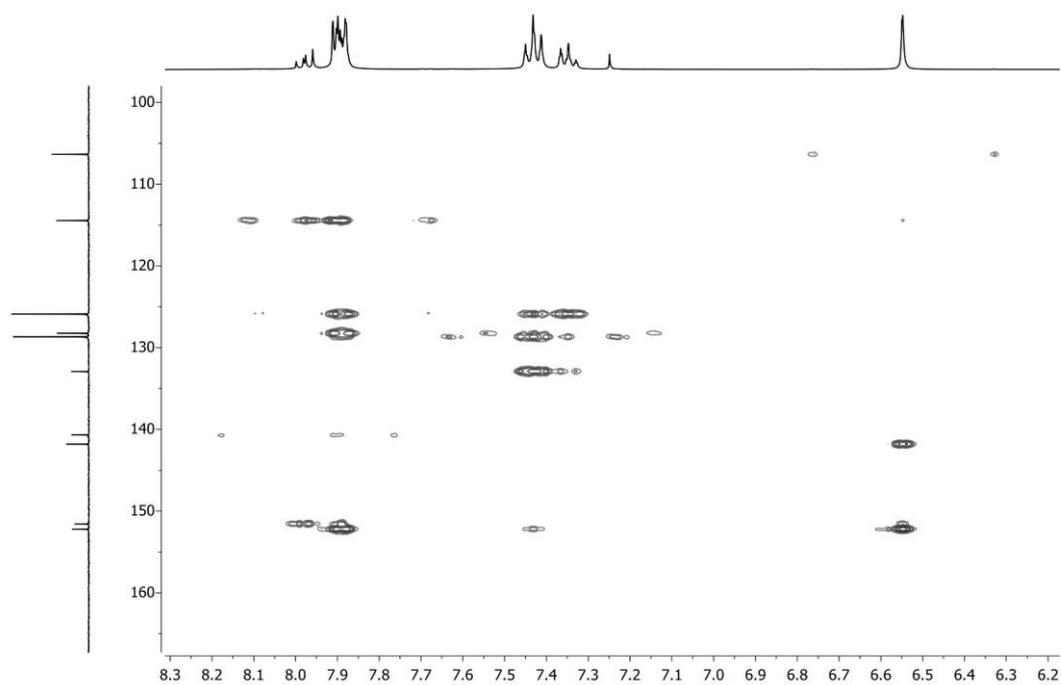
Apêndice C - Caracterizações para L3

Figura C1: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do ligante **L3** entre 1,0-9,5 ppm (^1H) e -0,50-170 ppm (^{13}C).



Fonte: a autora.

Figura C2: Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do ligante **L3** entre 6,20-8,30 ppm (^1H) e 95,0 - 170 ppm (^{13}C).



Fonte: a autora.

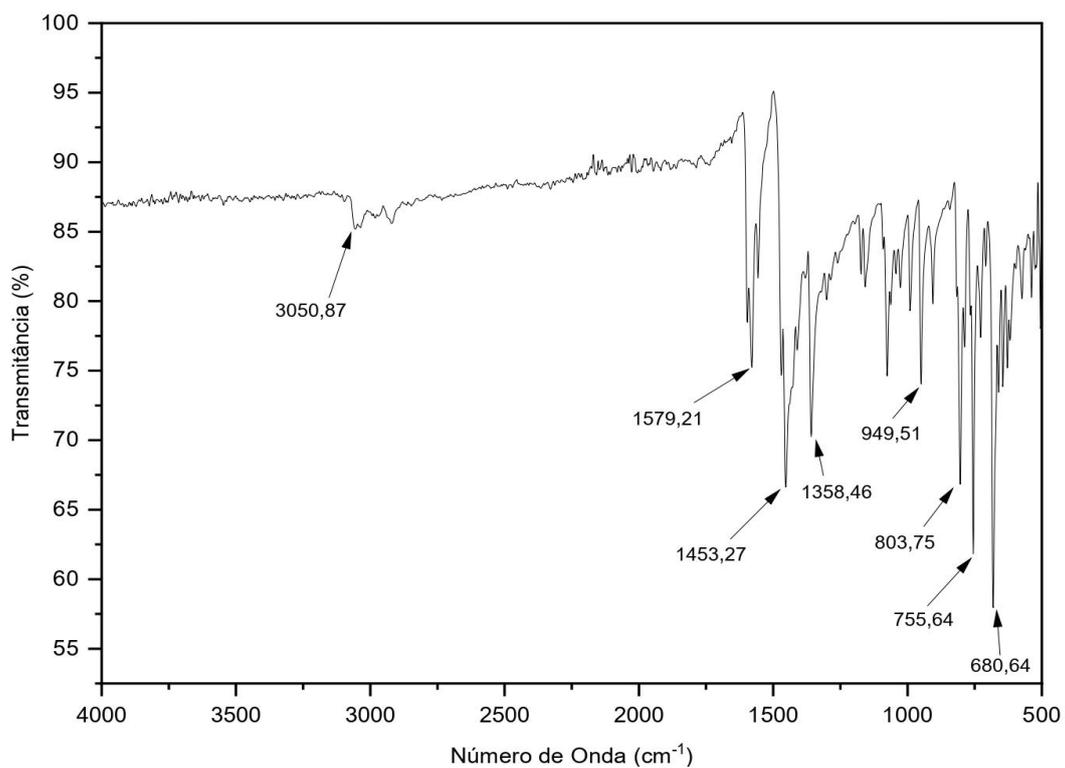
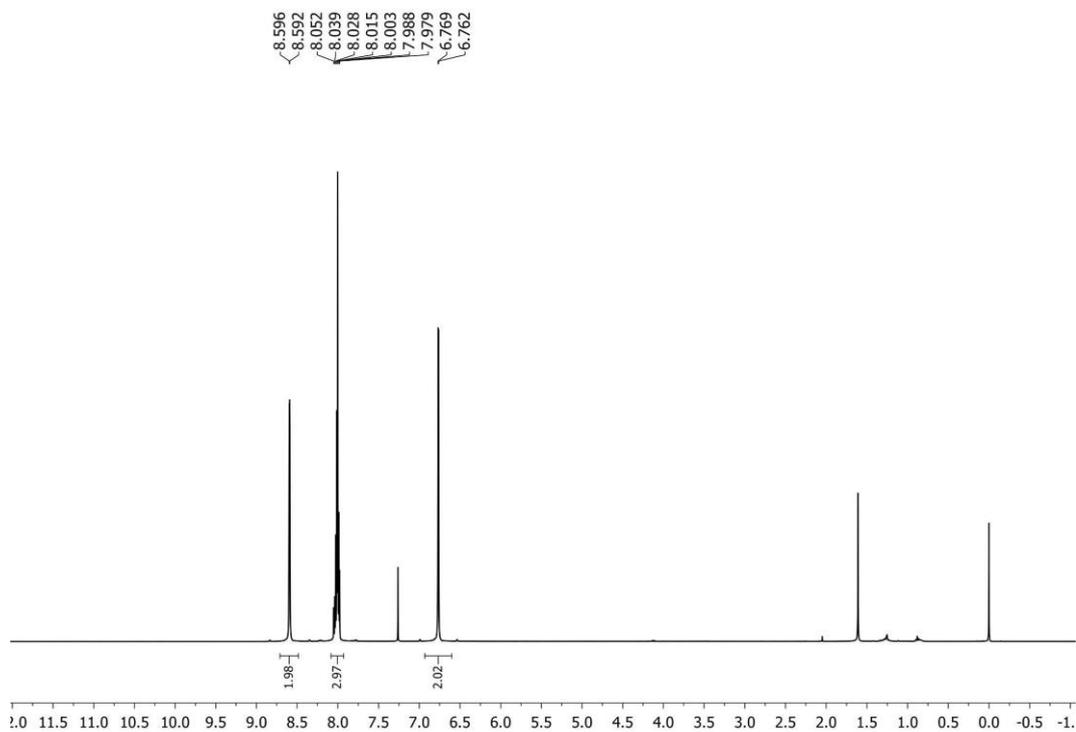
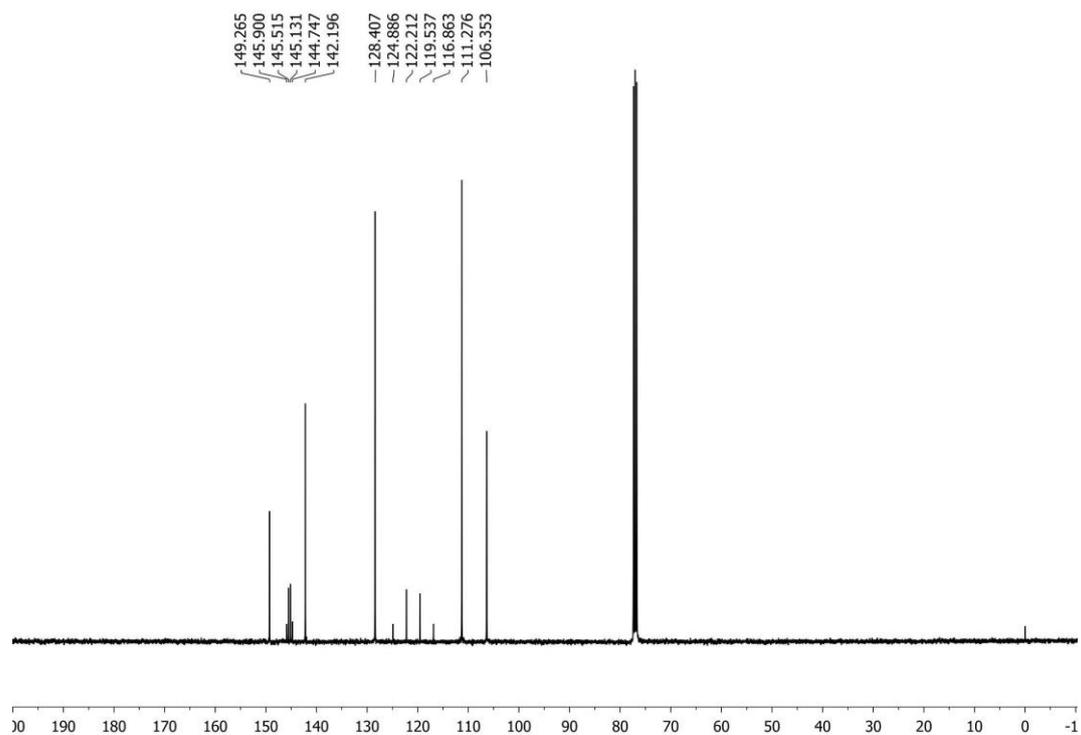
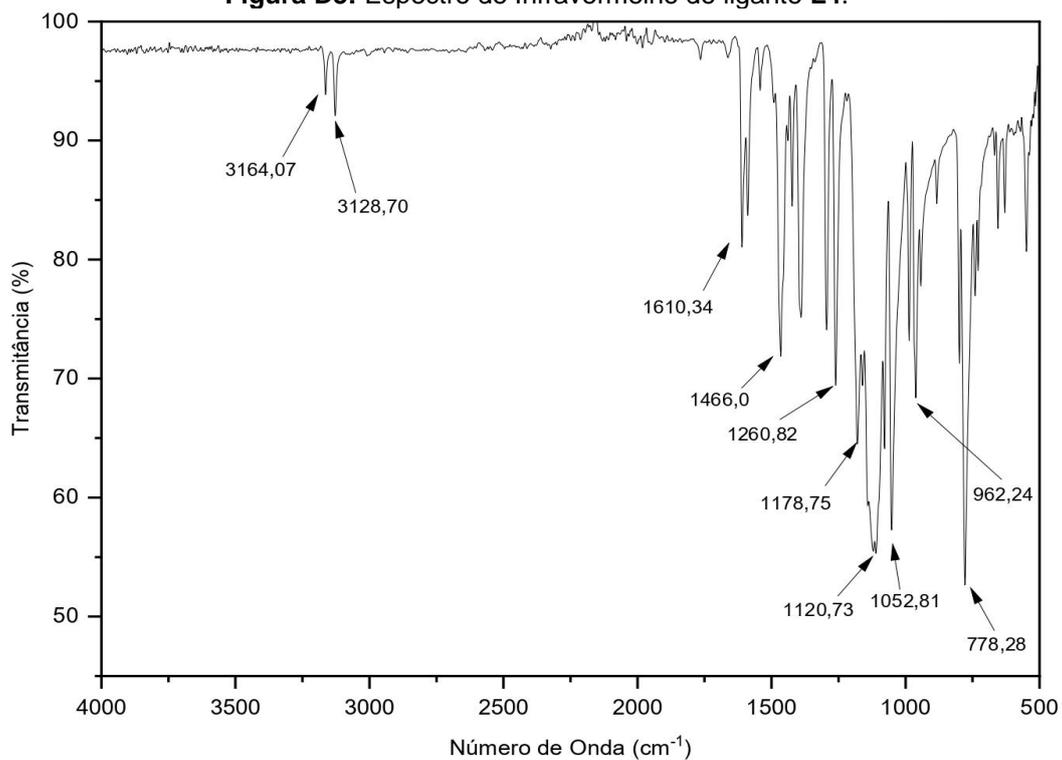
Figura C3: Espectro de Infravermelho do ligante L3.**Apêndice D - Caracterizações para L4****Figura D1:** Espectro de RMN ¹H do ligante L4.

Figura D2: Espectro de RMN ^{13}C do ligante L4.

Fonte: a autora

Figura D3: Espectro de Infravermelho do ligante L4.

Fonte: a autora.

Apêndice E - Caracterizações para Complexo Ru2

Figura E1: Espectrometria de massas do complexo Ru2.

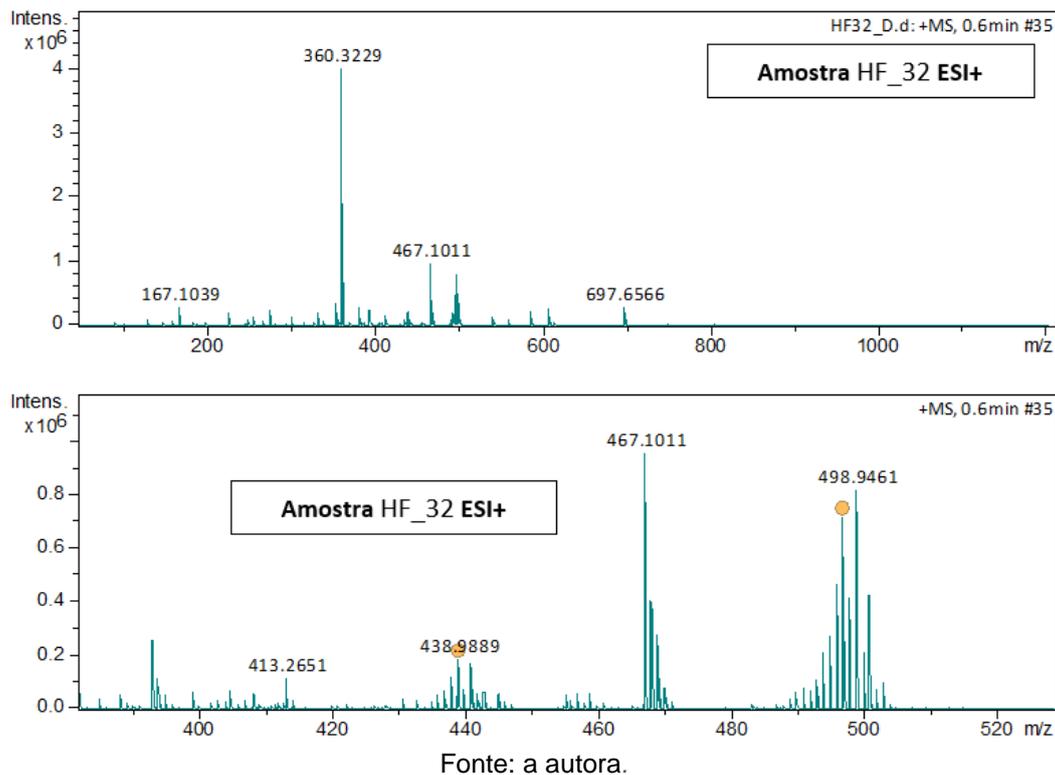


Figura E2: Perfil isotópico experimental (acima) e teórico (abaixo) para o Ru2, íon em $m/z = 438,9897$.

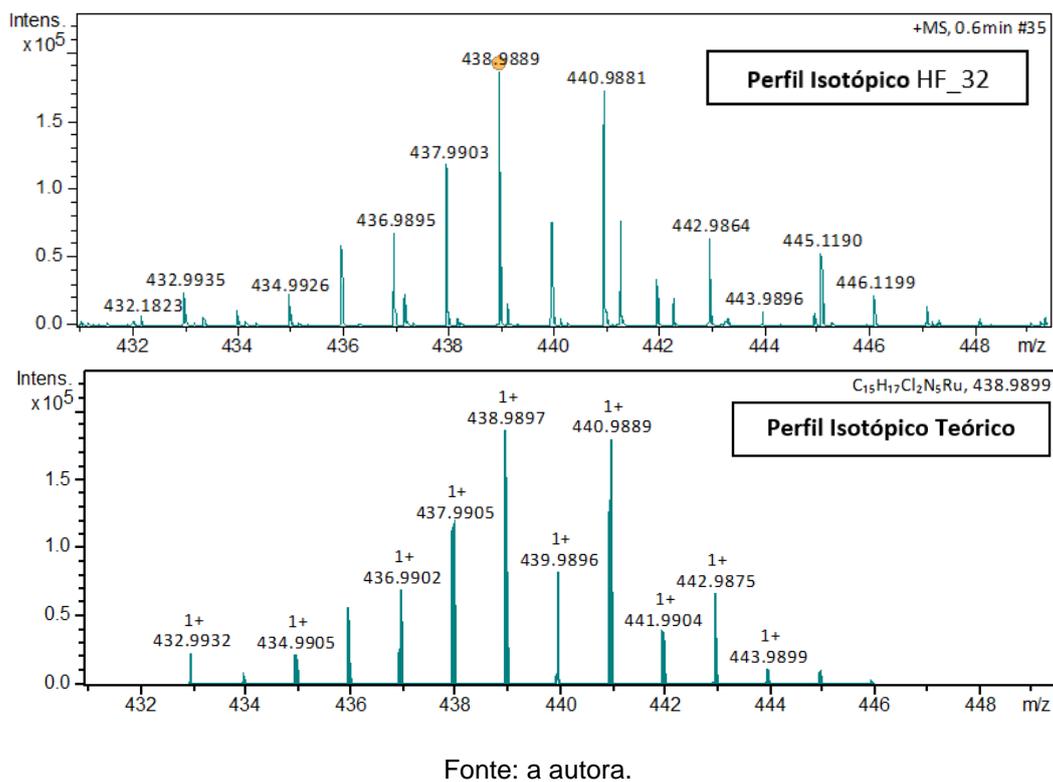
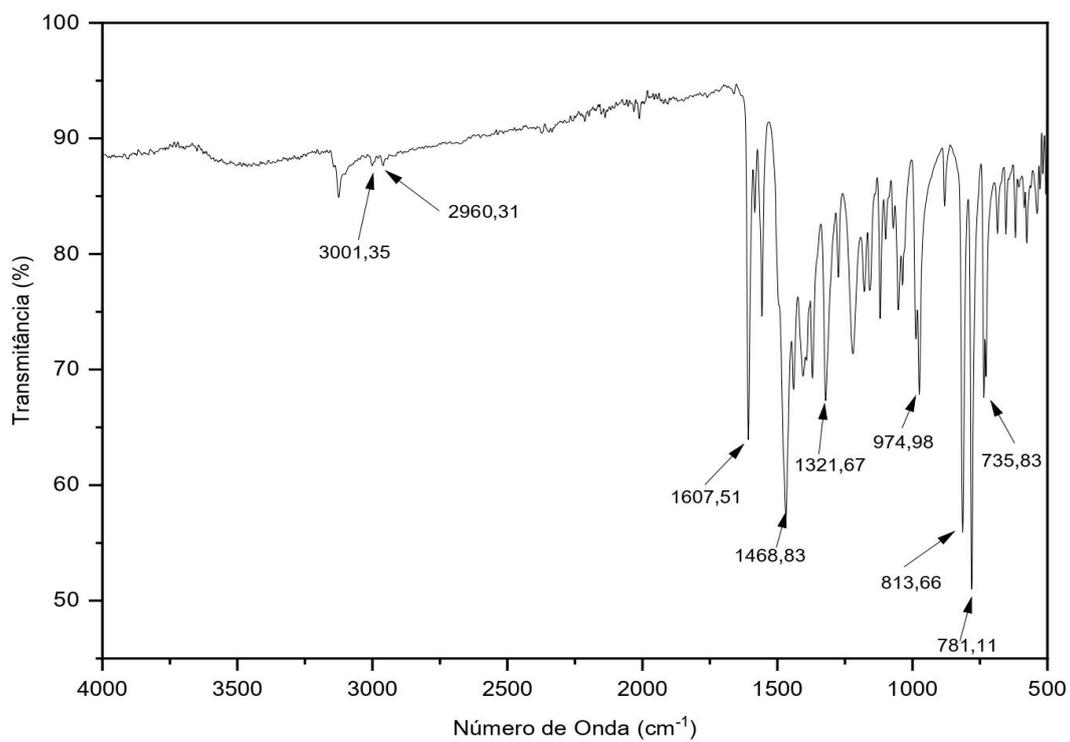
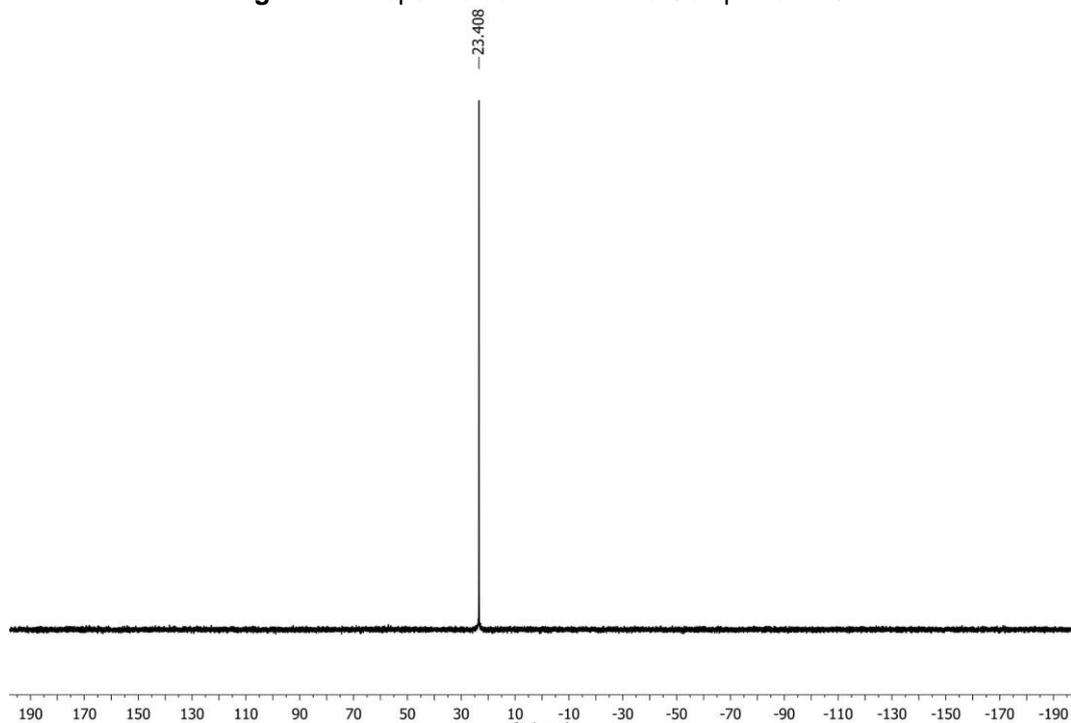


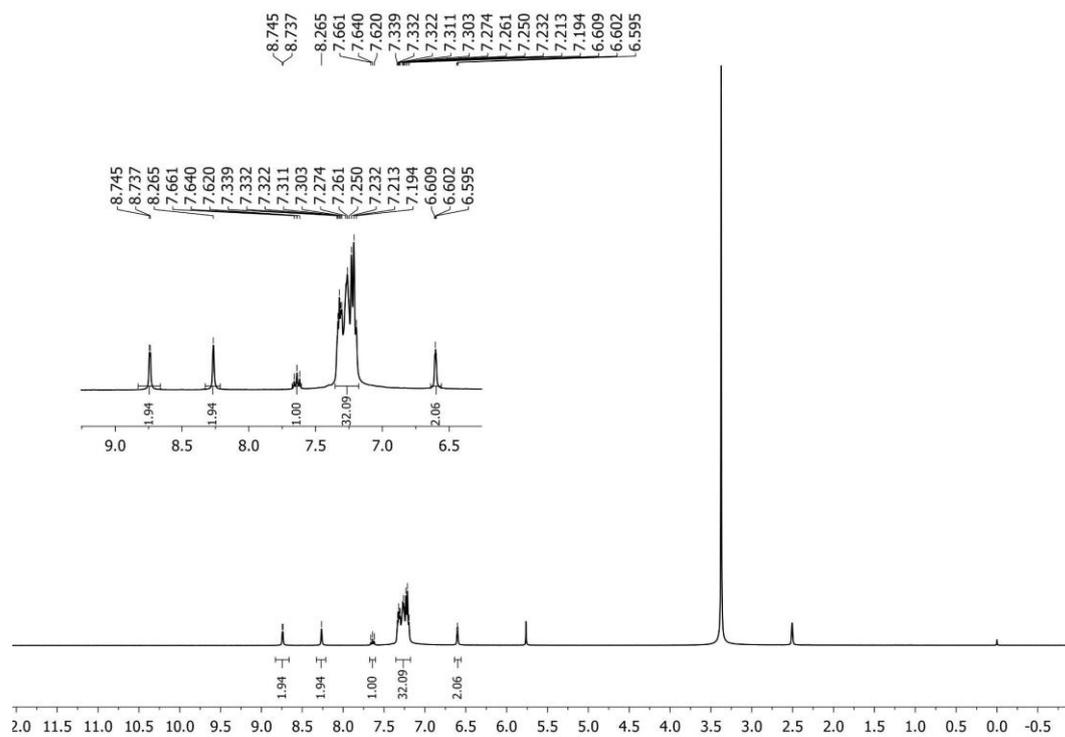
Figura E3: Espectro de Infravermelho Ru2.

Fonte: a autora.

Apêndice F - Caracterizações para Complexo Ru3**Figura F1:** Espectro de RMN ³¹P do Complexo Ru3.

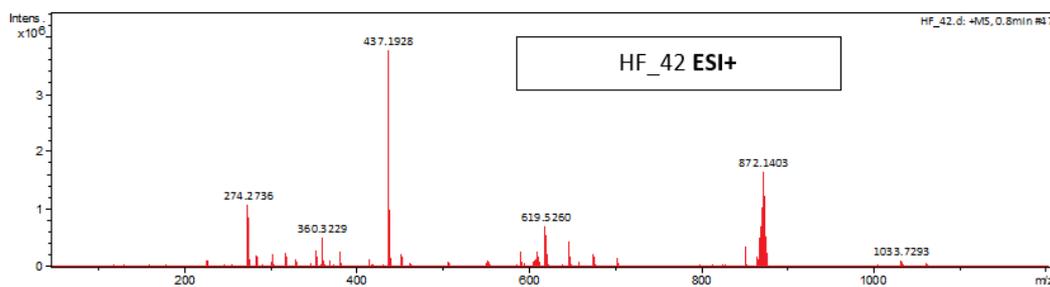
Fonte: a autora.

Figura F2: Espectro de RMN ^1H do Complexo Ru3.



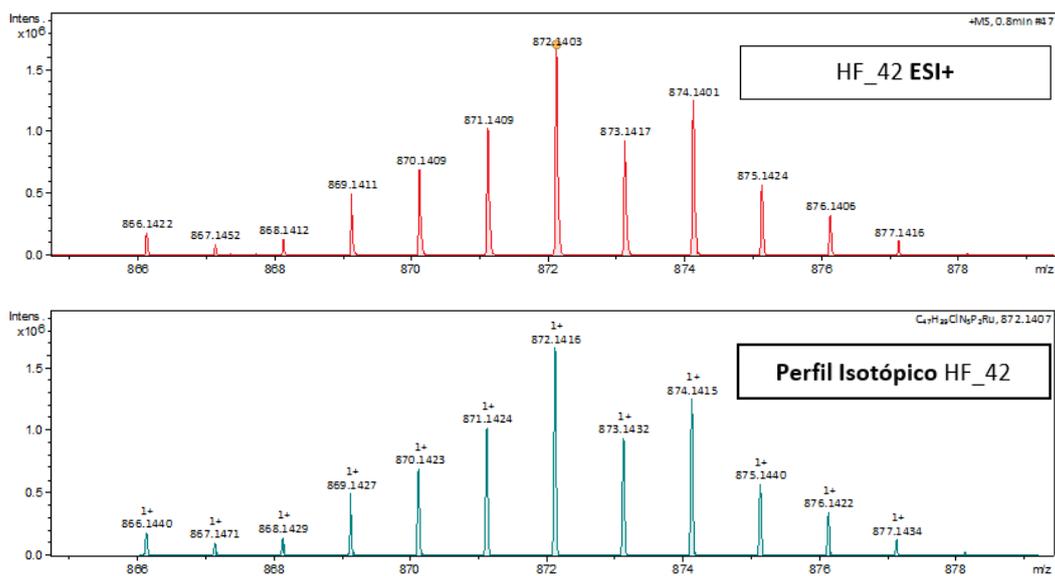
Fonte: a autora.

Figura F3: Espectrometria de massas do complexo Ru3.



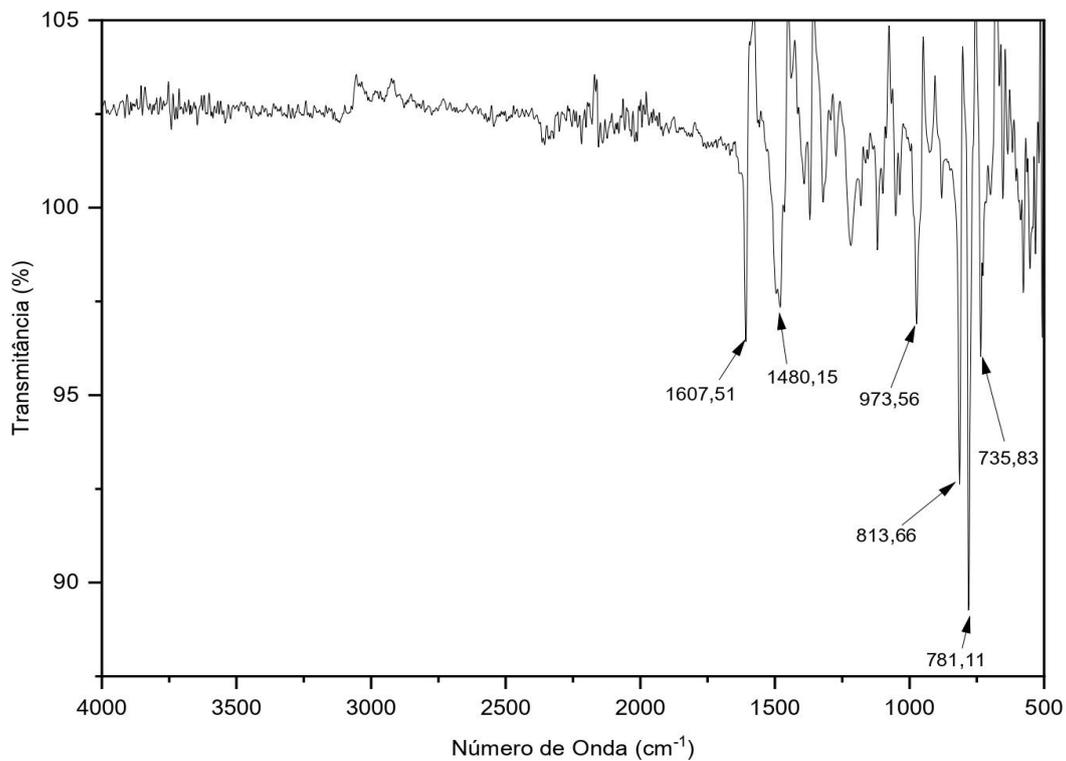
Fonte: a autora.

Figura F4: Perfil isotópico experimental (acima) e teórico (abaixo) do complexo Ru3.



Fonte: a autora.

Figura F5: Espectro de Infravermelho Ru3.



Fonte: a autora.