

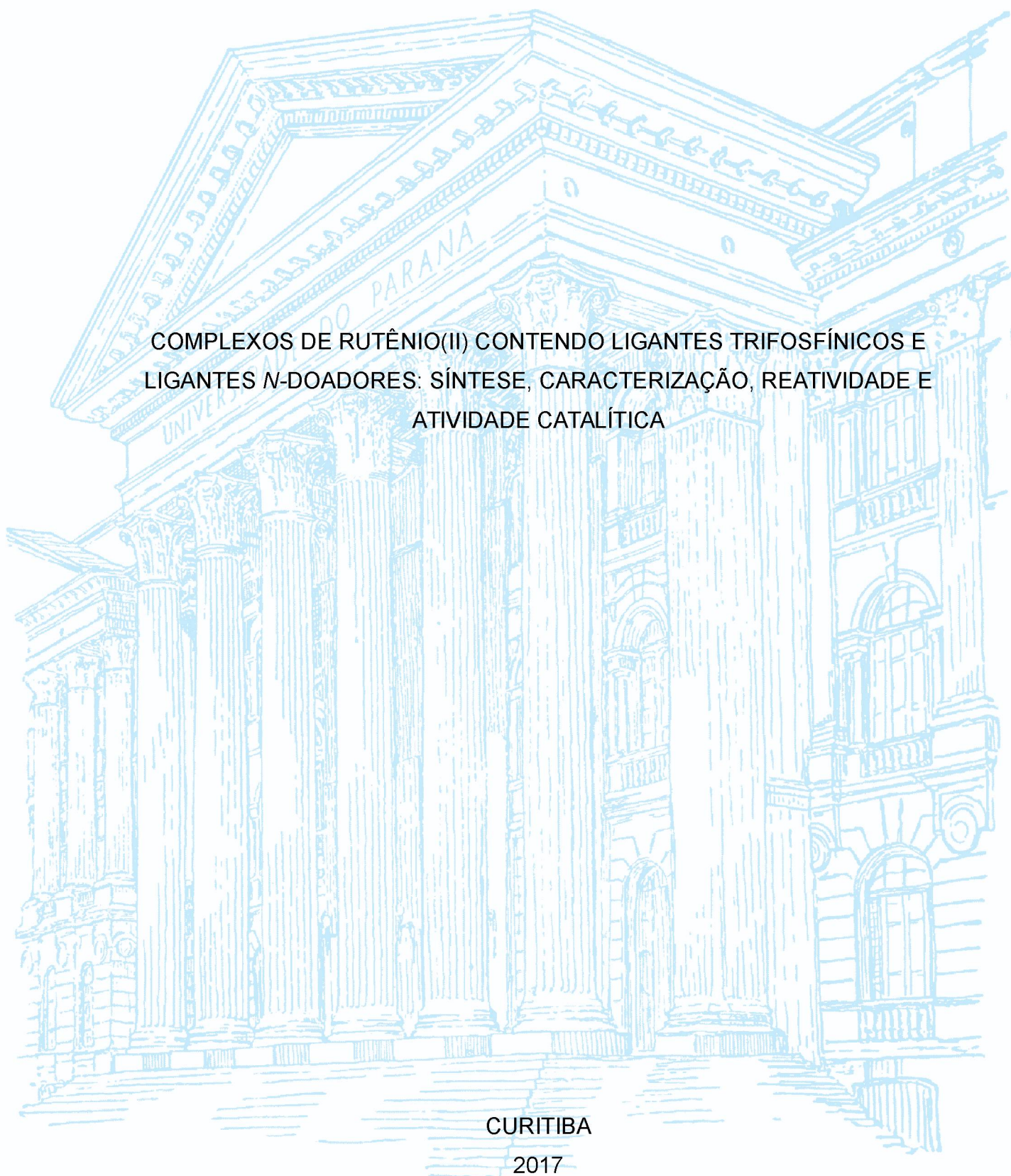
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

OTÁVIO FUGANTI

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES TRIFOSFÍNICOS E  
LIGANTES N-DOADORES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E  
ATIVIDADE CATALÍTICA

CURITIBA

2017



OTÁVIO FUGANTI

COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO LIGANTES TRIFOSFÍNICOS E  
LIGANTES N-DOADORES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E  
ATIVIDADE CATALÍTICA

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Doutor em Química  
pelo Programa de Pós-Graduação em  
Química – Área de Química Inorgânica,  
Setor de Ciências Exatas da Universidade  
Federal do Paraná.

**Orientador:** Prof. Dr. Márcio P. de Araujo

*\*bolsista CNPq*  
*Admissão 07/2013*

Curitiba  
2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

F957c Fuganti, Otávio

Complexos de rutênio (II) contendo ligantes trifosfínicos e ligantes n-doadores: síntese, caracterização, reatividade e atividade catalítica. [recurso eletrônico] / Otávio Fuganti – Curitiba, 2017.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Química Inorgânica, Setor de Ciências Exatas.

Orientador: Prof. Dr. Márcio P. de Araujo

1. Química. 2. Rutênio. 3. Ligantes (bioquímica). I. Universidade Federal do Paraná. II. Araujo, Márcio P. de. III. Título.

CDD 546.632

---

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

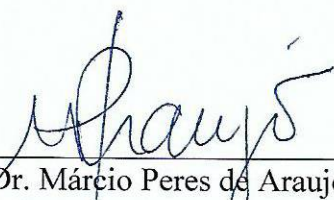
TERMO DE APROVAÇÃO


**COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO LIGANTES  
TRIFOSFÍNICOS E LIGANTES N-DOADORES: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E ATIVIDADE CATALÍTICA**


por


OTÁVIO FUGANTI

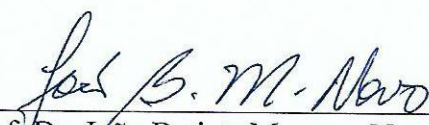
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dr.ª Karen Wohnrath  
Dep. de Química – UEPG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Roberto Xavier  
Dep. de Química – UDESC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto  
Dep. de Química – UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Batista Marques Novo  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 18 de dezembro de 2017.

*Dedico*

*À minha família e em especial as  
minhas falecidas avós, Elza e Elvira*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo pela orientação, amizade e apoio nesta jornada.

Aos membros da banca Prof. Dr. Fernando Roberto Xavier, Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto, Prof. Dr. João Batista Marques Novo e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karen Wohnrath pelo aceite em participar da banca examinadora.

Aos amigos de laboratório, Lucas Emanuel (Jovem), Patrícia Appelt (Pateee), Francisco Fagundes (Chicones) e Juliana, por me aguentar todos esses anos, e aos alunos de iniciação científica Rafael e Camila.

Aos amigos do laboratório de síntese orgânica Rodolfo e Valmir que além das risadas proporcionaram grandes discussões.

Ao Prof. Dr. Alfredo Marques pelas contribuições não só durante o doutorado, mas por toda a minha formação acadêmica. Aos demais professores do Departamento de Química da UFPR por direta ou indiretamente contribuir com o meu aprendizado.

Ao meu amigo Denis Gulin pela amizade e aprendizado.

Aos meus amigos Julio Cesar da Rocha e Katiane Domingos por sempre estarem ao meu lado, mesmo que em pensamento.

Aos amigos Camila, Gabriel e Danilo pelas risadas, mesmo nos piores momentos.

Em especial a minha família pelo amor e apoio que me deram em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Com o objetivo de estudar o comportamento de complexos de rutênio (II) com ligantes trifosfínicos tripodais, foi sintetizada uma série de complexos com ligantes *N-N* e *N-O*, complexos contendo a ligação Ru-H além de testada a reatividade frente a algumas espécies, tais como CO, NaBH<sub>4</sub>, HCl e Na(HCOO). Os complexos precursores [RuCl(OAc)(TRIPHOS)], TRIPHOS = tdpme (**4a**) ou etp (**4b**), foram reativos frente ao CO e ao HCl, formando espécies majoritariamente com duas moléculas de CO coordenadas e espécies binucleares com cloretos em ponte, respectivamente. Para as reações com NaBH<sub>4</sub> e Na(HCOO) não foram observadas espécies contendo hidreto coordenado. O complexo **4a** reage com ligantes *N-N* (*R,R*-dppe) e *N-O* (glicina, metilalanina e L-tirosina) formando complexos puros. Por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, constatou-se que o ligante acetato está coordenado de forma monodentada com ligação de hidrogênio intramolecular, porém impurezas ou mistura de isômeros são obtidas para os ligantes *N-O* (L-fenilalaninol, L-alanina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina e L-fenilalanina). Para o complexo **4b**, uma mistura de isômeros é obtida para os dois tipos de ligantes *N*-doadores. Complexos de fórmula geral [Ru(OAc)<sub>2</sub>(TRIPHOS)] foram sintetizados a partir do complexo [Ru(OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. A espécie [Ru(OAc)<sub>2</sub>(tdpme)] se mostrou instável não sendo possível a sua caracterização. Porém, a espécie [Ru(OAc)<sub>2</sub>(etp)] apresentou dois isômeros, dependendo do solvente utilizado na reação. Se conduzida em tolueno, o isômero gerado é o facial e o isômero meridional é gerado se feita em diclorometano. O isômero meridional foi utilizado na síntese do complexo [Ru(OAc)(bipy)etp]PF<sub>6</sub> o qual foi analisado por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, indicando a presença do ligante *N-N* e do acetato coordenado de forma monodentada. O complexo *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**) foi isolado e caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Este complexo sofre isomerização, quando em solução, para o **4b1** no qual o ligante etp está coordenado de modo facial. Os complexos [RuH(bipy)etp]PF<sub>6</sub>, [RuH(bipy)tdpme]PF<sub>6</sub> e [RuH(ampy)tdpme]PF<sub>6</sub>, foram isolados e caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, indicando a formação da ligação Ru-H. Cálculos de modelagem molecular utilizando a teoria do funcional de densidade – TFD foram realizados para os complexos **4a** e os para os três isômeros do **4b**, os quais indicaram uma predominância dos orbitais atômicos do rutênio nos orbitais moleculares de valência nas quatro estruturas estudadas. A modelagem indicou ainda que o isômero **4b2** é o menos estável dentre os três isômeros do **4b**.

Palavras-chave: TFD, complexos de rutênio(II), ligantes tripodais, tdpme, etp, acetato.

## ABSTRACT

In order to study the behavior of ruthenium (II) complexes with tripodal triphosphine ligands, several complexes with *N-N* and *N-O* ligands and Ru-H containing complexes were synthesized. The reactivity of such complexes was evaluated with CO, NaBH<sub>4</sub>, HCl and Na(HCOO). The precursor complexes [RuCl(OAc)(TRIPHOS)], TRIPHOS = tdpme (**4a**) or etp (**4b**), were reactive towards CO and HCl, forming species with two coordinated CO and binuclear species with bridged chlorides, respectively. The reactions with NaBH<sub>4</sub> and Na(HCOO) were unsuccessful and no hydride containing species were observed. The **4a** complex reacts with *N-N* (R,R-DPEN) and *N-O* ligands (glycine, methylalanine and L-tyrosine) to form pure complexes evidenced by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR, in which the acetate act as a monodentate ligand, stabilized by an intramolecular hydrogen bond, however, impurities or mixture of isomers are obtained for the *N-O* ligands (L-phenylalaninol, L-alanine, L-valine, L-leucine, L-isoleucine and L-phenylalanine). For complex **4b**, a mixture of isomers is obtained for the two types of *N*-donor ligands. Complexes with general formula [Ru(OAc)<sub>2</sub>(TRIPHOS)] were synthesized from the complex [Ru(OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. The species [Ru(OAc)<sub>2</sub>(tdpme)] was unstable and preventing further characterization. However, the [Ru(OAc)<sub>2</sub>(etp)] species showed two isomers, depending on the solvent used in the reaction. The reactions carried out in toluene, yielded the facial isomer and the meridional isomer obtained in dichloromethane. The meridional isomer was used in the synthesis of the [Ru(OAc)(bipy)etp]PF<sub>6</sub> complex which was analyzed by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR and infrared spectroscopy, indicating the presence of the *N-N* ligand and the monodentate coordination of the acetate. The mer-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**) complex was isolated and characterized by <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR and infrared spectroscopy. This complex undergoes isomerization when in solution yielding **4b1**, in which the etp ligand is coordinated in facial mode. The [RuH(bipy)etp]PF<sub>6</sub>, [RuH(bipy)tdpme]PF<sub>6</sub> and [RuH(ampy)tdpme]PF<sub>6</sub> complexes were isolated and characterized by <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR and infrared spectroscopy, indicating the formation of the Ru-H bond. Molecular modeling calculations using the density functional theory - DFT were performed for complexes **4a** and for the three isomers of **4b**, indicating predominance of the ruthenium atomic orbitals in the frontier molecular orbitals for the four complexes studied. The modeling also indicated that the **4b2** isomer is the least stable among the three isomers of **4b**.

Keywords: DFT, ruthenium(II) complexes, TRIPHOS, tdpme, etp, acetate.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral de uma reação de redução de cetonas catalisada por um complexo de rutênio .....	2
Figura 2. Complexo precursor $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ e ligante TRIPHOS (tdpme) utilizados em reações com ácido fórmico.....	5
Figura 3: Exemplos de diaminas utilizadas em catálise .....	5
Figura 4: Representação da ligação Metal-Fosfina em um complexo. a) Doação $\sigma$ ; b) retroligação $\pi$ do metal para um orbital $\sigma^*$ do ligante .....	6
Figura 5: Exemplos de ligantes tripodais trifosfínicos.....	6
Figura 6: Estruturas normalmente encontradas para os complexos com ligantes TRIPHOS .....	7
Figura 7: Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})_2]$ evidenciando duas formas de coordenação do ligante etp, meridional e monodentada, alguns grupos fenílicos foram omitidos <sup>[39]</sup> .....	8
Figura 8: Número de publicações por ano (1975-2014) com o tópico 'density functional' ou 'DFT' de acordo com o Web of Science Core Collection (Fevereiro de 2015). O número de publicações depende do critério de pesquisa <sup>[49]</sup> .....	9
Figura 9: Esquema da síntese dos complexos.....	14
Figura 10: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b2), em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz.....	22
Figura 11: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos <i>fac</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b1) e <i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b2), em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz .....	23
Figura 12: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b2), em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz.....	24
Figura 13: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b2), em pastilha de KBr .....	24
Figura 14: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b2) inicial, após 1 dia, 2 dias, 3 dias e 6 dias no tubo de RMN, em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz	25

Figura 15: Representação ORTEP dos complexos [RuCl(ampy)(etp)]PF <sub>6</sub> (ampy-4b), esquerda, e [RuCl(bipy)(etp)]PF <sub>6</sub> (bipy-4b), direita. Elipsóides termiais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização .....	26
Figura 16: Possíveis estruturas dos produtos da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com CO(g) .....	27
Figura 17: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do sólido isolado da reação do composto [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com CO(g), em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz .....	28
Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com CO(g), em pastilha de KBr.....	29
Figura 19: Espectros de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}: do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com CO(g), em diclorometano:MeOH, na proporção de 1:3 (preto); tubo de RMN, 1 atmosfera de CO(g) (verde); tubo de RMN, 1 atmosfera de CO(g), dia seguinte (vermelho). Em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz. [RuCl <sub>2</sub> (CO)tdpme] (azul), em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – 81 MHz, com capilar H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% em D <sub>2</sub> O. Mais informações no texto. ....	30
Figura 20: Esquema de formação dos produtos da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com CO(g) .....	31
Figura 21: Possíveis isômeros geométricos para complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1).....	31
Figura 22: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do sólido da reação do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) com CO(g), em diclorometano:MeOH (proporção de 1:3), em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	32
Figura 23: Possíveis estruturas dos produtos, do sólido isolado, da reação do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1)com CO(g).....	33
Figura 24: Espectro na região do infravermelho do sólido da reação do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) com CO(g), em pastilha de KBr.....	33
Figura 25: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do composto <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) com CO(g) no tubo de RMN, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	34

Figura 26: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ comparativo da reação do composto <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) com CO(g) no tubo de RMN, após a adição de CO(g) (superior) e após um dia (inferior), em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz. Atribuições conforme texto. ....	35
Figura 27: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) com $\text{NaBH}_4$ , em $\text{CDCl}_3$ – 200 MHz.....	36
Figura 28: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(etp)] (4b1) com $\text{NaBH}_4$ , em $\text{CDCl}_3$ – 200 MHz.....	36
Figura 29: Espectro na região do infravermelho do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) com $\text{NaBH}_4$ , em pastilha de KBr .....	37
Figura 30: Espectro na região do infravermelho do sólido isolado da reação do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) com $\text{NaBH}_4$ , em pastilha de KBr.....	37
Figura 31: Estruturas das espécies observadas por RMN de $^1\text{H}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no produto da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com $\text{Na}(\text{HCOO})$ .....	37
Figura 32: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) com $\text{Na}(\text{HCOO})$ , em $\text{CDCl}_3$ – 200 MHz.....	38
Figura 33: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) com $\text{Na}(\text{HCOO})$ , em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz.....	39
Figura 34: Imagem do reator utilizado para reações envolvendo médias pressões de gases.....	39
Figura 35: Curvas de pressão x tempo para a reação de decomposição do ácido fórmico para diferentes reciclagens de ácido fórmico. Concentração inicial do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) de $1,70 \text{ mmolL}^{-1}$ , em metanol; proporção de 1:100:1000, complexo:HCOONa:HCOOH; a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ; adição de 1,62 mL para reciclagem. 1 psi = 6,89 kPa. ....	40
Figura 36: Curvas de pressão x tempo para a reação de decomposição do ácido fórmico para diferentes reciclagens de ácido fórmico. Concentração inicial do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] (4b1) de $1,70 \text{ mmolL}^{-1}$ , em metanol; proporção de 1:100:1000, complexo:HCOONa:HCOOH; a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ; adição de 1,62 mL para reciclagem. 1 psi = 6,89 kPa. ....	41

Figura 37: Mecanismo proposto para a geração de H <sub>2</sub> (g) e CO <sub>2</sub> (g) na decomposição do ácido fórmico pelos compostos 4a e 4b1 .....	41
Figura 38: Representação ORTEP do complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF <sub>6</sub> . Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os hidrogênios não amínicos, os anéis aromáticos e o contra íon PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização (Sumário dos dados cristalográficos na Tabela 9 – ANEXO 1).....	42
Figura 39: Comparação entre os espectro de RMN de <sup>1</sup> H do produto da reação do complexo (ampy-4a) com Na(HCOO) em MeOH e diferentes proporções, 1:1 (superior), 1:2,3 (meio) e 1:10 (inferior), em CDCl <sub>3</sub> – 200 MHz.....	43
Figura 40: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo (ampy-4a) com Na(HCOO) em MeOH, em pastilha de KBr.....	43
Figura 41: Comparação entre os espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} dos produto da reação do complexo (ampy-4a) com Na(HCOO) em MeOH (superior) e em diclorometano (inferior), na proporção de 1:10, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz .....	44
Figura 42: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo (en-4a) com Na(HCOO) em MeOH, na proporção de 1:10, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz .....	45
Figura 43: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo (bipy-4a) com Na(HCOO) em MeOH, na proporção de 1:10, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz .....	46
Figura 44: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do produto da reação do complexo (bipy-4a) com Na(HCOO) em MeOH, na proporção de 1:10, em CDCl <sub>3</sub> – 200 MHz.....	46
Figura 45: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo [RuCl(bipy)tdpme]PF <sub>6</sub> (bipy-4a) com Na(HCOO) em MeOH, em pastilha de KBr. ....	47
Figura 46: Representação das diferentes estruturas para o produto da reação do complexo (bipy-4b) com Na(HCOO) .....	47
Figura 47: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo (bipy-4b) com Na(HCOO) em MeOH, temperatura ambiente, na proporção de 1:10, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz .....	48

Figura 48: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto da reação do complexo (bipy-4b) com Na(HCOO) em MeOH, temperatura ambiente, na proporção de 1:10, em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz .....	49
Figura 49: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$ (bipy-4b) com Na(HCOO) em MeOH, temperatura ambiente, em pastilha de KBr. ....	50
Figura 50: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação do complexo (bipy-4b) com Na(HCOO) em MeOH, sob refluxo, na proporção de 1:10, em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz.....	51
Figura 51: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do produto da reação do complexo (bipy-4b) com Na(HCOO) em MeOH, sob refluxo, na proporção de 1:10, em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz.....	51
Figura 52: Comparação entre o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo <i>fac</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (4b1)(superior) e dos produtos das reações do complexo (3) com etp (A) em tolueno (meio) e (B) em diclorometano (inferior), em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz	53
Figura 53: Esquema de isomerização <i>far-mer</i> para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{etp})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (reação A) e tolueno (reação B).....	54
Figura 54: Espectro na região do infravermelho do produto da reação (A), em pastilha de KBr.....	55
Figura 55: Espectro na região do infravermelho do produto da reação (B), em pastilha de KBr.....	55
Figura 56: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação (B) com a bipy, em $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz .....	56
Figura 57: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do composto (B) com a bipy, em pastilha de KBr.....	57
Figura 58: Espectros na região do infravermelho comparativos do produto da reação do composto (B) (vermelho inferior) e do composto $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$ (preto superior), em pastilha de KBr.....	57
Figura 59: Espectros na região do infravermelho do produto da reação do composto $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (3) com bipy, em pastilha de KBr.....	58

Figura 60: Representação do complexo <i>trans</i> -[Ru(OAc)(bipy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	59
Figura 61: Estrutura dos ligantes <i>N</i> -doadores empregados nas sínteses de complexos.....	60
Figura 62: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do complexo [Ru( $\kappa^1$ -OAc)(dpen)tdpme]PF <sub>6</sub> , em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	61
Figura 63: Espectro de RMN de <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY, do complexo [Ru( $\kappa^1$ -OAc)(dpen)tdpme]PF <sub>6</sub> , em CDCl <sub>3</sub> – 200 MHz.....	62
Figura 64: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto [Ru( $\kappa^1$ -OAc)(dpen)(tdpme)]PF <sub>6</sub> , em pastilha de KBr.....	62
Figura 65: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com L-fenilalaninol, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	63
Figura 66: Esquema da preparação dos complexos contendo os ligantes aminoácidos enfatizando o fator estatístico na formação dos produtos.....	64
Figura 67: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} dos produtos da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com: (a) L-alanina, (b) L-valina, (c) L-leucina, (d) L-isoleucina e (e) L-fenilalanina, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	65
Figura 68: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com L-tirosina, em MeOH com capilar H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% em D <sub>2</sub> O – 81 MHz.....	66
Figura 69: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto do produto da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com L-tirosina, em pastilha de KBr.....	66
Figura 70: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com glicina, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	67
Figura 71: Espectro de RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do produto da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com metilalanina, em CDCl <sub>3</sub> – 81 MHz.....	68
Figura 72: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com glicina, em pastilha de KBr.....	69

Figura 73: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com metilalanina, em pastilha de KBr .....	69
Figura 74: Representação gráfica do teste catalítico para transferência de hidrogênio do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) nas condições, 1:20:1000, 82 °C .....	70
Figura 75: Representação das estruturas dos complexos 4a, 4b1, 4b1* e 4b2 ...	71
Figura 76: Estrutura otimizada para o complexo 4a .....	71
Figura 77: Estrutura otimizada para o complexo 4b1 .....	72
Figura 78: Estrutura otimizada para o complexo 4b1*.....	72
Figura 79: Estrutura otimizada para o complexo 4b2.....	73
Figura 80: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b1.....	76
Figura 81: Representação do complexo [Ru(H)(bipy)(tdpme)]PF <sub>6</sub> .....	86
Figura 82: Representação do complexo <i>trans</i> -[Ru(OAc)(bipy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	86
Figura 83: Representação ORTEP do complexo <i>fac</i> -[RuCl(OAc)(etp)] (4b1). Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos, para melhor visualização .....	87
Figura 84: Representação ORTEP do complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF <sub>6</sub> . Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio, os anéis aromáticos e o contra íon PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização .....	88
Figura 85: Representação ORTEP do complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF <sub>6</sub> . Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio, os anéis aromáticos e o contra íon PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização .....	89
Figura 86: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4a1.....	91
Figura 87: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b1* .....	92
Figura 88: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b2.....	93

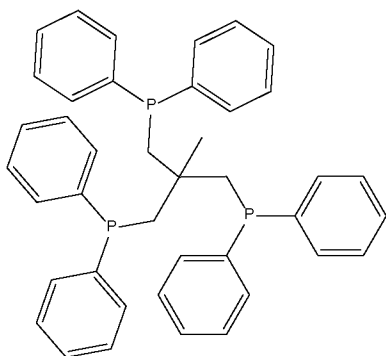
## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias (nm) e ângulos (°) de ligação, experimental e calculados...	73
Tabela 2. Distâncias (nm) e ordem de ligação Ru-P .....	74
Tabela 3. Análise populacional para os 5 OM de valência para o complexo 4a ..	77
Tabela 4. Análise populacional para os 5 OM de valência para os complexos 4b1,4b1* e 4b2.....	77
Tabela 5. Sumário dos parâmetros de raio X para o complexo (4b1) .....	87
Tabela 6. Distância (nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo (4b1).....	87
Tabela 7. Sumário dos dados cristalográficos para o complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF <sub>6</sub> .....	88
Tabela 8. Distância nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF <sub>6</sub> .....	89
Tabela 9. Sumário dos dados cristalográficos para o complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF <sub>6</sub> .....	89
Tabela 10. Distância (nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF <sub>6</sub> .....	90

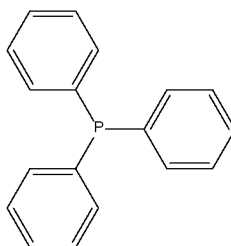


## LISTA DE LIGANTES

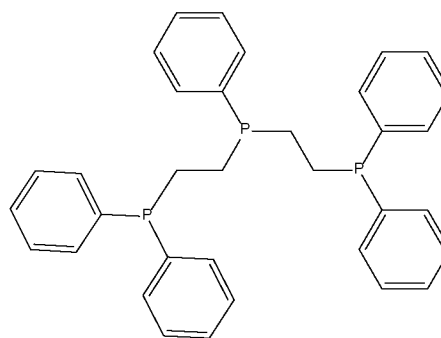
### FOSFÍNICOS



1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano  
(tdpme)  
 $M = 624,684 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

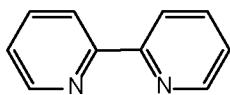


trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ )  
 $M = 262,292 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

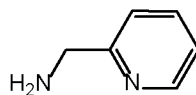


bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (etp)  
 $M = 534,559 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

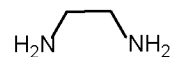
### N-N e N-O



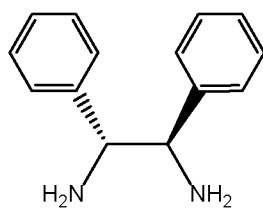
2,2'-bipiridina (bipy)  
 $M = 156,188 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



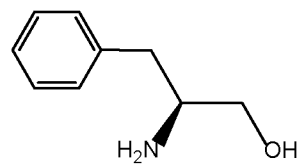
2-aminometilpiridina (ampy)  
 $M = 108,144 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



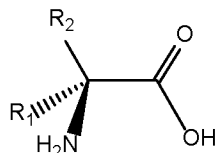
1,2-etilenodiamina (en)  
 $M = 60,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



(1*R*,2*R*)-difeniletano-1,2-diamina  
*R,R*-(dpen)  
 $M = 212,296 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



*R*-2-amino-3-fenil-1-propanol  
 $M = 151,209 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



$R_1 = R_2 = \text{H}$ , glicina,  $M = 75,067 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ , metilalanina,  $M = 103,121 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ , L-alanina,  $M = 89,094 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_2 = \text{isopropil}$ , L-valina,  $M = 117,148 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_2 = 2\text{-butil}$ , L-leucina,  $M = 131,175 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_2 = \text{isobutil}$ , L-isoleucina,  $M = 131,175 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_2 = \text{fenil}$ , L-fenilalanina,  $M = 165,192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$R_2 = p\text{-hidroxi-fenil}$ , L-tirosina,  $M = 181,191 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ampy – 2-aminometilpiridina
- bipy – 2,2'-bipiridina
- d – duplete
- DCM – Diclorometano
- dd – duplo duplete
- ddd – duploduploduplete
- DMF – *N,N'*-dimetilformamida
- DMSO – dimetilsulfóxido
- dt – duplo tripleto
- en – 1,2-etilenodiamina
- etp – bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina
- hept – hepteto
- IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
- MeCN – acetonitrila
- N-N* – Ligante bidentado genérico com dois átomos de nitrogênio
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado de Hidrogênio
- RMN de  $^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- R,R*-(dpen) – (1*R*,2*R*)-difeniletano-1,2-diamina
- t – tripleto
- T. A. – Temperatura Ambiente
- tdpme – 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano
- TRIPHOS – ligantes trifosfínicos tripodais
- $\delta$  – Deslocamento químico em ppm
- $\nu$  – Número de onda /  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_a$  – estiramento antissimétrico em número de onda /  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_s$  – estiramento simétrico em número de onda /  $\text{cm}^{-1}$
- $^xJ_{yz}$  – Constante de acoplamento a *x* ligações entre os átomos *y* e *z*
- DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade - TFD)

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de maior energia)

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular vazio de menor energia)

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	ASPECTOS GERAIS SOBRE O RUTÊNIO	1
1.2.	CATÁLISE	1
1.2.1.	Hidrogenação (Redução de Ligações Polares)	1
1.2.2.	Dehidrogenação do Ácido Fórmico	3
1.3.	LIGANTES AMÍNICOS E IMÍNICOS	5
1.4.	LIGANTES FOSFÍNICOS TRIDENTADOS	5
1.5.	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	8
2.	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	10
2.1.	OBJETIVO GERAL	10
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1.	REAGENTES QUÍMICOS	11
3.2.	INSTRUMENTAÇÃO	12
3.2.1.	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	12
3.2.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	12
3.2.3.	Reações de dehidrogenação do ácido fórmico	13
3.2.4.	Modelagem Molecular	12
3.3.	SÍNTESE DOS COMPOSTOS	15
3.3.1.	$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{[53]}$ <b>(1)</b>	15
3.3.2.	$[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3]^{[54]}$ <b>(2)</b>	15
3.3.3.	$[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[55]}$ <b>(3)</b>	15
3.3.4.	$[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]^{[34]}$ <b>(4a)</b>	16
3.3.5.	<i>fac</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]^{[4]}$ <b>(4b1)</b>	16
3.3.6.	<i>mer</i> - $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ <b>(4b2)</b>	16

3.3.7.	<i>mer</i> -[Ru(OAc) <sub>2</sub> etp] ( <b>5b</b> )	17
3.3.8.	<i>trans</i> -[Ru(OAc)(bipy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ( <b>6</b> )	17
3.3.9.	[Ru( $\kappa^1$ -OAc)(DPEN)tdpme]PF <sub>6</sub> ( <b>7a</b> )	18
3.3.10.	[RuH(bipy)tdpme]PF <sub>6</sub> ( <b>8a</b> )	18
3.3.11.	[RuH(bipy)etp]PF <sub>6</sub> (8b)	19
3.3.12.	[RuH(ampy)tdpme]PF <sub>6</sub>	19
3.3.13.	[Ru( $\kappa^1$ -OAc)(glicina)tdpme]	20
3.3.14.	[Ru( $\kappa^1$ -OAc)(metilalanina)tdpme]	20
3.4.	FLUXOGRAMAS DAS SÍNTESES	14
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1.	SÍNTESE DO COMPLEXO <i>mer</i> -[RuCl(OAc)etp] ( <b>4b2</b> )	22
4.2.	REATIVIDADE DOS COMPLEXOS [RuCl(OAc)tdpme] ( <b>4a</b> ) E <i>fac</i> -[RuCl(OAc)etp] ( <b>4b1</b> ) FRENTE A CO(g), HCl, NaBH <sub>4</sub> E Na(HCOO)	26
4.3.	REATIVIDADE DOS COMPLEXOS <i>N-N</i> P-P-P COM Na(HCOO)	42
4.4.	REAÇÕES DO COMPOSTO [Ru(OAc) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (3) COM LIGANTES <i>P-P</i> E <i>N-N</i>	52
4.5.	SÍNTESE DE COMPLEXOS COM LIGANTES <i>N-O</i> E <i>N-N</i> , CONTENDO CENTROS QUIRAIS, COM OS COMPLEXOS [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a), [RuCl(OAc)(etp)] (4b1) E [Ru(OAc)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (3)	60
4.6.	ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a)	70
4.7.	MODELAGEM MOLECULAR DOS COMPLEXOS (4a), (4b1) e (4b2)	71
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	78
6.	REFERÊNCIAS	81
7.	ANEXO 1	86
7.1.	DADOS CRISTALOGRAFICOS	86

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE O RUTÊNIO

O rutênio tem grande importância na química e nos processos industriais, isso não se deve apenas ao seu baixo custo (US\$8,04/g) comparado a outros metais como, platina (US\$43,49/g), paládio (US\$ 22,55/g) e ródio (US\$ 43,15/g)<sup>[1]</sup>, mas também pela grande variedade de geometrias e números de oxidação possíveis (-1 a +8).<sup>[2]</sup> O  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  é o sal mais comum comercialmente encontrado (~ US\$50,00/g), o mesmo é solúvel na maioria dos solventes polares sendo assim é o precursor mais utilizado na síntese de complexos de rutênio. A grande variedade estrutural e de estados de oxidação permite ao rutênio formar compostos com os mais diversos ligantes, por exemplo: CO, fosfinas terciárias, ciclopentadienilas, ligantes *N*-doadores, dienos, e carbenos<sup>[3]</sup>, permitindo a utilização nos mais variados processos catalíticos.

### 1.2. CATÁLISE

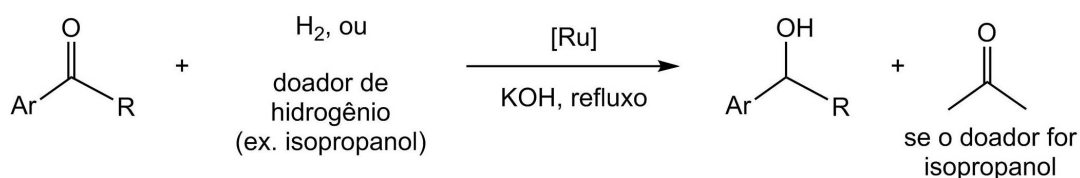
A utilização de processos catalíticos, como uma alternativa econômica às reações estequiométricas, tem grande importância na química, principalmente em síntese orgânica. Indústrias de química fina (alimentícia, perfumaria e farmacêutica) utilizam esses processos com compostos de rutênio, principalmente na redução de compostos insaturados, equiparando-se em importância ao paládio.<sup>[3]</sup> Neste contexto, os metais de transição têm papel fundamental, em função da diversidade de compostos de coordenação formados com esses metais os quais apresentam propriedades diferenciadas pela simples alteração de ligantes.<sup>[2;3]</sup>

#### 1.2.1. Hidrogenação (Redução de Ligações Polares)

Desde as primeiras publicações em 1966 sobre compostos de rutênio como catalisadores de reações de descarboxilação do ácido fórmico, diversos

catalisadores foram desenvolvidos.<sup>[4]</sup> Por apresentarem uma gama enorme de aplicação, devido a boa reatividade e seletividade, os catalisadores de rutênio têm superado os bem conhecidos catalisadores de ródio e irídio na catálise homogênea.<sup>[5;6]</sup> Na indústria farmacêutica, seu uso na redução seletiva de ligações polares (C=O, C=N) tem grande importância.<sup>[5]</sup>

O desenvolvimento de compostos que catalisem a redução de ligações polares com seletividade é de grande interesse, principalmente para a indústria farmacêutica. Poucos catalisadores são eficientes nas reduções seletivas de ligações C=O ou C=N quando ligações C=C estão presentes, devido ao favorecimento na redução de C=C.<sup>[6;7]</sup> Os trabalhos de R. Noyori, Nobel de Química de 2001, envolvendo a redução seletiva assimétrica de ligações polares impulsionaram os estudos na área, principalmente com complexos envolvendo o rutênio.<sup>[3;8]</sup> (Figura 1)



**Figura 1: Esquema geral de uma reação de redução de cetonas catalisada por um complexo de rutênio**

As reações com catalisadores homogêneos têm crescido consideravelmente em relação aos heterogêneos, devido às vantagens proporcionadas (alta atividade, utilização de condições de reação mais brandas, alta seletividade, estereoespecificidade e reprodutibilidade). A modelagem molecular dos ligantes, para alteração das propriedades do catalisador, e a facilidade em se obter dados sobre os mecanismos de reação são outros fatores para este crescimento. A reciclagem do catalisador é uma das vantagens da catálise heterogênea, porém este método apresenta pouca seletividade.<sup>[2]</sup>

Estudos sobre os mecanismos das reações catalisadas por complexos de rutênio, no qual se destaca o trabalho de Morris<sup>[9]</sup>, mostram que a formação da ligação metal-hidreto é a etapa crucial durante a hidrogenação ou a transferência de hidrogênio. A diferença entre os dois métodos se dá pela fonte de hidrogênio

que é usada,  $H_2$  na hidrogenação e isopropanol, mais comum, na transferência de hidrogênio.<sup>[10]</sup>(Figura 1)

A formação da ligação metal-hidreto pode acontecer de dois modos diferentes, por esfera interna ou externa.<sup>[8]</sup> Na hidrogenação por esfera interna, pode ocorrer a clivagem heterolítica da ligação H-H com o auxílio de uma base, para a ativação da ligação H-H, e formação da ligação metal-hidreto ou a adição oxidativa, sem o auxílio de base, com a formação do composto diidreto.<sup>[10;11]</sup> A presença de ligantes  $\pi$  receptores, no último caso, que possam retirar densidade eletrônica da molécula de diidrogênio também pode favorecer a clivagem heterolítica da ligação H-H.<sup>[12]</sup> No mecanismo de transferência de hidrogênio por esfera interna também há a necessidade de uma base, neste caso para formação do alcóxido que irá coordenar ao centro metálico e transferir o hidreto.<sup>[3]</sup> A pouca seletividade observada para as reações envolvendo o mecanismo de esfera interna levou ao estudo de sistemas que suprissem essa deficiência.

A utilização de ligantes com nitrogênio amínico, por apresentarem um hidrogênio ácido, contribuem para a ativação da ligação C=O ou C=N do substrato, atuando como um ligante auxiliar, quando este se aproxima do hidreto metálico, conhecido como efeito N-H.<sup>[7;13]</sup> Demonstrou-se que, por este efeito (mecanismo bifuncional ou esfera externa), complexos contendo ligantes diamínicos substituídos e bifosfínicas quirais a atividade do catalisador aumentava significativamente, com alta enantioseletividade tanto em transferência de hidrogênio quanto hidrogenação.<sup>[3;9]</sup>

### 1.2.2. Dehidrogenação do Ácido Fórmico

A busca por fontes renováveis que contribuam para a grande demanda mundial de energia de baixo custo têm encontrado no hidrogênio uma forma limpa e econômica, se comparada aos combustíveis fósseis e especialmente se utilizado em células a combustível. O desenvolvimento de novas tecnologias, tanto para a geração quanto para a estocagem de hidrogênio, é visto como um pré-requisito para sua utilização. O uso de compostos orgânicos como “reservatórios químicos” tem recebido grande atenção, devido aos baixos riscos



em sua estocagem, se comparado a outros métodos.<sup>[14]</sup>

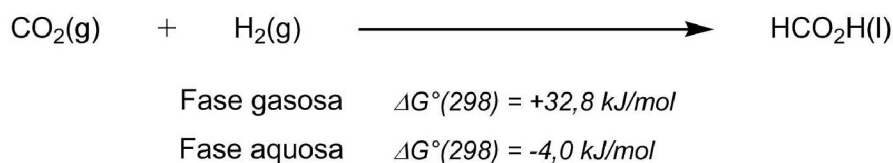
O ácido fórmico tem recebido grande atenção, devido ao fato de conter 4,4 % em massa de hidrogênio, ser líquido a temperatura ambiente e de fácil manuseio. Com a escolha de um catalisador adequado, ele pode ser facilmente decomposto em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sem a geração de subprodutos<sup>[15]</sup> (Equação 1). Existem poucos estudos da utilização de catalisadores contendo metais de transição, como Ir, Pd, Au, Ti, Ni, Cu na literatura e nesses trabalhos uma boa conversão é observada em temperaturas acima de 100 °C.<sup>[15-17]</sup> Os estudos relatados com catalisadores baseados em rutênio se mostram mais promissores.<sup>[14;18;19]</sup>

**Equação 1**



O CO<sub>2</sub> pode ser re-hidrogenado para HCOOH (Equação 2) sendo então uma fonte renovável de carbono, eliminando assim o uso de combustíveis fósseis na geração de energia.<sup>[20]</sup>

**Equação 2**



As reações envolvendo tanto a dehidrogenação do ácido fórmico quanto a hidrogenação do CO<sub>2</sub> por complexos de rutênio e fosfínas tridentadas, geralmente são realizadas sem isolar-se a espécie com o ligante fosfínico coordenado ao centro metálico, apenas observado durante a reação. Muitas vezes parte-se do composto [Ru(acac)<sub>3</sub>] (Figura 2), o qual é colocado para reagir com ácido fórmico e o ligante TRIPHOS.<sup>[20-22]</sup>

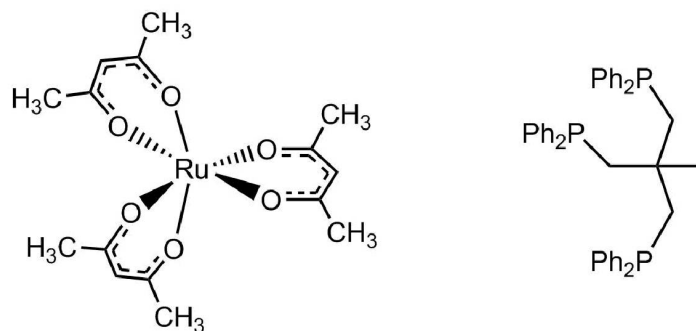


Figura 2. Complexo precursor  $[Ru(acac)_3]$  e ligante TRIPHOS (tdpme) utilizados em reações com ácido fórmico.

### 1.3. LIGANTES AMÍNICOS E IMÍNICOS

Uma grande expansão no uso de complexos contendo ligantes amínicos, com a espécie N-H, se deu após os trabalhos de R. Noyori<sup>[7;8]</sup> A basicidade das aminas, forte doação  $\sigma$ , aumenta a densidade eletrônica sobre o centro metálico e desta forma ajuda a estabilizar as ligações de outros ligantes com o metal, por exemplo os ligantes fosfínicos ou monóxido de carbono. A utilização de ligantes diimínicos favorece a interação com o metal, através do efeito quelato, e a variação dos grupamentos da cadeia carbônica (pe. derivados quirais da etilenodiamina) pode ser útil na catálise assimétrica, pelo direcionamento do substrato.<sup>[7]</sup>



Figura 3: Exemplos de diaminas utilizadas em catálise

### 1.4. LIGANTES FOSFÍNICOS TRIDENTADOS

Os ligantes fosfínicos polidentados apresentam grandes vantagens na

química dos metais de transição e em catálise homogênea. Estes ligantes são de grande interesse devido à capacidade de aumentarem a basicidade do metal, a forte influência *trans*, além de formarem quelatos com o metal e com isso estabilizar uma variedade de estados de oxidação. Esta característica se deve à alta força de campo ligante das fosfinas, que podem formar ligações tanto  $\sigma$  quanto  $\pi$  com o centro metálico, através da retroligação, estabilizando a ligação.<sup>[23]</sup>

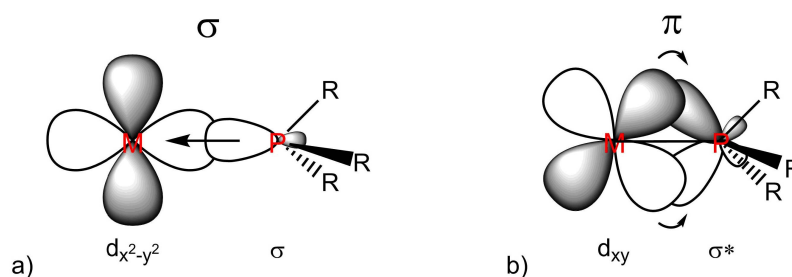


Figura 4: Representação da ligação Metal-Fosfina em um complexo. a) Doação  $\sigma$ ; b) retroligação  $\pi$  do metal para um orbital  $\sigma^*$  do ligante

O fato de formarem anéis quelatos permite um maior controle sobre o número de coordenação e estrutura dos produtos formados, além disso, informações estruturais detalhadas podem ser obtidas através de técnicas como a RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .<sup>[24;25]</sup> Apesar disso, os ligantes fosfínicos tridentados não têm sido muito estudados e, devido a isso, nosso grupo de pesquisa vem estudando compostos com os ligantes da Figura 5.

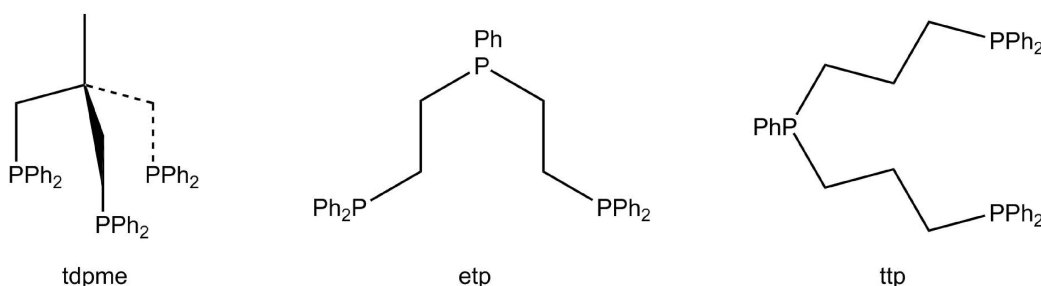
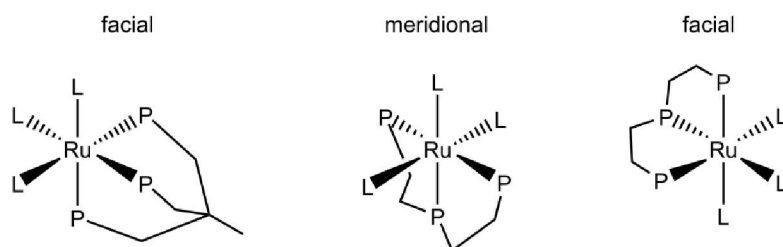


Figura 5: Exemplos de ligantes tripodais trifosfínicos

As trifosfinas geralmente são fáceis de serem sintetizadas e relativamente estáveis ao ar. Apesar de serem insolúveis em meio aquoso, a adição de grupamentos polares nos anéis aromáticos induz mudanças na solubilidade, favorecendo o seu uso em meio aquoso, menos danosos ao meio ambiente.<sup>[26]</sup> O

pequeno número de estruturas possíveis para os complexos formados com estes ligantes, pelo fato de ocupar três sítios de coordenação, facilita a identificação por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da estrutura dos compostos formados, se comparado às monofosfínas.

Dentre as trifosfínas tripodais (TRIPHOS) coordenadas ao rutênio, se destaca a tdpme [1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano] (Figura 5) que apresenta os três átomos de fósforo equivalentes. Isso leva a um menor número de isômeros possíveis, pois geralmente ela se coordena de modo tridentado e facial, sendo comparada aos arenos e complexos de alta atividade catalítica.<sup>[27;28]</sup> As trifosfínas tripodais lineares, etp e ttp, por apresentarem diferenças entre os átomos de fósforo, central e terminal, e podendo coordenar-se não só de modo facial como de modo meridional ao rutênio e com isso, apresentam normalmente uma variedade maior de isômeros.<sup>[24;29-35]</sup>(Figura 6)



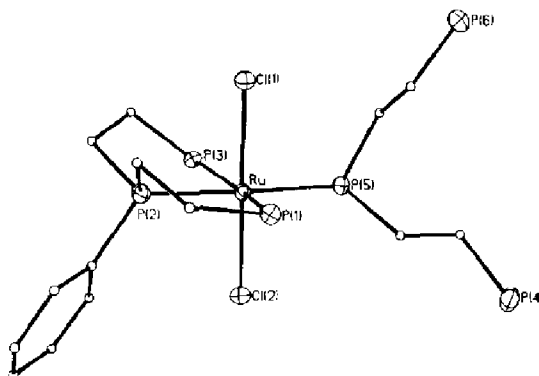
**Figura 6: Estruturas normalmente encontradas para os complexos com ligantes TRIPHOS**

Apesar dessas diferenças, a reatividade destes ligantes é bem parecida. Complexos mononucleares de rutênio com esses ligantes, quando em contato com uma solução com excesso de íons cloreto tendem a formar compostos binucleares com cloretos em ponte.<sup>[36;38]</sup> Além disso, quando esses complexos binucleares são postos para reagir com  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ , em solventes coordenantes (DMSO ou MeCN), compostos mononucleares de fórmula geral  $[\text{Ru}(\text{solvente})(\text{TRIPHOS})]$  são gerados.<sup>[29;30]</sup>

Complexos de rutênio com os ligantes tripodais lineares, do tipo da etp ou ttp, tendem a formar compostos com esses ligantes coordenados de modo facial, porém há relatos de compostos com o ligante etp coordenado de modo meridional, como o da Figura 7.<sup>[38;39]</sup>

Trabalhos têm sido realizados na síntese catalítica de diferentes compostos com a geração *in situ* do complexo contendo a TRIPHOS.

Normalmente é utilizado o complexo  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  ou o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  seguido da adição do ligante fosfínico, para reações de quebra de ligações C-O,<sup>[40]</sup> C-H,<sup>[41]</sup> hidrogenação do ácido levulínico<sup>[21;42]</sup> e amidas<sup>[43;44]</sup> e alquilação de aminas<sup>[45]</sup>.



**Figura 7: Estrutura cristalográfica do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{eti})_2]$  evidenciando duas formas de coordenação do ligante eti, meridional e monodentada, alguns grupos fenílicos foram omitidos<sup>[39]</sup>**

## 1.5. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Teoria do Funcional de Densidade - TFD (DFT - Density Functional Theory) teve seu início na década de 1960 com trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham,<sup>[46; 47]</sup> os quais demonstraram que se conhecendo a densidade média dos elétrons em todo o espaço era possível determinar a energia de todas as outras propriedades de um sistema<sup>[48]</sup>. A partir de então, diversos trabalhos envolvendo esta teoria foram realizados. A utilização da modelagem molecular utilizando a DFT têm sido de grande importância na química dos metais de transição ajudando a compreender ou até prever se uma reação pode ocorrer ou não.

A utilização da TFD na modelagem molecular tem grande importância no estudo das propriedades das moléculas (ex. força de ligação, análise vibracional e eletrônica, RMN, etc.) e até na previsão de novas estruturas ou caminhos de reação, possibilitando assim uma melhor compreensão do que está sendo estudado. Nas últimas décadas, seu uso tem crescido exponencialmente, como observado pelo número de trabalhos publicados (Figura 8).<sup>[49]</sup>

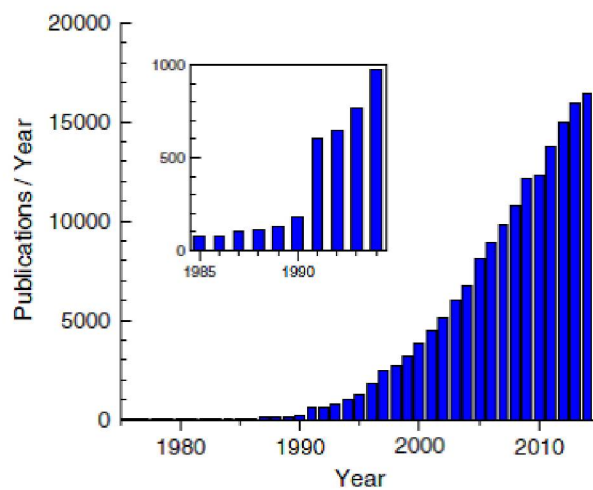


Figura 8: Número de publicações por ano (1975-2014) com o tópico 'density functional' ou 'DFT' de acordo com o Web of Science Core Collection (Fevereiro de 2015). O número de publicações depende do critério de pesquisa<sup>[49]</sup>

## 2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e estudar a reatividade de complexos de rutênio (II) contendo ligantes trifosfínicos e ligantes *N*-doadores, assim como seus respectivos precursores.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar uma série de complexos de rutênio (II) com ligantes trifosfínicos e ligantes *N*-doadores de fórmula geral  $[\text{Ru}(\text{X})(\text{N}-\text{Y})(\text{P}-\text{P}-\text{P})]\text{PF}_6$ , onde  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^-$  ou  $\text{OAc}^-$ ,  $\text{N}-\text{Y} = 1,2$ -diaminas quirais, aminoácidos, aminoálcoois e  $\text{P}-\text{P}-\text{P} = \text{tdpme}$  ou  $\text{etp}$ , diferenciando os ligantes, ou substituintes presentes nos ligantes, a fim de modificar as propriedades de cada complexo.

- Caracterizar os complexos sintetizados através de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , espectroscopia vibracional na região do infravermelho e alguns complexos por difração de raios X de monocristal.

- Estudar a reatividade dos complexos sintetizados com  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}(\text{HCOO})$  e  $\text{HCOOH}$  e identificar os possíveis produtos contendo  $\text{CO}$  ou  $\text{H}^-$  coordenados ao rutênio.

- Testar a atividade catalítica dos compostos sintetizados na redução de ligações polares e na decomposição de ácido fórmico.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES QUÍMICOS

Para as sínteses, foi utilizado o sal de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Johnson Matthey), e outros reagentes provenientes da Sigma-Aldrich. Os solventes foram previamente tratados como descritos na literatura.<sup>[50]</sup> O monóxido de carbono foi obtido pela desidratação do ácido fórmico catalisada por ácido sulfúrico concentrado. Todas as reações, exceto as com  $\text{CO(g)}$ , foram realizadas sob atmosfera de argônio (White Martins) tratado por uma coluna de sílica, óxido de manganês (II) e cloreto de cálcio.



## 3.2. INSTRUMENTAÇÃO

### 3.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  em pastilha de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram adquiridos com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 64 espectros em um espectrofotômetro Excalibur BIO-RAD 3500GX (UFPR) ou com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 32 espectros em um espectrofotômetro Bomem (UFPR)

### 3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro BRUKER Model DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR ou 600 MHz 14,1 Tesla (UFPR), em  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  e ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (com capilar contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% inserido em outro capilar contendo  $\text{D}_2\text{O}$ ).

### 3.2.3. Difractometria de Raio X de Monocristal

Os monocristais foram obtidos por difusão em bicamada  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano. Para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro Bruker APEX II CCD, radiação da linha  $K\alpha$  do Mo ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ). As estruturas foram resolvidas no Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria pelo Prof. Dr. Davi Fernando Back.

### 3.2.4. Modelagem Molecular

A modelagem molecular foi realizada no Laboratório Central de Alto Desempenho (LCPAD) da UFPR. Utilizou-se o programa Gaussian 03<sup>[37]</sup> rev. D.01 para a modelagem. Os cálculos de otimização das geometrias, análises vibracional e de RMN foram conduzidos em fase gasosa. O funcional de Perdew and Wang (PW91PW91), utilizado como implementado no programa, foi escolhido

devido aos bons resultados obtidos por Raju et al.<sup>[51]</sup> para compostos organometálicos. O conjunto de bases DGauss DZVP<sup>[52; 53]</sup> foi utilizado para o rutênio com duas funções f adicionais de polarização com expoentes 1,9472 e 0,7489. Este conjunto de base tem a forma (18s12p9d2f)/[6s5p3d2f]<sup>[54]</sup>. Para os demais átomos, foi utilizado o conjunto de bases 6-31G++(3df,3pd). As estruturas moleculares foram geradas pelo programa MOLDEN<sup>[55; 56]</sup>, os orbitais moleculares foram visualizados e gerados utilizando o programa Jmol<sup>[57]</sup> e as análises populacionais geradas pelo programa GaussSum 3.0<sup>[58]</sup> e Chemissian<sup>[59]</sup>. Todas as estruturas otimizadas foram consideradas como sendo a de menor energia, através da ausência de frequências imaginárias. Estas estruturas foram utilizadas para os cálculos dos deslocamentos químicos e das constantes de acoplamento.

### 3.2.5. Reações de Dehidrogenação do Ácido Fórmico

As reações de dehidrogenação do ácido fórmico foram realizadas em um reator construído em cooperação com o Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e o hialotécnico Paulo Andrade, a partir da adaptação do tubo de Fisher-Porter<sup>[60]</sup>. As reações foram acompanhadas pela variação da pressão em função do tempo, para pressões de até 1,5 MPa.

## 3.3. FLUXOGRAMAS DAS SÍNTESES

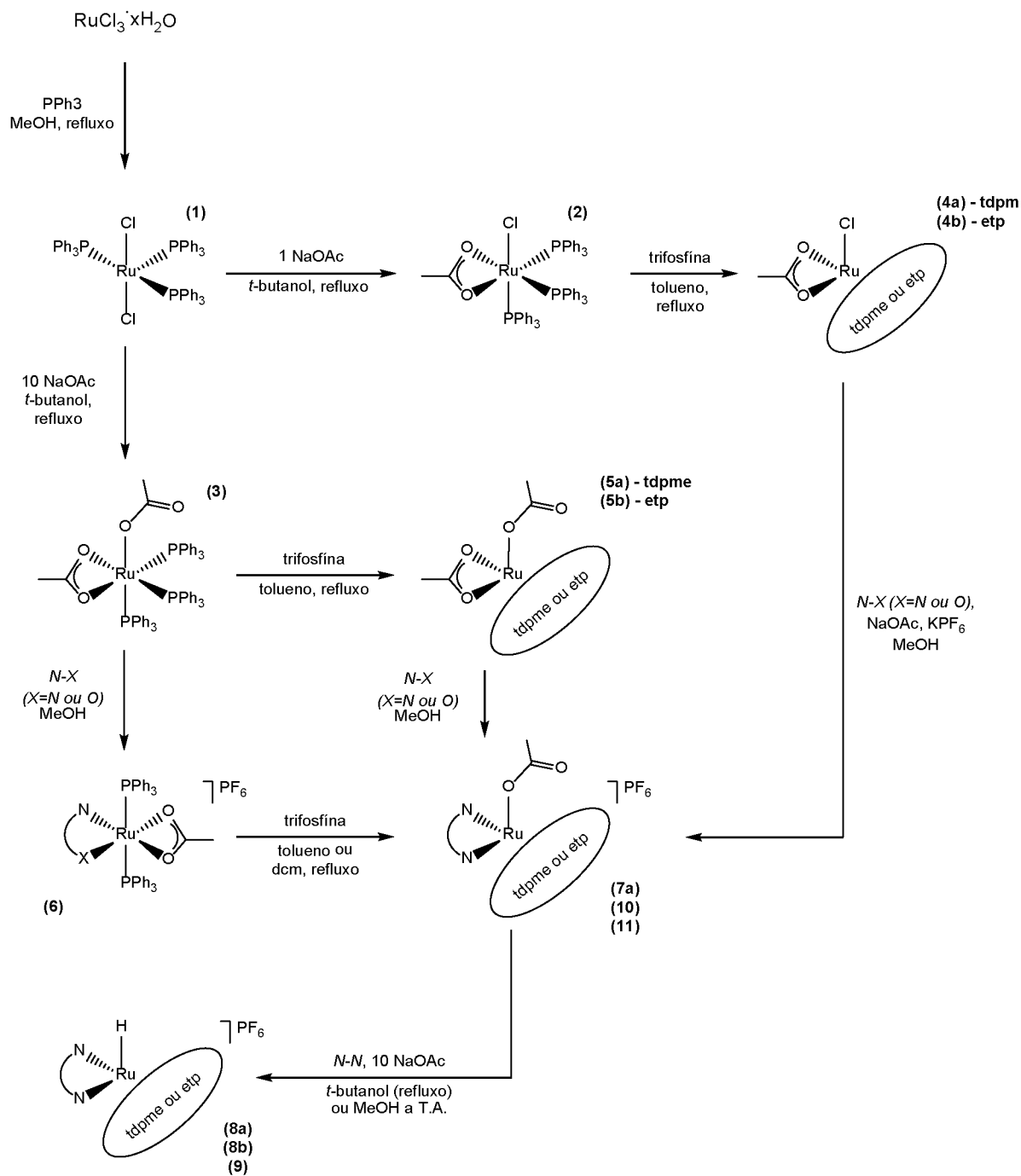


Figura 9: Esquema da síntese dos complexos

### 3.4. SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Para a síntese dos complexos, foi utilizada a técnica de Schlenk sob atmosfera de argônio com todos os solventes previamente deaerados.

#### 3.4.1. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{[61]}$ (**1**)

Uma suspensão de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (512 mg, 1,960 mmol) em 50 mL de MeOH, foi refluxada por 30 minutos. Após resfriar a 0-4 °C em banho de gelo, adicionou-se  $\text{PPh}_3$  (3,40 g, 13,0 mmol). A reação foi mantida sob refluxo por 4 horas. O sólido marrom escuro, formado durante a reação, foi filtrado a quente e lavado com MeOH e *n*-hexano quentes e seco sob vácuo. Rendimento: 1,78 g (95%).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ : 1480, 1433, 1087, 694, 517.

#### 3.4.2. $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3]^{[62]}$ (**2**)

Em um almofariz, o complexo (**1**) (1,000 g, 1,042 mmol) e acetato de sódio trihidratado (0,143 g, 1,041 mmol) foram macerados, transferidos para um tubo de Shlenk e expostos ao vácuo por 30 minutos. Sob fluxo de argônio 8,3 mL de *t*-butanol deaerado foram adicionados. Deixou-se a solução sob refluxo e rápida agitação por 1 hora. O sólido formado, de cor salmão, foi filtrado ao ar e lavado com éter etílico (3 mL), água destilada (2 x 3 mL), MeOH (2 x 3 mL) e éter etílico (2 x 3 mL), respectivamente, e seco a vácuo. Rendimento: 0,830 g (81 %).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{a}(\text{COC})} = 1522$ ,  $\nu_{\text{s}(\text{COC})} = 1455$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 67$ .

#### 3.4.3. $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]^{[63]}$ (**3**)

Em um almofariz, o complexo (**1**) (1,000 g, 1,040 mmol) e acetato de sódio trihidratado (1,427 g, 10,410 mmol) foram macerados, transferidos para um tubo de shlenk e expostos ao vácuo por 30 minutos. Com fluxo de argônio, 10,0 mL de *t*-butanol deaerado foram adicionados. Deixou-se a solução sob refluxo e rápida agitação, por 1 hora. Após esfriar até temperatura ambiente, a solução foi

filtrada ao ar e o sólido formado, de cor laranja, foi lavado com água destilada (2 x 15 mL), MeOH (2 x 10 mL) e éter etílico (2 x 6 mL), respectivamente, e seco a vácuo. Rendimento: 0,698 g (90 %). IV /  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{a(COC)}} = 1517$ ,  $\nu_{\text{s(COC)}} = 1455$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 62$ . RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 81 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 63,1$ .

#### 3.4.4. $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]^{[33]}$ (**4a**)

Uma solução contendo o ligante tdpme (0,654 g, 1,050 mmol) e o complexo (**2**) (1,000 g, 1,020 mmol) em 40 mL de tolueno deaerado foi deixada em refluxo por 30 minutos até a formação de um sólido de cor amarela. Após esfriar até temperatura ambiente, a solução foi filtrada e o sólido lavado com tolueno (3 x 15 mL) e éter etílico (3 x 15 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 0,783 g (93 %). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 81 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 40,8$  e  $37,3$  (sinais alargados). IV /  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{s(COC)}} = 1458$ ,  $\nu_{\text{a(COC)}} = 1532$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 74$ .

#### 3.4.5. *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]^{[36]}$ (**4b1**)

Uma solução contendo o ligante etp (0,977 g, 1,827 mmol) e o complexo (**2**) (1,629 g, 1,653 mmol) em 30 mL de tolueno deaerado foi deixada em refluxo por 2,5 horas. Formou-se um sólido de cor amarela. Após esfriar até temperatura ambiente, a solução foi filtrada e o sólido lavado com tolueno (4 x 5 mL) e éter etílico (4 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 0,824 g (68 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 7,88$ - $6,45$  (m, 25H, -Ph), 2,91 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ ), 2,51 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ ), 2,06 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ ), 1,75 (m, 2H, - $\text{CH}_2$ ), 1,37 (m, 3H, - $\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 151 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 186,4$  (-OOC $\text{CH}_3$ ), 135,4-128,2 (-Ph), 27,6 (- $\text{CH}_2$ ), 27,4 (- $\text{CH}_2$ ), 25,0 (- $\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 243 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 100,1$  (t,  $^2J_{\text{PP}} = 20,89$  Hz, 1P, -PPh), 74,2 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 20,89$  Hz, 2P, -PPh $_2$ ). IV /  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{s(COC)}} = 1460,0$ ,  $\nu_{\text{a(COC)}} = 1531,3$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 71,3$ .

#### 3.4.6. *mer*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (**4b2**)

O filtrado da reação de síntese do complexo (**4b1**) foi deixado no

congelador por um dia. O sólido formado foi filtrado e lavado com hexano e seco a vácuo. O sólido (~300 mg) foi dissolvido em éter etílico e passado em uma coluna de sílica (~10 cm). O volume da fração de cor amarela (única) foi reduzida a vácuo (houve a formação de cristais de cor laranja) e deixada na geladeira até o dia seguinte. Os cristais formados foram filtrados e lavados com 2 mL de éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 17,4 mg de sólido cristalino de cor laranja. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,17-6,90 (m, 25H, -Ph), 3,27-2,32 (m, 8H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,31 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$  / ppm = 126,9 (t,  $^2J_{\text{PP}} = 13,05$  Hz, 1P, -PPh), 53,6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 13,05$  Hz, 2P, -PPh $_2$ ).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{s(COC)}} = 1450,8$ ,  $\nu_{\text{a(COC)}} = 1526,6$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 75,8$ .

### 3.4.7. *mer*-[Ru(OAc) $_2$ etp] (**5b**)

Uma solução contendo o ligante etp (68,5 mg, 128,1  $\mu\text{mol}$ ) e o complexo (**3**) (84,1 g, 113,1  $\mu\text{mol}$ ) em 2 mL de diclorometano deaerado foi deixada sob agitação por 3 horas. O volume da solução foi reduzido a  $\frac{1}{4}$  da inicial e adicionado 40 mL de hexano. Volume foi reduzido até a formação de sólido. O sólido foi filtrado e lavado com hexano (4 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 71,8 mg (84 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 600 MHz):  $\delta$  / ppm = 7,88-6,45 (m, 25H, -Ph), 2,91 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2,51 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 2,06 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,75 (m, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,37 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 151 MHz):  $\delta$  / ppm = 186,4 ( $-\text{OOCCH}_3$ ), 135,4-128,2 (-Ph), 27,6 ( $-\text{CH}_2$ ), 27,4 ( $-\text{CH}_2$ ), 25,0 ( $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$  / ppm = 121,0 (m, 1P), 51,2 (m, 2P).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{s(COC)}} = 1460$ ,  $\nu_{\text{a(COC)}} = 1531$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 71$ .

### 3.4.8. *trans*-[Ru(OAc)(bipy)(PPh $_3$ ) $_2$ ]PF $_6$ (**6**)

Uma solução contendo o complexo (**3**) (211,1 mg, 283,5  $\mu\text{mol}$ ) e bipyridina (48,7 g, 311,8  $\mu\text{mol}$ ) em 15 mL de metanol deaerado foi deixada em refluxo por meia hora. Após esfriar até temperatura ambiente, adicionou-se  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (278,8 mg, 1,710 mmol) e manteve-se sob agitação e refluxo por 1 hora. O sólido de cor vermelha foi filtrado e lavado com metanol (2 x 5 mL) e éter etílico (2 x 5 mL) e

seco a vácuo. Rendimento: 226,1 mg (81 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,66 (m, 2H,  $\alpha$ -bipy), 7,80-6,98 (m, 34H, -Ph e bipy), 6,79 (m, 2H,  $\beta$ -bipy), 0,67 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81MHz):  $\delta$  / ppm = 36,6 (s), 144,5 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 712,37$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). IV /  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1605$ ,  $\nu_{\text{s}(\text{COC})} = 1466$ ,  $\nu_{\text{a}(\text{COC})} = 1521$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 55$ .

#### 3.4.9. $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(R,R\text{-dpem})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ (**7**)

Uma solução contendo o complexo (**4a**) (32,8 mg, 40,0  $\mu\text{mol}$ ), DPEN (13,2 mg, 62,2  $\mu\text{mol}$ ) e  $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11,3 mg, 83,0  $\mu\text{mol}$ ) em 3 mL de *t*-butanol deaerado foi deixada em refluxo por 2 horas. Após esfriar até temperatura ambiente, adicionou-se  $\text{KPF}_6$  (35,5 mg, 192,9  $\mu\text{mol}$ ) seguido de 1 hora sob agitação e refluxo. Formou-se um sólido de cor amarelo creme. A suspensão foi filtrada a quente e o sólido lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  (5 x 10 mL), metanol gelado (1 x 5 mL) e éter etílico (4 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 31,5 mg (69 %). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,90 (m, 1H,  $-\text{NH}_2$ ), 7,76-6,29 (m, 40H, -Ph), 5,04 (m, 1H,  $-\text{NH}_2$ ), 4,16 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ), 3,42 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ), 2,96 (m, 1H,  $-\text{NH}_2$ ), 2,88-2,30 (m, 7H,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2$ ), 2,27 (s, 3H,  $-\text{OOCCH}_3$ ), 1,77 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta$  / ppm = 43,7 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 38,6$  e 35,5 Hz, 1P), 25,9 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 44,2$  e 38,6 Hz, 1P), 18,6 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 44,2$  e 35,5 Hz, 1P), 144,5 (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 712,9$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ). IV /  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{s}(\text{COC})} = 1392$ ,  $\nu_{\text{a}(\text{COC})} = 1556$ ,  $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 164$ .

#### 3.4.10. $[\text{RuH}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ (**8a**)

Uma solução contendo o complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  (29,0 mg, 27,3  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Na}(\text{HCOO})$  (18,38 mg, 276,4  $\mu\text{mol}$ ) em 4 mL de metanol deaerado foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. O volume da reação, de coloração laranja, foi reduzido a vácuo a  $\sim 1$  mL e em seguida adicionado 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . O sólido foi filtrado e lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL) e éter etílico (5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 26,8 mg (96 %) de sólido laranja. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,60-6,15 (m, 33H, -Ph e bipy), 2,86-2,33 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ ), 1,74 (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), -5,45 (dt, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = 91,9$  e 19,4 Hz). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):

$\delta / \text{ppm} = 46,3$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 20,9$  Hz, 2P),  $2,98$  (t,  $^2J_{\text{PP}} = 20,9$  Hz, 1P),  $143,7$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 712,4$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{(\text{Ru-H})} = 1879$ ,  $\nu_{(\text{C=N})} = 1604$ .

#### 3.4.11. $[\text{RuH}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$ (**8b**)

Uma solução contendo o complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$  (19,4 mg, 19,9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Na}(\text{HCOO})$  (14,3 mg, 210,3  $\mu\text{mol}$ ) em 5 mL de metanol deaerado foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. Solvente foi retirado a vácuo e em seguida adicionado 5 mL de diclorometano e filtrado em celite. O volume foi então reduzido a  $\sim 1$  mL e adicionado, sob agitação, 15 mL de hexano e agitado por 5 minutos. O sólido foi filtrado e lavado com hexano (10 mL) e éter etílico (0,1 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 10,4 mg (56 %) de sólido laranja. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 9,15$ - $6,15$  (m, 33H, -Ph e bipy),  $3,57$ - $1,70$  (m, 8H,  $-\text{CH}_2$ ),  $-6,45$  (ddd, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = 88,8$ ; 28,4 e 19,1 Hz). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 110,8$  (pd,  $^2J_{\text{PP}} = 11,83$  Hz, 1P),  $80,5$  (pt,  $^2J_{\text{PP}} = 11,24$  Hz, 1P),  $38,9$  (pd,  $^2J_{\text{PP}} = 10,63$  Hz, 1P),  $144,5$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 712,6$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{(\text{Ru-H})} = 1833$ ,  $\nu_{(\text{C=N})} = 1602$ .

#### 3.4.12. $[\text{RuH}(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ (**9**)

Uma solução contendo o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  (305,2 mg, 294,0  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Na}(\text{HCOO})$  (206,2 mg, 3,0 mmol) em 20 mL de metanol deaerado foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. Solvente foi retirado a vácuo e em seguida adicionados 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e sonificado por 10 minutos. O sólido foi filtrado e lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL), metanol (1 mL) e éter etílico (10 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 187 mg (64,9 %) de sólido laranja claro. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 8,00$ - $6,32$  (m, 34H, -Ph),  $4,65$ - $2,09$  (m, 10H,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2$ ),  $1,67$  (m, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $-5,10$  (dt, 1H,  $^2J_{\text{HP}} = 107,4$  e 19,8 Hz). RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 81 MHz):  $\delta / \text{ppm} = 48,3$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 46,55$  e 18,70 Hz, 1P),  $47,7$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 46,55$  e 18,20 Hz, 1P),  $6,1$  (pt,  $^2J_{\text{PP}} = 18,51$  Hz, 1P),  $144,5$  (sept,  $^1J_{\text{PF}} = 713,0$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).  $\text{IV} / \text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{(\text{N-H})} = 3353$  e 3302,  $\nu_{(\text{Ru-H})} = 1866$ .



3.4.13. [Ru( $\kappa^1$ -OAc)(glicina)tdpme] (**10**)

A uma solução do complexo **4a** (59,0 mg, 71,9  $\mu$ mol) em 2 mL de MeOH foi adicionado uma solução de glicina (10,8 mg, 143,9  $\mu$ mol) e NaOAc $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (195,3 mg, 1,432 mmol) em 2 mL de MeOH. A solução resultante foi deixada em refluxo por 24 horas. Após este período, o solvente foi retirado a vácuo e adicionado 3 mL de diclorometano. A suspensão formada foi filtrada em celite e ao filtrado adicionado 20 mL de hexano e agitado por 10 minutos. A suspensão foi filtrada e o sólido lavado com hexano (5 x 5 mL) e éter etílico (2 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 28,0 mg (45 %). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,84 (m, 1H, -NH<sub>2</sub>), 8,06-6,45 (m, 30H, -Ph), 3,37-2,37 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>), 1,99 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>), 1,98 (s, 3H, -OOCCH<sub>3</sub>), 1,62 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 0,92 (m, 1H, -NH<sub>2</sub>). RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$  / ppm = 40,3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 44,8 e 34,2 Hz, 1P), 38,3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45,3 e 34,3 Hz, 1P), 22,0 (pt, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45,0, 1P). IV / cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{(N-H)}$  = 3346,  $\nu_{s(COC)}$  = 1387,  $\nu_a(COC)$  = 1555,  $\Delta(\nu_a - \nu_s)$  = 168.

3.4.14. [Ru( $\kappa^1$ -OAc)(metilalanina)tdpme] (**11**)

A uma solução do complexo **4a** (20,4 mg, 24,9  $\mu$ mol) em 2 mL de MeOH, foi adicionada uma solução de glicina (5,5 mg, 53,3  $\mu$ mol) e NaOAc $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (36,0 mg, 264,0  $\mu$ mol) em 2 mL de MeOH. A solução resultante foi deixada em refluxo por 24 horas. Após este período, o solvente foi retirado a vácuo e adicionado 3 mL de diclorometano. A suspensão formada foi filtrada em celite e ao filtrado adicionado 20 mL de hexano e agitado por 10 minutos. A suspensão foi filtrada e o sólido lavado com hexano (5 x 5 mL) e éter etílico (2 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 28,0 mg (45 %). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  / ppm = 8,39 (m, 1H, -NH<sub>2</sub>), 8,13-5,92 (m, 30H, -Ph), 1,81 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,36 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1,59 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 0,26 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>). RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 81 MHz):  $\delta$  / ppm = 37,0 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33,9 e 42,1 Hz, 1P), 35,7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 33,9 e 45,4 Hz, 1P), 22,7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 45,2 e 42,1 Hz, 1P). IV / cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{(N-H)}$  = 3334,  $\nu_{s(COC)}$  = 1386,  $\nu_a(COC)$  = 1560,  $\Delta(\nu_a - \nu_s)$  = 174.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SÍNTESE DO COMPLEXO *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**)

O fato de o ligante etp apresentar diferença nos átomos de fósforo, um central e dois terminais (Figura 6), leva a formação de complexos com ao menos dois isômeros geométricos. Geralmente a coordenação em modo facial é a mais comum, porém há relatos de compostos no qual está coordenado em modo meridional.<sup>[38; 39; 64]</sup>

O complexo **4b2** foi obtido como subproduto da síntese do complexo **4b1** e rendimento menor que 2%, apesar disto, análises de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  e vibracional na região do infravermelho puderam ser realizadas.

O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 10) apresenta apenas dois sinais, assim como para o complexo **4b1**, um tripleto em 126,86 ppm e um duplete em 53,55 ppm com  $^2J=13,05$  Hz.

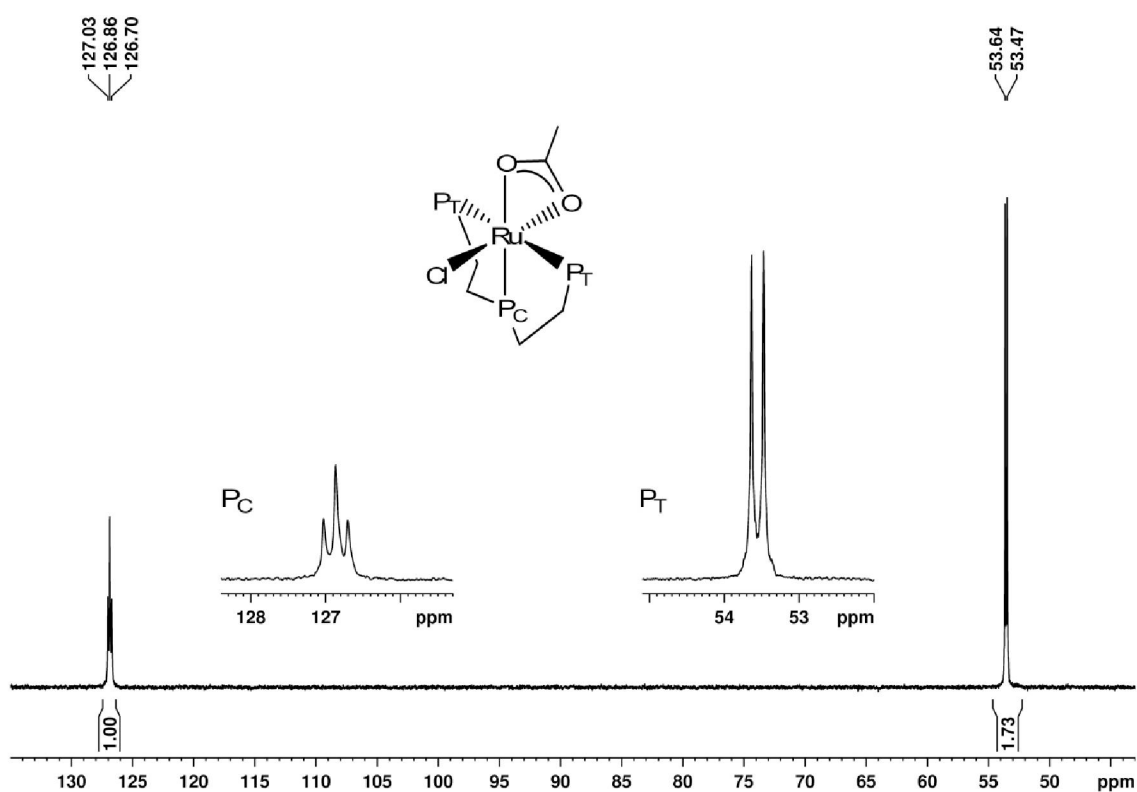


Figura 10: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**), em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Esses sinais indicam uma equivalência magnética entre os núcleos de fósforo terminais (**P<sub>T</sub>**) do ligante etp. Os deslocamentos químicos observados, se comparados com os do complexo **4b1** (Figura 11), no qual o ligante etp está coordenado em modo facial ao centro metálico (os sinais de menor intensidade são referentes ao outro isômerofacial), são condizentes com a formação do composto com o ligante etp coordenado em modo meridional, com os fósforos terminais *trans* um ao outro. Esta afirmação é fortalecida quando se compara o efeito *trans* dos fósforos do ligante etp com os átomos de oxigênio do ligante acetato, no qual aqueles são receptores  $\pi$  e estes doadores  $\pi$ .

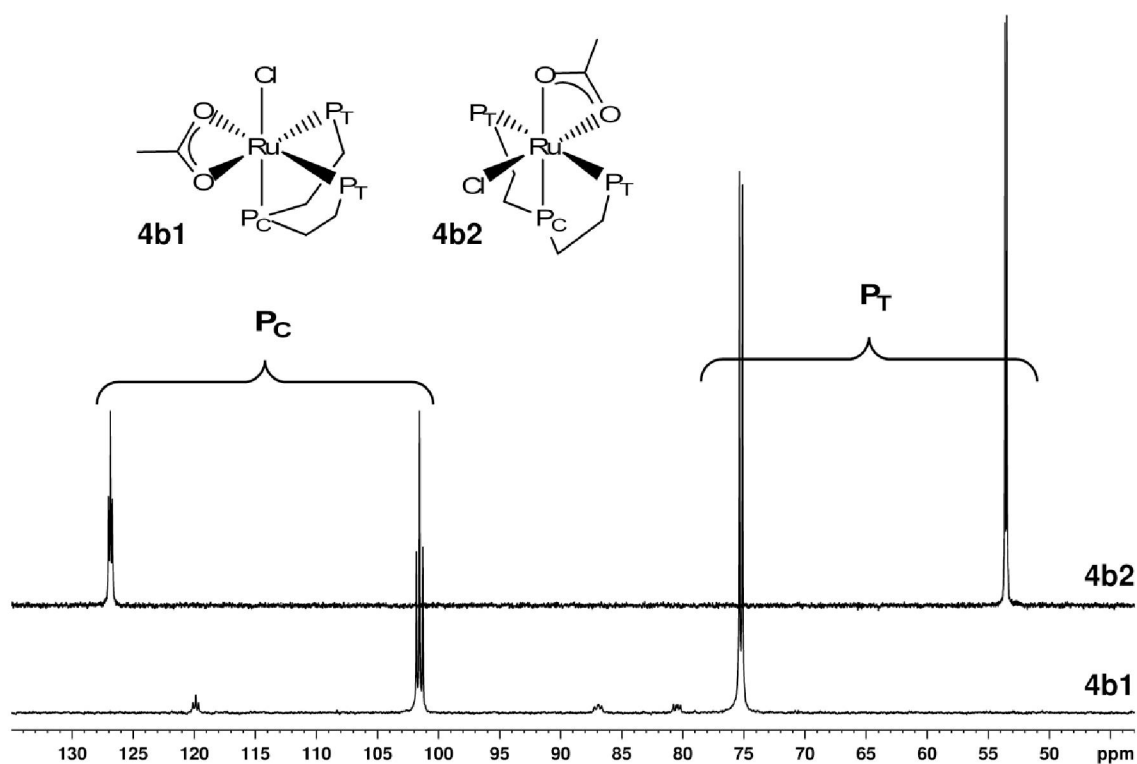


Figura 11: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**) e *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**), em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto **4b2** (Figura 12) indicou a presença do acetato coordenado, pelo sinal do simpleto em 1,31 ppm, bem como o ligante etp através dos multipletos referentes aos hidrogênios do  $-\text{CH}_2$ , 2,3-3,3 ppm, e dos anéis fenílicos, 6,9-8,2 ppm.

A análise vibracional na região do infravermelho (Figura 13) indica a coordenação da etp, pela presença das bandas características dos ligantes fosfínicos em 1483, 1434, 1103, 693 e 521  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[65]</sup> A presença do ligante acetato

coordenado de forma bidentada no complexo **4b2**, é indicada pelas bandas referentes aos estiramentos C-O simétrico e antissimétrico em 1527 e 1451  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, com uma diferença entre elas de 76  $\text{cm}^{-1}$ , característica desta forma de coordenação<sup>[66]</sup>.

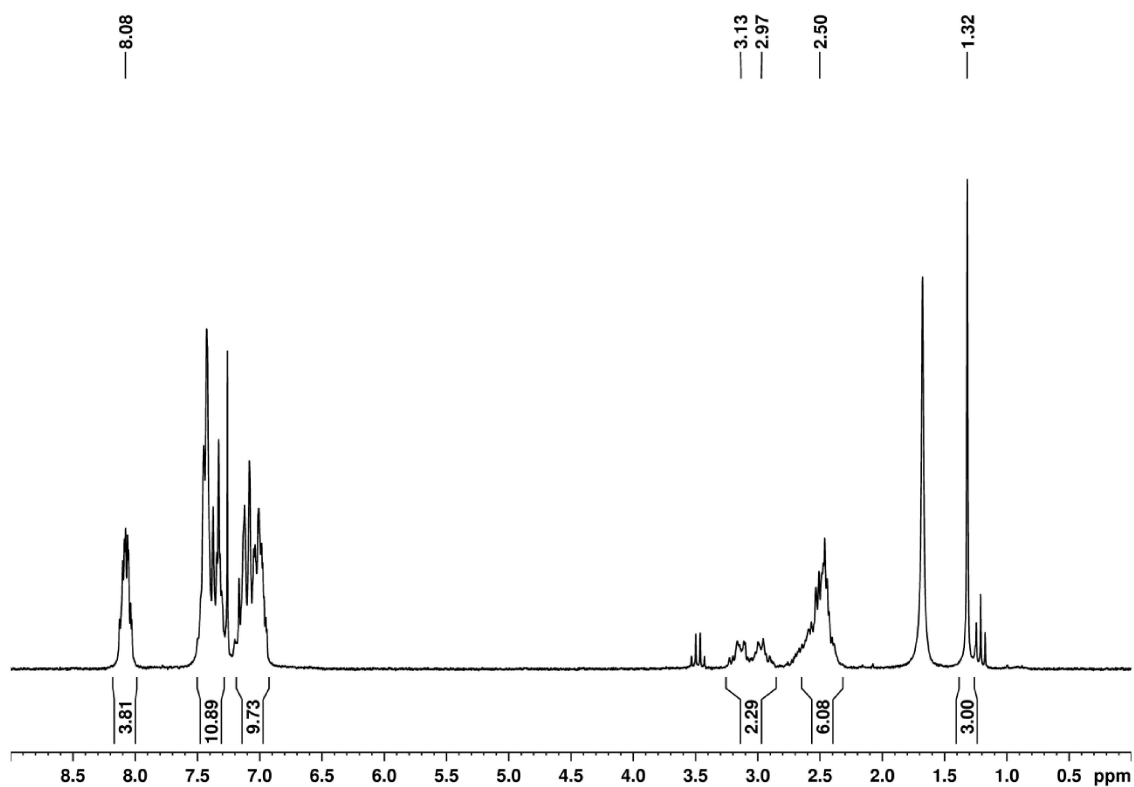


Figura 12: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do complexo *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**), em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

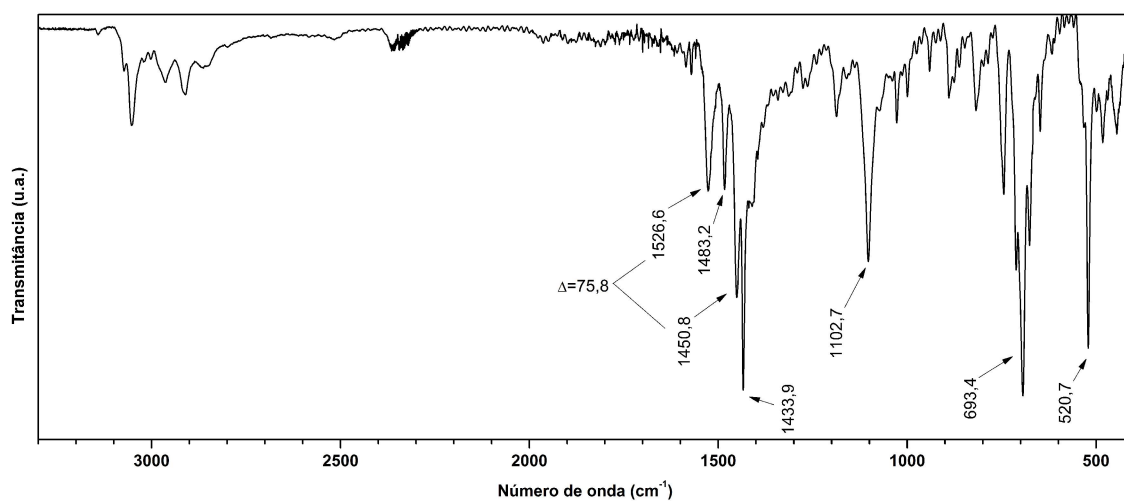


Figura 13: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *mer*-[RuCl(OAc)etp] (**4b2**), em pastilha de KBr

Com o intuito de verificar a estabilidade química do composto **4b2**, após

as análises de RMN de caracterização a solução foi mantida no tubo de RMN e seguiu-se com análises após 1, 2, 3 e 6 dias (Figura 14).

Por estas análises observa-se a isomerização em solução do complexo **4b2** para o complexo **4b1**, indicando uma maior estabilidade termodinâmica em solução para o complexo **4b1**.

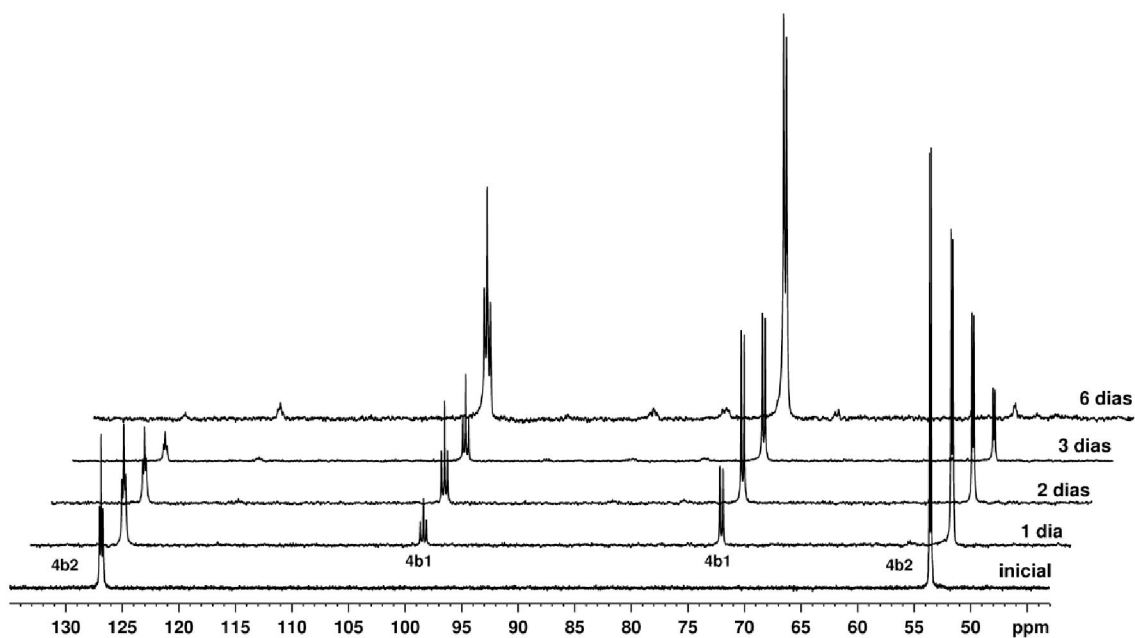


Figura 14: Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo *mer*-[RuCl(OAc)etp] (4b2) inicial, após 1 dia, 2 dias, 3 dias e 6 dias no tubo de RMN, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

#### 4.2. REATIVIDADE DOS COMPLEXOS $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$ (**4a**) E *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$ (**4b1**) FRENTE A $\text{CO}$ , $\text{HCl}$ , $\text{NaBH}_4$ E $\text{Na}(\text{HCOO})$

As reatividades dos complexos de fórmula geral  $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{P-P-P})]\text{PF}_6$  ( $\text{N-N}$  = bipy, phen, ampy e en e  $\text{P-P-P}$  = tdpme ou etp, exceto para ampy e en com tdpme, onde o cloreto foi substituído por um acetato) frente a  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CO}$  e na hidrogenação de cetonas, serviram de ponto de partida para o início destas investigações.

Pelos resultados obtidos, sobre o comportamento dos compostos precursores **4a** e **4b** frente à reação com os  $\text{N-N}$ , foi verificado que somente os ligantes contendo nitrogênio amínico (ampy e en) formaram compostos contendo acetato coordenado, ao invés de cloreto,  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  e  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{en})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ . Este comportamento era esperado, visto que os hidrogênios amínicos por serem mais ácidos que os imínicos podem favorecer uma ligação de hidrogênio intramolecular. Porém, esse comportamento só foi observado para os complexos contendo o ligante tdpme, e não com o ligante etp. A observação dos complexos com estes  $\text{N-N}$  (ampy, en) e etp foi a de que o fósforo central, da etp, estava *trans* ao cloreto, sendo que para os ligantes imínicos era um dos átomos de fósforo terminais<sup>[36]</sup> (Figura 15).

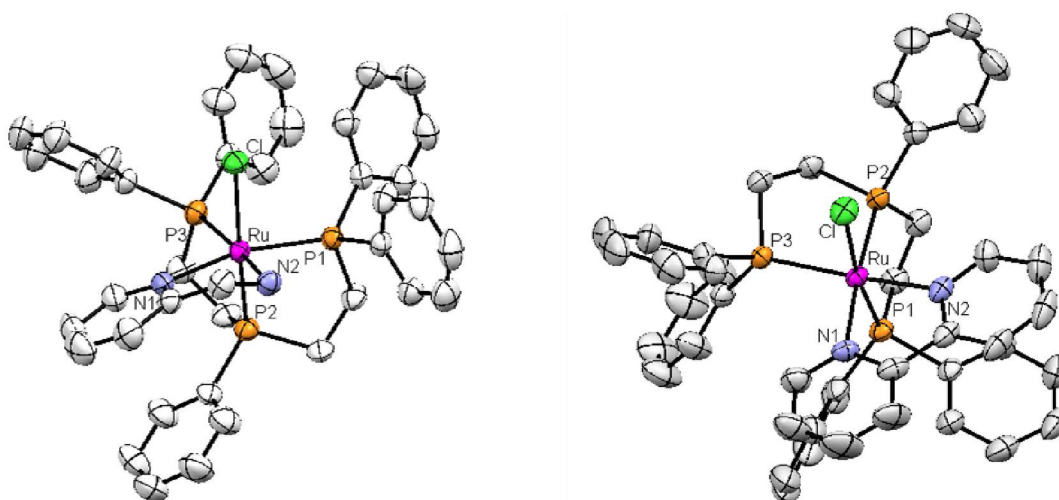


Figura 15: Representação ORTEP dos complexos  $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{etp})]\text{PF}_6$  (ampy-4b), esquerda, e  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$  (bipy-4b), direita. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos, para melhor visualização

Sendo assim, com o intuito de melhor entender a reatividade dos complexos  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) e *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b1**) durante a catálise ou durante a substituição de ligantes, testou-se a reatividade destes compostos frente ao CO,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{HCOONa}$  e  $\text{HCl}$  com o intuito de identificar possíveis produtos contendo CO,  $\text{H}^-$  ou  $\text{HCOO}^-$  coordenados.

Os testes com  $\text{CO}(\text{g})$  para os dois complexos foram conduzidos da mesma maneira. Uma solução de diclorometano (2 mL) e MeOH (3 mL) foi saturada com  $\text{CO}(\text{g})$  por 10 minutos, seguido da adição do complexo (**4a** ou **4b1**) e um excesso de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , com o intuito de forçar a precipitação de um complexo catiônico. Em menos de 5 minutos a cor da solução passou de amarela para incolor. Deixou-se borbulhar  $\text{CO}(\text{g})$  por mais 1,5 horas, período no qual houve a evaporação de parte do solvente, possivelmente diclorometano por ser mais volátil que o MeOH, e a formação de um sólido branco. O volume da reação foi reduzido a  $\sim 1$  mL e o sólido filtrado e lavado com  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ( $\sim 10$  mL), MeOH (1 mL) e éter etílico, e seco a vácuo. Os dois complexos (**4a** e **4b1**) reagem com  $\text{CO}(\text{g})$  a 1 atm gerando produtos contendo CO coordenado ao rutênio.

Durante a reação do complexo **4a** com  $\text{CO}(\text{g})$  ao menos seis espécies podem estar sendo formadas, Figura 16.

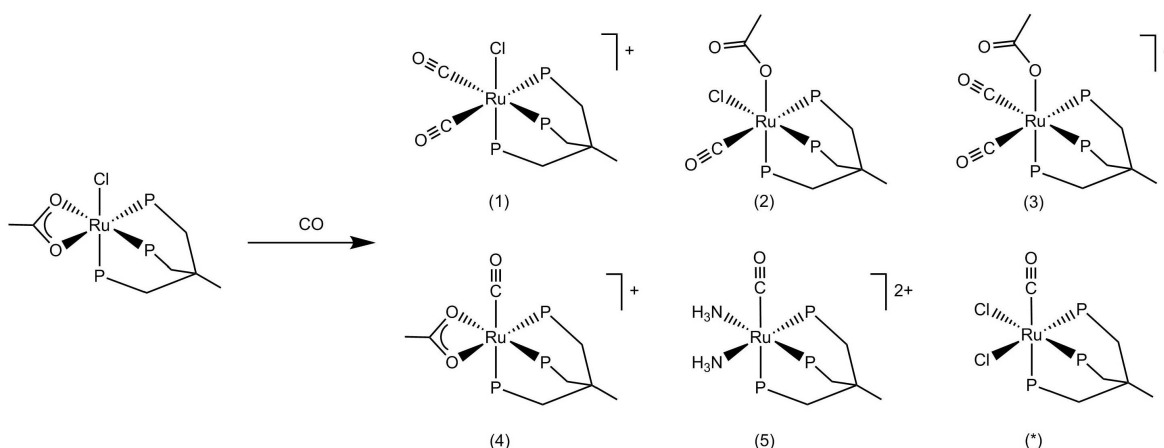


Figura 16: Possíveis estruturas dos produtos da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com  $\text{CO}(\text{g})$

A análise de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com  $\text{CO}(\text{g})$  indica a formação de ao menos 3 produtos, Figura 17.



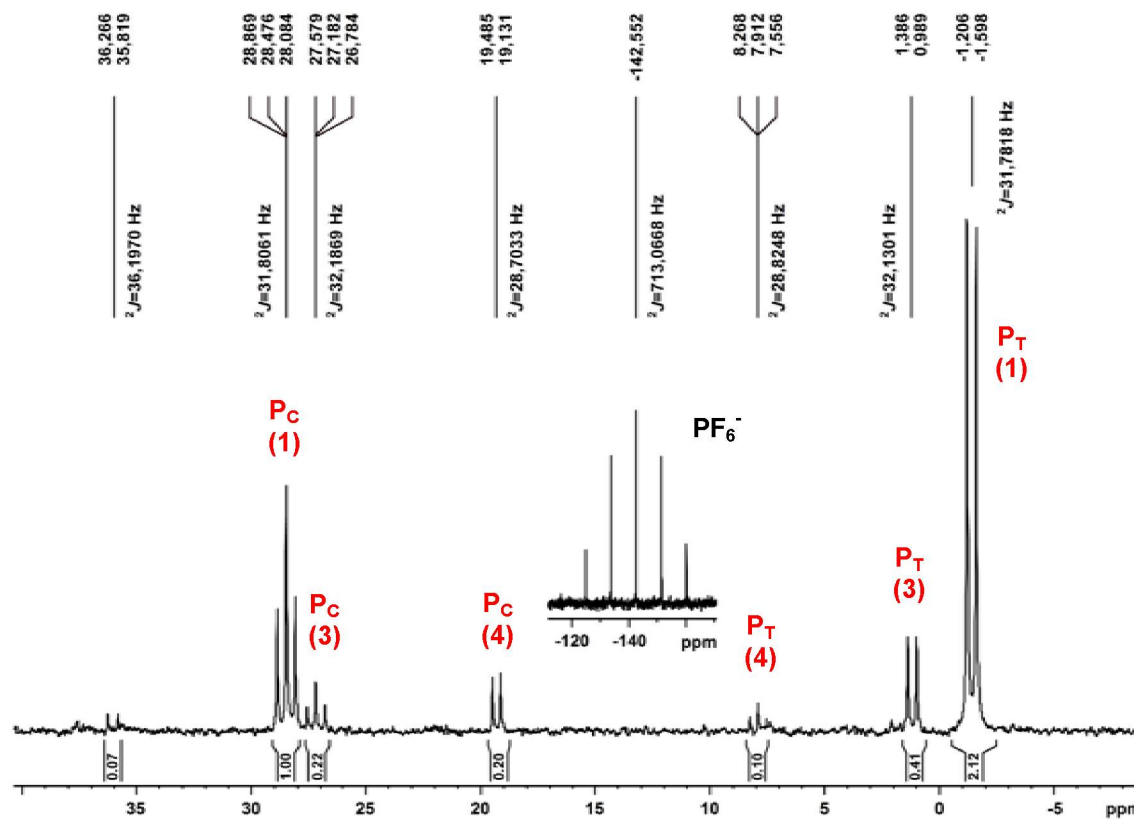
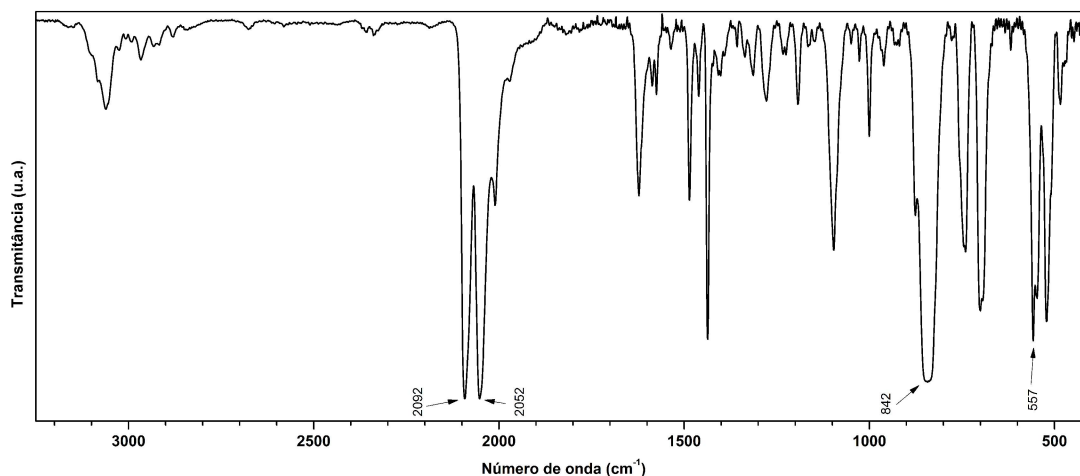


Figura 17: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do sólido isolado da reação do composto  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com  $\text{CO}(\text{g})$ , em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

O sinal majoritário, um tripleto com  $\delta = 28,4$  ppm e um duplete com  $\delta = -1,37$  ppm e  $^2J_{\text{P-P}} = 31,8$  Hz, foi atribuído como sendo o complexo com duas moléculas de CO coordenadas ao rutênio e um cloreto (estrutura 1, Figura 16). Os outros dois sinais, um tripleto com  $\delta = 27,2$  ppm e um duplete com  $\delta = 1,19$  ppm e  $^2J_{\text{PP}} = 32,2$  Hz, foram atribuídos como sendo o complexo também com duas moléculas de CO porém com um acetato coordenado na forma monodentada (estrutura 3, Figura 16). Já os sinais de menor intensidade, um duplete com  $\delta = 19,3$  ppm e um tripleto com  $\delta = 7,91$  ppm e  $^2J_{\text{PP}} = 28,8$  Hz, foram atribuídos ao complexo contendo uma molécula de acetato coordenada na forma bidentada e uma molécula de CO (estrutura 4, Figura 16). Os valores de constante de acoplamento estão de acordo com dados da literatura para outros complexos de rutênio, contendo acetato coordenado, no qual o ângulo do anel quelato formado não favorece uma interação muito forte com o centro metálico fortalecendo assim as ligações Ru-P *trans* ao acetato, se comparados com o mesmo complexo contendo cloreto.<sup>[28; 34; 67]</sup>

A análise vibracional, dos estiramentos CO do sólido isolado, indicou a

formação de ao menos dois produtos, com um deles majoritário (Figura 18). As duas bandas em 2092 e 2052  $\text{cm}^{-1}$  (estiramentos simétrico e antissimétrico) corroboram com os dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para a formação de produto majoritário contendo duas moléculas de CO coordenadas em posição cis.



**Figura 18: Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com  $\text{CO}(\text{g})$ , em pastilha de KBr**

As energias de estiramento próximas da energia de estiramento para a molécula de CO livre ( $2143 \text{ cm}^{-1}$ ) indicam um enfraquecimento da ligação Ru-CO e, conseqüentemente, o fortalecimento da ligação  $\text{C}\equiv\text{O}$ . Esta observação e o sinal em região negativa na RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 17), indicam uma deficiência eletrônica no centro metálico devido à presença de cinco espécies de forte caráter  $\pi$  receptor na esfera de coordenação. Além disso, na região referente aos estiramentos, simétrico e antissimétrico, do acetato coordenado ( $1600\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ ) não foram identificadas as bandas características destes estiramentos.

Esta mesma reação foi feita diretamente no tubo de RMN, porém sem a adição de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , somente o complexo **4a** em  $\text{CDCl}_3$  e atmosfera de  $\text{CO}(\text{g})$ , a fim de melhor identificar e compreender a formação dos produtos. A Figura 18 traz o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para esta reação no início (verde), após um dia (vermelho), do sólido isolado da reação anterior em diclorometano e MeOH (preto) e do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{tdpme}]$  (azul). É interessante notar que não houve a formação de produto contendo duas moléculas de CO (ausência de dupletos abaixo de 10 ppm) e sim a molécula com dois cloretos<sup>[68]</sup>, indicado pelo (\*) na Figura 19. Após um dia no tubo, houve a formação de produto contendo os

três ligantes não fosfínicos diferentes (sinal de menor intensidade, três duplos dupletos) o que indica a labilidade dos cloretos e do acetato, estrutura 2 na Figura 16.

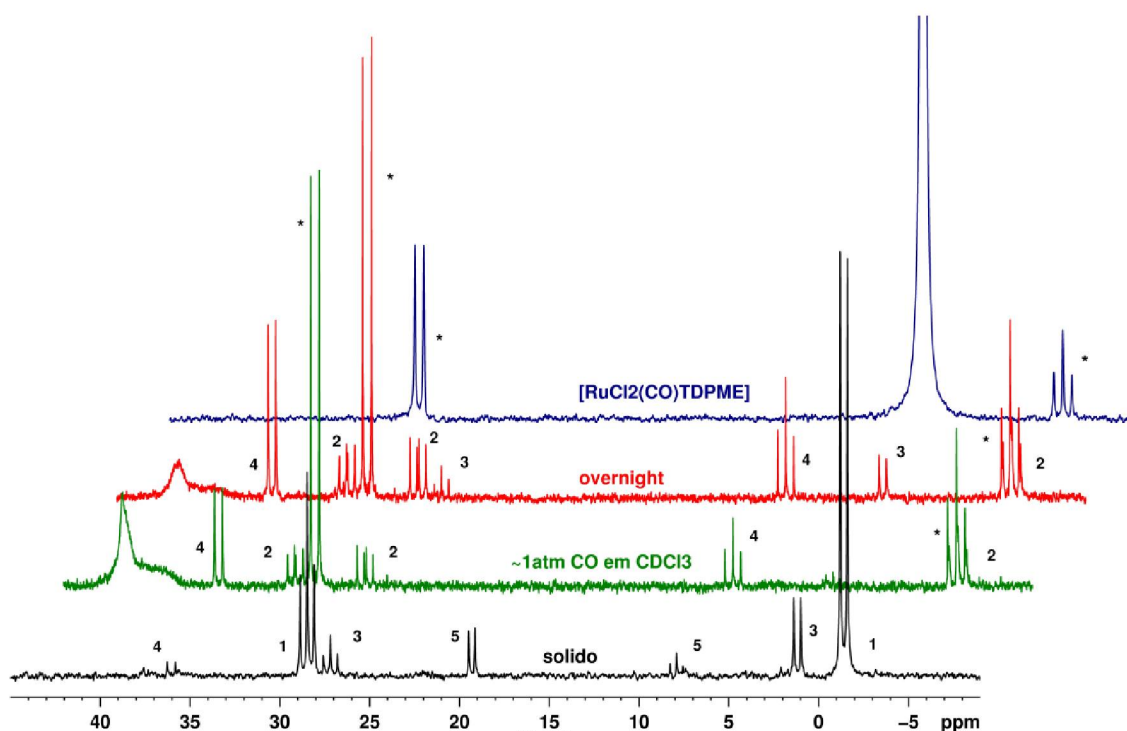


Figura 19: Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : do sólido da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com  $\text{CO}(\text{g})$ , em diclorometano:MeOH, na proporção de 1:3 (preto); tubo de RMN, 1 atmosfera de  $\text{CO}(\text{g})$  (verde); tubo de RMN, 1 atmosfera de  $\text{CO}(\text{g})$ , dia seguinte (vermelho). Em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz.  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{tdpme}]$  (azul), em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – 81 MHz, com capilar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% em  $\text{D}_2\text{O}$ . Mais informações no texto.

Possivelmente, na reação na qual foi isolado o sólido (Figura 16), a adição de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  deslocou o equilíbrio através da formação de  $\text{NH}_3(\text{g})$  e  $\text{HCl}(\text{g})$  os quais são arrastados para fora da solução pela passagem de  $\text{CO}(\text{g})$ .

De acordo com os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da Figura 19, pode-se especular como ocorre a coordenação da molécula de CO. A reação pode estar ocorrendo via labilização de um dos átomos de oxigênio do acetato, liberando um sítio de coordenação para a coordenação do CO (espécie 2) seguido da saída do cloreto (gerando a espécie 4). A espécie (3) seria formada tanto pela espécie 2 quanto pela espécie 4. Desta forma, gera-se um aumento da concentração de cloreto no meio reacional para a formação do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{tdpme}]$  (\*). Esta última etapa é dificultada pela presença de excesso de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , que faz com que o cloreto seja eliminado do meio reacional na forma de  $\text{HCl}$  devido ao fluxo de  $\text{CO}(\text{g})$ . A espécie (5) pode ser uma espécie contendo  $\text{NH}_3$  coordenada.

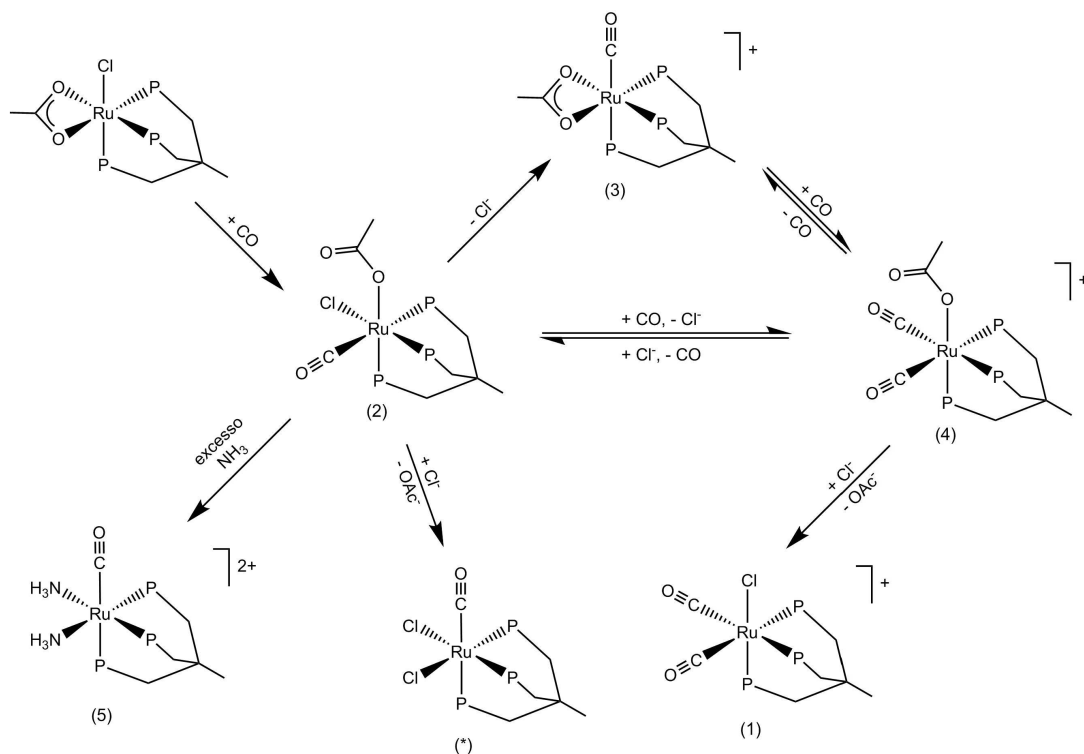


Figura 20: Esquema de formação dos produtos da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com  $\text{CO}(\text{g})$

Para o complexo *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (4b1) a reação com  $\text{CO}(\text{g})$ , a 1 atm, gerou ao menos três produtos, de acordo com os dados de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 22). Devido à diferença estrutural do ligante etp, em relação ao ligante tdpme, o complexo (4b1) pode apresentar dois isômeros geométricos. Em um deles, o átomo de fósforo central encontra-se *trans* ao cloreto e no outro *trans* ao átomo de oxigênio do acetato, Figura 21.



Figura 21: Possíveis isômeros geométricos para complexo *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (4b1)

Essa é uma das razões no qual o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 22) do produto da reação com  $\text{CO}(\text{g})$  apresenta uma complexidade maior que o do produto da mesma reação com o complexo (4a).

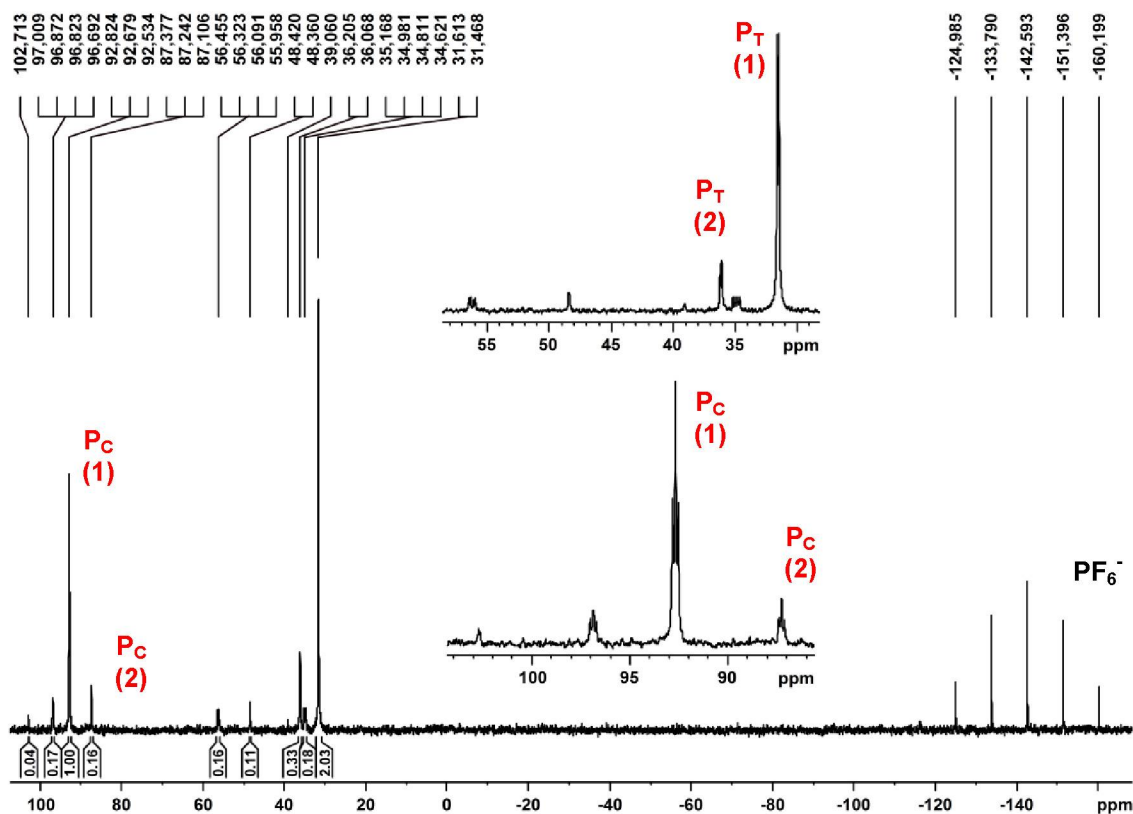


Figura 22: Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  do sólido da reação do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (4b1) com CO(g), em diclorometano:MeOH (proporção de 1:3), em  $CDCl_3$ - 81 MHz

Para esta reação, assim como para o (4a), também foi observada a formação do composto dicarbonil cloreto (Figura 23, espécie 1-4b1), no qual o cloreto está *trans* ao átomo de fósforo central do ligante fosfínico e duas moléculas de CO *trans* a um átomo de fósforo terminal, como produto majoritário. Sendo atribuído o sinal em  $\delta = 92,7$  ppm (triplete), ao fósforo central, e o sinal em  $\delta = 31,5$  ppm (duplete), aos fósforos terminais, com constante para os dois sinais de  $^2J_{PP} = 11,8$  Hz. Os sinais em  $\delta = 87,2$  ppm (triplete) e  $\delta = 36,1$  ppm (duplete) com constante  $^2J_{PP} = 11,0$  Hz foram atribuídos a um produto similar, porém, com o acetato monodentado ocupando o lugar do cloreto (Figura 23, espécie 2-4b1). Os sinais de menor intensidade, três duplos dupletos, foram atribuídos ao possível isômero do composto dicarbonil cloreto (Figura 23, espécie 3-4b1). Provavelmente, durante a reação também tenha formado o composto contendo os três ligantes não fosfínicos.

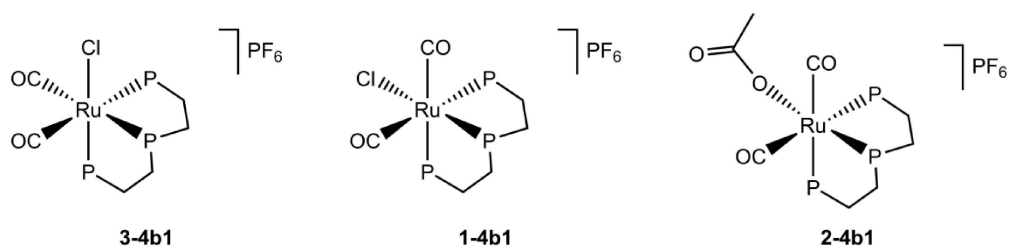


Figura 23: Possíveis estruturas dos produtos, do sólido isolado, da reação do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**) com CO(g)

O espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo (**4b1**) com CO(g), Figura 24, apresenta bandas de estiramento do CO na região de 2000-2100  $\text{cm}^{-1}$ , as quais indicam a formação de ao menos dois compostos contendo CO, com uma delas majoritária. As duas bandas mais intensas, em 2073 e 2030  $\text{cm}^{-1}$ , corroboram com os dados de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para a formação do produto contendo duas moléculas de CO coordenadas. As outras bandas nesta região, de menor intensidade, são referentes aos outros produtos e seus isômeros.

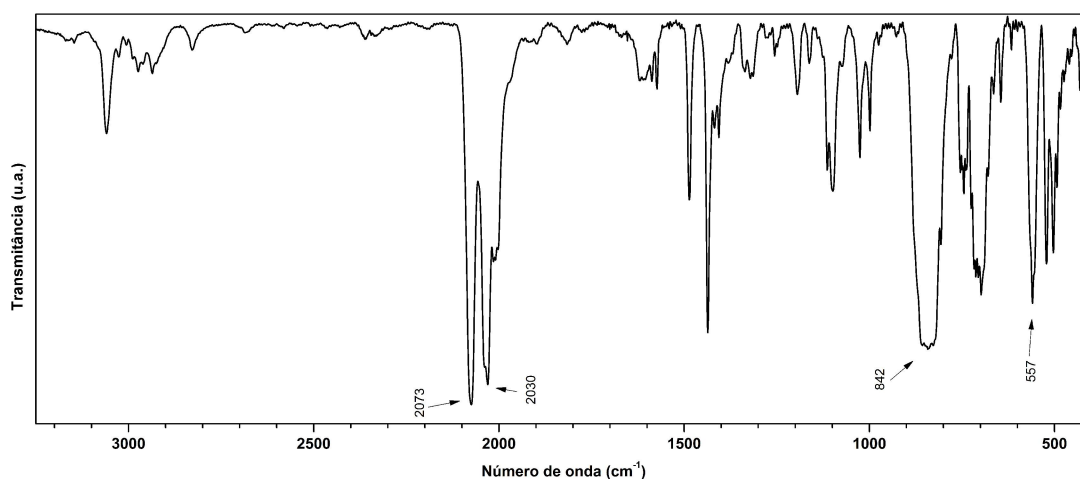


Figura 24: Espectro na região do infravermelho do sólido da reação do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**) com CO(g), em pastilha de KBr

Esta mesma reação também foi feita diretamente no tubo de RMN, assim como para o complexo (**4a**), Figuras 25 e 26. O produto majoritário formado foi o com os três ligantes não fosfínicos, acetato, cloreto e carbonil (duplos dupletos em  $\delta = 97,8$  ppm, 56,0 ppm e 38,5 ppm).

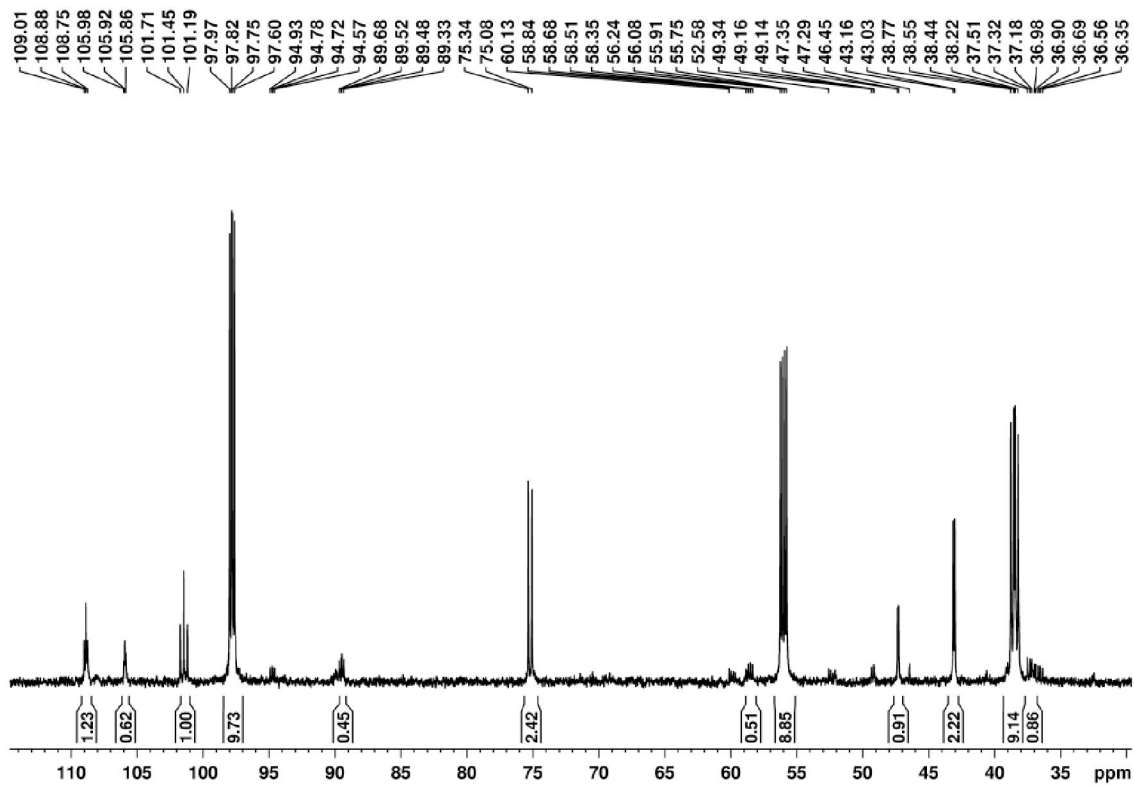


Figura 25: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do composto *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (4b1) com  $\text{CO}(\text{g})$  no tubo de RMN, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Após um dia no tubo de RMN, Figura 26, o conjunto de sinais do possível produto contendo os três ligantes não fosfínicos ( $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}_3\text{COO}^-$ ) não foi observado. Os sinais observados podem ser associados ao complexo binuclear  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})]\text{Cl}^{[30]}$  o qual apresenta deslocamentos químicos e desdobramento de sinais semelhantes aos observados.

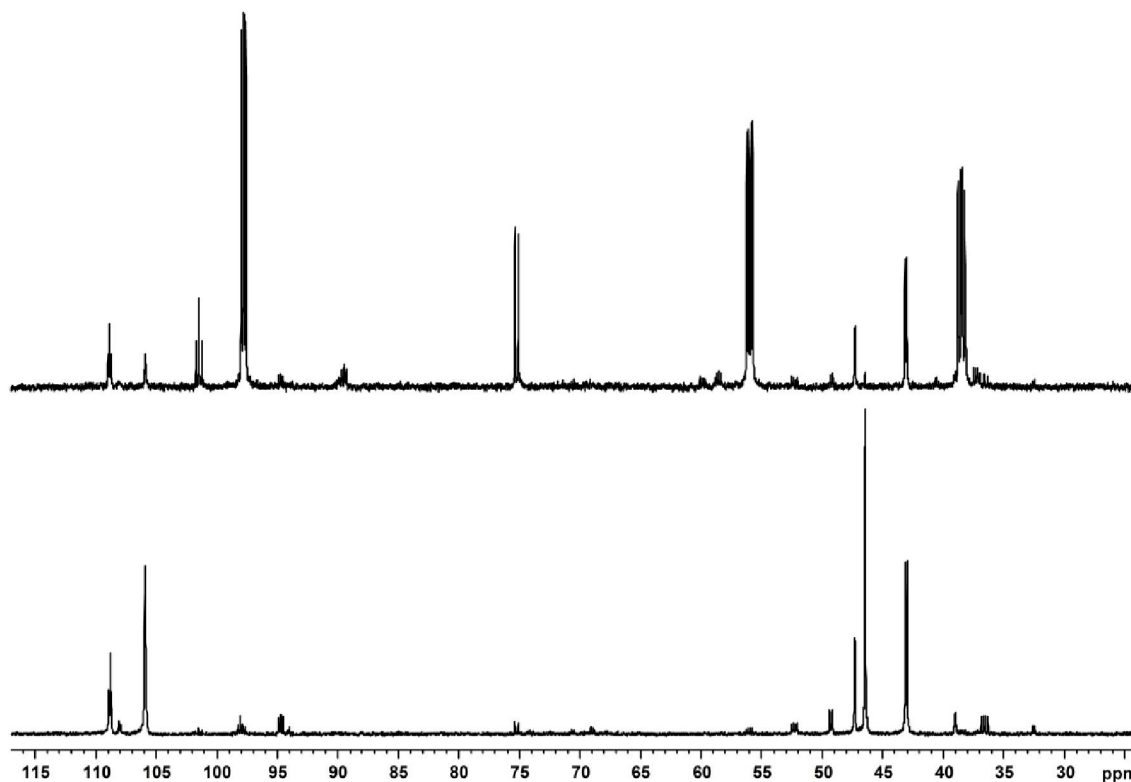


Figura 26: Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  comparativo da reação do composto *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**) com CO(g) no tubo de RMN, após a adição de CO(g) (superior) e após um dia (inferior), em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz. Atribuições conforme texto.

A reatividade dos complexos **4a** e **4b1** com  $\text{NaBH}_4$ , a temperatura ambiente e sob refluxo, foi feita em etanol porém, o que foi observado foi a formação da espécie contendo  $\text{BH}_4^-$  coordenado, além da ligação Ru-H. A formação de compostos contendo  $\text{BH}_4^-$  coordenado ao rutênio é conhecido. Miyada et al descreveram a reatividade de compostos do tipo PBP-Ru com  $\text{BH}_4^-$ , observando a formação de compostos do tipo PBP-Ru- $\eta^2$ - $\text{BH}_4$ .<sup>[69]</sup>

Nas análises por RMN de  $^1\text{H}$  (Figuras 27 e 28) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figuras 29 e 30) dos produtos da reatividade dos complexos **4a** e **4b1** com  $\text{NaBH}_4$ , foram observados os mesmos padrões dos sinais que foram descritos por Miyada et al.<sup>[69]</sup> Na RMN de  $^1\text{H}$  foram observados sinais alargados com  $\delta = -7,5$  ppm, para as reações com os dois compostos (**4a**) e (**4b1**), referentes aos dois hidrogênios em ponte (B-H-Ru) e sinais com  $\delta = -4,5$  ppm, também alargados, referentes ao hidreto (H-Ru). Na espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram observadas as bandas referentes aos estiramentos B-H na região de  $2400\text{ cm}^{-1}$ , e ao estiramento Ru-H na região de  $1900\text{ cm}^{-1}$ .



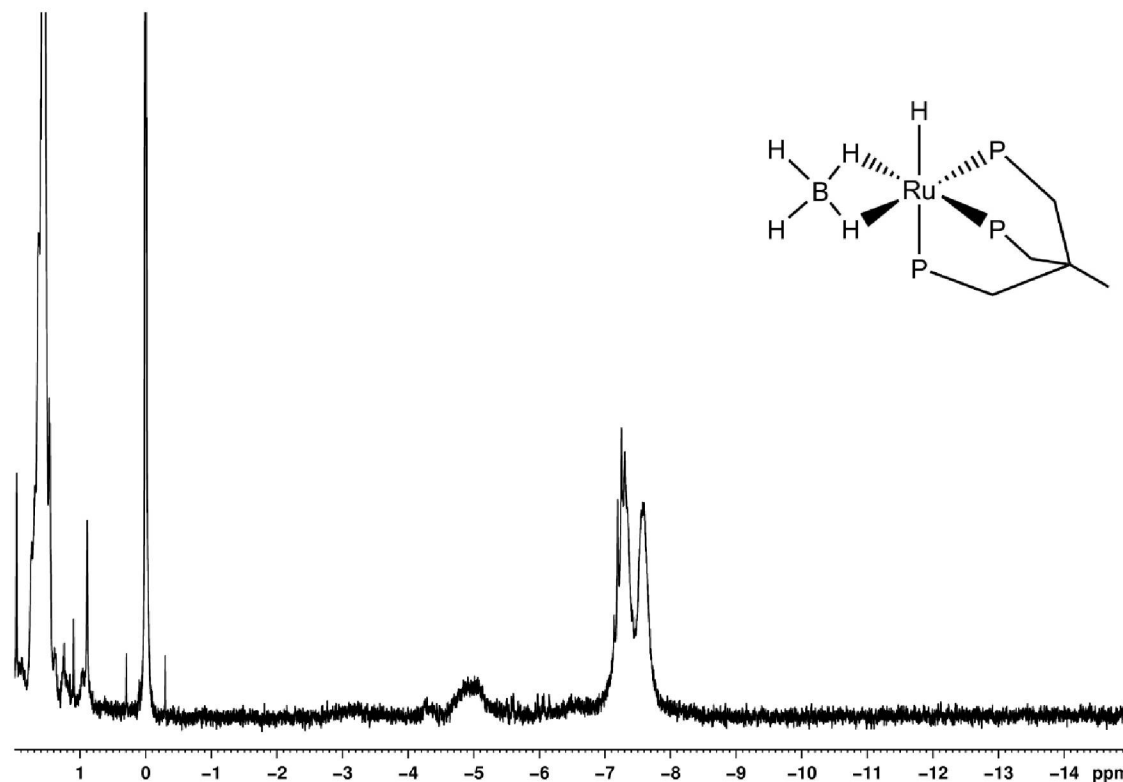


Figura 27: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) com NaBH<sub>4</sub>, em CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz

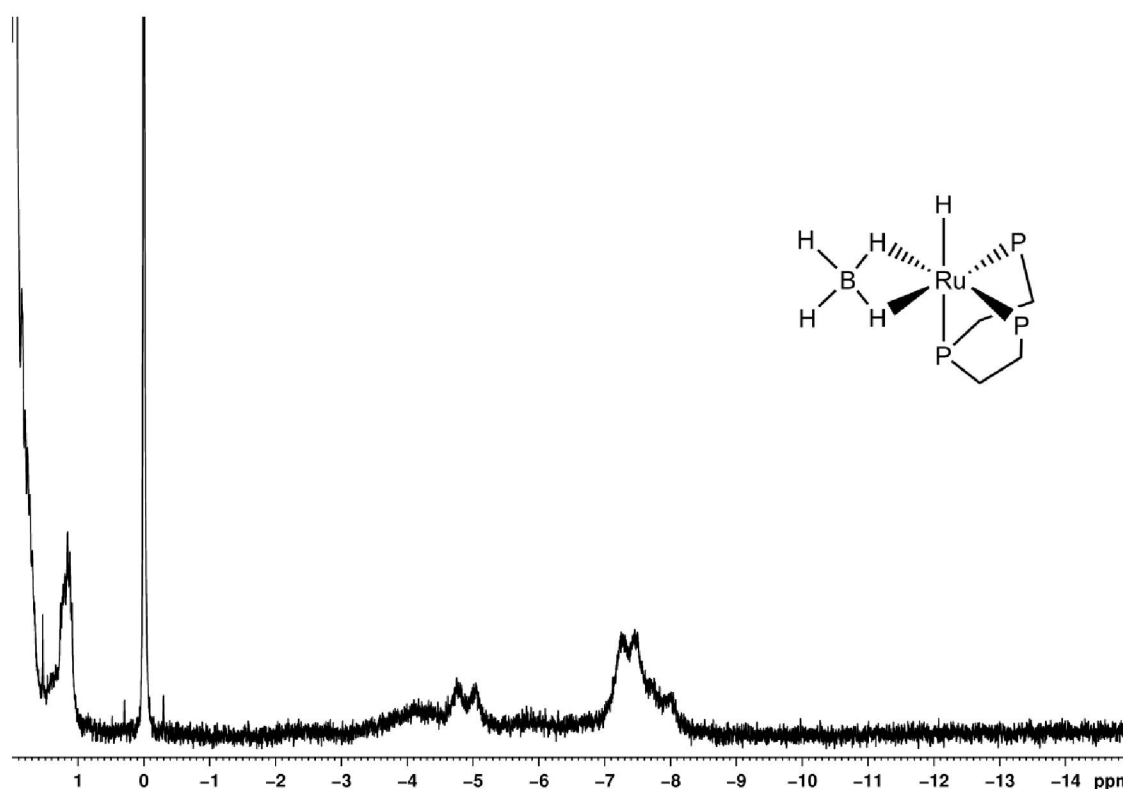


Figura 28: Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do sólido isolado da reação do complexo [RuCl(OAc)(etp)] (4b1) com NaBH<sub>4</sub>, em CDCl<sub>3</sub> – 200 MHz

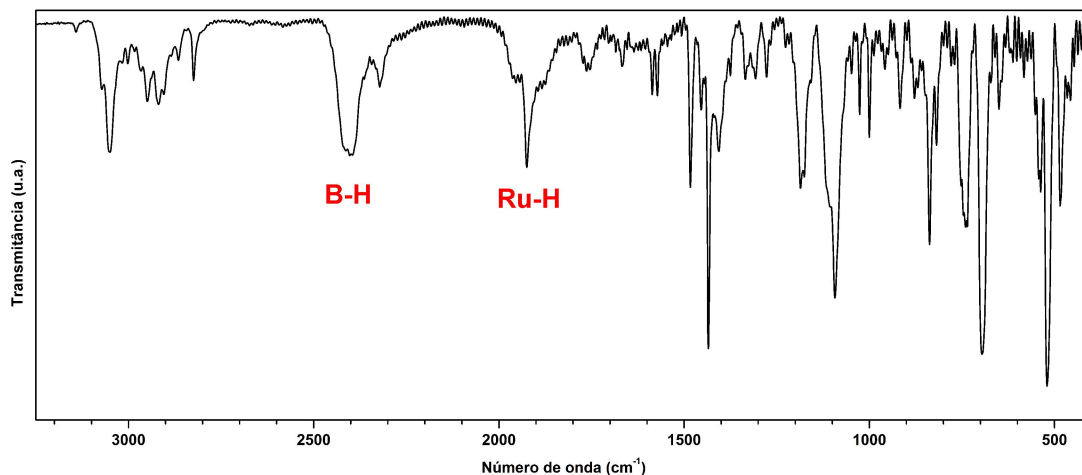


Figura 29: Espectro na região do infravermelho do sólido isolado da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{tdpme})]$  (**4a**) com  $\text{NaBH}_4$ , em pastilha de KBr

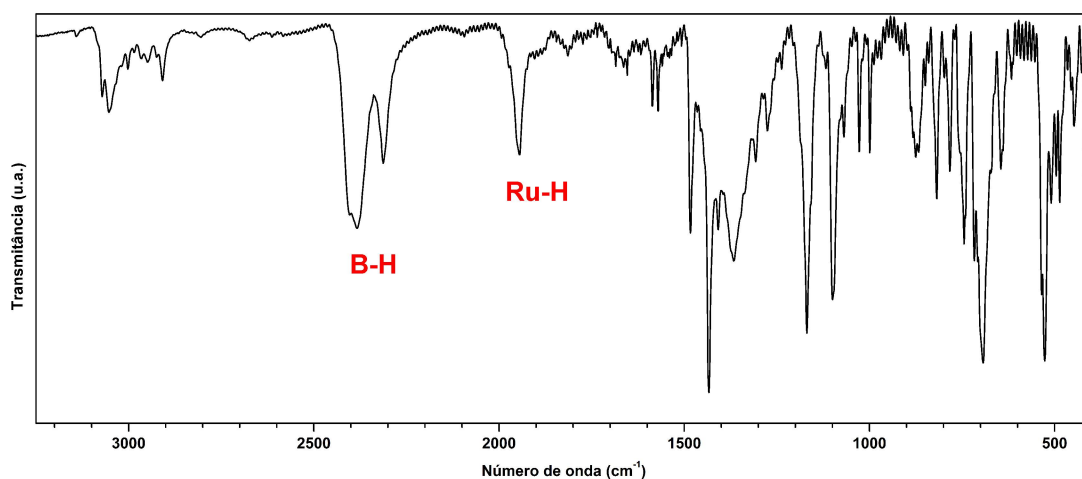


Figura 30: Espectro na região do infravermelho do sólido isolado da reação do complexo *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b1**) com  $\text{NaBH}_4$ , em pastilha de KBr

A reatividade dos complexos **4a** e **4b1** com  $\text{Na}(\text{HCOO})$ , a temperatura ambiente e sob refluxo, em etanol, foi possível observar a formação da ligação Ru-H para apenas para o complexo **4a**. Tanto pela RMN de  $^1\text{H}$  quanto pela de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , foi possível observar a formação de duas espécies contendo a ligação Ru-H. (Figura 31)

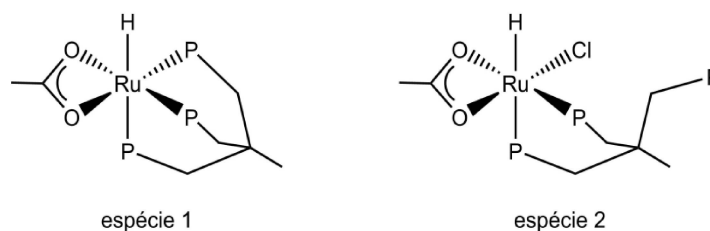


Figura 31: Estruturas das espécies observadas por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  no produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{tdpme})]$  (**4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$

Os sinais observados através da RMN estão de acordo com o relato de Chaplin et al.<sup>[33]</sup>

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  observou-se dois conjuntos distintos de sinais, sendo o sinal com  $\delta = -2,9$  ppm, duplo tripleto, atribuído a espécie 1 e o sinal com  $\delta = -7,4$  ppm, duplo duplete, atribuído a espécie 2 condizente com hidrogênio acoplado com núcleos de fósforo distintos.

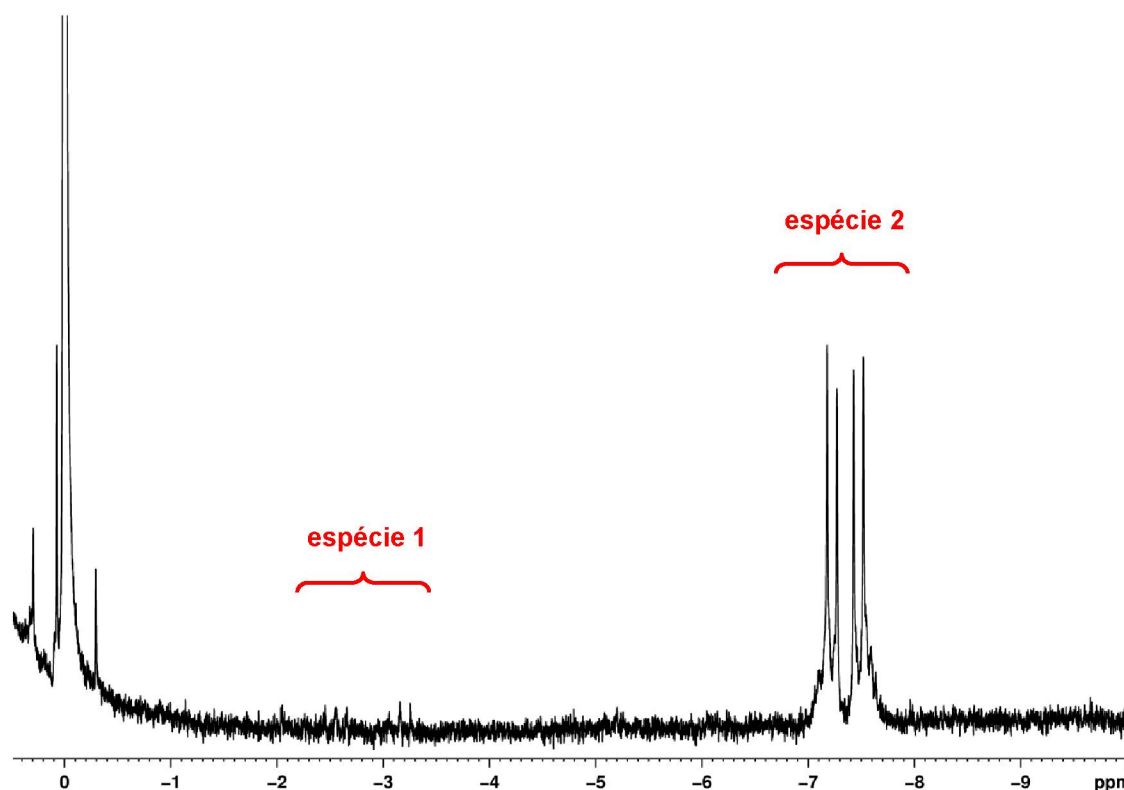


Figura 32: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do sólido isolado da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{tdpme})]$  (4a) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$ , em  $\text{CDCl}_3$  - 200 MHz

No espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 33) foi possível distinguir as duas espécies. Os sinais da espécie 1, um duplete com  $\delta = 60,5$  ppm e um tripleto com  $\delta = 6,5$  ppm. Para a espécie 2, apenas o simpleto com  $\delta = -24,9$  ppm foi observado (referente ao fósforo não coordenado). Os demais sinais, dois dupletos referentes aos átomos de fósforo ligados ao rutênio da espécie 2, possivelmente estão encobertos pelos sinais do precursor (sinal alargado com  $\delta = \sim 40$  ppm) e dos subprodutos (região central do espectro da Figura 33).

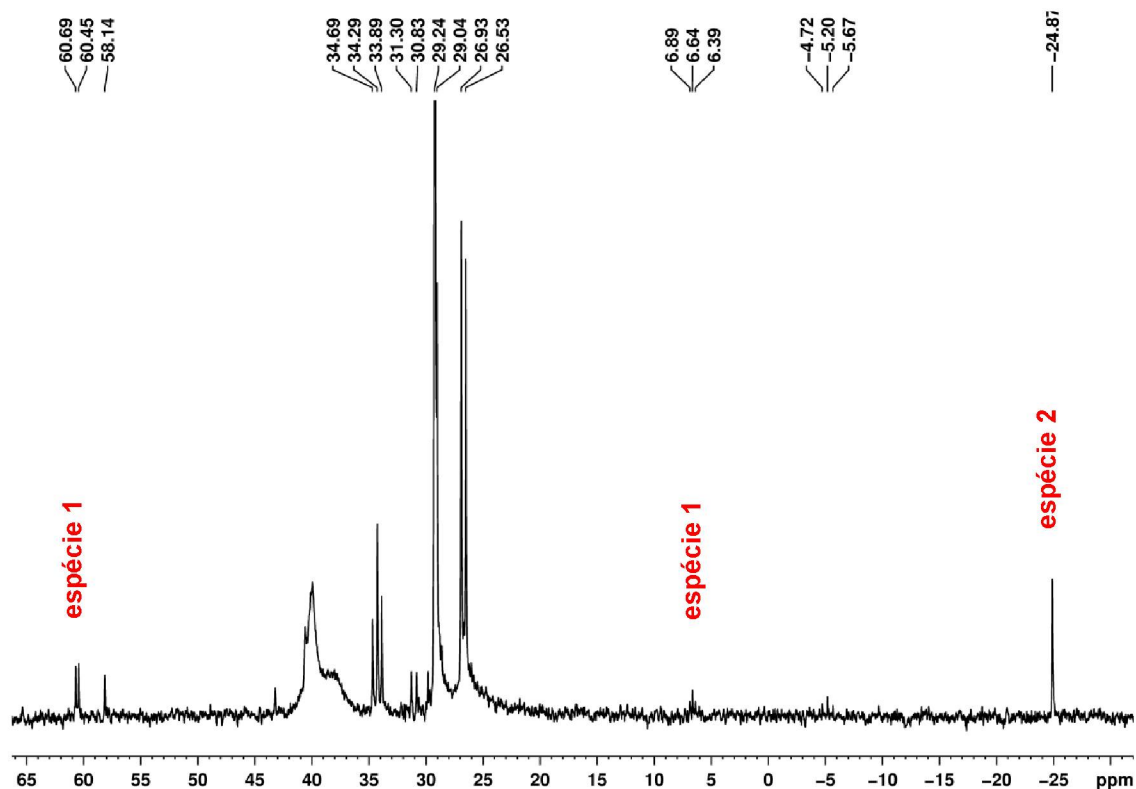


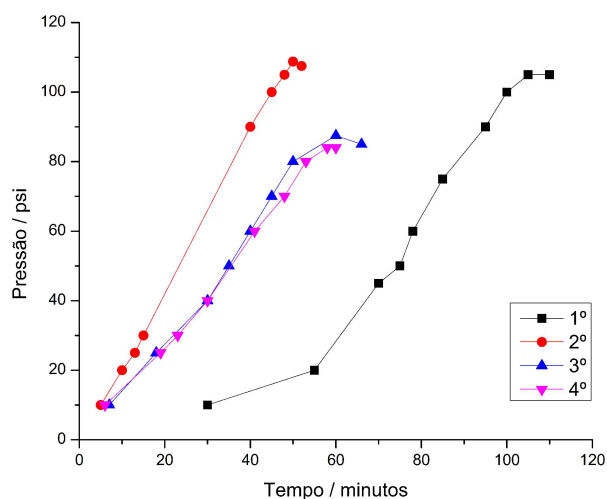
Figura 33: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do sólido isolado da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{tdpme})]$  (4a) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$ , em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Partindo deste conhecimento, os dois complexos foram preliminarmente testados na reação de dehidrogenação do ácido fórmico, a fim de gerar  $\text{H}_2(\text{g})$ . As reações foram feitas em um reator, para pressões de até 1,5 MPa (217 psi), construído no laboratório, em cooperação com o professor Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e o hialotécnico Paulo Andrade, a partir de adaptação do tubo de Fisher-Porter<sup>[60]</sup> (Figura 34).



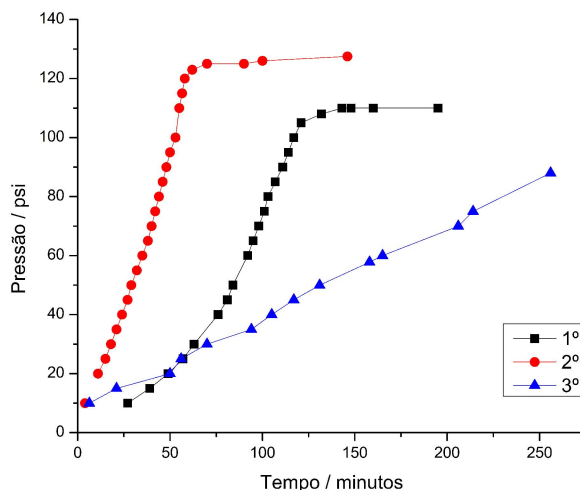
Figura 34: Imagem do reator utilizado para reações envolvendo médias pressões de gases.

As reações envolvendo a geração de hidrogênio molecular foram feitas em metanol com uma proporção complexo:base:substrato de 1:100:1000. Utilizou-se o formiato de sódio como base, eliminando desta maneira a interferência de outro tipo de base (ex. trietilamina ou NaOH). A reação foi acompanhada pela variação de pressão pelo tempo, a 90 °C em banho de óleo. Após atingir um máximo de pressão, e esta estabilizar, o reator foi retirado do aquecimento e, através de uma válvula acoplada, retirado o gás formado. Em seguida, sob fluxo de argônio, adicionou-se nova alíquota de ácido fórmico igual a inicial e elevada a temperatura para 90 °C, sendo este processo repetido até diminuir a velocidade de aumento de pressão. As Figuras 35 e 36 mostram as curvas de pressão em função do tempo para as reações dos dois complexos, **(4a)** e **(4b1)**, com ácido fórmico.



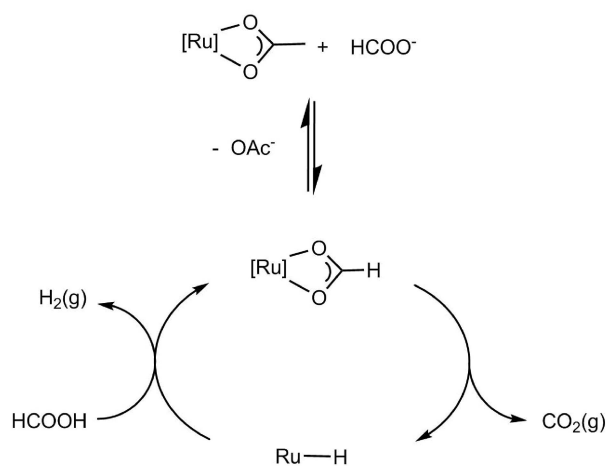
**Figura 35: Curvas de pressão x tempo para a reação de decomposição do ácido fórmico para diferentes reciclagens de ácido fórmico. Concentração inicial do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) de 1,70 mmolL<sup>-1</sup>, em metanol; proporção de 1:100:1000, complexo:HCOONa:HCOOH; a 90 °C; adição de 1,62 mL para reciclagem. 1 psi = 6,89 kPa.**

A diferença entre a primeira ciclagem e as demais, deve-se a ativação do complexo para a formação do complexo ativo. Os dois complexos mostraram comportamento e atividades parecidas, sendo que na reação com o complexo **(4b1)** a degradação do catalisador ocorre no terceiro ciclo, visto que para o complexo **(4a)** há apenas uma diminuição da atividade do catalisador do segundo para o terceiro ciclo que é mantida para o próximo ciclo.



**Figura 36:** Curvas de pressão x tempo para a reação de decomposição do ácido fórmico para diferentes reciclagens de ácido fórmico. Concentração inicial do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (4b1) de  $1,70 \text{ mmolL}^{-1}$ , em metanol; proporção de 1:100:1000, complexo:HCOONa:HCOOH; a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ; adição de 1,62 mL para reciclagem. 1 psi = 6,89 kPa.

A partir dos dados obtidos até o momento, é possível propor um mecanismo simplificado para a geração de  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$  pela decomposição do ácido fórmico, Figura 37.



**Figura 37:** Mecanismo proposto para a geração de  $\text{H}_2(\text{g})$  e  $\text{CO}_2(\text{g})$  na decomposição do ácido fórmico pelos compostos 4a e 4b1

### 4.3. REATIVIDADE DOS COMPLEXOS N-N P-P-P COM Na(HCOO)

A fim de melhor entender a reatividade dos complexos contendo ligantes *N*-doadores durante o processo catalítico, experimentos com o intuito de estudar a reatividade frente ao formiato de sódio foram realizados com os complexos contendo ligantes N-N – [Ru(OAc)(ampy)tdpme]PF<sub>6</sub> (**ampy-4a**)<sup>[36]</sup> (Figura 38), [Ru(OAc)(en)tdpme]PF<sub>6</sub> (**en-4a**)<sup>[36]</sup> (Figura 85 – ANEXO 1), [RuCl(bipy)tdpme]PF<sub>6</sub> (**bipy-4a**) e [RuCl(bipy)etp]PF<sub>6</sub> (**bipy-4b**)<sup>[36]</sup> – em diferentes solventes e proporções.

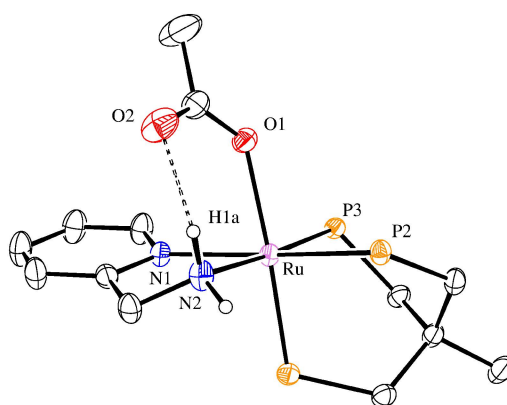


Figura 38: Representação ORTEP do complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF<sub>6</sub>. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os hidrogênios não amínicos, os anéis aromáticos e o contra íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização (Sumário dos dados cristalográficos na Tabela 9 – ANEXO 1)

Inicialmente testou-se o complexo (**ampy-4a**), pois a presença do nitrogênio amínico poderia favorecer a coordenação do formiato, no sítio de coordenação do acetato, ou a formação da ligação Ru-H com a liberação ou coordenação do CO<sub>2</sub>. Através da RMN de <sup>1</sup>H do sólido isolado, verificou-se que houve a formação da ligação Ru-H para todas as proporções de complexo:Na(HCOO) (1:1; 1:2,3; 1:10), em MeOH, analisadas (Figura 39). É interessante notar que o sinal referente ao hidrogênio amínico em 10 ppm, que faz ligação de hidrogênio com o acetato, desloca-se, à medida em que aumenta-se a quantidade de formiato de sódio no meio reacional, para 4,5 ppm. O duplo tripleto com  $\delta = -5,1$  ppm, integrando para 1 H, apresentou constantes de acoplamento condizentes com o ligante H<sup>-</sup> *trans* a um dos átomos de fósforo (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 107,5 Hz) e *cis* aos outros dois átomos de fósforo (<sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 19,8 Hz).

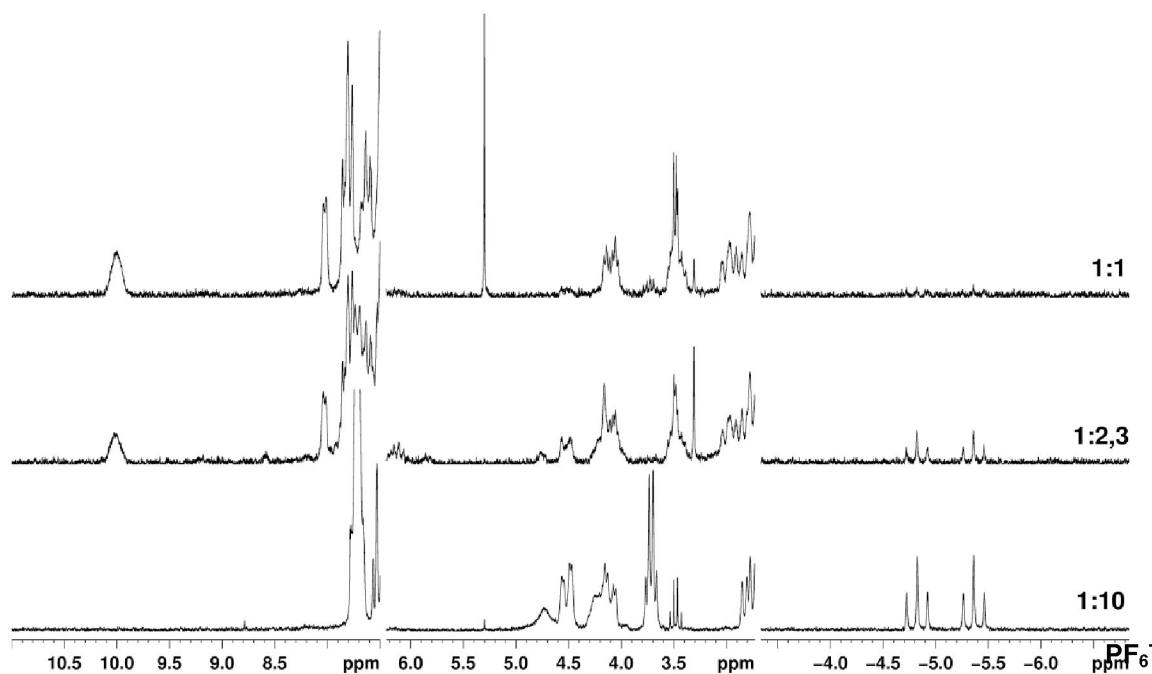


Figura 39: Comparação entre os espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do complexo (ampy-4a) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$  e diferentes proporções, 1:1 (superior), 1:2,3 (meio) e 1:10 (inferior), em  $\text{CDCl}_3$ – 200 MHz

Os dados da análise vibracional na região do infravermelho indicam que há a saída do ligante acetato, pela ausência das bandas características entre  $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , e a coordenação do hidreto ( $\text{Ru-H}$  em  $1866\text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 40), gerando o complexo  $[\text{RuH}(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ .

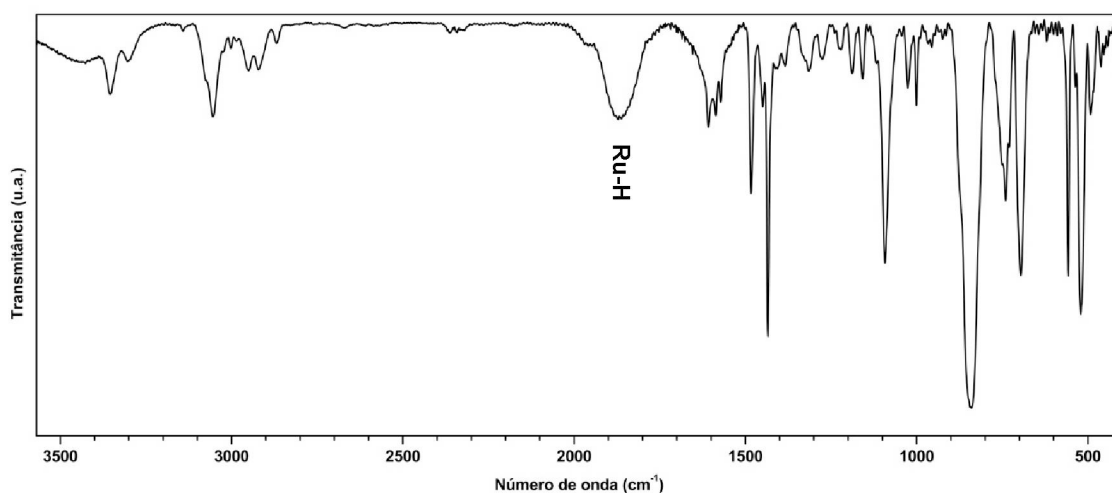


Figura 40: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo (ampy-4a) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , em pastilha de  $\text{KBr}$ .

A utilização de um solvente diferente, no caso o diclorometano, levou a formação de uma mistura de composto de partida com o composto contendo o



hidreto coordenado. Isto se deve a baixa solubilidade do formiato de sódio, mesmo sob aquecimento, neste solvente em relação ao metanol, para o qual nas condições de reação se mostrou totalmente solúvel. A Figura 41 traz os espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  comparativo das reações em metanol e diclorometano, com a região do  $\text{PF}_6^-$  em  $\delta = -144,5$  ppm para os dois casos, omitida para melhor clareza. Na reação em metanol, apenas a espécie contendo hidreto coordenado é observada. Para a reação realizada em diclorometano, tanto o complexo inicial, com o acetato coordenado, quanto a espécie contendo hidreto coordenado são observados.

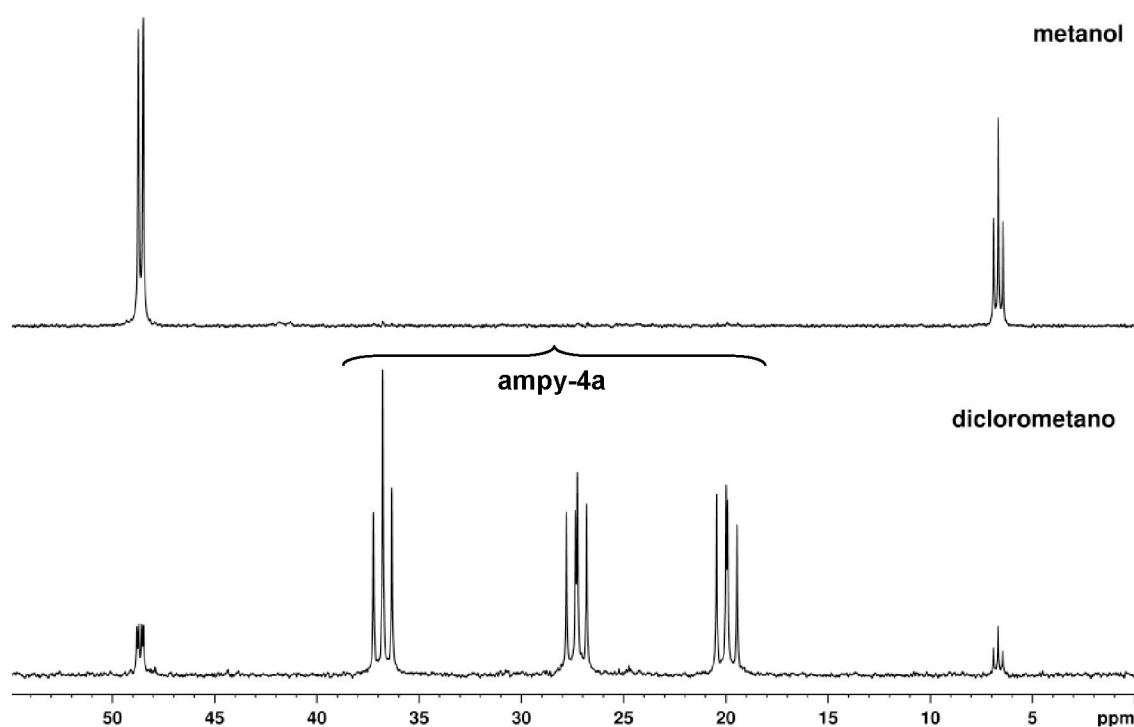


Figura 41: Comparação entre os espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produto da reação do complexo (**ampy-4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$  (superior) e em diclorometano (inferior), na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz

Outros dois compostos, o (**en-4a**) e o (**bipy-4a**), apresentaram o mesmo comportamento. No caso do composto com a etilenodiamina houve a formação de outros produtos, além do composto com hidreto. A Figura 42 traz o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo (**en-4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  onde se observa os sinais referentes ao complexo com hidreto (triplete com  $\delta = 11,9$  ppm duplete com  $\delta = 49,0$  ppm), ao complexo inicial, bem como outros sinais de produtos não identificados, na proporção aproximada de 5:3:2. As constantes de acoplamento ( $^2J_{\text{PP}} = 18,9$  Hz), do produto majoritário, são condizentes com

valores relatados na literatura para acoplamento fósforo-fósforo para complexo de rutênio contendo hidreto.<sup>[33]</sup> O deslocamento químico do átomo de fósforo *trans* hidreto, era esperado ser menor que o deslocamento químico do mesmo átomo no complexo de partida, pois a influência *trans* do hidreto é maior que a do oxigênio do acetato.

A análise do produto desta reação por espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicou a formação da ligação Ru-H ( $1840\text{ cm}^{-1}$ ), porém, como o produto apresentava composto sem reagir não foi possível identificar outras mudanças.

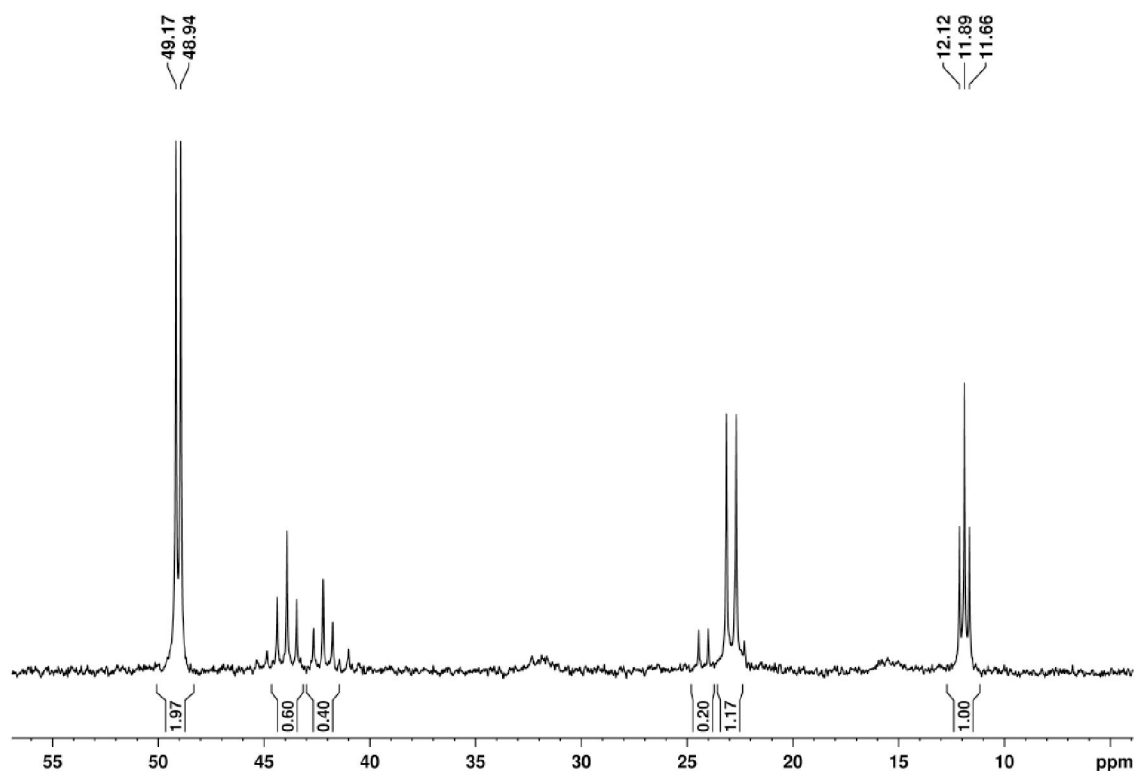


Figura 42: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo (en-4a) com Na(HCOO) em MeOH, na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ - 81 MHz

Para o complexo (**bipy-4a**) o comportamento frente ao formiato foi equivalente ao do complexo com a aminometilpiridina (**ampy-4a**). A reação em metanol na proporção 1:10, complexo:formiato, rendeu um produto puro, pela RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . A Figura 43 traz o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  deste produto. Um duplete com  $\delta = 46,3$  ppm e um tripleto com  $\delta = 2,9$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 20,9$  Hz). É interessante notar que a reação do complexo (**bipy-4a**) com  $\text{NaBH}_4$  em etanol gera o mesmo produto, porém o sólido apresenta algumas impurezas. No caso da reação com formiato, o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  não apresenta sinais de outros

compostos além do composto contendo hidreto (Figura 44).

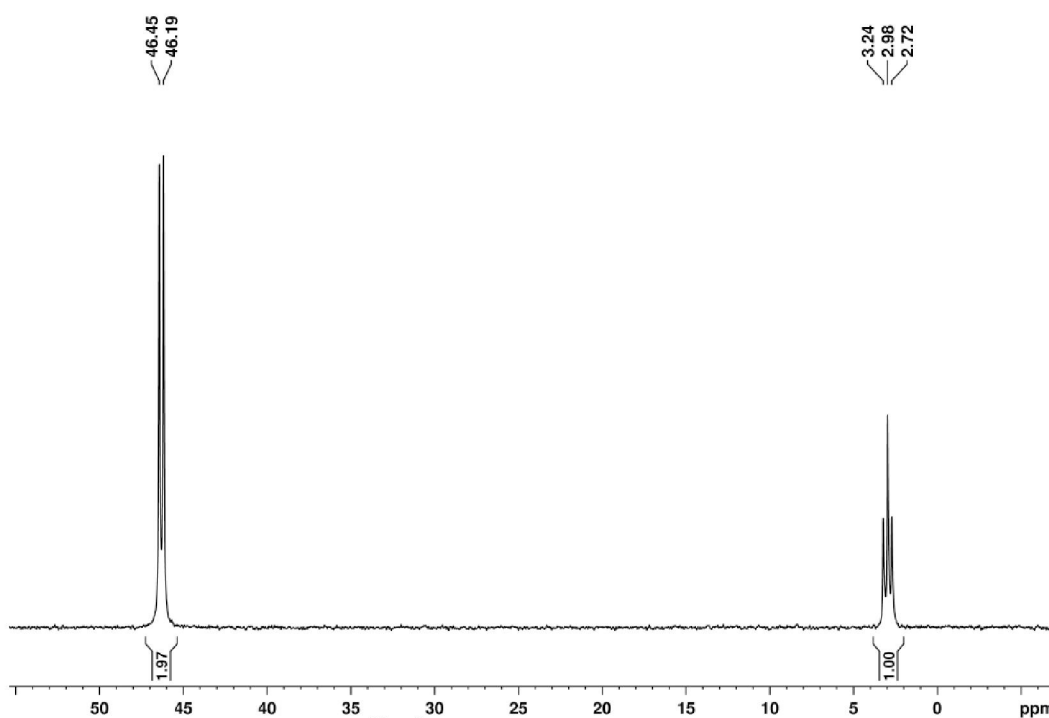


Figura 43: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo (**bipy-4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz

A Figura 44 traz o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do complexo (**bipy-4a**) com formiato de sódio.

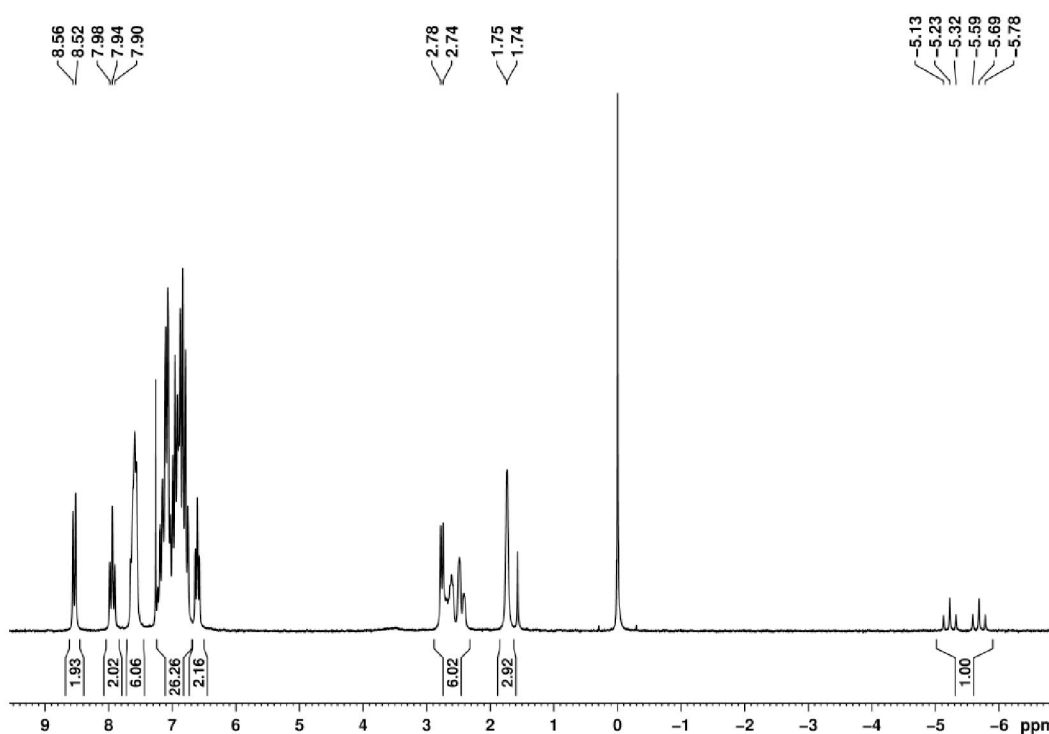


Figura 44: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do complexo (**bipy-4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 200 MHz

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , do produto da reação do complexo (**bipy-4a**) com formiato de sódio, aparece um duplo tripleto com  $\delta = -5,45$  ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 19,4$  Hz) referente ao hidreto acoplado com os três átomos de fósforo do ligante tdpme. Na região acima de 6 ppm aparecem os sinais dos hidrogênios fenílicos e piridínicos e na região de 1-3 ppm os sinais dos hidrogênios dos grupamentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  do ligante fosfínico.

A análise vibracional indica a formação da ligação Ru-H ( $1879\text{ cm}^{-1}$ ), em acordo com a análise por RMN (Figura 45).

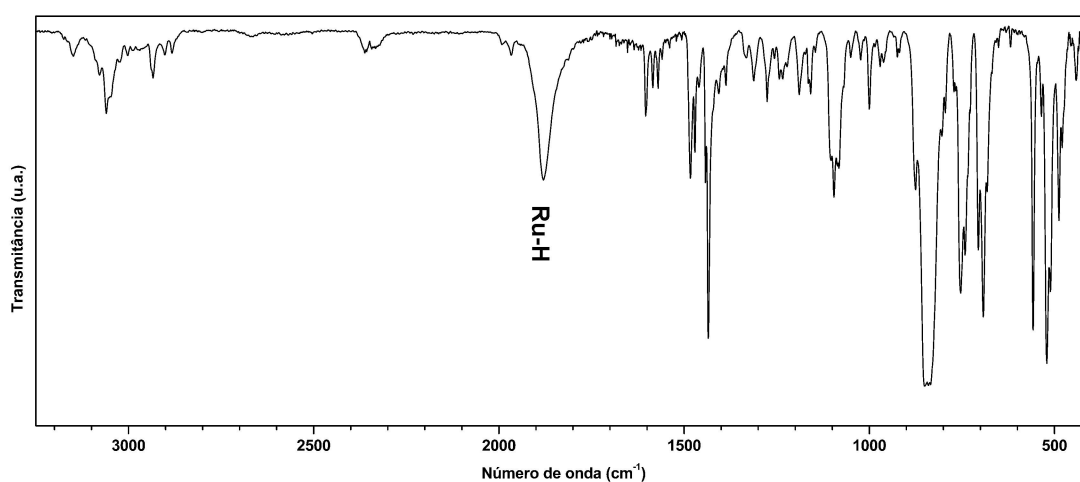


Figura 45: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  (**bipy-4a**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , em pastilha de  $\text{KBr}$ .

O complexo (**bipy-4b**) apresentou comportamento similar aos demais, porém devido à diferença entre os ligantes trifosfínicos dois isômeros foram isolados. A formação de um dos produtos contendo todos os átomos de fósforo não equivalentes (Figura 46, centro) não foi surpresa, visto que o complexo (**bipy-4b**) apresenta a mesma estrutura (Figura 15).

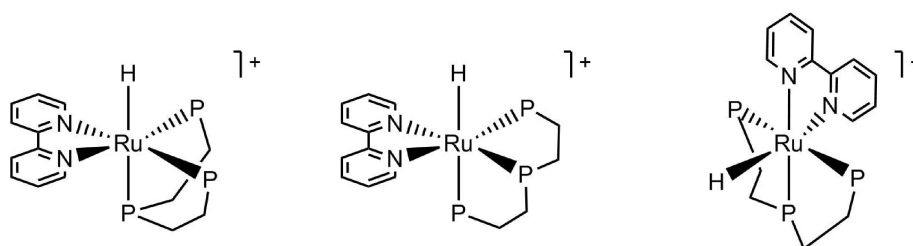


Figura 46: Representação das diferentes estruturas para o produto da reação do complexo (**bipy-4b**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$

Para a reação realizada em MeOH a temperatura ambiente e na proporção 1:10 complexo:formiato, apenas um isômero foi isolado. A análise pela RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indicou a formação apenas do produto com os três átomos de fósforo não equivalentes (Figura 47) indicado pela presença de três sinais integrando para um fósforo cada. Esperava-se sinais do tipo duploduplete para os três átomos de fósforo, visto que são química e magneticamente não equivalentes. Porém, foi observado um pseudo duplete com  $\delta = 110,8$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 11,8$  Hz) atribuído ao fósforo central do ligante etp, um pseudo tripinete com  $\delta = 80,5$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 11,2$  Hz) atribuído a um dos fósforos terminais. O pseudo duplete com  $\delta = 38,48$  ppm atribuído ao fósforo terminal *trans* a hidreto, visto que no complexo **bipy-4b** o deslocamento para o fósforo equivalente é de 58,84 ppm<sup>[36]</sup>. O sinal com  $\delta = -144,5$  ppm (septeto com  $^1J_{\text{PF}} = 712,6$  Hz) é referente ao contra íon  $\text{PF}_6^-$ .

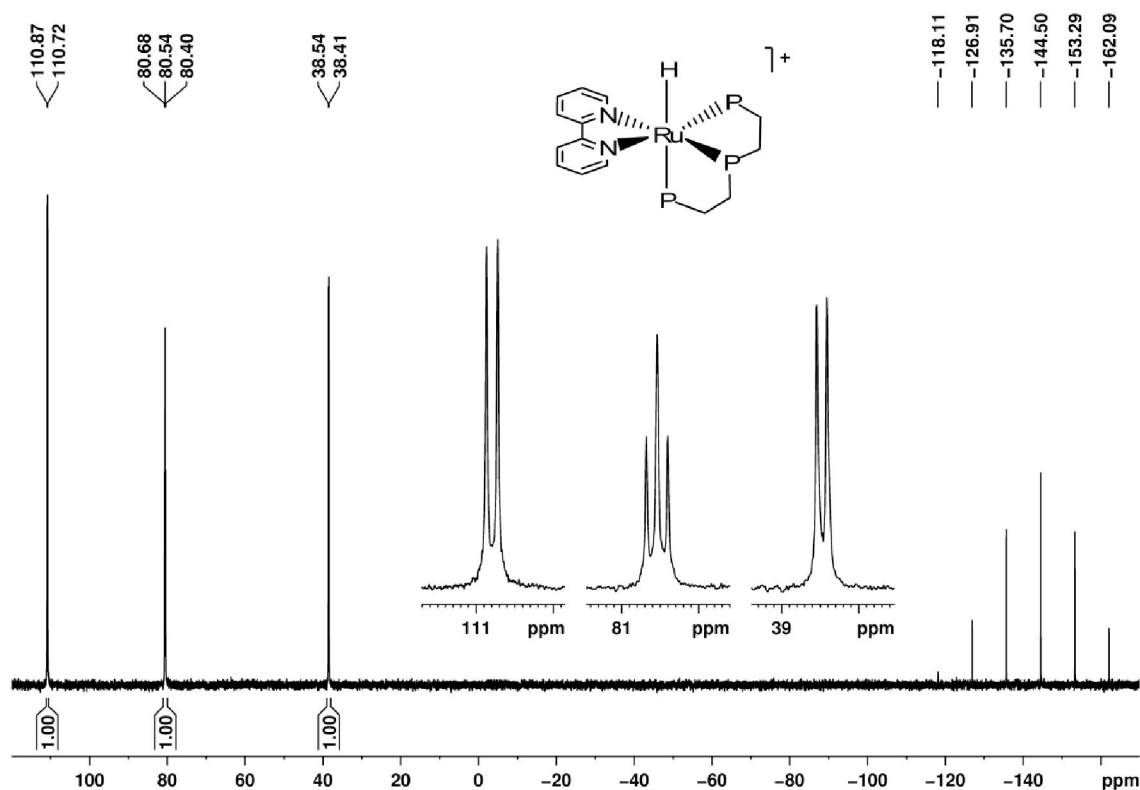


Figura 47: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo (**bipy-4b**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em MeOH, temperatura ambiente, na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  indicou a formação do composto com a ligação metal-hidreto (Figura 48) pela presença do sinal característico em região negativa

no espectro. Este sinal, um duploduploduplete com  $\delta = -6,45$  ppm apresenta constantes de acoplamento características de acoplamento *cis* e *trans*. Duas constantes referentes aos acoplamentos com os átomos de fósforo *cis* ao hidreto ( ${}^2J_{\text{HP}} = 28,43$  Hz e  $19,08$  Hz) e uma delas referente ao acoplamento com o átomo de fósforo que está em posição *trans* ao hidreto ( ${}^2J_{\text{HP}} = 88,80$  Hz). A presença de um multiplete com  $\delta = 9,07$  ppm, referente a um dos hidrogênios  $\alpha$ -piridínicos, mostra que o ligante bipy permaneceu coordenado ao rutênio.

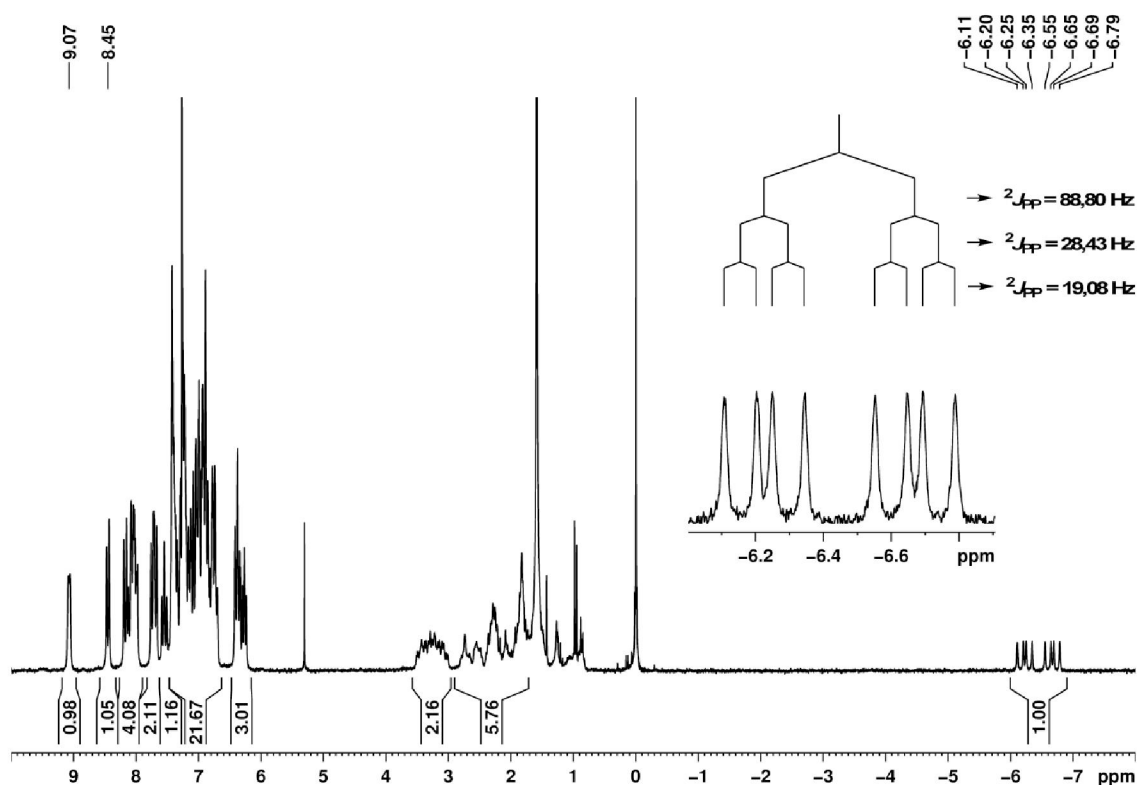


Figura 48: Espectro de RMN de  ${}^1\text{H}$  do produto da reação do complexo (bipy-4b) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , temperatura ambiente, na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho corrobora com os dados de RMN. A formação do composto contendo a ligação  $\text{Ru-H}$  é indicada pela presença da banda característica desta ligação em  $1833\text{ cm}^{-1}$ , Figura 49. A presença do ligante bipy na esfera de coordenação é confirmada pela presença da banda referente ao estiramento  $\text{C=N}$  em  $1602\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $845$  e  $557\text{ cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos antissimétricos do contra íon  $\text{PF}_6^-$ .

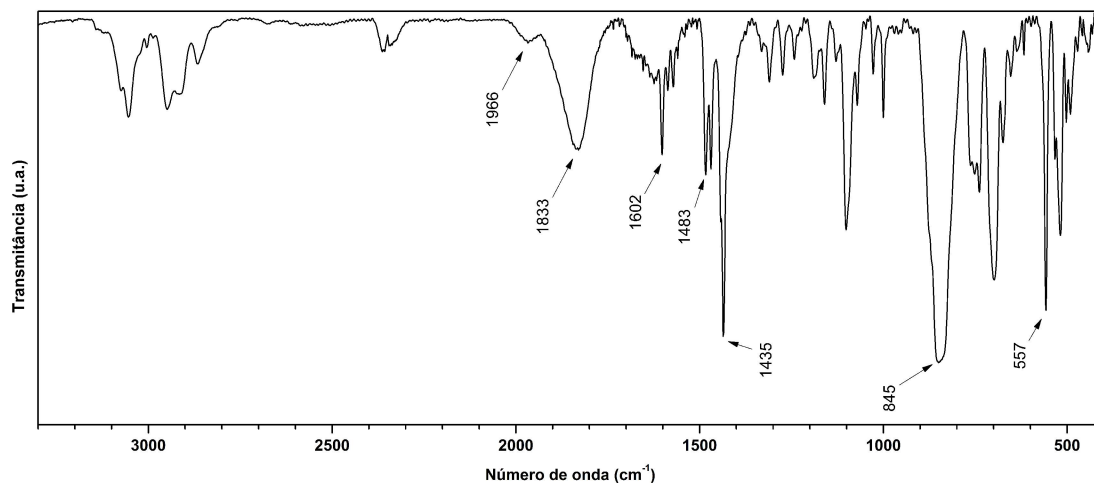


Figura 49: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$  (**bipy-4b**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em  $\text{MeOH}$ , temperatura ambiente, em pastilha de  $\text{KBr}$ .

Para a reação, em  $\text{MeOH}$  conduzida sob refluxo, do complexo (**bipy-4b**) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  dois compostos foram formados. Pela RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 50) houve a formação do composto contendo os três átomos de fósforo não equivalentes, indicado pela presença dos sinais idênticos aos da Figura 40. O outro produto, um tripleto com  $\delta = 124,2$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 21,6$  Hz) e um duplete com  $\delta = 61,3$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 21,6$  Hz), foi atribuído como sendo o composto com o ligante etp ligado de forma meridional (estrutura da direita na Figura 46).

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  indica a formação da estrutura meridional, como produto majoritário (Figura 51). A presença do sinal referente ao hidreto com  $\delta = -13,43$  ppm como um duplotripleto, com  $^2J_{\text{PP}} = 26,20$  Hz e  $17,96$  Hz, mostra que a estrutura meridional é a única possível neste caso.

Não foi uma surpresa o comportamento destes complexos, frente à reação com  $\text{Na}(\text{HCOO})$ , visto que eles apresentam uma alta atividade catalítica na redução de cetonas, com  $\text{TOF} > 4000$ .<sup>[36]</sup> Além disso, sabe-se que o ligante tdpme, no complexo (**bipy-4a**) e (**ampy-4a**), é lábil o suficiente para no meio reacional liberar um sítio de coordenação e, desta maneira, favorecer a coordenação do substrato. Para o complexo contendo dois nitrogênios amínicos (**en-4a**), na reação com formiato de sódio, a presença de mais de um hidrogênio ácido, assim como possíveis impurezas, pode estar interferindo na reação e com isso levando a mais de um produto. A identificação do produto com o ligante etp coordenado em modo meridional não era esperado, devido a baixa estabilidade

termodinâmica desta estrutura em relação à estrutura facial.

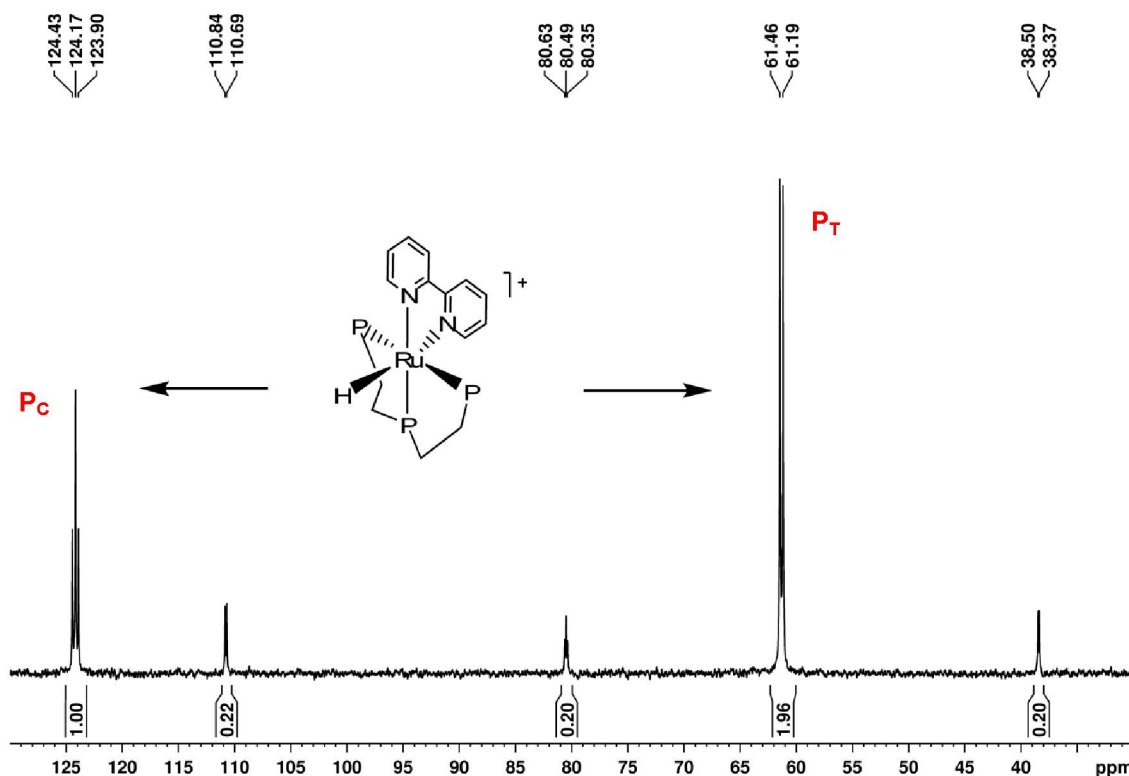


Figura 50: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo (bipy-4b) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em MeOH, sob refluxo, na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz

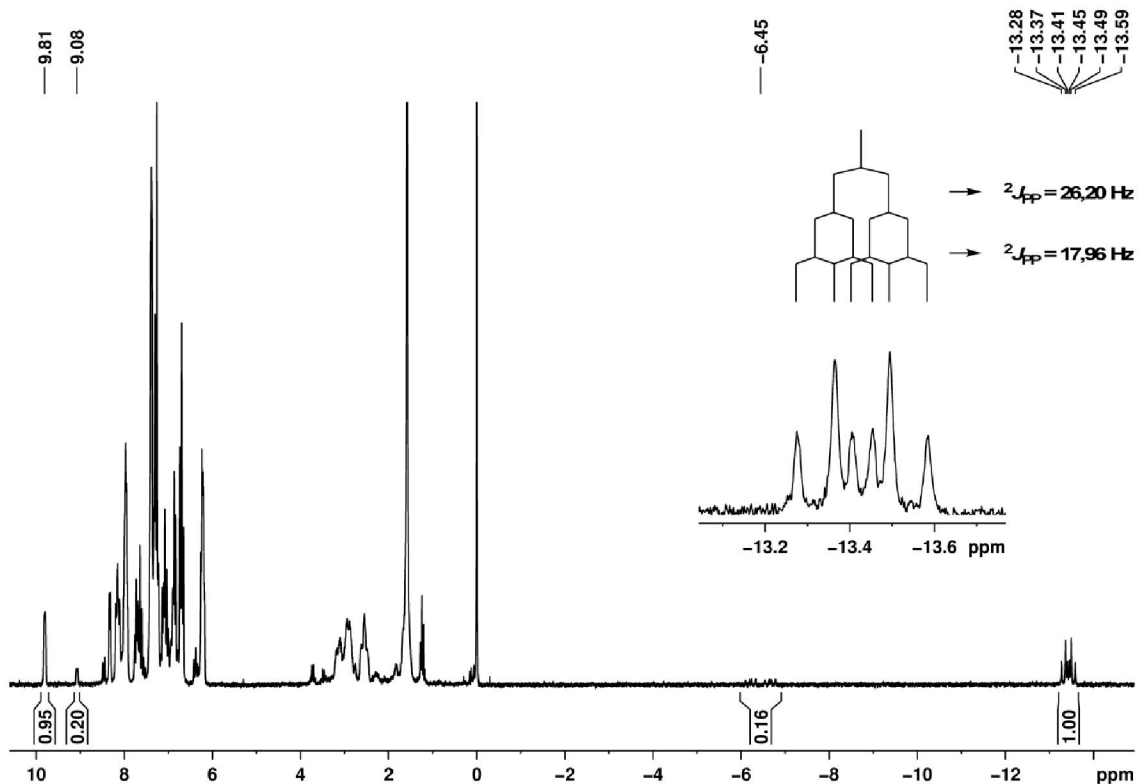


Figura 51: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto da reação do complexo (bipy-4b) com  $\text{Na}(\text{HCOO})$  em MeOH, sob refluxo, na proporção de 1:10, em  $\text{CDCl}_3$ – 81 MHz



#### 4.4. REAÇÕES DO COMPOSTO $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**) COM LIGANTES *P-P-P* e *N-N*

O composto  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**3**), o qual é conhecido desde a década de 70<sup>[70]</sup>, porém, com estrutura determinada somente em 2009<sup>[63]</sup>, foi utilizado para duas rotas possíveis. Em uma delas, a substituição das  $\text{PPh}_3$  pelo ligante *P-P-P* e então a inserção do *N-N*. Para a outra rota, o inverso, a introdução do ligante *N-N* e então a substituição das trifenilfosfinas pelos ligantes *P-P-P*. Inicialmente, optou-se pela primeira rota, a mesma utilizada na preparação dos complexos precursores com as trifosfínas (**4a**) e (**4b**). A vantagem de partir deste composto se deve ao fato dele não conter cloreto coordenado, diminuindo assim o número de produtos possíveis durante a reação com os ligantes *N-N*.

Sendo assim, o composto (**3**) foi posto para reagir primeiramente com o ligante trifosfínico etp em solventes com diferentes polaridades, reações (**A**) e (**B**).

Assim como para a síntese dos complexos (**4a**) e (**4b**), utilizou-se inicialmente tolueno, reação (**A**). Em um balão de Schlenk, foram adicionados o composto (**3**) e o ligante etp em proporção equimolar e deixados sob vácuo por aproximadamente 5 min. Sob fluxo de argônio adicionou-se tolueno e houve uma mudança da coloração laranja para laranja avermelhada. Após o aquecimento à temperatura de ebulição do solvente, houve a dissolução desta suspensão e após 1h a solução estava com coloração amarelada. Foi deixado reagir por mais 3 horas. Após este período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e com isso houve a formação de um sólido, também de coloração amarela. Este sólido foi filtrado e lavado com *n*-hexano e éter etílico e seco a vácuo.

Na reação (**B**), foi utilizado o mesmo procedimento, porém, com diclorometano como solvente. No caso deste solvente, houve inicialmente a completa dissolução dos reagentes. A coloração da solução inicial, laranja avermelhada, mudou lentamente ao longo de 3 horas sob refluxo. Foi deixada reagir por mais uma hora e então resfriada a temperatura ambiente, não havendo formação de precipitado (isto já era esperado, visto que todos os compostos sintetizados, até agora, com os ligantes *P-P-P*, são solúveis neste solvente). O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 1/5 do inicial, e adicionado *n*-hexano para forçar a precipitação. A solução foi filtrada e o sólido, de coloração

amarela, lavado com *n*-hexano e seco a vácuo. O produto, neste caso, foi solúvel em éter etílico. Comportamento interessante, pois todos os compostos sintetizados até o momento com os ligantes trifosfínicos são insolúveis neste solvente.

Na Figura 52, são apresentados os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produtos destas reações e o do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**). Os espectros das duas reações, **A** e **B**, apresentam sinais do complexo contendo cloreto coordenado, possivelmente devido à contaminação de composto clorado do precursor. Para o produto da reação (**B**), em diclorometano, além do sinal da impureza é possível visualizar apenas dois sinais pouco alargados com integração 1:2. O sinal de maior intensidade aparenta ser um duplete com constante de acoplamento de  $\sim 17$  Hz. Já o produto da reação (**A**), em tolueno, apresentou um conjunto de sinais mais alargados, também integrando 1:2, com largura a meia altura para o sinal mais intenso de 210 Hz, contra 30 Hz do produto da reação (**B**).

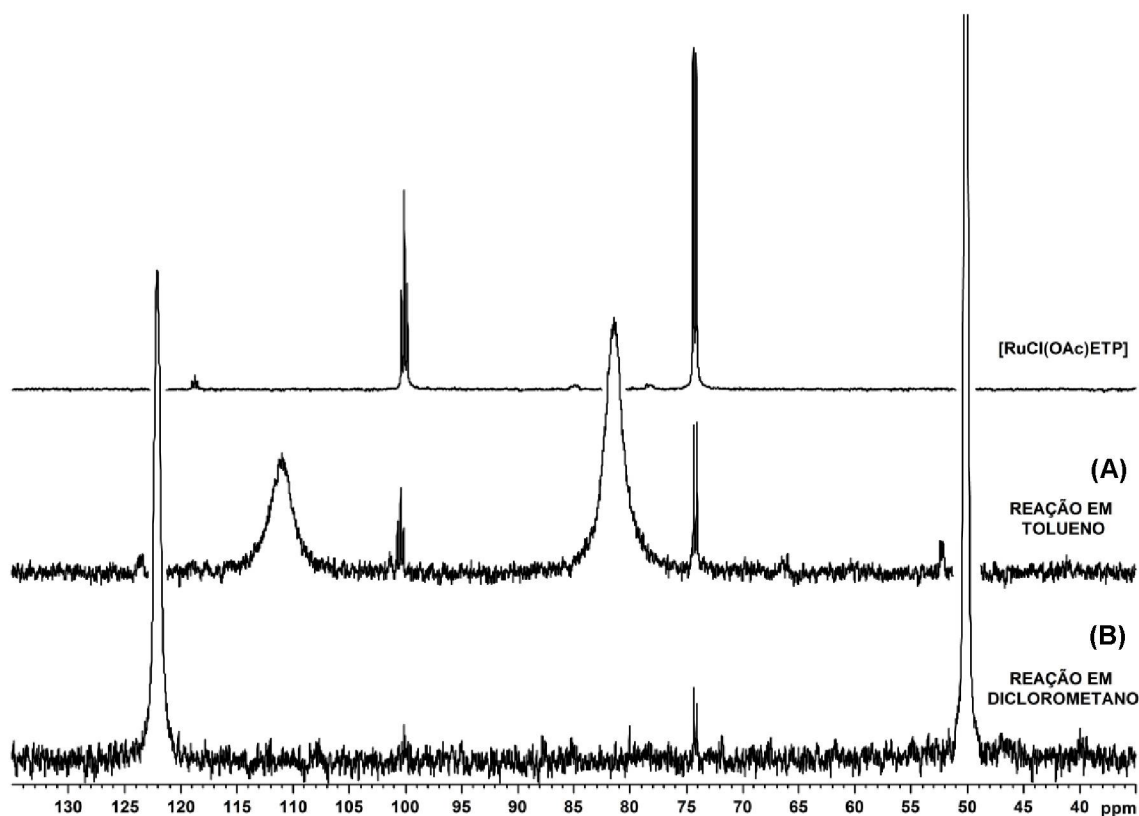
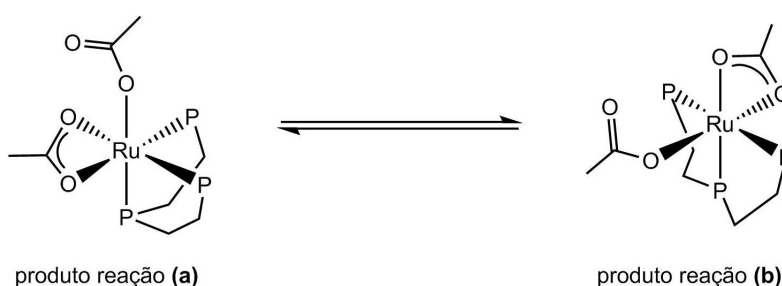


Figura 52: Comparação entre o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo *fac*-[RuCl(OAc)etp] (**4b1**)(superior) e dos produtos das reações do complexo (**3**) com etp (**A**) em tolueno (meio) e (**B**) em diclorometano (inferior), em  $\text{CDCl}_3$ - 81 MHz

Esta diferença de produtos das reações em diferentes solventes, com diferentes pontos de ebulição, pode ser um indicativo de que a energia de isomerização da molécula (Figura 53), em que os átomos de oxigênio de um acetato estejam *trans* aos átomos de fósforo terminais do ligante trifosfínico – reação **(A)** – para a que estejam *trans* ao átomo de fósforo central e o átomo de oxigênio do outro acetato – reação **(B)** – seja muito alta. Sinais alargados eram esperados, visto que reações anteriores já indicavam a grande labilidade do ligante acetato. Além disso, Jia, et al.<sup>[71]</sup> relataram compostos contendo diferentes ligantes P-P-P e acetato e o estudo por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da fluxionalidade dos ligantes acetato.



**Figura 53: Esquema de isomerização *far-mer* para o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{etp})]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (reação A) e toluena (reação B)**

Para fortalecer a afirmação de que há acetato coordenado ao rutênio nos produtos das reações **A** e **B**, o espectro vibracional na região do infravermelho, dos produtos das duas reações, indica que houve a coordenação do ligante etp e a permanência dos ligantes acetato nas duas formas de coordenação, tanto mono como bidentada (Figuras 54 e 55).

Os sinais nas regiões de  $1390$ ,  $1454$ ,  $1525$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , são indicativos da presença de acetato tanto mono quanto bidentado.<sup>[66]</sup> Além disso, o ligante etp apresenta alguns sinais característicos nas regiões de  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Estes sinais são mais um indicativo da coordenação do ligante fosfínico ao centro metálico.

Pelo fato da reação em diclorometano **(B)** (Figura 52, inferior) apresentar menos subprodutos, optou-se por este produto para reagir com o ligante *N-N* 2,2'-bipiridina (bipy). Então, o produto da reação **(B)** foi posto para reagir com o ligante bipy, na razão 1:2, em metanol, com o intuito de deslocar um dos ligantes acetato para a entrada do *N-N*.

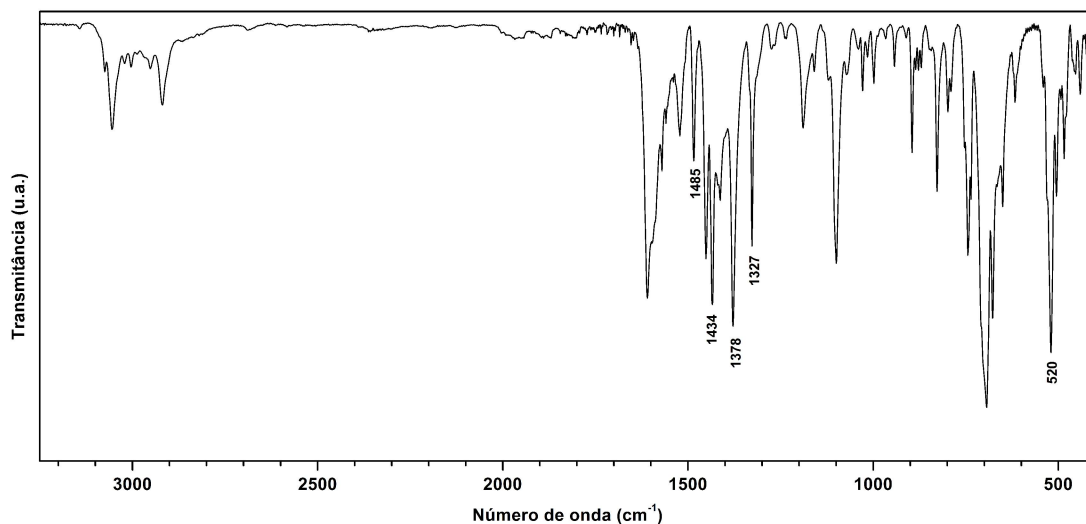


Figura 54: Espectro na região do infravermelho do produto da reação (A), em pastilha de KBr

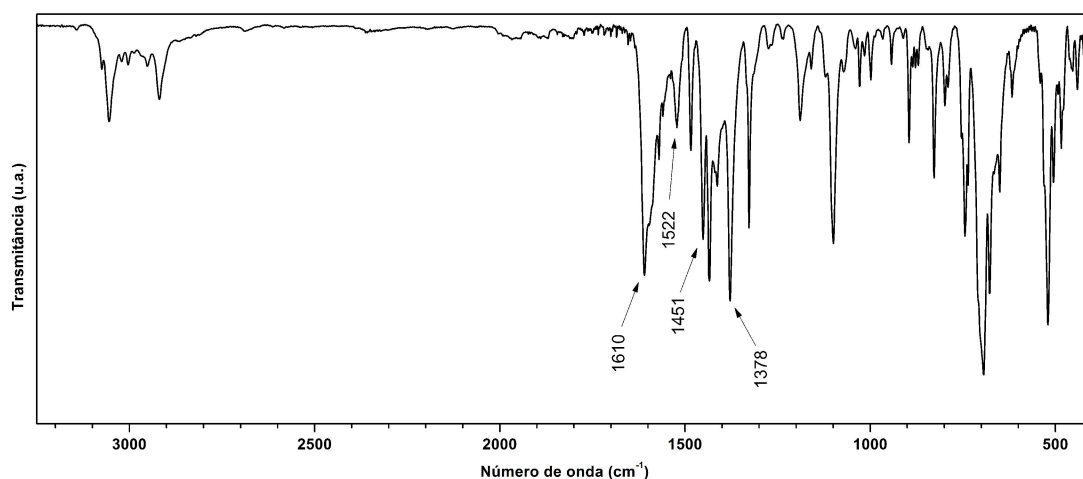


Figura 55: Espectro na região do infravermelho do produto da reação (B), em pastilha de KBr

A solução dos reagentes, inicialmente de coloração laranja, foi deixada sob refluxo por 3 horas e então adicionado excesso de 5 vezes em quantidade de  $\text{KPF}_6$ , seguido de mais 1 hora sob refluxo e agitação, com a solução se tornando esverdeada. Após resfriar à temperatura ambiente, o solvente foi retirado a baixa pressão. Ao sólido resultante, foi adicionado diclorometano e a suspensão formada passada em celite, para retirar o excesso de  $\text{KPF}_6$ . À solução resultante, foi adicionado *n*-hexano, para forçar a precipitação. O sólido, de cor verde claro, foi filtrado e seco a vácuo. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 56) do produto desta reação indica a formação de dois produtos majoritários.

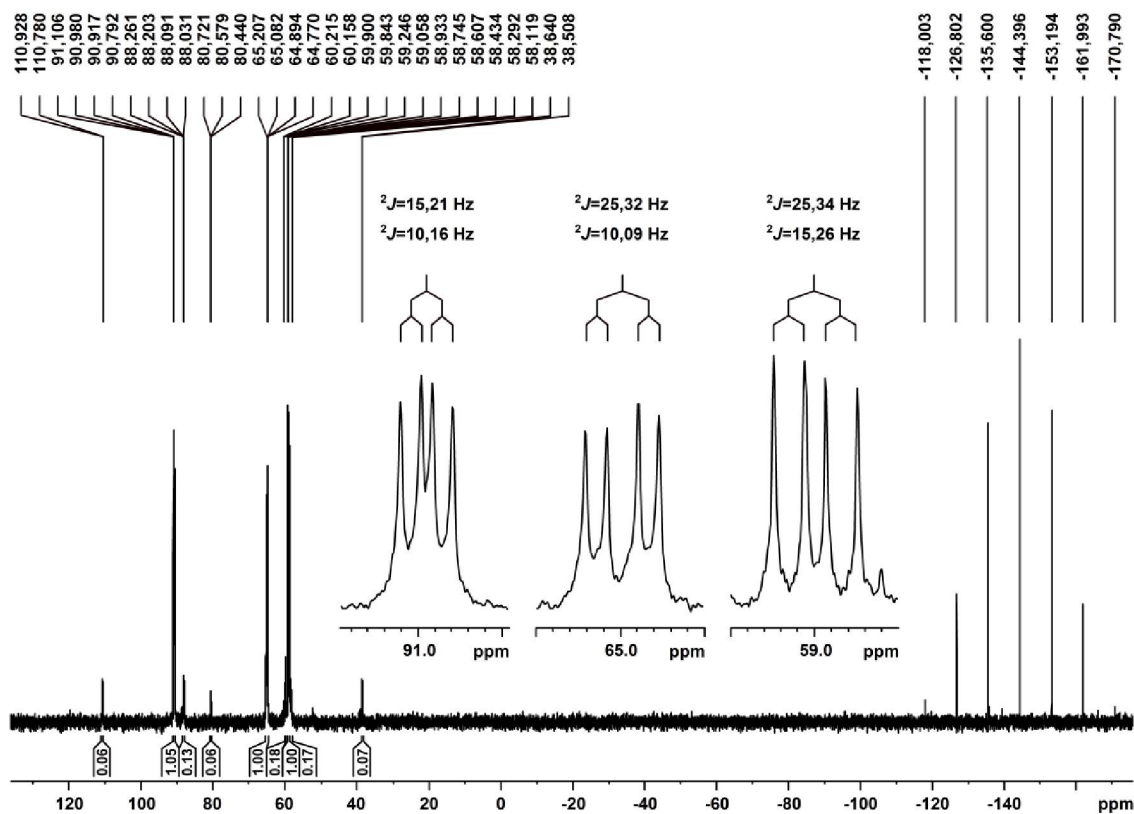


Figura 56: Espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação (B) com a bipy, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Os três duplos dupletos em 90,7, 64,9 e 58,9 ppm,  ${}^2J_{\text{PP}}$  de 10,1, 15,2 e 25,3 Hz, correspondem ao produto esperado e os outros três duplos dupletos em 88, 60 e 58,6 ppm, com  ${}^2J_{\text{PP}}$  de 4,96 13,93 e 25,7 Hz, são referentes ao produto com cloreto coordenado no lugar do acetato (provavelmente formado pelas impurezas do precursor e pelo uso de solvente clorado), todos integrando 1:1:1. Em -144,4 ppm há um septeto referente ao contra íon  $\text{PF}_6^-$ .

O espectro vibracional (Figura 57), para este produto, apresenta bandas em 1573 e 1372  $\text{cm}^{-1}$ , com  $\Delta=201$   $\text{cm}^{-1}$  como indicativo da coordenação do acetato na forma monodentada,<sup>[66]</sup> assim como a presença do ligante *N-N*, banda em 1608  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). As bandas em 845 e 558  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao contra íon  $\text{PF}_6^-$ . A presença destes sinais, assim como a presença do septeto em região negativa do espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  são um indicativo da formação de um produto catiônico.

Para efeito comparativo, a Figura 58 ilustra o espectro vibracional do complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$ <sup>[36]</sup> e o do produto da reação do composto (B) com o ligante bipy.

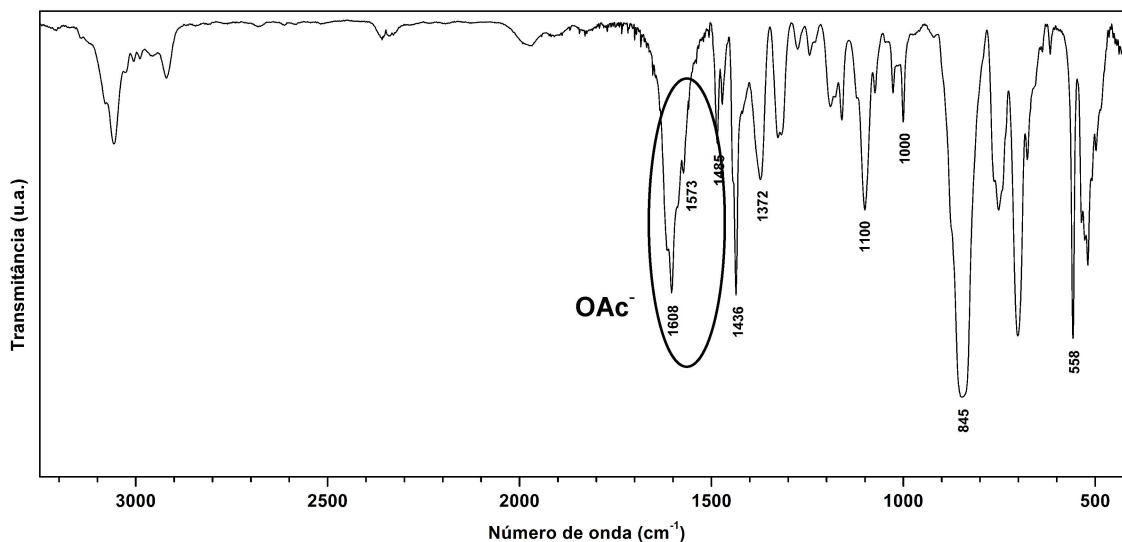


Figura 57: Espectro na região do infravermelho do produto da reação do composto (B) com a bipy, em pastilha de KBr

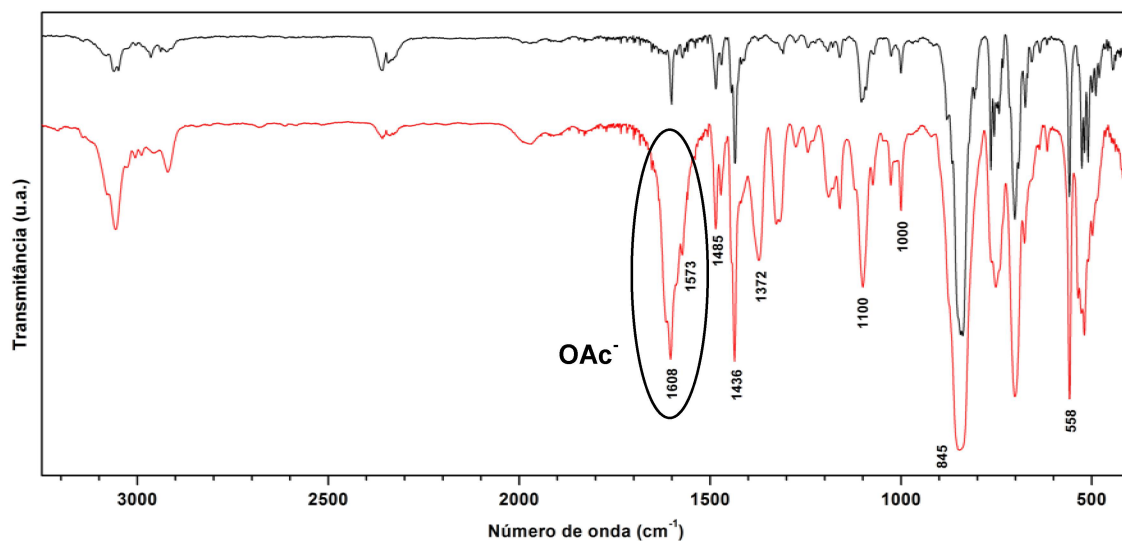


Figura 58: Espectros na região do infravermelho comparativos do produto da reação do composto (B) (vermelho inferior) e do composto  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$  (preto superior), em pastilha de KBr

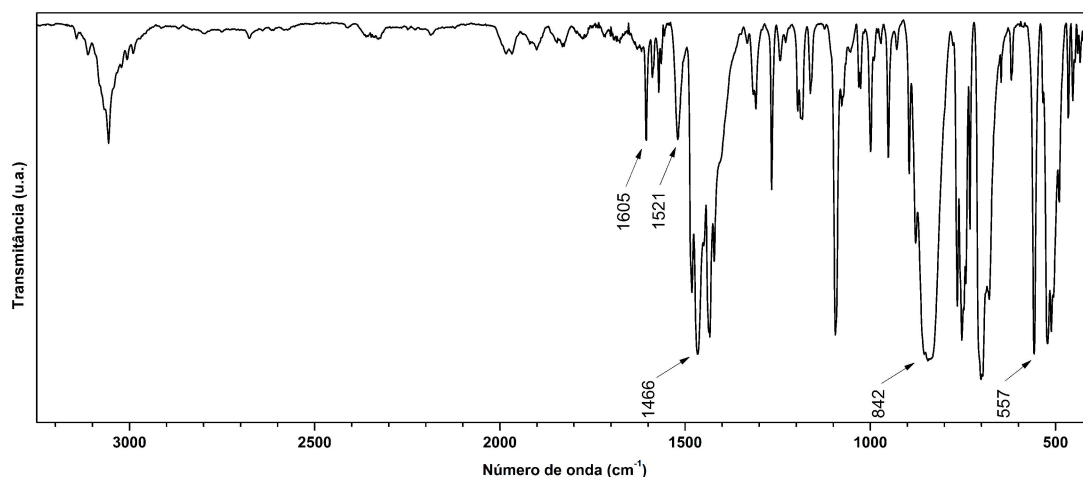
Nesta figura, não foram observadas as bandas para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$ , na região indicativa da presença de acetato coordenado ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ), pois não há acetato coordenado. Este é mais um indicativo de que houve a formação do complexo esperado  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})(\text{etp})]\text{PF}_6$  como o produto majoritário da reação.

A reação do complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**3**) com o ligante tdpme se mostrou, durante o final, muito instável não sendo possível isolar o possível produto.

Visto que não foi possível isolar, por esta rota, um produto puro (pelo menos pela RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ), partiu-se para a segunda rota, no qual o complexo **(3)** seria posto para reagir primeiro com o ligante *N-N* e em seguida com o ligante *P-P*. Utilizou-se para tal, o ligante bipy, como *N-N* inicial pelo fato de se tratar de um composto simétrico e com isso, diminuir o número de posições de coordenação dos demais ligantes ao redor do rutênio.

A reação seguiu-se com o complexo **(3)** e o ligante bipyridina, na proporção de 1:1, em um tubo de Schlenk seguido da adição de metanol. A reação foi deixada sob agitação e refluxo por 1 hora. Após esfriar, adicionou-se excesso de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  e deixou-se mais 1 hora sob agitação e refluxo. O sólido de cor vermelha, formado na reação, foi filtrado e lavado com metanol e éter etílico e seco a vácuo.

A análise do sólido por espectrometria vibracional na região do infravermelho indicou a presença de ao menos um acetato coordenado ao centro metálico, Figura 59.



**Figura 59:** Espectros na região do infravermelho do produto da reação do composto  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$  **(3)** com bipy, em pastilha de KBr

As bandas atribuídas ao acetato ( $1466$  e  $1521\text{ cm}^{-1}$ ) apresentaram uma diferença entre elas de  $55\text{ cm}^{-1}$ , o que é condizente a coordenação no modo bidentado<sup>[66]</sup>. A coordenação do ligante *N-N* é indicada pela banda em  $1605\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{C}=\text{N}$  do anel piridínico. Além disso, a presença de bandas em  $842$  e  $557\text{ cm}^{-1}$  são indicativo da presença de  $\text{PF}_6^-$  e, sendo assim, um

complexo catiônico.

A RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , aliado a análise vibracional indica a formação de um composto simétrico, pela presença de um simpleto. O deslocamento químico deste sinal, com  $\delta = 36,55 \text{ ppm}$ , indica que as duas  $\text{PPh}_3$  estão coordenadas ao rutênio em posição *trans*, visto que no complexo **(3)** elas estão em posição *cis*, simpleto com  $\delta = 63,10 \text{ ppm}$ . O sólido foi posto para recrystalizar, em bicamada diclorometano:hexano, o que rendeu cristais passíveis de serem analisados por difratometria de raio X de monocristal. A Figura 60, mostra a representação pré processamento do equipamento de difratometria de raios X de monocristal do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , comprovando a idéia das duas trifenilfosfíνας em posição *trans* e o acetato coordenado de forma bidentada. A presença do  $\text{PF}_6^-$  na esfera externa de coordenação é mais um indicativo de composto catiônico.

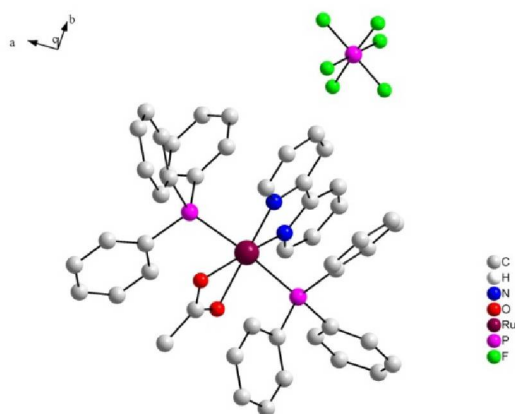


Figura 60: Representação do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$



4.5. SÍNTESE DE COMPLEXOS COM LIGANTES *N*-O E *N*-N, CONTENDO CENTROS QUIRAIS, COM OS COMPLEXOS [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a), [RuCl(OAc)(etp)] (4b1) E [Ru(OAc)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (3)

Um dos objetivos deste trabalho, como parte dos testes de reatividade dos complexos (4a) e (4b1), foi a síntese de compostos contendo ligantes com centros quirais em sua estrutura, visando a sua utilização em catálise assimétrica. Para tal, foram utilizados, como pré-ligantes com centros quirais, a diamina (1*R*,2*R*)-difenetano-1,2-diamina (dpen), o aminoálcool *S*-2-amino-3-fenil-1-propanol (L-fenilalaninol) e a série de aminoácidos derivados da glicina (L-alanina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina, L-fenilalanina, L-tirosina e a metilalanina), (Figura 61).

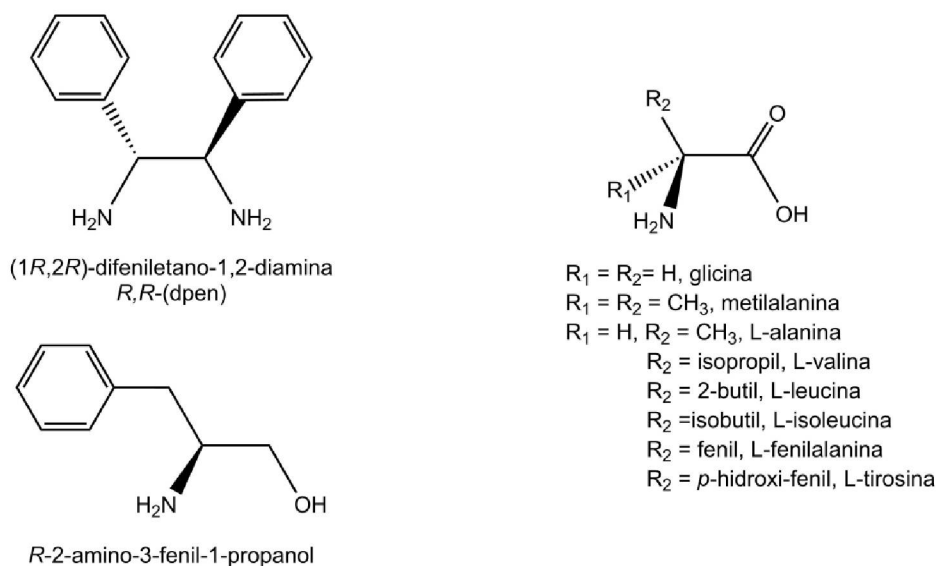


Figura 61: Estrutura dos ligantes *N*-doadores empregados nas sínteses de complexos

Para a reação do composto dpen com o complexo (4a), seguiu-se as mesmas condições de reação utilizadas para a síntese dos compostos *N*-N<sup>[36]</sup>. A um Schlenk contendo o complexo (4a), a diamina dpen e excesso de NaOAc, foi adicionado *tert*-butanol e deixado sob agitação e refluxo por 2 horas em atmosfera de argônio. Após esfriar, adicionou-se KPF<sub>6</sub> seguido de mais 1 hora sob agitação e refluxo. O sólido formado foi filtrado e lavado com H<sub>2</sub>O, MeOH e éter etílico e seco a vácuo. O sólido isolado foi analisado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e espectrometria vibracional na região do infravermelho.

A análise por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indicou a formação do composto esperado,  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{dpen})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , pela presença de três duplos dupletos, com integração para um átomo de fósforo cada (Figura 62). Um duplo duplete com  $\delta = 43,74$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 38,34$  e  $35,62$  Hz), referente ao átomo de fósforo *trans* ao acetato (ligado na forma monodentada), e outros dois duplos dupletos com  $\delta = 25,68$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 44,14$  e  $38,83$  Hz) e  $18,64$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 44,19$  e  $35,32$  Hz), referentes aos átomos de fósforo *trans* aos átomos de nitrogênio da dpen. O septeto com  $\delta = -144,50$  ppm é referente ao íon  $\text{PF}_6^-$ , indicando a formação de um composto catiônico.

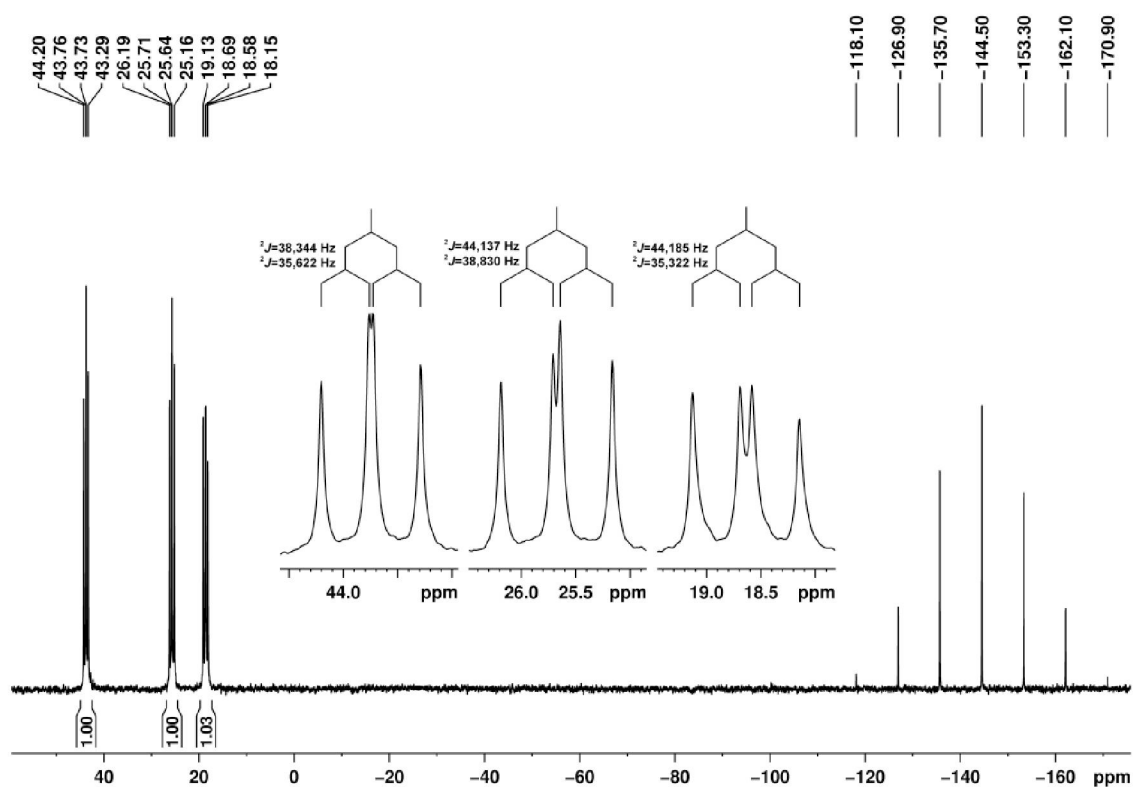


Figura 62: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{dpen})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

A análise deste composto por RMN  $^1\text{H}$ , pelo experimento COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (Correlation Spectroscopy), possibilitou identificar o átomo de hidrogênio amínico, que faz ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio do acetato (Figura 63). O sinal de maior deslocamento químico,  $\delta = 8,90$  ppm, foi atribuído como sendo o do núcleo de hidrogênio da ligação de hidrogênio. Esta interação diminui a densidade eletrônica sobre o núcleo de hidrogênio levando a uma maior desblindagem, em relação aos outros hidrogênios amínicos. Desta forma, pode-se ainda atribuir o

sinal com  $\delta = 18,64$  ppm (Figura 62) ao átomo de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio que faz parte da ligação de hidrogênio.

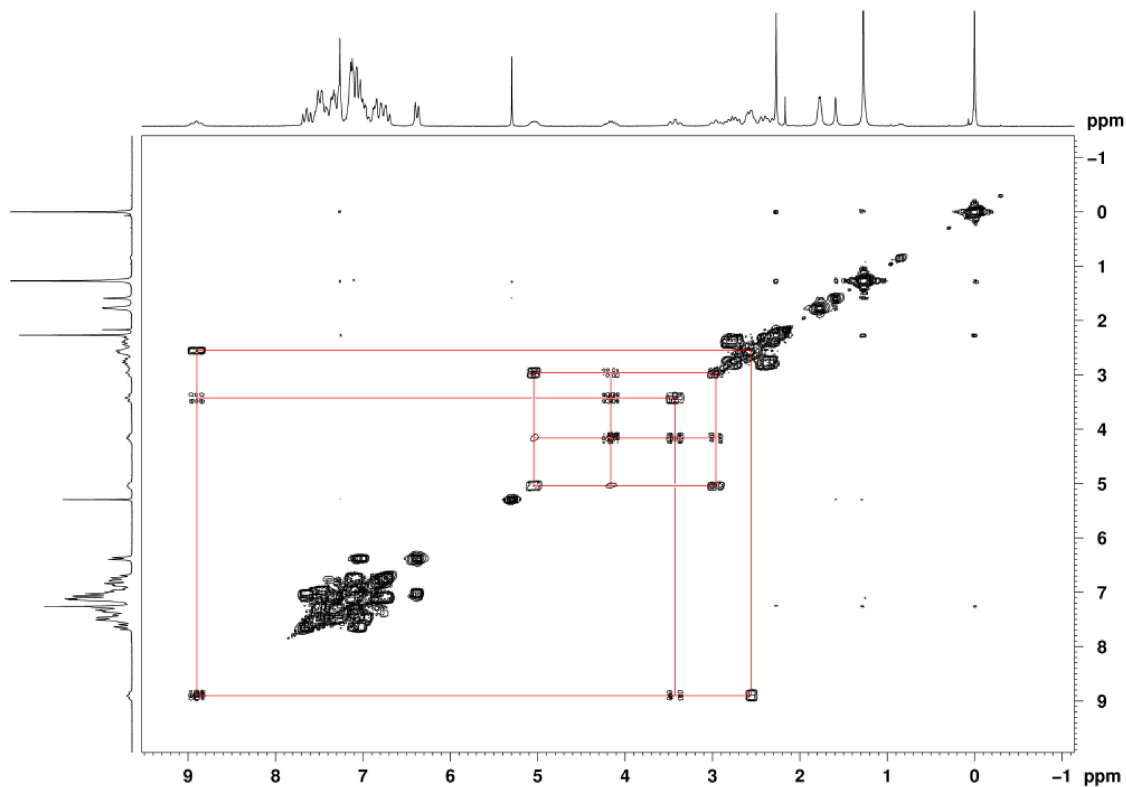


Figura 63: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, do complexo  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{dpn})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , em  $\text{CDCl}_3$  – 200 MHz

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho ajudou a identificar que o acetato manteve-se na esfera de coordenação, Figura 64.

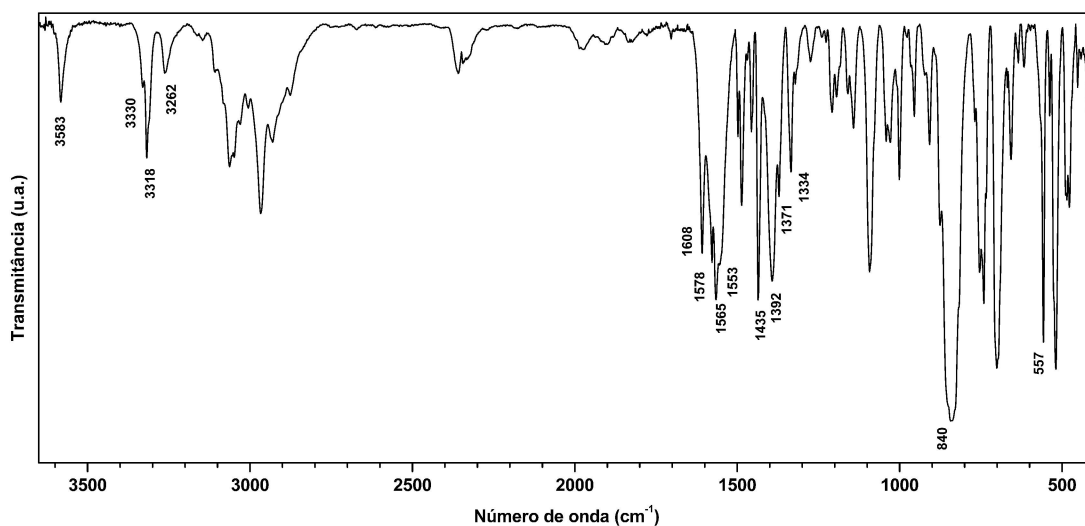


Figura 64: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto  $[\text{Ru}(\kappa^1\text{-OAc})(\text{dpn})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$ , em pastilha de KBr

As bandas em 1392 e 1556  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos OCO ( $\nu_s$  e  $\nu_a$ ), do acetato. A diferença de 164  $\text{cm}^{-1}$  entre essas bandas indica uma coordenação do acetato na forma monodentada<sup>[66]</sup>, tal qual outros complexos contendo ligantes com hidrogênios amínicos<sup>[36]</sup>. As bandas em 557 e 840  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao  $\text{PF}_6^-$ .

Para a reação do composto L-fenilalaninol com o complexo **(4a)**, seguindo as mesmas condições da reação com o ligante dpen, o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  também apresentou três duplos dupletos com integração para um átomo de fósforo cada (Figura 65).

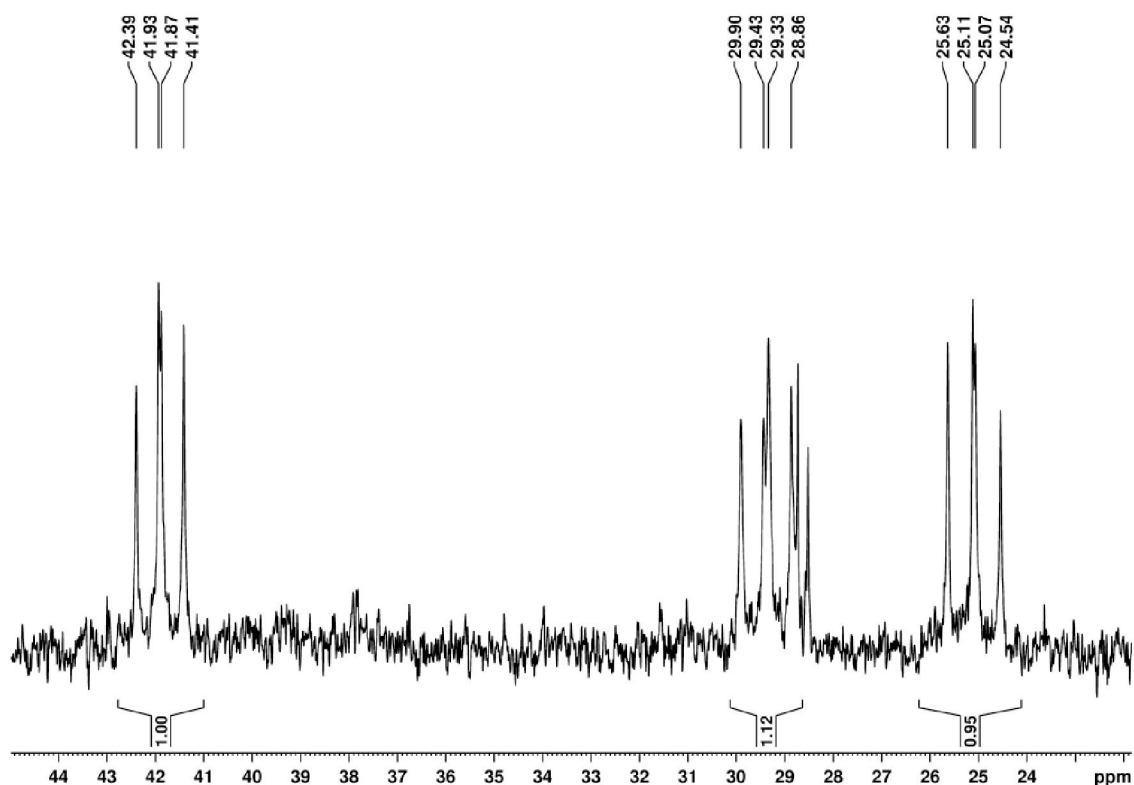
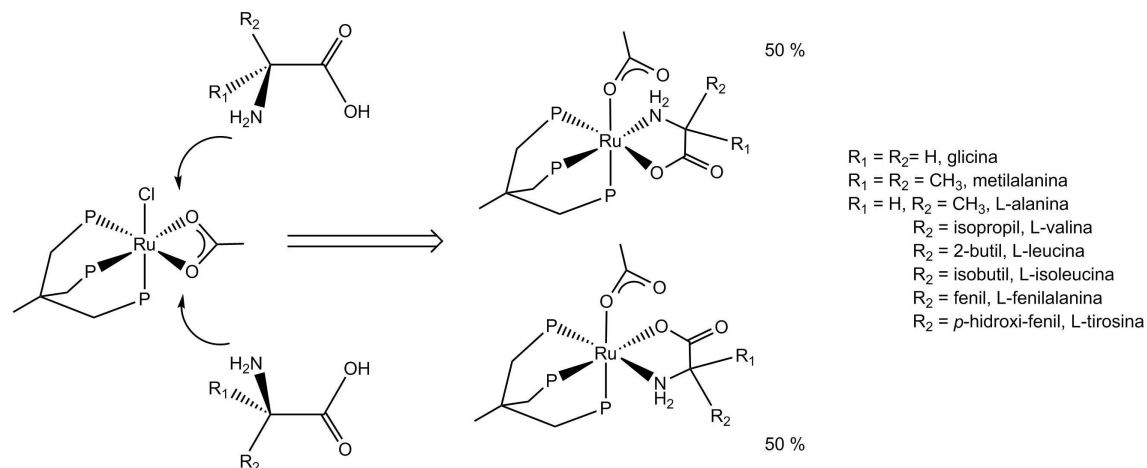


Figura 65: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com L-fenilalaninol, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Um duplo duplete com  $\delta = 41,90$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 41,97$  e  $37,49$  Hz) atribuído ao átomo de fósforo *trans* acetato, coordenado na forma monodentada; um duplo duplete  $\delta = 29,38$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 46,07$  e  $38,00$  Hz) referente ao átomo de fósforo *trans* oxigênio do aminoálcool e outro duplo duplete com  $\delta = 25,09$  ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 46,20$  e  $42,23$  Hz) referente ao átomo de fósforo *trans* nitrogênio amínico. Os dois sinais em  $\sim 28,6$  ppm deve-se a algum subproduto da reação, o qual não foi

possível a retirada no processo de purificação.

As reações dos aminoácidos ( $R_1 \neq R_2$ , Figura 66) com os complexos  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) e *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b1**) se mostraram infrutíferas, devido mais ao fator estatístico que ao fator de impedimento estérico, pelo menos para os substituintes menos volumosos, pois para o substituinte *p*-hidroxi-fenil obteve-se apenas um produto.



**Figura 66:** Esquema da preparação dos complexos contendo os ligantes aminoácidos enfatizando o fator estatístico na formação dos produtos

O fato de os aminoácidos possuírem dois átomos doadores em potencial, nitrogênio e oxigênio, e os grupamentos  $R_2$  (Figura 66) não terem volume espacial suficiente para fornecer um impedimento adequado, faz com que os produtos das reações com o complexo (**4a**) sejam gerados na razão próxima de 1:1. O fator estérico, se faz visível quando se diminui a temperatura de reação, banho de gelo, mudando a razão dos produtos para aproximadamente 5:1. Mesmo adicionando excesso de base ( $\text{NaOAc}$ ) ou mudando a polaridade do meio, pela troca de solvente de reação, a razão entre os produtos não aumenta mais que 5:1. A Figura 67 traz os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produtos da reação do complexo (**4a**) com os aminoácidos, L-alanina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina e L-fenilalanina, no qual é possível identificar os dois produtos formados, sempre no par de diastereômeros.

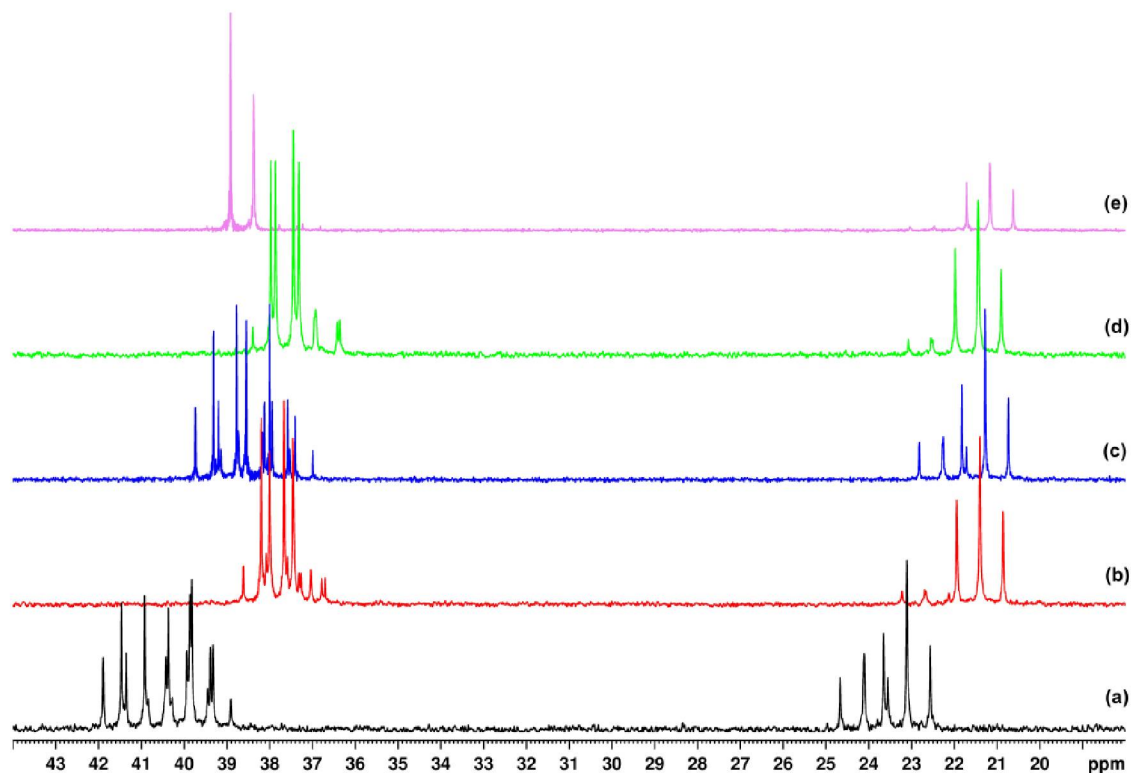


Figura 67: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produtos da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com: (a) L-alanina, (b) L-valina, (c) L-leucina, (d) L-isoleucina e (e) L-fenilalanina, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

A reação do aminoácido L-tirosina com o composto (**4a**) foi o único, dentre os compostos com centro estereogênico, a formar apenas um produto, de acordo com a análise por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Isto, provavelmente, deve-se ao fato do grupamento  $\text{R}_2$  conter uma hidroxila, o qual uma interação com o acetato pode estar favorecendo a coordenação do nitrogênio amínico na posição que leva ao produto menos impedido estericamente. A Figura 68, traz o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto desta reação. A presença de três duplos dupletos é um indicativo da formação do composto esperado, visto que os três átomos de fósforo do ligante tdpme estariam em ambientes químicos distintos.

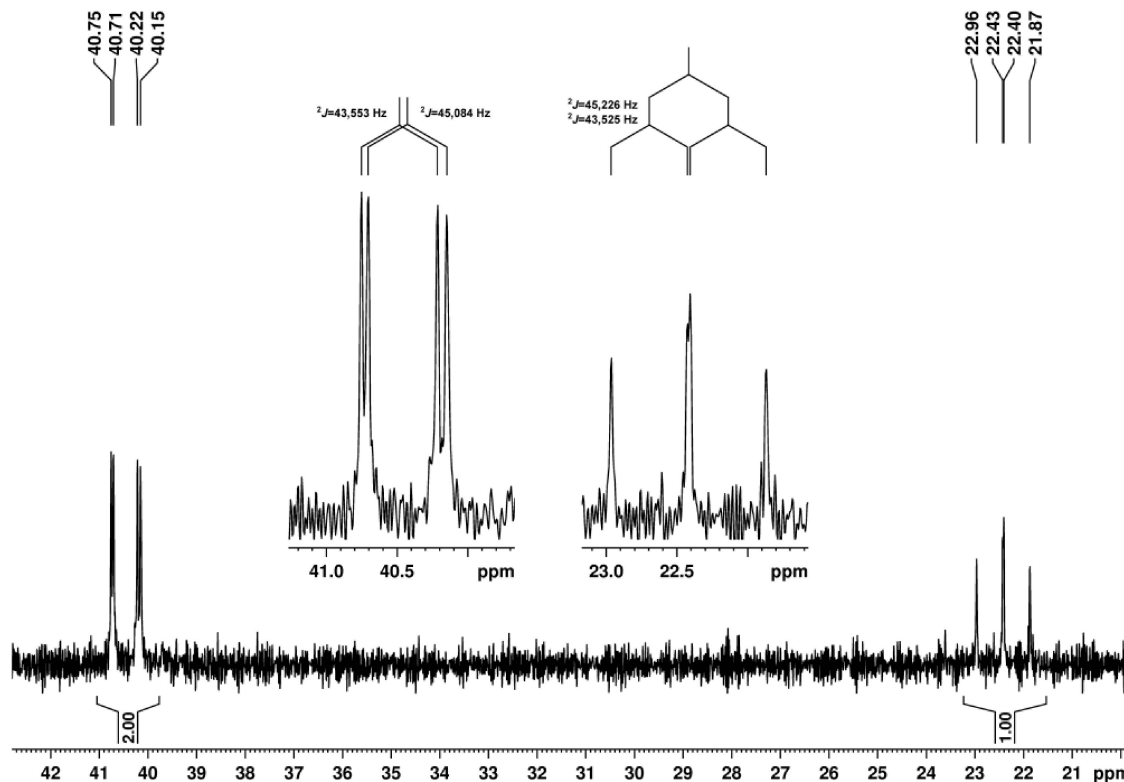


Figura 68: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com L-tirosina, em MeOH com capilar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% em  $\text{D}_2\text{O}$  – 81 MHz

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho indica a formação de ligação Ru-N, banda em  $1607\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação no plano do  $\text{NH}_2$ , Figura 62.

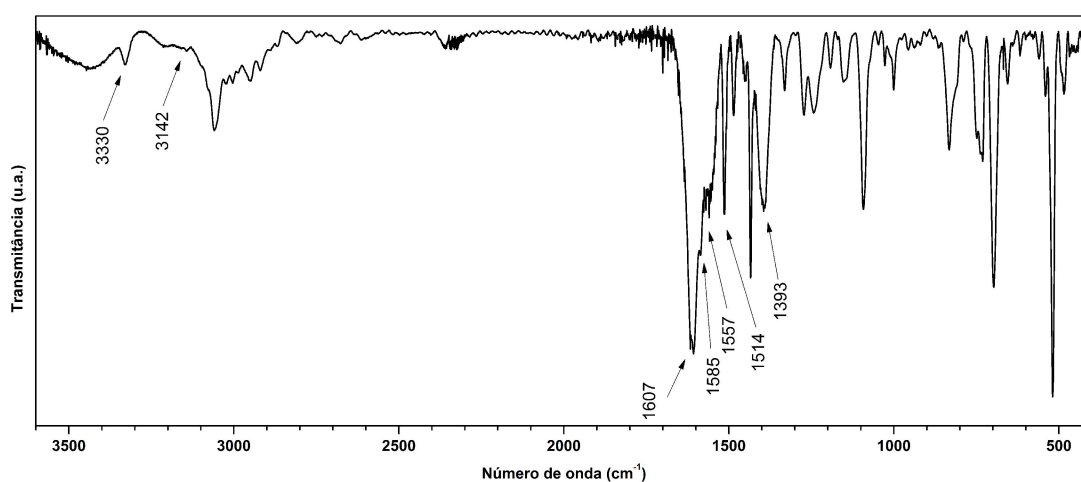


Figura 69: Espectro vibracional na região do infravermelho do composto do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com L-tirosina, em pastilha de KBr

Os estiramentos, simétrico e antissimétrico, referentes ao carboxilato do

acetato, foram atribuídos como sendo as bandas em  $1393$  e  $1557\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 164\text{ cm}^{-1}$ , e os estiramentos  $\nu(\text{NH}_2)$  como sendo as bandas em  $3142$  e  $3330\text{ cm}^{-1}$ . Com estes dados, pode-se afirmar que houve a coordenação do aminoácido L-tirosina, provavelmente na forma menos impedida.

Outros dois aminoácidos, glicina e metilalanina, sem centros estereogênicos, também foram postos para reagir com o complexo **(4a)**. Para estas reações obteve-se apenas um produto, pela análise de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos produtos apresentam três conjuntos de sinais, como esperado, com integração 1:1:1 (Figuras 63 e 64).

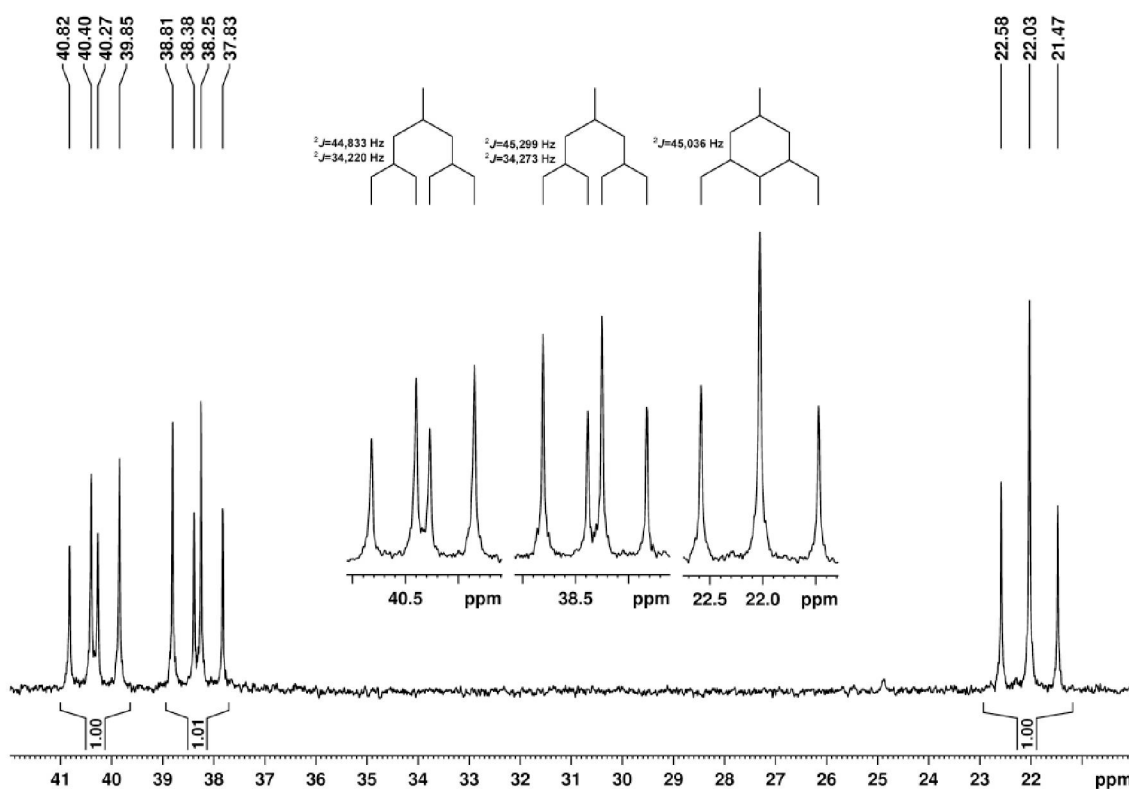


Figura 70: Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) com glicina, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Para a reação com a glicina, um pseudo triplete com  $\delta = 22,03\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PP}} = 45,04\text{ Hz}$ ) e dois duplos dupletos, um com  $\delta = 38,32\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PP}} = 45,30$  e  $34,27\text{ Hz}$ ) o outro com  $\delta = 40,34\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PP}} = 44,83$  e  $34,22\text{ Hz}$ ). O pseudo triplete deve-se a pequena diferença nas constantes de acoplamento com os outros dois núcleos, 45,30 e 44,83 Hz. Para o produto da reação com a metilalanina, as constantes de acoplamento tiveram uma diferença maior, o qual foi possível visualizar o duplo duplete correspondente com  $\delta = 22,73\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PP}} = 45,20$  e



42,12 Hz). Os outros dois duplos dupletos apresentaram deslocamento químico e constante de acoplamento de  $\delta = 35,73$  ppm ( ${}^2J_{PP} = 45,41$  e  $33,94$  Hz) e  $\delta = 37,01$  ppm ( ${}^2J_{PP} = 42,14$  e  $33,94$  Hz), valores estes em acordo com dados encontrados para complexos de rutênio-tdpme-*N-N*<sup>[36]</sup>.

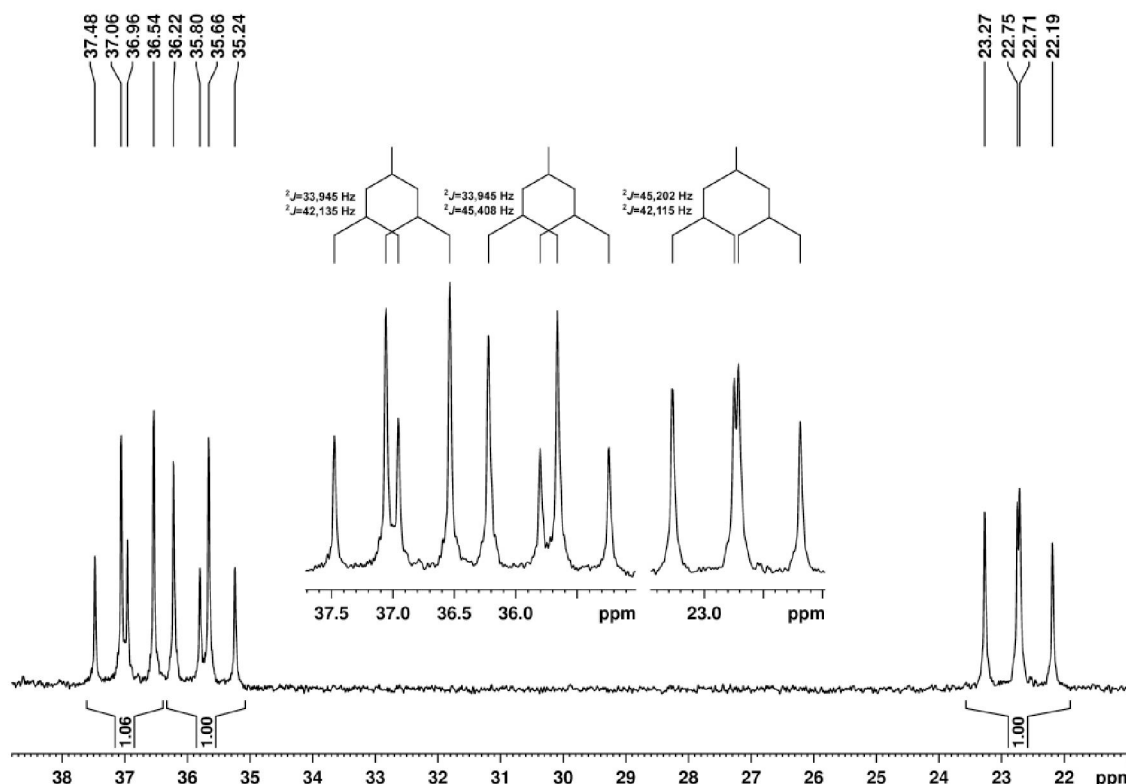
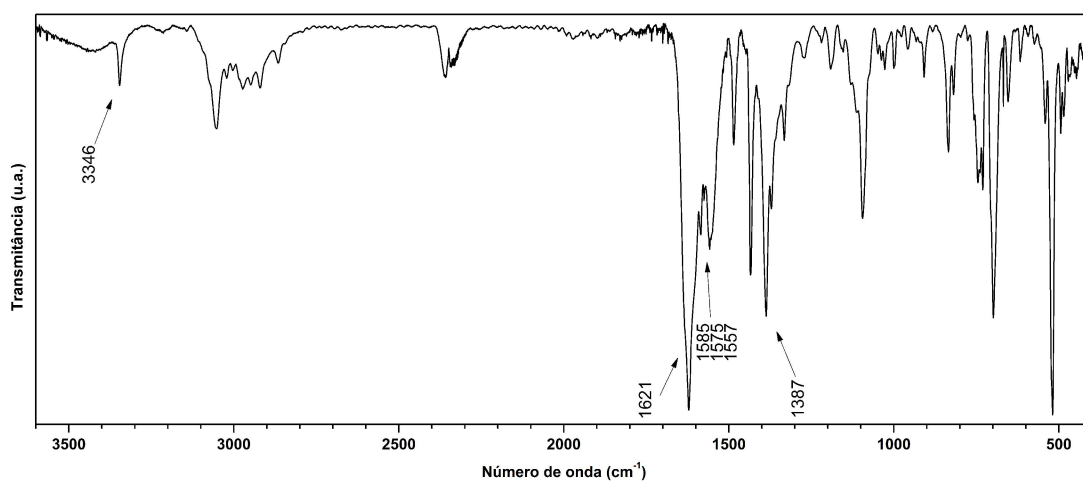


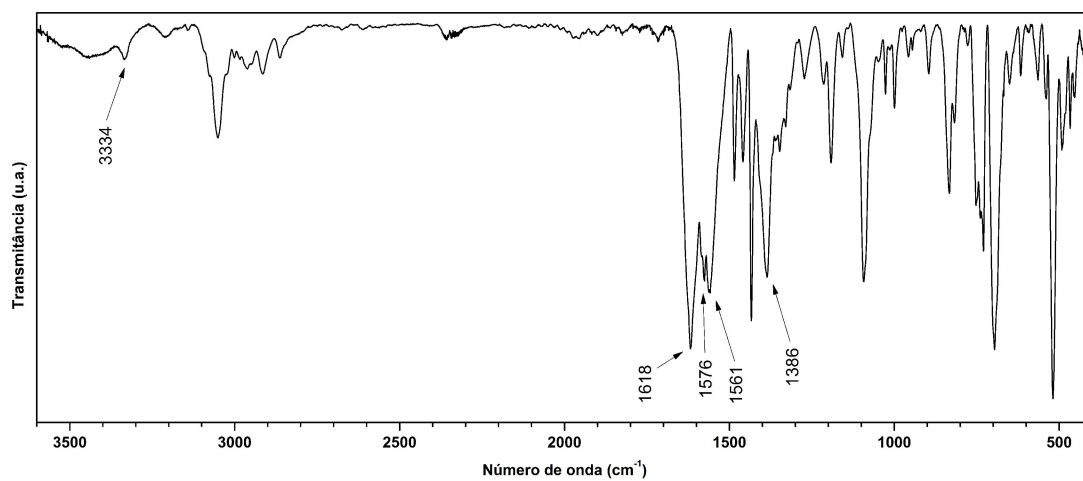
Figura 71: Espectro de RMN de  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto da reação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (4a) com metilalanina, em  $\text{CDCl}_3$  – 81 MHz

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os produtos com estes dois aminoácidos apresentam grande similaridade, visto que duas metilas são adicionadas ao sistema, (Figuras 65 e 66).

A diferença de energia entre os estiramentos CO ( $\nu_{\text{assim}}$  e  $\nu_{\text{sim}}$ ) do acetato nos dois produtos está de acordo com uma coordenação na forma monodentada com ligação de hidrogênio intramolecular<sup>[66]</sup>, de  $168\text{ cm}^{-1}$  para para o produto com a glicina e  $174\text{ cm}^{-1}$  para com a metilalanina.



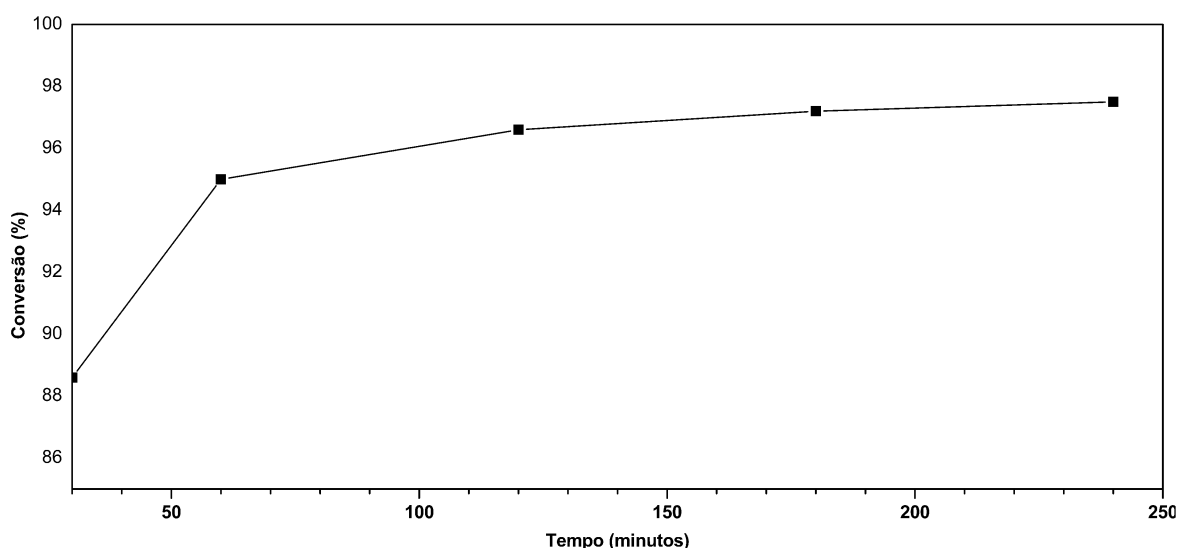
**Figura 72:** Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com glicina, em pastilha de KBr



**Figura 73:** Espectro vibracional na região do infravermelho do sólido da reação do complexo [RuCl(OAc)tdpme] (4a) com metilalanina, em pastilha de KBr

#### 4.6. ATIVIDADE CATALÍTICA DO COMPLEXO [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a)

Teste catalítico foi realizado com o complexo **(4a)** para transferência de hidrogênio utilizando a proporção complexo:base:substrato de 1:20:1000. Para o teste utilizou-se isopropanol como fonte de hidrogênio, KOH como base, acetofenona como substrato e o complexo na concentração de 1 mmol.L<sup>-1</sup>. Alíquotas da reação foram retiradas nos tempos de 30 min., 1 h, 2 h, 3 h e 4 h e analisadas por CG-MS. A Figura 74 traz o gráfico com os valores de conversão.

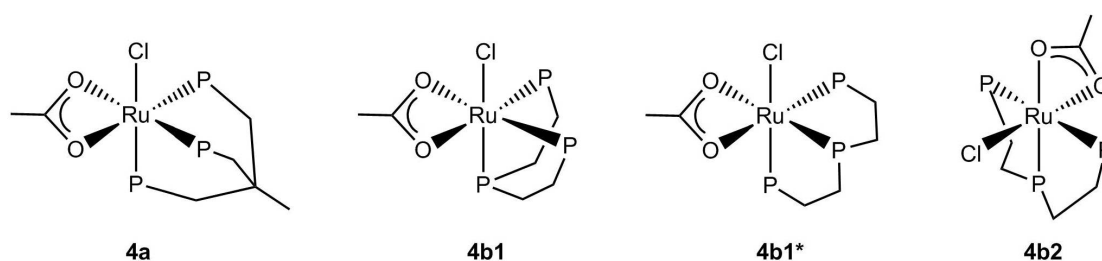


**Figura 74: Representação gráfica do teste catalítico para transferência de hidrogênio do complexo [RuCl(OAc)(tdpme)] (4a) nas condições, 1:20:1000, 82 °C**

Este teste indicou uma boa atividade, frente à transferência de hidrogênio para ligações polares, se comparado com os complexos contendo N-N e o seu análogo com a etp.<sup>[72]</sup>

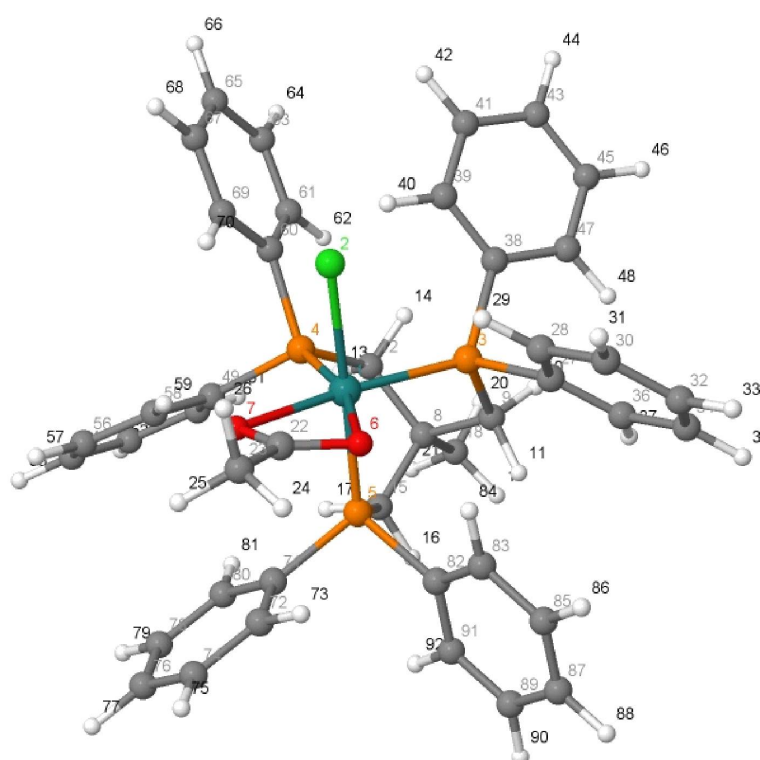
#### 4.7. MODELAGEM MOLECULAR DOS COMPLEXOS (4a), (4b1) e (4b2)

Com o intuito de melhor compreender as reatividades, frente a diferentes moléculas, modelagem molecular dos complexos **(4a)**, **(4b1)**, e seu isômero **(4b1\*)**, e **(4b2)** (Figura 75) foram realizadas.



**Figura 75: Representação das estruturas dos complexos 4a, 4b1, 4b1\* e 4b2**

As estruturas otimizadas são mostradas nas Figuras 76, 77, 78 e 79 e na Tabela 1 estão compilados os dados de distância e ângulos de ligação, tanto para as estruturas modeladas quanto para o experimental (complexos **4a**<sup>[33]</sup> e **4b1**).



Jmol

**Figura 76: Estrutura otimizada para o complexo 4a**

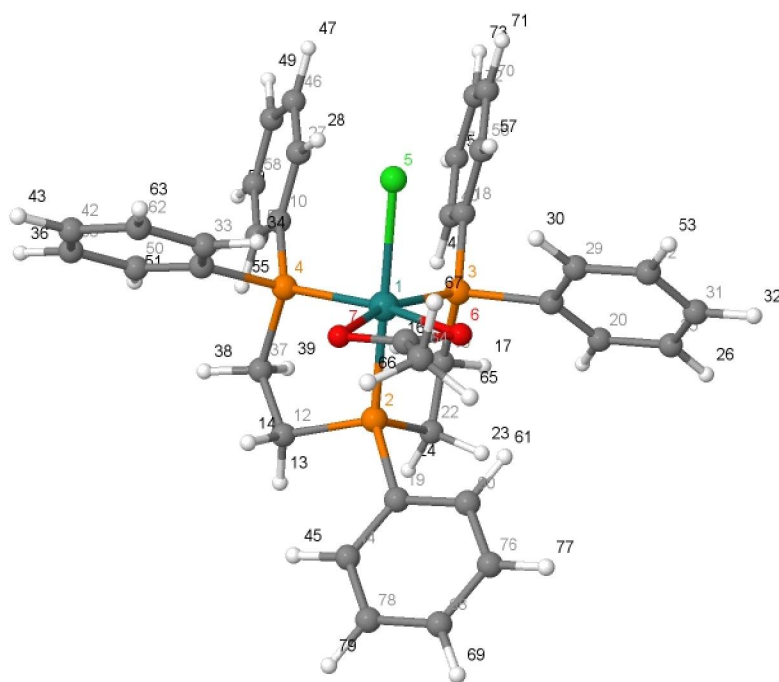


Figura 77: Estrutura otimizada para o complexo 4b1

Jmol

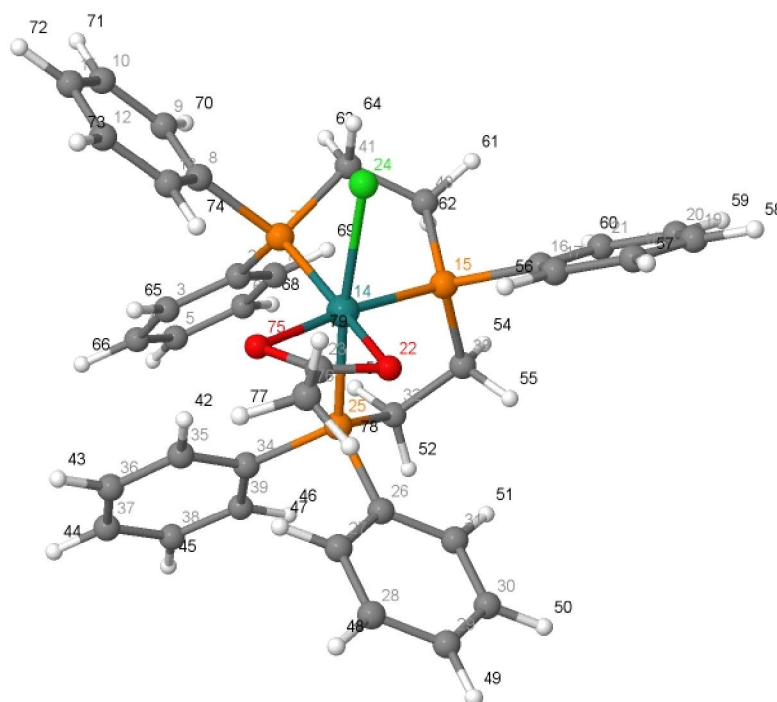
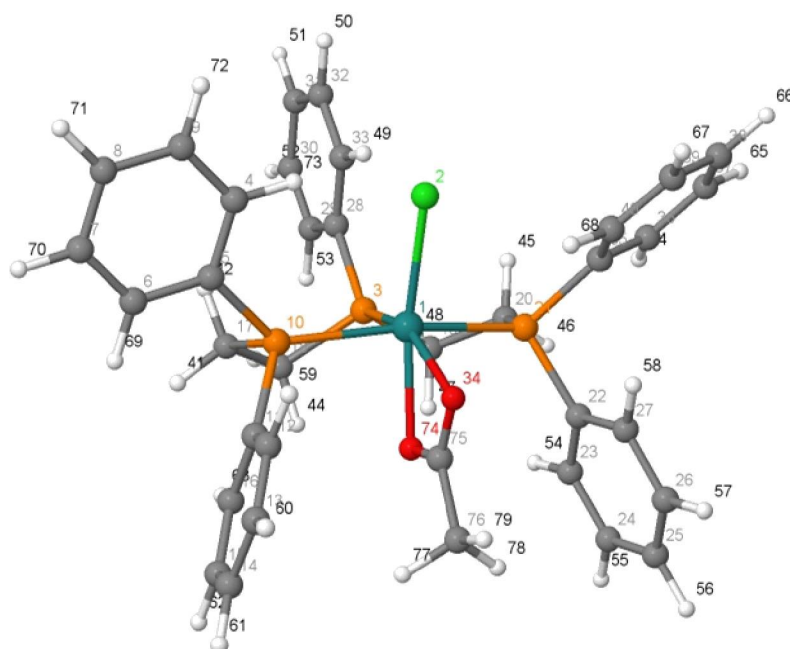


Figura 78: Estrutura otimizada para o complexo 4b1\*

Jmol



Jmol

Figura 79: Estrutura otimizada para o complexo 4b2

Tabela 1. Distâncias (nm) e ângulos (°) de ligação, experimental e calculados

4a			4b1		
	Exp. <sup>[33]</sup>	Calc.		Exp.	Calc.
Ru-Cl	0,2448(2)	0,24515	Ru-Cl	0,24553(8)	0,24596
Ru-O6	0,2249(5)	0,22408	Ru-O7	0,2209(2)	0,22300
Ru-O7	0,2198(5)	0,22211	Ru-O6	0,2186(1)	0,22196
Ru-P3	0,2277(2)	0,22723	Ru-P4	0,22463(7)	0,22766
Ru-P4	0,2282(2)	0,22714	Ru-P3	0,22553(6)	0,22645
Ru-P5(trans-Cl)	0,2275(2)	0,22923	Ru-P2(central)	0,22348(6)	0,22493
O6-Ru-O7	59,7(2)	59,27	O6-Ru-O7	59,43(6)	59,50
P3-Ru-P5	88,36(7)	89,44	P4-Ru-P3	95,06(2)	94,58
P3-Ru-P4	86,27(8)	87,04	P4-Ru-P2	84,50(2)	84,83
P5-Ru-O7	91,9(2)	92,23	P2-Ru-O7	91,25(5)	91,93
P5-Ru-Cl	171,05(7)	172,29	P2-Ru-Cl	175,76(2)	178,34
O6-C22-O7	118,6(7)	119,45	O6-C35-O7	119,9(2)	119,49
4b1*			4b2		
		Calc.			Calc.
Ru-Cl		0,24572	Ru-Cl		0,24253
Ru-O22		0,22013	Ru-O34		0,22785
Ru-O75		0,22525	Ru-O74		0,21507
Ru-P25		0,22719	Ru-P10		0,23786
Ru-P15(central)		0,22315	Ru-P3(central)		0,22163
Ru-P7		0,22832	Ru-P21		0,23521
O22-Ru-O75		59,53	O34-Ru-O74		59,72
P25-Ru-P7		99,06	P10-Ru-P21		166,02
P15-Ru-P25		85,96	P3-Ru-P10		84,03
P15-Ru-O75		166,99	P3-Ru-O34		155,92
P15-Ru-Cl		90,19	P3-Ru-Cl		102,34
O22-C23-O75		119,68	O34-C75-O74		119,03

Os valores calculados de distância e ângulos de ligação para os complexos **4a** e **4b1** diferem pouco dos valores experimentais. As diferenças encontradas estão dentro do esperado considerando que as modelagens foram conduzidas em fase gasosa, onde não há interação intermolecular. Na análise experimental, por difratometria de raios X de monocristal, a presença de outras moléculas pode induzir deformações estruturais.

As análises das distâncias de ligação Ru-P seguem o observado para outros complexos contendo as trifosfínas, no qual uma menor distância de ligação induz um maior deslocamento químico na RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .<sup>[36]</sup> Por exemplo, as distâncias observadas, tanto no experimental quanto no calculado, para os átomos de fósforo *trans* cloreto são menores que as distâncias fósforo *trans* acetato e seus deslocamentos químicos seguem o inverso. Essa observação fica mais clara quando se compara as distâncias de ligação com a ordem de ligação, obtidas pela modelagem molecular (Tabela 2).

**Tabela 2. Distâncias (nm) e ordem de ligação Ru-P**

		<b>4a</b>	<b>4b1</b>	<b>4b1*</b>	<b>4b2</b>
Ru-P(central)	Distância	0,2292	0,2249	0,2232	0,2216
	Ordem de Ligação	1,127	1,144	1,253	1,387
Ru-P	Distância	0,2272	0,2277	0,2272	0,2379
	Ordem de Ligação	1,264	1,233	1,123	0,864
Ru-P	Distância	0,2271	0,2265	0,2283	0,2352
	Ordem de Ligação	1,305	1,180	1,171	0,898

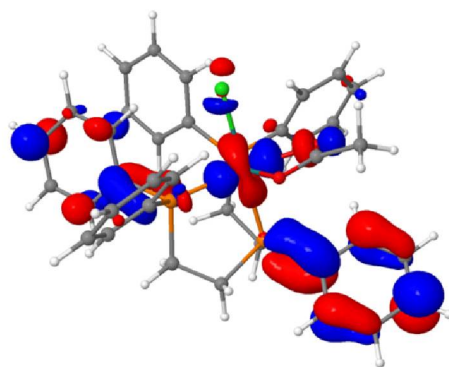
Estes dados mostram também a influência de um fósforo *trans* a outro, no caso do complexo **4b2**, no qual a ordem de ligação média Ru-P(terminal) do ligante etp é de 0,88 enquanto que para Ru-P(central) é de 1,387.

A análise das energias relativas dos três isômeros do complexo [RuCl(OAc)etp] indica que o complexo **4b2** (modo meridional da etp) é o menos estável dentre as três, sendo  $47,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  maior que o complexo **4b1** (modo facial da etp). Já o outro isômero **4b1\*** a energia é de apenas  $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  maior que

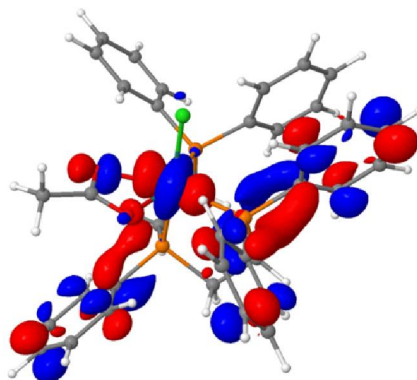
a do **4b1**. Esta energia é da ordem da energia de rotação da metila no composto *N*-metilacetamida<sup>[73]</sup>, o que indica a razão do composto **4b1\*** estar presente na amostra do composto **4b1** em quantidade razoável, ~9% pela RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

A análise dos orbitais moleculares indica uma predominância dos orbitais atômicos do rutênio no HOMO e no LUMO, para o complexo **4b1** Figura 80 e para os demais vide **ANEXO** Figuras 86, 87 e 88. A diferença de energia entre os orbitais HOMO dos complexos **4a** (-4,40 eV) e **4b1** (-4,35 eV) aliado a variação do anel quelato, de 6 (**4a**) para 5 (**4b1**) membros, confirma o que já foi observado experimentalmente, o tempo de reação para a formação do complexo **4a** é 5 vezes menor ao do seu análogo **4b1**. Indicando assim, uma maior estabilidade termodinâmica para o complexo **4a** em relação ao **4b1**, visto que a única variação na reação é o ligante trifosfínico.

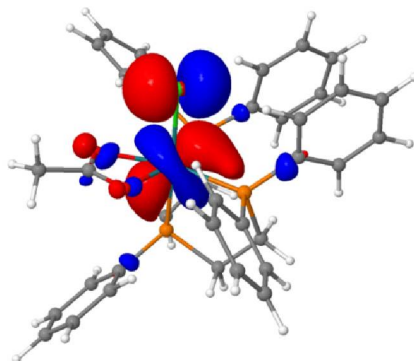




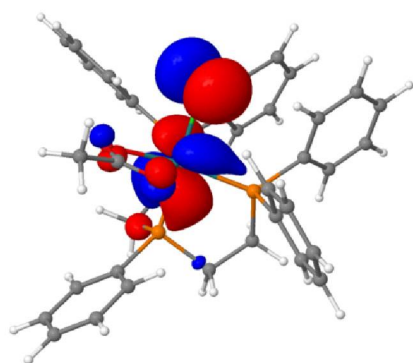
MO 189 – LUMO +1



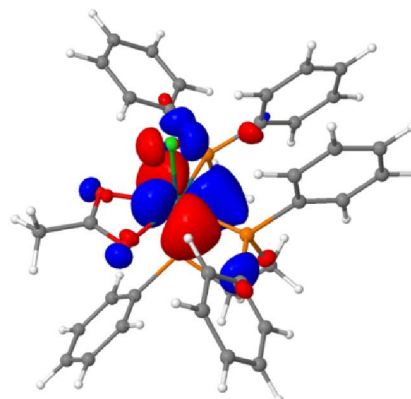
MO 188 – LUMO



MO 187 – HOMO



MO 186 – HOMO -1



MO 185 – HOMO -2

Figura 80: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b1

Tabela 3. Análise populacional para os 5 OM de valência para o complexo 4a

	OM	eV	Ru	Cl	OAc	PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )- Cl	PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )- direita	PPh <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )- esquerda	CCH <sub>3</sub>	
4a	213	L+1	-1,62	15	5	3	52	17	9	0
	212	LUMO	-1,79	20	1	5	7	15	53	0
	211	HOMO	-4,40	47	32	3	9	5	4	0
	210	H-1	-4,46	43	36	2	7	5	7	0
	209	H-2	-4,88	71	0	4	2	12	11	0

Direita e esquerda são em relação ao acetato voltado para frente. 1 eV = 1,60218x10<sup>-19</sup> J.

Tabela 4. Análise populacional para os 5 OM de valência para os complexos 4b1,4b1\* e 4b2

	OM	eV	Ru	Cl	OAc	PPh(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - direita	PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - esquerda	
4b1	189	L+1	-1,65	18	3	4	41	7	27
	188	LUMO	-1,79	20	2	6	23	46	4
	187	HOMO	-4,35	51	29	4	5	6	5
	186	H-1	-4,43	46	32	5	7	4	5
	185	H-2	-4,95	66	5	3	3	12	11
4b1*	189	L+1	-1,66	10	2	1	4	12	71
	188	LUMO	-1,79	24	2	6	5	46	17
	187	HOMO	-4,31	52	30	3	3	3	8
	186	H-1	-4,49	48	36	3	3	4	8
	185	H-2	-4,98	70	2	4	12	10	3
4b2	189	L+1	-1,58	36	5	9	17	14	19
	188	LUMO	-1,67	24	5	5	1	40	25
	187	HOMO	-4,01	52	27	5	1	6	8
	186	H-1	-4,04	54	24	5	14	1	1
	185	H-2	-4,82	64	0	5	5	13	13

Direita e esquerda são em relação ao acetato voltado para frente. 1 eV = 1,60218x10<sup>-19</sup> J.

As diferenças de energia entre os orbitais HOMO para os complexos **4b**, ajuda a entender o fato do **4b1** estar presente em maior concentração no produto que o **4b1\*** e, também, o fato do complexo **4b2** isomerizar facilmente em solução para o **4b1**.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado o comportamento dos complexos  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]$  (**4a**) e  $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b**) frente a presença de diferentes espécies,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{Na}(\text{HCOO})$ . Tanto o complexo **4a** quanto o **4b**, sofreram substituição do ligante acetato por duas moléculas de  $\text{CO}$ , quando em solução saturada com  $\text{CO}(\text{g})$ , formando compostos dicarbonil como produto majoritário. A análise *in situ* desta reação possibilitou propor um mecanismo de substituição dos ligantes. Reações com  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{Na}(\text{HCOO})$  foram realizadas com o intuito de observar possíveis espécies contendo a ligação  $\text{Ru-H}$ , porém essas espécies não foram observadas. Apesar dessas espécies não terem sido observadas, o comportamento frente à reação de dehidrogenação do ácido fórmico indica que há a formação da espécie hidreto visto que esta reação é dependente dessa espécie. O comportamento dos dois complexos na presença de  $\text{HCl}(\text{conc.})$  se mostrou parecido, com a formação do composto binuclear  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PPP})_2]^+$ ,  $\text{PPP}=\text{tdpme}$  ou  $\text{etp}$ .

Reações com ligantes *N-N* e *N-O* foram realizadas e devido à diferença estrutural dos ligantes trifosfínicos,  $\text{tdpme}$  e  $\text{etp}$ , apenas compostos com a  $\text{tdpme}$  foram isolados puros, como evidenciado pela RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Os compostos  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{DPEN})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{glicina})\text{tdpme}]$  e  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{metilalanina})\text{tdpme}]$  foram isolados e caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, indicando que o acetato está coordenado de forma monodentada ao rutênio nos três casos. Para os aminoácidos L-alanina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina e L-fenilalanina as reações com o complexo **4a** gerou uma mistura dos dois isômeros possíveis, não sendo possível isolar apenas uma das espécies. Porém, para o aminoácido L-tirosina apenas um isômero foi observado por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indicando, possivelmente, uma interação entre a hidroxila do aminoácido e o acetato e com isso favorecendo a formação de apenas um isômero. A reação com o aminoálcool L-fenilalaninol com o complexo **4a** levou a formação do produto esperado, porém com impurezas de difícil remoção. Dificuldade encontrada também nas reações dos aminoácidos com o complexo **4b**, nas quais uma mistura de espécies foi observada e de difícil atribuição. Esta dificuldade não foi encontrada no trabalho

de Sheldrick<sup>[74]</sup>, possivelmente devido ao precursor utilizado, o qual não tinha acetato coordenado ao rutênio, somente cloreto.

A intenção de sintetizar compostos com acetato coordenado levou ao uso de outro precursor para as sínteses. Foi utilizado o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , sem cloreto, para a síntese dos precursores com os ligantes trifosfínicos. A reação do complexo diacetato com o ligante etp levou a diferentes isômeros, dependendo do solvente utilizado. O isômero facial foi obtido na reação em tolueno, e o meridional na reação em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A reação em diclorometano apresentou menos impurezas no produto e este foi utilizado na reação com o ligante *N-N* bipyridina. O complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$  foi obtido, apesar de impurezas contendo cloreto. O produto da reação do ligante tdpme com o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$  é muito instável, não sendo possível isolá-lo para demais análises. Devido a isso, o composto  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$  foi posto para reagir com o ligante bipyridina, com o intuito de chegar ao análogo com tdpme do complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$ . O produto desta reação, *trans*- $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]$  foi isolado e caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análises por difração de raios X estão em andamento. As análises indicaram que o ligante acetato está coordenado de modo bidentado e os ligantes fosfínicos coordenados em posição *trans*, um em relação ao outro. A reação deste produto com o ligante tdpme, a fim de gerar o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , não foi bem sucedida, gerando uma mistura de produtos não identificáveis.

Foi isolado, como subproduto da reação para formação do complexo *fac*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b1**), o complexo *mer*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$  (**4b2**) e caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Este complexo sofre isomerização, quando em solução, para o complexo **4b1**.

Complexos contendo ligação metal-hidreto foram isolados partindo-se de três complexos contendo ligantes *N-N* e TRIPHOS. Os complexos  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  e  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , quando colocados para reagir com formiato de sódio em metanol, geraram seus respectivos hidretos  $[\text{RuH}(\text{bipy})\text{etp}]\text{PF}_6$ ,  $[\text{RuH}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$  e  $[\text{RuH}(\text{ampy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$ , os quais foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Cálculos de modelagem molecular, utilizando a DFT, foram realizados

para os complexos [RuCl(OAc)tdpme] (**4a**) e todos os isômeros do [RuCl(OAc)etp] (**4b1**, **4b1\*** e **4b2**). Os cálculos indicam uma predominância dos orbitais atômicos do rutênio nos orbitais moleculares de valência para os quatro complexos. As diferenças entre as energias dos orbitais HOMO dos complexos **4a** e **4b1** corroboram os dados experimentais quanto ao tempo de reação para formação desses complexos, com o **4a** sendo formado em menos tempo que o **4b1**. Os cálculos também indicaram que dentre os isômeros do **4b**, o **4b2** é o menos estável, com energia de 47,3 kJ.mol<sup>-1</sup> maior que a do complexo **4b1**. Além disso, a observação do complexo **4b1\***, em pequena quantidade, junto com o complexo **4b1** se deve a pequena diferença de energia entre eles, 9 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Price Charts, Monthly Average prices between 2010 and 2017. 03/11/2017 Disponível em: < <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts#> >.
- [2] SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The Chemistry Of Ruthenium**. Elsevier Science Ltd, 1984.
- [3] MURAHASHI, S.-I. **Ruthenium in Organic Synthesis**. Weinheim, Germany: Ed. Wiley-VCH, 2006.
- [4] HALPERN, J.; KEMP, A. L. W. The decarbonylation of formic acid by ruthenium (II) chloride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 22, p. 5147-5150, 1966.
- [5] NOYORI, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 12, p. 2008-2022, 2002.
- [6] BRIAN R, J. Synthesis of chiral amines catalyzed homogeneously by metal complexes. **Catalysis Today**, v. 37, n. 2, p. 209-221, 1997.
- [7] NOYORI, R.; OHKUMA, T. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 1, p. 40-73, 2001.
- [8] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H<sub>2</sub>-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2201-2237, 2004.
- [9] MORRIS, R. H. 1995 Alcan Award Lecture New intermediates in the homolytic and heterolytic splitting of dihydrogen. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 74, n. 11, p. 1907-1915, 1996.
- [10] NOYORI, R.; HASHIGUCHI, S. Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 2, p. 97-102, 1997.
- [11] ESTERUELAS, M. A.; ORO, L. A. Dihydrogen complexes as homogeneous reduction catalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 2, p. 577-588, 1998.
- [12] MATHEW, N. et al. Influence of the cone angles and the  $\pi$ -acceptor properties of phosphorus-containing ligands in the chemistry of dihydrogen complexes of ruthenium. **Organometallics**, v. 19, n. 22, p. 4506-4517, 2000.
- [13] NOYORI, R.; YAMAKAWA, M.; HASHIGUCHI, S. Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 24, p. 7931-7944, 2001.
- [14] FELLAY, C.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3966 – 3968, 2008.
- [15] HIMEDA, Y. Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine. **Green Chemistry**, v. 11, p. 2018–2022, 2009.

- [16] ONISHI, H.; ARUGA, T.; IWASAWA, I. Switchover of reaction paths in the catalytic decomposition of formic acid on TiO<sub>2</sub>(110) surface. **Journal of Catalysis**, v. 146, p. 557-567, 1994.
- [17] BULUSHEVA, D. A.; BELOSHAPKIN, S.; ROSS, J. R. H. Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts. **Catalysis Today**, v. 154, p. 7-12, 2010.
- [18] MELLONE, I. et al. Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP<sub>3</sub>. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 42, p. 2495-2501, 2013.
- [19] GAO, Y. et al. An efficient binuclear catalyst for decomposition of formic acid. **Chem. Commun.**, p. 2365-2366, 1998.
- [20] MELLONE, I. et al. Formic acid dehydrogenation catalysed by ruthenium complexes bearing the tripodal ligands triphos and NP<sub>3</sub>. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 7, p. 2495-2501, 2013.
- [21] GEILEN, F. M. A. et al. Selective Homogeneous Hydrogenation of Biogenic Carboxylic Acids with [Ru(TriPhos)H]<sup>+</sup>: A Mechanistic Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 36, p. 14349-14358, 2011.
- [22] WESSELBAUM, S. et al. Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis. **Chemical Science**, v. 6, n. 1, p. 693-704, 2015.
- [23] VALLE, E. M. A. et al. Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} em complexos difosfínicos de rutênio. **Química Nova**, v. 31, p. 807-812, 2008.
- [24] LETTS, J. B.; MAZANEC, T. J.; MEEK, D. W. Syntheses and characterization of ruthenium(0) and ruthenium(II) complexes of two flexible chelating triphosphine ligands. **Organometallics**, v. 2, n. 6, p. 695-704, 1983.
- [25] MAYER, H. A.; KASKA, W. C. Stereochemical control of transition metal complexes by polyphosphine ligands. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 5, p. 1239-1272, 1994.
- [26] WANG, W.-H. et al. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12936-12973, 2015.
- [27] HAACK, K.-J. et al. The catalyst precursor, catalyst, and intermediate in the Ru (II) - promoted asymmetric hydrogen transfer between alcohols and ketones. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 3, p. 285-288, 1997.
- [28] HIERSO, J.-C. et al. Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, n. 1-2, p. 143-206, 2003.
- [29] RHODES, L. F. et al. Ruthenium(II) solvento complexes containing the tripod-like ligands MeC(CH<sub>2</sub>EPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (E = P or As) and their reactions with carbon monoxide. Crystal and molecular structure of [Ru<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>(MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 604-610, 1988.
- [30] ALBINATI, A. et al. Ruthenium(II) complexes containing bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)phenylphosphine and bis(3-

- (diphenylphosphino)propyl)phenylphosphine. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 22, p. 4940-4950, 1993.
- [31] BIANCHINI, C. et al. Mimicking the HDS Activity of Ruthenium-Based Catalysts. Homogeneous Hydrogenolysis of Benzo[b]thiophene. **Organometallics**, v. 17, n. 12, p. 2636-2645, 1998.
- [32] BAKHMUTOV, V. I. et al. In-depth NMR and IR study of the proton transfer equilibrium between  $[(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2]$  and hexafluoroisopropanol. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 79, n. 5-6, p. 479-489, 2001.
- [33] CHAPLIN, A. B.; DYSON, P. J. Reactivity and catalytic activity of a robust ruthenium (II)-triphos complex. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 381-390, 2008.
- [34] SARMAH, B. J.; DUTTA, D. K. Chlorocarbonyl ruthenium (II) complexes of tripodal triphos  $\{\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}$ : Synthesis, characterization and catalytic applications in transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, n. 6, p. 781-785, 2010.
- [35] SUES, P. E.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R. H. Flexible Syntheses of Tripodal Phosphine Ligands 1,1,2-Tris(diarylphosphino)ethane and Their Ruthenium  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  Complexes. **Organometallics**, v. 31, n. 18, p. 6589-6594, 2012.
- [36] FUGANTI, O. **Complexos de rutênio (II) contendo ligantes trifosfínicos e ligantes N-doadores: síntese, caracterização, reatividade e atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio**. 2013. (Dissertação). Departamento de Química, UFPR, Curitiba, PR.
- [37] Gaussian 03, Revision D.01, FRISCH, M. J. E. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [38] SUNG, K.-M.; HUH, S.; JUN, M.-J. Syntheses of ruthenium(II) complexes containing polyphosphine ligands and their applications in the homogeneous hydrogenation. **Polyhedron**, v. 18, n. 3, p. 469-479, 1998.
- [39] GUIMERANS, R. R. et al. Synthesis, structure and structural dynamics of ruthenium(II) bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine dichloride. **Inorganica Chimica Acta**, v. 165, n. 1, p. 45-50, 1989.
- [40] VOMSTEIN, T. et al. Trimethylenemethane-Ruthenium(II)-Triphos Complexes as Highly Active Catalysts for Catalytic C=O Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds. **ChemCatChem**, v. 5, n. 2, p. 439-441, 2013.
- [41] HIRANO, M. et al. Carbon Hydrogen Bond Cleavage Reaction in 5-Coordinate Bis(2,6-dimethylbenzenethiolato)ruthenium(II) Complexes. **Organometallics**, v. 29, n. 14, p. 3146-3159, 2010.
- [42] DUTTACHOWDHURY, A.; JACKSTELL, R.; BELLER, M. Towards the Efficient Development of Homogeneous Catalytic Transformation to  $\gamma$ -Valerolactone from Biomass-Derived Platform Chemicals. **ChemCatChem**, v. 6, n. 12, p. 3360-3365, 2014.
- [43] CABRERO-ANTONINO, J. R. et al. Towards a general ruthenium-catalyzed hydrogenation of secondary and tertiary amides to amines. **Chemical Science**, v. 7, n. 5, p. 3432-3442, 2016.
- [44] YUAN, M.-L.; XIE, J.-H.; ZHOU, Q.-L. Boron Lewis Acid Promoted Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Amides: An Efficient Approach to Secondary Amines. **ChemCatChem**, v. 8, n. 19, p. 3036-3040, 2016.



- [45] SORRIBES, I. et al. Catalytic N-Alkylation of Amines Using Carboxylic Acids and Molecular Hydrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 42, p. 13580-13587, 2015.
- [46] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [47] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [48] JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. **Reviews of Modern Physics**, v. 61, n. 3, p. 689-746, 1989.
- [49] JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897-923, 2015.
- [50] ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals (4th Edition)**: Elsevier 1997.
- [51] RAJU, R. K.; BENGALI, A. A.; BROTHERS, E. N. A unified set of experimental organometallic data used to evaluate modern theoretical methods. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 35, p. 13766-13778, 2016.
- [52] DZVP (DFT Orbital), EMSL Basis Set Exchange Library. Acesso em: 4/11/16 12:50 PM.
- [53] GODBOUT, N. et al. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 560-571, 1992.
- [54] DA SILVA, J. P. et al. *fac-mer*-[RuCl<sub>3</sub>(NO)(P-N)] (P-N = [*o*-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]diphenylphosphine): Synthesis, characterization and DFT calculations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 373, n. 1, p. 8-18, 2011.
- [55] SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures\*. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 14, n. 2, p. 123-134, 2000.
- [56] SCHAFTENAAR, G.; VLIEG, E.; VRIEND, G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 31, n. 9, p. 789-800, 2017.
- [57] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D., Disponível em: < <http://www.jmol.org/> >.
- [58] O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839-845, 2008.
- [59] Chemission v. 4.52 demo version. Disponível em: < <http://www.chemission.com> >.
- [60] SHU, Y. Fisher-Porter-Bottle. 2007. Disponível em: < <https://www.chem.tamu.edu/rgroup/gladysz/documents/fisherporter.pdf> >.
- [61] HALLMAN, P. S.; STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. Tetrakis(triphenylphosphine)dichloro-ruthenium(II) and tris(triphenylphosphine)-dichlororuthenium(II). **Inorganic Syntheses**, v. 12, 1970.
- [62] MAINZ, V. V.; ANDERSEN, R. A. Preparation of RuCH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, Ru(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and Rh<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and their reactions with hydrogen. **Organometallics**, v. 3, n. 5, p. 675-678, 1984.

- [63] LYNAM, J. M.; WELBY, C. E.; WHITWOOD, A. C. Exploitation of a Chemically Non-innocent Acetate Ligand in the Synthesis and Reactivity of Ruthenium Vinylidene Complexes. **Organometallics**, v. 28, n. 5, p. 1320-1328, 2009.
- [64] MICHOS, D.; LUO, X. L.; CRABTREE, R. H. Synthesis and spectroscopic characterization of ruthenium(II)  $\eta^2$ -dihydrogen complexes of the type  $[\text{RuH}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{L})(\text{triphos})]^+$  (L = CO, P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CEt, PMe<sub>2</sub>Ph; triphos = PPh(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 21, p. 4245-4250, 1992.
- [65] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley, 1978.
- [66] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- [67] BRIGGS, J. C.; MCAULIFFE, C. A.; DYER, G. Octahedral and trigonal-bipyramidal complexes of ruthenium (II) with bidentate phosphine-ligands. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 3, p. 423-427, 1984.
- [68] BERCH, M. L.; DAVIDSON, A. The carbonylation of RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O in refluxing ethanol. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 3763-3767, 1973.
- [69] MIYADA, T.; HUANG KWAN, E.; YAMASHITA, M. Synthesis, Structure, and Bonding Properties of Ruthenium Complexes Possessing a Boron-Based PBP Pincer Ligand and Their Application for Catalytic Hydrogenation. **Organometallics**, v. 33, n. 23, p. 6760-6770, 2014.
- [70] MITCHELL, R. W.; SPENCER, A.; WILKINSON, G. Carboxylato-triphenylphosphine complexes of ruthenium, cationic triphenylphosphine complexes derived from them, and their behaviour as homogeneous hydrogenation catalysts for alkenes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 8, p. 846-854, 1973.
- [71] JIA, G.; MEEK, D. W. Comparison of the reactions of Ru(CO)<sub>2</sub>(triphos) (triphos=etp, ttp and Cyttp) with I<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>I. **Inorganica Chimica Acta**, v. 178, n. 2, p. 195-201, 1990.
- [72] MORET, S.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G. Direct synthesis of formic acid from carbon dioxide by hydrogenation in acidic media. **Nat Commun**, v. 5, 2014.
- [73] TERHORST, J. P.; JORGENSEN, W. L. E/Z Energetics for Molecular Modeling and Design. **Journal of chemical theory and computation**, v. 6, n. 9, p. 2762-2769, 2010.
- [74] SHELDRIK, W. S.; BRANDT, K. Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphineruthenium (II) complexes of amino acids and dipeptides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 217, n. 1-2, p. 51-59, 1994.

## 7. ANEXO 1

### 7.1. DADOS CRISTALOGRÁFICOS

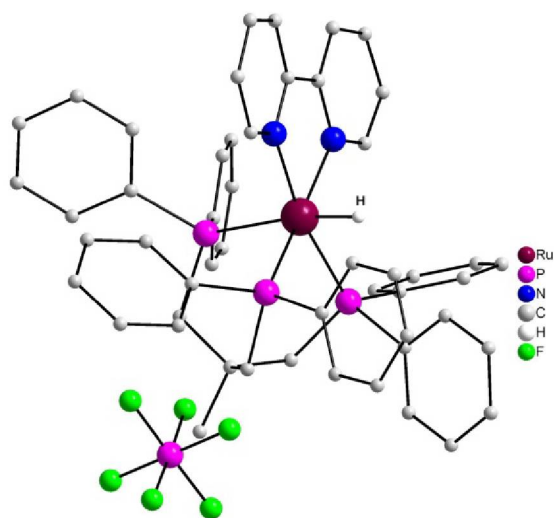


Figura 81: Representação do complexo  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{bipy})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$

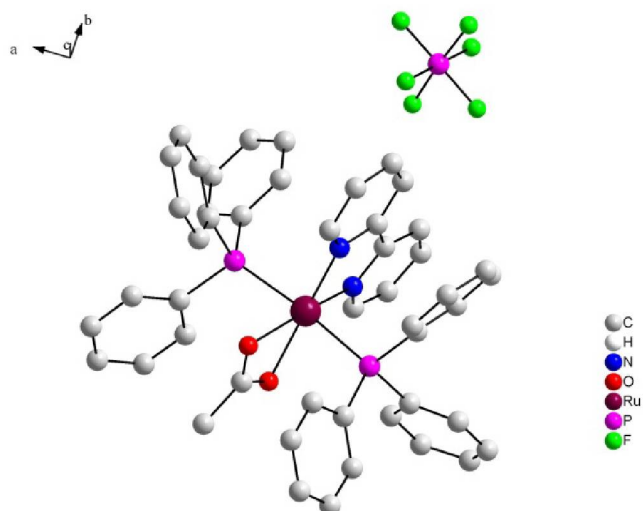
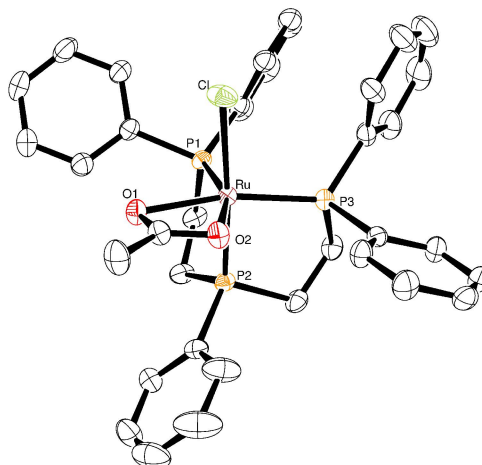


Figura 82: Representação do complexo  $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$



**Figura 83: Representação ORTEP do complexo *fac*-[RuCl(OAc)(etp)] (4b1). Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio foram omitidos, para melhor visualização**

**Tabela 5. Sumário dos parâmetros de raio X para o complexo (4b1)**

Formula molecular	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> ClO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Ru
Fw	730,08
Sistema cristalográfico	monoclinic
Grupo espacial	P21/n
a, Å	8,7222(3)
b, Å	17,4350(7)
c, Å	21,8259(8)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	99,937(2)
$\gamma$ , deg	90
V, Å <sup>3</sup>	3269,3(2)
Cela unitária	4
temp, K	290
$\lambda$ (Mo-K $\alpha$ ), Å	0,71073
$\rho$ calc, g.cm <sup>-3</sup>	1,483
R1	0,0315
wR2	0,0815

**Tabela 6. Distância (nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo (4b1)**

Ru-P1	0,22463(7)
Ru-P2	0,22348(6)
Ru-P3	0,22553(6)
Ru-O1	0,2209(2)
Ru-O2	0,2186(1)
Ru-Cl	0,24553(8)
C35-O1	0,1258(3)
C35-O2	0,1259(3)
Ru-C35	0,2539(2)

O1–Ru–O2	59,43(6)
O1–C–O2	119,9(2)
P1–Ru–P2	84,50(2)
P2–Ru–P3	83,80(2)
P1–Ru–P3	95,06(2)
P2–Ru–Cl	175,76(2)
P2–Ru–O1	91,25(5)
P2–Ru–O2	95,68(5)

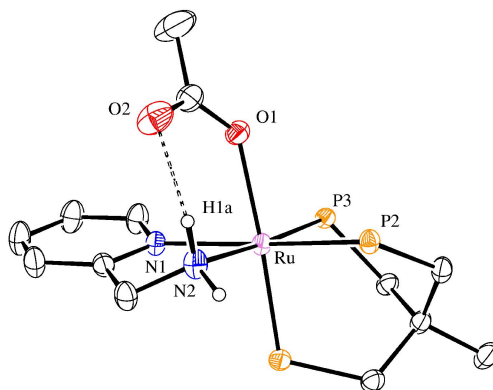


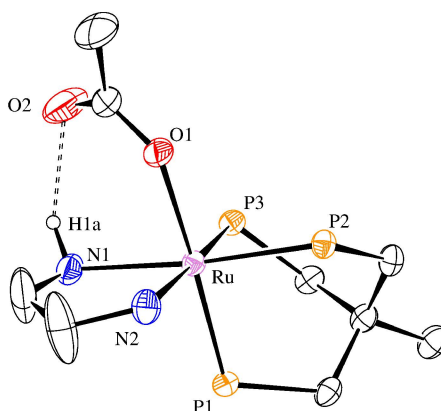
Figura 84: Representação ORTEP do complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$ . Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio, os anéis aromáticos e o contra íon  $\text{PF}_6^-$  foram omitidos, para melhor visualização

Tabela 7. Sumário dos dados cristalográficos para o complexo  $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$

Formula molecular	$\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}$
Fw	1037,86
Sistema cristalográfico	monoclinic
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
a, Å	12,6173(4)
b, Å	22,4646(6)
c, Å	16,5687(5)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	96,8020(10)
$\gamma$ , deg	90
V, Å <sup>3</sup>	4663,2(2)
Cela unitária	4
temp, K	293(2)
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ , Å	0,71073
$\rho$ calc, g.cm <sup>-3</sup>	1,478
R1	0,0449
wR2	0,0292

**Tabela 8. Distância (nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Ru(OAc)(ampy)(tdpme)]PF<sub>6</sub>**

Ru–P1	0,22911(9)
Ru–P2	0,23088(9)
Ru–P3	0,23384(9)
Ru–O1	0,2169(3)
O2–H1a	0,2053
Ru–N1	0,2179(3)
Ru–N2	0,2149(3)
O1–C–O2	125,9(4)
P1–Ru–P2	89,06(3)
P2–Ru–P3	88,25(3)
P2–Ru–P3	85,94(3)
P1–Ru–O1	170,70(7)
P2–Ru–N1	170,56(8)
P3–Ru–N2	176,62(9)
N1–Ru–N2	75,48(11)



**Figura 85: Representação ORTEP do complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF<sub>6</sub>. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio, os anéis aromáticos e o contra íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> foram omitidos, para melhor visualização**

**Tabela 9. Sumário dos dados cristalográficos para o complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF<sub>6</sub>**

Formula molecular	C <sub>45</sub> H <sub>50</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Ru
Fw	989,82
Sistema cristalográfico	monoclinic
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a, Å	11,4620(5)
b, Å	17,3514(7)
c, Å	22,2913(11)
α, deg	90
β, deg	94,227(3)
γ, deg	90
V, Å <sup>3</sup>	4421,3(3)
Cela unitária	4

---

temp, K	293(2)
$\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ , Å	0,71073
$\rho$ calc, g.cm <sup>-3</sup>	1,487
R1	0,0873
wR2	0,0691

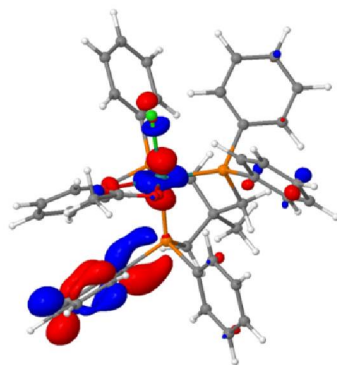
---

**Tabela 10. Distância (nm) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Ru(OAc)(en)(tdpme)]PF<sub>6</sub>**

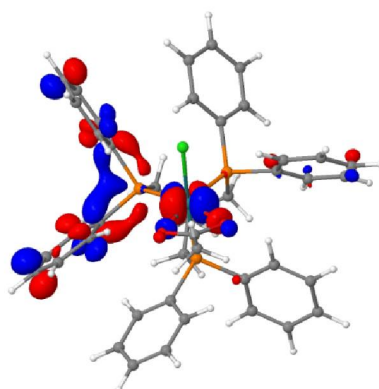
---

Ru-P1	0,2276(1)
Ru-P2	0,2327(1)
Ru-P3	0,2303(1)
Ru-O1	0,2145(5)
O2-H1a	0,2041
Ru-N1	0,21759(4)
Ru-N2	0,2175(5)
O1-C-O2	126,9(7)
P1-Ru-P2	89,77(5)
P1-Ru-P3	86,06(5)
P2-Ru-P3	87,66(5)
P1-Ru-O1	173,1(1)
P2-Ru-N1	171,29(4)
P3-Ru-N2	176,04(14)
N1-Ru-N2	78,82(13)

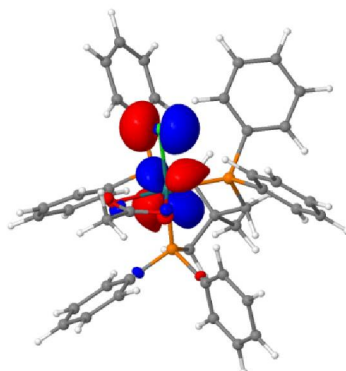
---



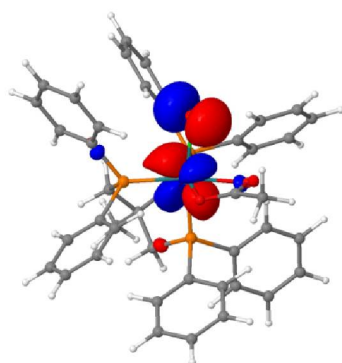
OM 213 – LUMO +1



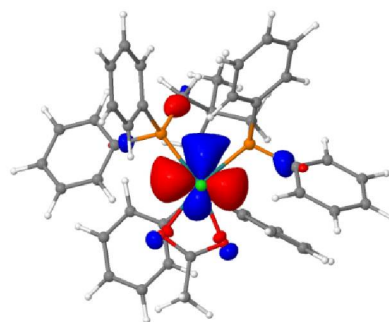
OM 212 – LUMO



OM 211 – HOMO



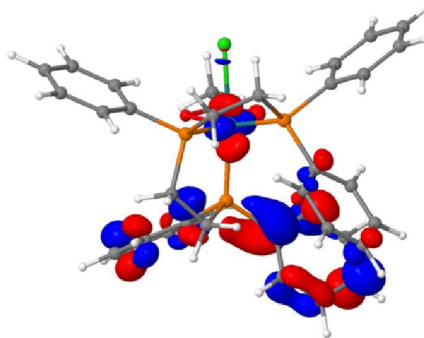
OM 210 – HOMO -1



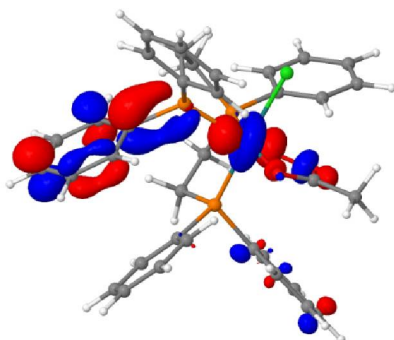
OM 209 – HOMO -2

Figura 86: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4a1

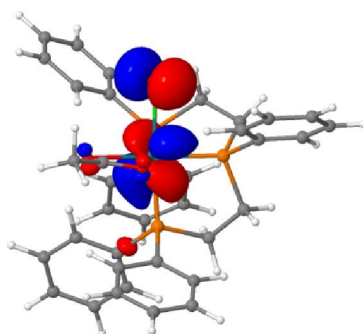




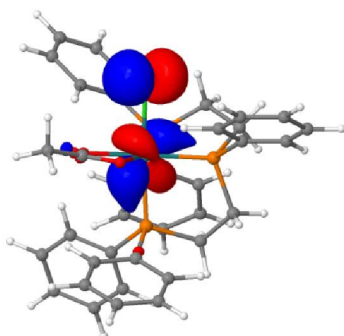
OM 189 – LUMO +1



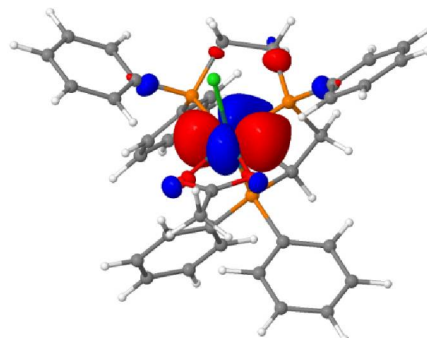
OM 188 – LUMO



OM 187 – HOMO

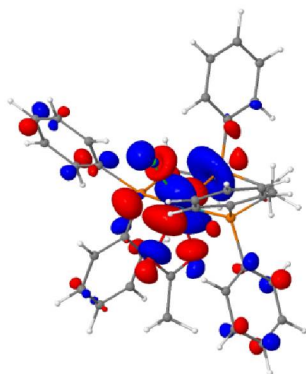


OM 186 – HOMO -1

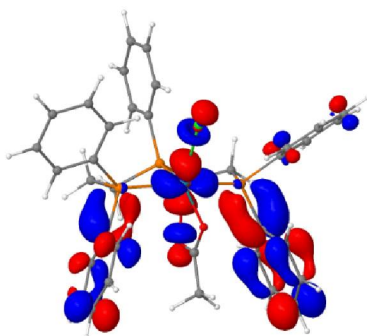


OM 185 – HOMO -2

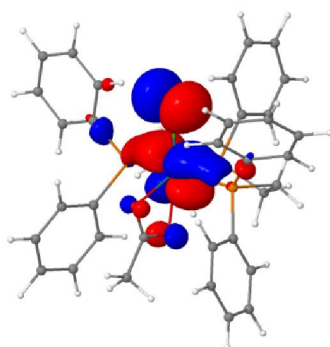
Figura 87: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b1\*



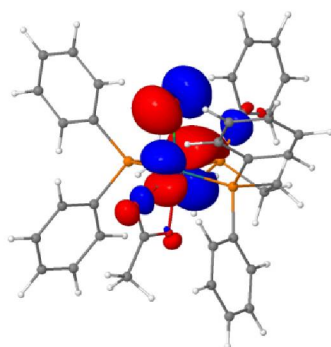
OM 189 – LUMO +1



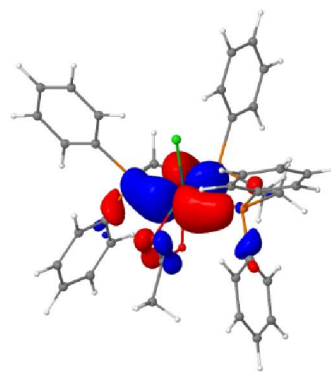
OM 188 – LUMO



OM 187 – HOMO



OM 186 – HOMO -1



OM 185 – HOMO -2

Figura 88: Imagens dos orbitais moleculares de valência do complexo 4b2