

Síntese e caracterização de catalisadores de Rutênio-Polipiridínicos

Daniel Victor Alves Rezende¹; *Katia Bernardo Gusmão².

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS. *katia.gusmao@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Os complexos de rutênio polipiridínicos são estáveis e de interessantes propriedades estruturais e químicas, como por exemplo: rigidez, planaridade, aromaticidade, oxidação e acidez de Lewis. Sendo assim, candidatos promissores para serem utilizados como catalisadores. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de três catalisadores de Rutênio-Polipiridínicos, para posteriormente avaliar suas atividades catalíticas para epoxidação. Os complexos sintetizados foram caracterizados por RMN ¹H, análise elementar e espectrometria de massas. Apresentando bom rendimento e pureza.

Palavras-chave: síntese e caracterização de catalisadores, complexos de rutênio, ligantes polipiridínicos, RMN ¹H, CHN e espectroscopia de massas de complexos de Ru.

ABSTRACT - Polypyridinic ruthenium complexes are stable and exhibit interesting structural and chemical properties, such as rigidity, planarity, aromaticity, oxidation and Lewis acidity, making them promising candidates for use as catalysts. This study aimed to synthesize and characterize three Ruthenium-Polypyridinic catalysts and subsequently evaluate their catalytic activity for epoxidation. The synthesized complexes were characterized by ¹H NMR, elemental analysis, and mass spectrometry, demonstrating good yield and purity.

Keywords: synthesis and characterization of catalysts, ruthenium complexes, polypyridinic ligands, ¹H NMR, CHN and mass spectrometry of Ru complexes.

Introdução

O rutênio pode formar complexos estáveis com várias classes de ligantes, como imidazóis, fenóis, carboxilatos e haletos, entretanto, os complexos com ligantes polipiridínicos são uma classe muito estudada, recentemente, devido as suas propriedades catalíticas, fotoquímicas e fotofísicas. (1-4)

A utilização de rutênio associado a um doador de átomo de oxigênio permite a epoxidação de olefinas com bons rendimentos (5). O emprego de catalisadores homogêneos permite a obtenção seletiva, e com elevada atividade de produtos de interesse.

No Laboratório de Reatividade e Catálise, o grupo de pesquisa tem grande experiência com reações de oxidação tanto em meio homogêneo (6, 7) quanto em meio bifásico (8, 9). Além disso, o grupo tem experiência na síntese de diiminas e na transformação destas em seus respectivos complexos metálicos (10) e na heterogeneização de catalisadores para oligomerização (11) e para polimerização (12).

O principal objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização de complexos metálicos de rutênio empregando-se ligantes dipiridínicos e dipiridilamina, os quais possibilitem a funcionalização deste ligante para viabilizar a ancoragem para a obtenção de catalisadores

suportados. (13) Os sistemas catalíticos obtidos serão avaliados quanto a atividade catalítica e seletividade em meio homogêneo e a subsequente a heterogeneização.

Experimental

Síntese do complexo (I) cis-[Ru(bpy)₂Cl₂]:

Em um balão Schlenk de 50 mL foram colocados RuCl₃·3H₂O (3,8 mmol), bpy (7,9 mmol), LiCl (38 mmol) e 15 mL de N,N-dimetilformamida (14), sob atmosfera inerte de Argônio, a 153 °C por 8 h. Resfriou-se a solução reacional e adicionou-se gota a gota 150 mL de acetona gelada, armazenou-se na geladeira durante a noite, filtrou-se a vácuo, lavou-se alternadamente com água e acetona gelada e secou-se a vácuo para obter o catalisador de rutênio *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]·2H₂O, com rendimento de 63%.

Síntese do complexo (II) cis-[Ru(phen)₂Cl₂]:

O método de síntese é o mesmo que para o *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂], substituindo a bpy por phen (7,9 mmol), e mantendo as demais etapas inalteradas. O rendimento foi de 43%.

Síntese do complexo (III) cis-[Ru(dpa)₂Cl₂]:

Para esse complexo foram feitas adaptações no método de síntese, partindo-se de RuCl₃·3H₂O (3,8 mmol), dpa (7,9 mmol), LiCl (15 mmol) e 10 mL de etilenoglicol, e as demais etapas sendo as mesmas. O rendimento foi de 92%.

Espectroscopia de RMN ^1H :

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H foram obtidos em um espetrômetro BRUKER AVANCE 400 MHz.

Análise Elementar:

Os resultados da porcentagem (%) de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos por um CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer.

Espectrometria de Massas:

Os espectros de massas foram obtidos em um espetrômetro Bruker impact II, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal Rio Grande do Sul.

Resultados e Discussão

Espectroscopia de RMN ^1H

Com a técnica de RMN ^1H foram possíveis a elucidação das estruturas dos complexos, comprovando a coordenação dos ligantes bpy, phen e dpa nos complexos.

Nos espectros de RMN ^1H dos complexos I, II e II obtidos em DMSO-d₆, observou-se os sinais característicos dos ligantes com deslocamento e desdobramento de sinais, evidenciando a coordenação. Como pode ser observado nas figuras 1-3.

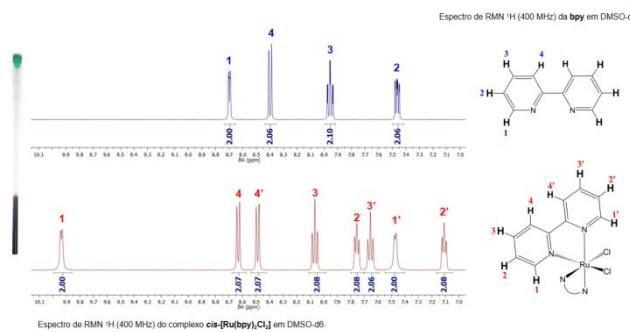


Figura 1. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do ligante bpy e do complexo (I) $\text{cis}^-[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em DMSO-d₆.

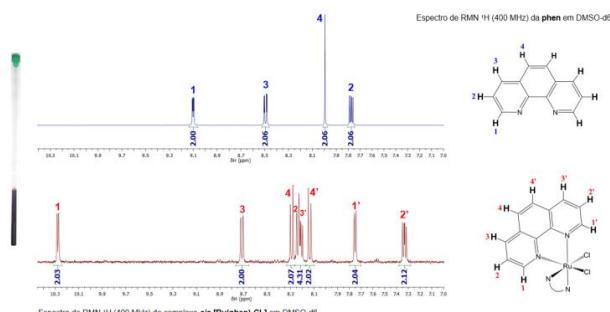


Figura 2. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do ligante phen e do complexo (II) $\text{cis}^-[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ em DMSO-d₆.

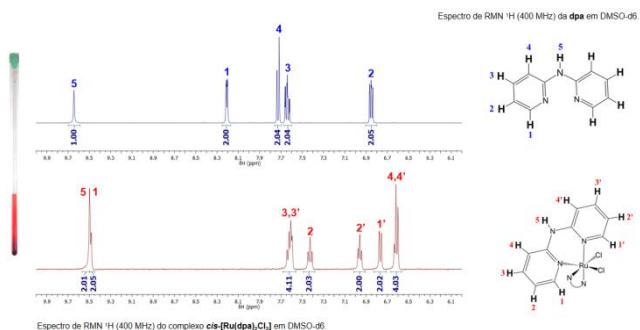


Figura 3. Espectro de RMN ^1H (400 MHz) do ligante dpa e do complexo (III) $\text{cis}^-[\text{Ru}(\text{dpa})_2\text{Cl}_2]$ em DMSO-d₆.

Análise Elementar

Através da análise elementar dos complexos I, II e III, verificou-se o grau de pureza. A Tabela 1 exibe os resultados obtidos.

Tabela 1. Resultado da análise elementar (C,H,N) dos complexos sintetizados com os respectivos erros.

Análise Elementar (CHN)			
	%C	%H	
	%N		
(I)*	46,54 (+0,38)	3,68 (-0,19)	10,97 (+0,20)
(II)	53,99 (-0,15)	2,48 (-0,55)	10,34 (-0,18)
(III)	46,70 (-0,25)	3,53 (-0,02)	16,34 (-1,07)

*(\bullet 2 H₂O)

Comparando os resultados experimentais e teóricos da composição de C, H e N para os complexos, observou-se uma boa concordância, considerando que estão relativamente dentro do limite de diferença.

Espectrometria de Massas

Na espectrometria de massas por perfil isotópico foram comparadas as distribuições isotópicas experimentais dos complexos I e II com a distribuição teórica esperada, identificando e caracterizando os complexos. Obtendo-se uma m/z de 506,96 para o íon molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NaRu}$ e m/z de 554,96 para o íon $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NaRu}$. Podendo ser verificado nas figuras 4 e 5. Para o complexo III aguarde-se o envio do resultado pela central analítica.

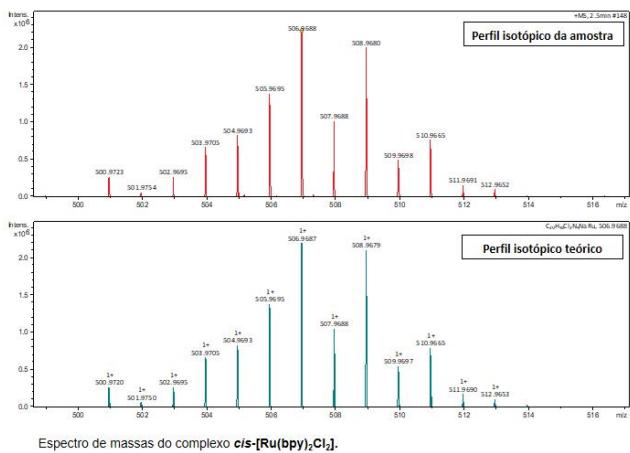


Figura 4. Espectro de massas do complexo (I) *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂].

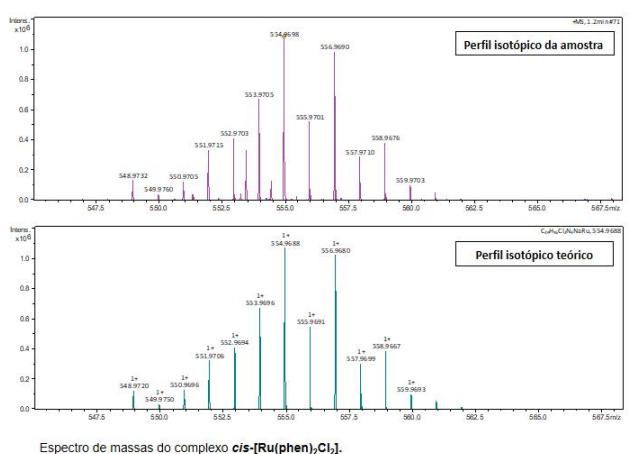


Figura 5. Espectro de massas do complexo (II) *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂].

Conclusões

Foram obtidos três complexos de Rutênio-Polipiridínicos, caracterizados por RMN ¹H, análise elementar e espectrometria de massas, apresentando bom rendimento e pureza. Posteriormente, serão estudadas as suas atividades catalíticas e seletividades em reações de epoxidação de olefinas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- Medlycott, E. A.; HANAN, G. S. Designing tridentate ligands for ruthenium(II) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 133–142.
- Gill, M. R.; THOMAS, J. A. Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA from structural probes to cellular imaging and therapeutics. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3179–3192.
- SALASSA, L. Eur. J. Polypyridyl Metal Complexes with Biological Activity. *Inorg. Chem.* **2011**, 4931–4947.
- Li, G.; SUN, L.; JI, L.; CHAO, H. Ruthenium(II) complexes with dppz: from molecular photoswitch to biological applications. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13261–13276.
- S. Madadi; S. Kaliaguine. Activated Carbon-Supported Ruthenium as a Catalyst for the Solvent- and Initiator-Free Aerobic Epoxidation of Limonene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2021**, 9 (31), 10557-10568.
- K. Bernardo, S. Leppard, A. Robert, G. Commenges, F. Dahan, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, p.387.
- M. Caovilla, A. Caovilla, S.B.C. Pergher, M.C. Esmelindro, C. Fernandes, C. Dariva, K. Bernardo-Gusmão, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes, *Catalysis Today*, **2008**, 133-135, 695.
- L.D. Pinto, J. Dupont, R.F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, *Catal. Commun.*, **2007**, 9, 135.
- R.F. de Souza, J. Dupont, J.E.D. Dullius, J. Braz. Chem. Soc., **2006**, 17, 48.
- a) K. Bernardo, A. Robert, F. Dahan, B. Meunier, *New J. Chem.*, **1995**, 19, p.129. b) V. Fassina, C. Ramminger, M. Seferin, R.S. Mauler, R.F. de Souza, A. L. Monteiro, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, p.667.
- a) M.O. Souza, F.M.T. Mendes, R.F. de Souza, J. Santos, L. Caumo, V. Conz, F. Majolo, L. Barbosa, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, p.274. b) M.O. de Souza, R.F. de Souza, *Current Topics In Catalysis*, **2002**, 3, p.267. c) M.O. de Souza, F.M.T. Mendes, R.F. de Souza, J.H.Z. dos Santos, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 69, p.217. d) M.O. de Souza, L.R. Rodrigues, H.O. Pastore, J.A.C. Ruiz, L. Gengembre, R.M. Gauvin, R.F. de Souza, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, 96, p. 109.
- C.G. de Souza, K. Bernardo-Gusmão, R.F. de Souza, 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QMI169, 141.
- S. Wang, C. Bruneau, J.L. Renaud, S. Gaillard, C. Fischmeister, 2,2'-Dipyridylamines: more than just sister members of the bipyridine family.



Applications and achievements in homogeneous catalysis and photoluminescent materials, Dalton Transactions, 48, **2019**, 11599-11622.

14. Li, Rongtao et. al. Ruthenium complex and preparation method and application thereof. China, CN113968885 A, **2022**.