

Desidrogenação do ácido fórmico catalisada por complexos bidentados N-heterocíclicos de carbeno/areno-rutênio(II)

Douglas P. Oliveira¹, Gustavo H.C. Masson¹, Guilherme K. Rambor³, Lucas S. Santos², Beatriz E. Goia¹, Rafael Stielerc³, André L. Bogado², Valdemiro P. Carvalho-Jr¹

¹Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP – Univ. Estadual Paulista, CEP 19060-900, Presidente Prudente, SP, Brazil.

²Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, P.O. Box 593, Uberlândia 38400-089, Minas Gerais, Brazil.

³Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 90501-970, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO - Os complexos de rutênio Ru-BzPy^{Ph}, Ru-BzPy^{Tol} e Ru-BzPy^{MeO} foram sintetizados com rendimentos de 80-85% pela reação entre [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂ e ligantes NHC, utilizando óxido de prata como agente de transmetalação. A caracterização foi realizada por RMN, FT-IR, UV-Vis, ESI-HRMS e. Os complexos Ru-BzPy^L apresentaram alta solubilidade em ácido fórmico (FA) e eficiência na desidrogenação, com TOF máximo de 1366 h⁻¹ usando 75% de NEt₃ como aditivo para o Ru-BzPy^{Ph}. Aumentos na concentração além de 75% reduziram o TOF para 1100 h⁻¹ devido à formação de fases bifásicas. O BMIm.OAc foi o aditivo mais eficiente, alcançando 95% de conversão e TOF de 1455 h⁻¹. Complexos com ligantes BzPy^{Tol} mostraram atividades similares ao Ru-BzPy^{Ph}, enquanto o BzPy^{MeO} apresentou menor desempenho, com TOF de 681 h⁻¹. A análise térmica indicou que temperaturas acima de 85 °C são essenciais para uma catálise eficiente, permitindo a determinação de $\Delta S^\ddagger = -12,52$ e.u. e $E_a = 68,36$ kJ mol⁻¹. O sistema Ru-BzPy^{Ph}/BMIm.OAc mostrou alta estabilidade, mantendo o desempenho catalítico por 20 dias, com TON máximo de 956 por ciclo.

Palavras-chave: Desidrogenação, Ácido Fórmico, Líquido Iônico, Rutênio, NHC.

ABSTRACT - The ruthenium complexes Ru-BzPy^{Ph}, Ru-BzPy^{Tol}, and Ru-BzPy^{MeO} were synthesized with yields of 80-85% from the reaction between [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ and NHC ligands, using silver oxide as the transmetallation agent. Characterization was performed by NMR, FT-IR, UV-Vis, ESI-HRMS, and. The Ru-BzPy^L complexes exhibited high solubility in formic acid (FA) and efficiency in dehydrogenation, with a maximum TOF of 1366 h⁻¹ using 75% NEt₃ as an additive for Ru-BzPy^{Ph}. Increases in concentration beyond 75% reduced the TOF to 1100 h⁻¹ due to the formation of biphasic systems. BMIm.OAc was the most efficient additive, achieving 95% conversion and a TOF of 1455 h⁻¹. Complexes with BzPy^{Tol} ligands showed similar activities to Ru-BzPy^{Ph}, while BzPy^{MeO} displayed lower performance, with a TOF of 681 h⁻¹. Thermal analysis indicated that temperatures above 85 °C are essential for efficient catalysis, allowing the determination of $\Delta S^\ddagger = -12.52$ e.u. and $E_a = 68.36$ kJ mol⁻¹. The Ru-BzPy^{Ph}/BMIm.OAc system showed high stability, maintaining catalytic performance for 20 days, with a maximum TON of 956 per cycle.

Keywords: Dehydrogenation, Formic Acid, Ionic Liquid, Ruthenium, NHC.

Introdução

A utilização do hidrogênio (H₂) como combustível representa uma solução sustentável, pois sua combustão gera apenas água e apresenta uma potência três vezes maior que a gasolina. A aplicação de H₂ em células a combustível é uma fonte de energia promissora, destacando-se pela ausência de emissões poluentes e contribuição para a redução de CO₂.^[1,2] Entretanto, desafios relacionados ao armazenamento e desenvolvimento de sistemas baseados em hidrogênio persistem, exigindo estratégias inovadoras para sua obtenção e uso eficiente.

O armazenamento químico de hidrogênio (CHS) destaca-se pela capacidade de armazenar H₂ no estado líquido, evitando custos associados à compressão do gás.^[3,4]

Compostos como borano de amônia e borohidreto de sódio têm sido explorados para armazenamento sólido, mas apresentam limitações como estabilidade, reversibilidade e custo.^[5] Em contrapartida, o uso de compostos líquidos como ácido fórmico (AF) surge como uma alternativa viável, sendo um transportador eficiente devido à sua alta densidade de hidrogênio, baixa toxicidade e biodegradabilidade.

A desidrogenação catalítica do AF para geração de H₂ e CO₂ (na proporção 1:1) é uma rota sustentável e econômica, especialmente sob condições moderadas de temperatura e pressão. A decomposição do AF, que ocorre a temperaturas inferiores a 100 °C, apresenta baixa entalpia de reação, facilitando seu uso em aplicações práticas. Além disso, a

síntese de AF a partir de CO₂ e H₂ representa uma solução promissora para a captura e reutilização de dióxido de carbono, contribuindo para a mitigação ambiental.^[6]

Estudos recentes têm destacado o AF como um transportador químico eficiente para armazenamento de hidrogênio devido à sua capacidade de decomposição controlada e facilidade de manipulação. Assim, a conversão catalítica de CO₂ para AF surge como uma estratégia relevante na economia do hidrogênio, proporcionando armazenamento seguro e transporte eficaz, além de representar uma abordagem sustentável para a utilização ativa do CO₂ em processos industriais.^[7]

Experimental

Observações gerais.

Os reagentes químicos foram adquiridos da Aldrich Chemical Co. As reações e procedimentos foram realizados sob atmosfera de argônio, utilizando técnicas padrão de Schlenk, com reagentes utilizados diretamente sem purificação adicional. Os solventes foram secos segundo protocolos padrão e subsequentemente destilados sob atmosfera de argônio antes do uso. Os precursores 1-fenil-1H-benzo[d]imidazol (BzPy^{Ph}.Br), 1-(*p*-tolil)-1H-benzo[d]imidazol (BzPy^{Tol}.Br) e 1-(4-metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (BzPy^{MeO}.Br) foram sintetizados seguindo procedimentos previamente reportados.^[8]

Os espectros de infravermelho foram registrados em um equipamento Perkin Elmer Frontier, acoplado a um módulo de ATR com diamante. Os espectros de absorção foram medidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciómetro Autolab PGSTAT204, empregando um disco de platina estacionário e um fio como eletrodos de trabalho e auxiliar, respectivamente. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl. As medidas foram realizadas a 25 °C ± 0,1 em C₂H₃N com 0,1 mol L⁻¹ de n-Bu₄NPF₆.

Todos os experimentos de RMN foram realizados em um espetrômetro Bruker Avance III operando a 298 K, pelo Serviço Central de Análises do Instituto de Química-UFRGS (Brasil). Os deslocamentos químicos nos espectros de RMN são reportados em ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS) e referenciados aos picos do solvente. Os dados completos de RMN estão disponíveis nas Informações Suplementares. As análises de espectrometria de massas de alta resolução por ionização por eletronebulização (ESI-HRMS) foram realizadas em soluções de acetonitrila utilizando um espetrômetro Bruker Impact II, também do Serviço Central de Análises do Instituto de Química-UFRGS (Brasil).

Síntese dos ligantes NHC

O benzimidazol substituído apropriado (2,0 mmol) e o 2-bromopiridina (190 µL, 2,0 mmol) foram misturados em um tubo de pressão e agitados sob condições neat a 160 °C por 22 horas. Após esse período, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, dissolvida em diclorometano (5 mL), e éter etílico (20 mL) foi adicionado. O precipitado formado foi particionado novamente em diclorometano e precipitado com pentano para obter o produto.

Posteriormente, o benzimidazol dissustituído respectivo foi adicionado a um balão de fundo redondo de 250 mL, seguido pela adição de uma solução de KPF₆ (460 mg, 2,5 mmol em EtOH – 25 mL). A mistura foi agitada a 45 °C durante a noite. O sólido resultante foi isolado, purificado por extração e seco (Figura 1).^[9,10]

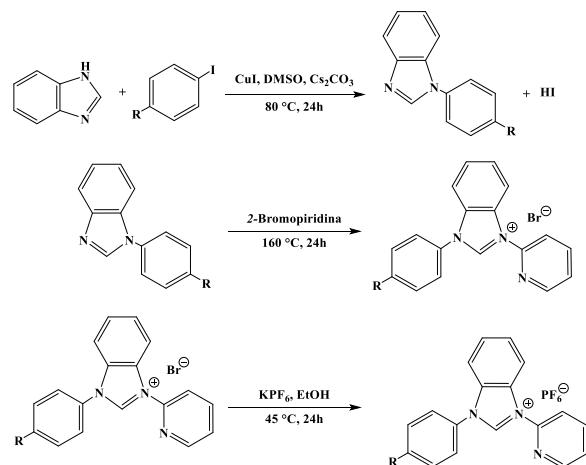


Figura 1. Rota sintética para os ligantes BzPy^{Ph}, BzPy^{Tol} e BzPy^{MeO}.

Síntese dos complexos de Ru(II)

Os complexos de Ru(II) (**Ru-BzPy^{Ph}**, **Ru-BzPy^{Tol}** e **Ru-BzPy^{MeO}**) foram sintetizados utilizando técnicas de Shlenk de acordo como reportado por Suraj K. Gupta e colaboradores.^[11] Uma mistura de óxido de prata(I) (26,0 mg, 0,11 mmol) e o ligante apropriado (0,2 mmol) foi adicionada a um frasco Schlenk de 100 mL. O sistema foi purgado com argônio (5 ciclos de vácuo/argônio), e então 8 mL de acetonitrila foram adicionados. A mistura reacional foi agitada por 6 h em temperatura ambiente e sob condições de ausência de luz.

Em seguida, [Ru(*p*-cimento)Cl₂]₂ (62 mg, 0,1 mmol) foi adicionado à mistura, que foi mantida sob agitação durante a noite (temperatura ambiente e escuro). A solução amarela resultante foi filtrada em uma placa de Celite, e o filtrado foi concentrado sob vácuo até 0,5 mL. A adição de éter dietílico à solução concentrada induziu a precipitação do composto, que foi filtrado e lavado com éter dietílico (3 × 5 mL) para fornecer o produto desejado. Rendimento: 80-85%.^[11]

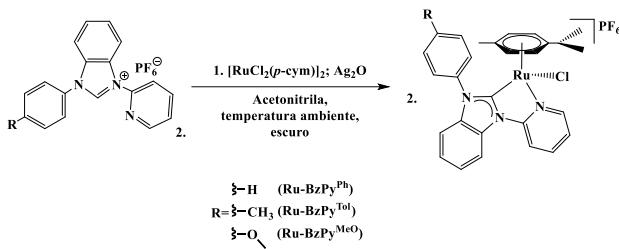


Figura 2. Rota sintética para os complexos $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$, $\text{Ru-BzPy}^{\text{Tol}}$ e $\text{Ru-BzPy}^{\text{MeO}}$.

Ru-BzPy^{Ph}: Yield = 89 %. UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ_{max} [$2,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 228 (2.28), 280 (2.80), 333 (3.33), 407 (4.07). FTIR (cm^{-1}): vC-H sp^2 (3077), vC-H sp^3 (2976, 2875), vC=N (1619-1591), vP-F (829-559), vRu-N (503), vRu-Cl (301). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.31 (d, 3JHH = 5.30 Hz, 1H, o-py), 8.16 (d, 3JHH = 3.70 Hz, 2H, o-Ph), 8.09 (d, 3JHH = 8.24 Hz, 1H, Bz), 7.99 (d, 3JHH = 7.07, 1H, Bz), 7.68 (d, 3JHH = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (d, 3JHH = 7.9 Hz, 1H), 7.53 – 7.49 (m, 1H; anel aromático), 7.48 – 7.44 (m, 2H, anel aromático), 7.43 (s, 1H; anel aromático), 7.30 (s, 1H; anel aromático), 5.60 – 5.53 (m, 2H; p-cym), 5.32 (d, 3JHH = 6.1 Hz, 1H; p-cym), 4.67 (d, 3JHH = 7.4 Hz, 1H; p-cym), 2.45 (m, 1H; grupo isopropil), 2.37 (s = 8.8, 6.0 Hz, 1H; metil grupo-p-cym), 0.93 (d, 3JHH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil) 0.86 (d, 3JHH = 7.0 Hz, 3H; met-grupo isopropil). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (243 MHz, CDCl_3) δ -135.49–153.10. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 198.16 (NHC), 156.94 (o-py), 152.23 (p-Ph), 141.58 (Bz), 137.09 (p-Ph), 136.88–112.39 (anel aromático), 93.26 (p-cym), 90.54 (p-cym), 88.82 (p-cym), 84.72 (p-cym), 31.44(grupo isopropil), 22.90(met-grupo isopropil), 21.90 (grupo-metil isopropil), 19.29 (met-p-cym). (ESI-HRMS) m/z = 542.0931.

Ru-BzPy^{Tol}: Yield = 85 %. UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ_{max} [$2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 228 (2.28), 280 (2.80), 333 (3.33), 407 (4.07). FTIR (cm^{-1}): vC-H sp^2 (3088), vC-H sp^3 (2970, 2869), vC=N (1619-1591), vP-F (829-554), vRu-N (497), vRu-Cl (307). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 9.24 (d, 3JHH = 6.9 Hz, 1H; o-py), 8.09 (d, 3JHH = 3.8 Hz, 2H), 8.01 (d, 3JHH = 7.6 Hz, 1H), 7.78 (dd, 3JHH = 8.1, 2.3 Hz, 1H), 7.68 (d, 3JHH = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (d, 3JHH = 7.9 Hz, 1H), 7.53 – 7.49 (m, 1H), 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.43 – 7.40 (m, 1H), 7.31 (d, 3JHH = 8.3 Hz, 1H), 5.60 – 5.53 (m, 2H; p-cym), 5.32 (d, 3JHH = 6.1 Hz, 1H; p-cym), 4.67 (d, 3JHH = 7.4 Hz, 1H; p-cym), 2.54 (s, 3H; grupo Tol), 2.37 (m, 1H; grupo isopropil), 2.02 (s, 3H; grupo-met-p-cym), 0.93 (d, 3JHH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil), 0.86 (d, 3JHH = 7.0 Hz, 3H; met-grupo isopropil). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (243 MHz, CDCl_3) δ -135.49–153.10. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 197.86 (NHC), 156.86 (o-py), 152.20 (p-Ph), 141.67 (Bz), 141.62 (Bz), 136.93 (o-py), 134.37 (C1 grupo Tol), 131.42–112.39 (anel aromático), 93.32 (p-cym), 90.74 (p-cym) 0, 88.66 (p-cym), 84.53 (p-cym), 31.40 (grupo Tol), 22.80

(grupo isopropil), 21.95 (met-grupo isopropil 21.65 (met-grupo isopropil), 19.30 (grupo-met-p-cym). (ESI-HRMS) m/z = 556.1098.

Ru-BzPy^{MeO}: Yield = 75 %. UV-vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (ϵ_{max} [$2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 232 (2.32), 279 (2.279), 396 (3.96), 407. FTIR (cm^{-1}): vC-H sp^2 (3077), vC-H sp^3 (2976, 2875), vC=N (1619-1591), vP-F (829-559), vRu-N (503), vRu-Cl (301). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.23 (d, 3JHH = 5.5 Hz, 1H; o-py), 8.08 (dd, 3JHH = 6.5, 1.4 Hz, 2H), 8.01 (d, 3JHH = 8.3 Hz, 1H), 7.78 (dd, 3JHH = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 7.73 (dd, 3JHH = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 1H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.30 (d, 3JHH = 7.6 Hz, 1H), 7.26 (dd, 3JHH = 8.8, 2.9 Hz, 1H), 7.14 (dd, 3JHH = 8.7, 3.0 Hz, 1H), 5.63 (d, 3JHH = 6.3 Hz, 1H; p-cym), 5.57 (d, 3JHH = 6.4 Hz, 1H; p-cym), 5.35 (d, 3JHH = 5.4 Hz, 1H; p-cym), 4.65 (d, 3JHH = 6.0 Hz, 1H; p-cym), 3.93 (s, 3H; grupo met-MeO), 2.35 (m, 1H; grupo isopropil), 2.02 (s, 3H; grupo met-p-cym), 0.90 (d, 3JHH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil), 0.84 (d, 3JHH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (243 MHz, CDCl_3) δ -135.49–153.10. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 198.03 (NHC), 161.22 (MeO group), 156.71 (o-py), 152.15 (p-Ph), 141.52 (Bz), 137.01 (o-py), 130.71–112.30 (anel aromático), 93.25 (p-cym), 90.67 (p-cym), 88.52 (p-cym), 84.29 (p-cym), 55.95 (met-grupo-MeO), 31.28 (grupo isopropil), 22.70 (met-grupo isopropil), 21.82 (met-grupo isopropil), 19.19 (methyl group-p-cym. (ESI-HRMS) m/z = 572.1041.

Reações de desidrogenação do ácido fórmico usando Ru-BzPy^L

A reação de desidrogenação do ácido fórmico na presença de trietilamina como aditivo foram realizados de acordo com a literatura.^[12] O complexo $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$ possui boa solubilidade em FA e demonstrou decompor o ácido fórmico em CO_2 e H_2 . Os gases gerados foram direcionados para um tubo contendo uma solução saturada de NaOH para capturar exclusivamente H_2 . A evolução gasosa foi monitorada ao longo do tempo, variando a quantidade de NEt_3 utilizada como aditivo. A cinética obtida está representada no gráfico mostrado na Figura 1. O complexo $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$ não apresentou atividade quando a proporção molar de NEt_3 para ácido fórmico foi de 0,25. No entanto, ao aumentar a concentração de base para 50%, obteve-se uma conversão de 94% com um TOF de 1035 h^{-1} . O incremento da concentração de base para 75% elevou a conversão para 96%, devido à maior disponibilidade de formato em solução, resultado do deslocamento do equilíbrio do ácido fórmico, alcançando um TOF de 1366 h^{-1} . Contudo, quando a quantidade de NEt_3 superou 75%, o TOF diminuiu para 1100 h^{-1} , devido à formação de uma mistura bifásica. Em todas as condições, o complexo $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$ apresentou um período de indução de aproximadamente 5 minutos, atribuído à formação de espécies Ru-H . Portanto, a condição ótima para o aditivo foi

estabelecida em 75% de NEt_3 , mantendo-se esse valor para investigar o efeito de diferentes aditivos na desidrogenação de FA com Ru-BzPy^{Ph} (Tabela 3, entradas 1-4).

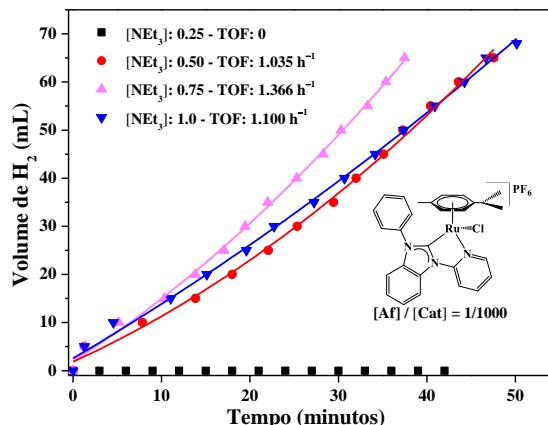


Figura 3. Desidrogenação do ácido fórmico usando Ru-BzPy^{Ph} como pré-catalisador, S/C = 1000 e diferentes quantidades de NEt_3 a 90 °C.

Alguns aditivos foram avaliados em FADH (Tabela 1). Os derivados de acetato (NaOAc e NH_4OAc , entradas 2 e 3) apresentaram baixa atividade, possivelmente devido à menor basicidade do OAc em relação ao Et_3N . A utilização do BMMIm.OAc como aditivo resultou em uma conversão de 62% e um TOF de 822 h⁻¹, enquanto o BMIm.OAc aprimorou os resultados para 93% e 1111 h⁻¹, respectivamente (entradas 5 e 6). Conforme relatado anteriormente na hidrogenação de CO_2 , o BMIm.OAc pode formar uma espécie de carbeno in situ, capaz de estabilizar a espécie catalítica.^[13] Considerando as vantagens do emprego de líquidos iônicos no processo de reciclagem e os resultados positivos obtidos com Ru-BzPy^{Ph}, os complexos Ru-BzPy^{Tol} e Ru-BzPy^{MeO} foram utilizados como pré-catalisadores na desidrogenação de FA, com BMIm.OAc como aditivo, a fim de comparar suas atividades catalíticas (entradas 6-8). A comparação entre Ru-BzPy^{Ph} e Ru-BzPy^{Tol} não revelou diferença significativa na atividade catalítica, ambos exibindo valores de TOF em torno de 1100 h⁻¹ e conversão aproximada de 95%. Por outro lado, o Ru-BzPy^{MeO} apresentou um TOF de apenas 681 h⁻¹ e uma conversão de 77%. Esses resultados estão em consonância com os previamente observados na hidrogenação de CO_2 neste estudo, nos quais os derivados de fenil (Ph) e tolil (Tol) mostraram atividades semelhantes, enquanto o derivado de MeO (metox) apresentou desempenho inferior, atribuído à sua maior estabilidade. Vale destacar que temperaturas abaixo de 85 °C se mostraram inadequadas para promover a catálise.

Tabela 1. Reações de desidrogenação do ácido fórmico usando Ru-BzPyIm^L.

Entrada	[Ru]	Additive	TOF(h ⁻¹)	Conv. H ₂ (%)
1	Ru-1	NEt ₃	1.366	96
2	Ru-1	NaOAc	214	22
3	Ru-1	NH_4OAc	-	-
4	Ru-1	BMMIm.OAc	822	66
5	Ru-1	BMIm.OAc	1.455	95
6	Ru-2	BMIm.OAc	1.034	95
7	Ru-3	BMIm.OAc	681	77

^aReações realizadas usando uma razão molar de FA/Cat = 1000 e diferentes aditivos (75% em mol em relação ao substrato) a 90 °C. ^bTOF (mol de H_2 /mol de cat./tempo(h)) calculado a 50% de conversão.

As reações de FADH foram avaliadas usando diferentes proporções de FA/Cat (Figura 4). Notavelmente, os valores de TOF e rendimento diminuíram à medida que a relação FA/Cat aumentou de 1000 para 2000, possivelmente devido à desativação do catalisador em altas concentrações de FA e à quantidade reduzida de catalisador.

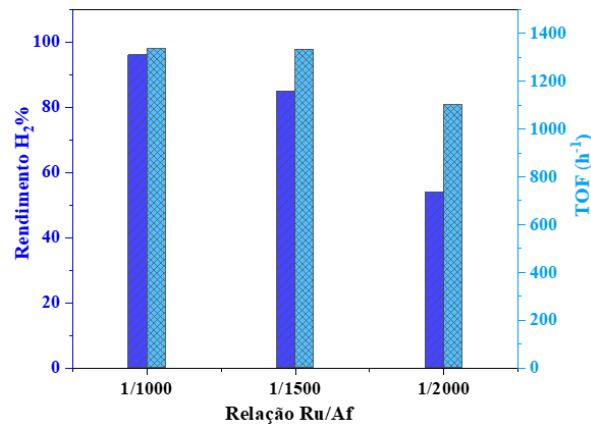


Figura 4. Variação da razão molar FA/Cat a 90°C para desidrogenação de FA usando Ru-BzPyPh na presença de BMIm.OAc (75 mol%) em 60 min.

A dependência da temperatura do FADH usando Ru-BzPy^{Ph} foi analisada na faixa de 85 a 100 °C (Figura 2), e os resultados estão resumidos na Tabela 4. O efeito da temperatura no desempenho do Ru-BzPy^{Ph} na decomposição de FA demonstrou uma taxa de reação mais alta à medida que a temperatura aumentou na faixa de 85 a 100 °C. Uma comparação entre as entradas 1 e 3, bem como

entre as entradas 2 e 4, mostra quase o dobro dos valores de TOF quando a temperatura foi aumentada em 10 graus. Os valores de $\ln \text{TOF}$ e $\ln(\text{TOF}/T)$ foram usados nos gráficos de Arrhenius e Eyring, respectivamente (Figura 5), fornecendo uma energia de ativação (E_a) de $68,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ e um ΔS^\ddagger de $-12,52 \text{ e.u}$. Esses resultados estão de acordo com compostos semelhantes usados para reações de FADH e indicam um estado de transição que é ligeiramente menos entrópico do que o estado inicial.^[14,15]

Tabela 2. Dados para conversão de 50% de FA usando Ru-BzPy^{Ph} como catalisador.

Ent.	T (°C)	Tempo (h)	TOF (h ⁻¹)	$\ln \text{TOF}$	$\ln(\text{TOF}/T)$
1	85	0.52	956	6.86	0.98
2	90	0.34	1455	7.28	1.39
3	95	0.27	1828	7.51	1.60
4	100	0.20	2504	7.82	1.90

^aReações realizadas usando uma razão molar de FA/C = 1000 e 75 mol% de BMIm.OAc em relação ao substrato) em diferentes temperaturas. ^bTOF calculado em 50% de conversão.

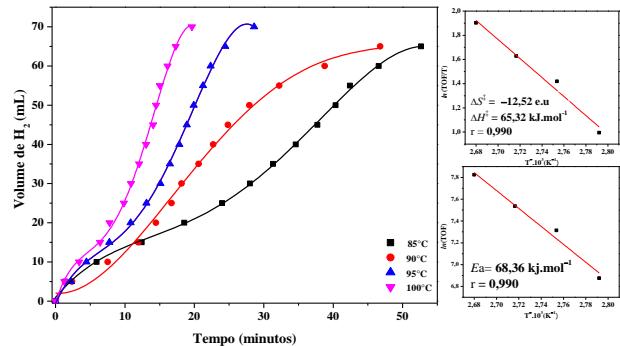


Figura 5. Dependência da temperatura no desempenho catalítico de Ru-BzPy^{Ph} usando BMIm.OAc (75 mol%) como aditivo.

A estabilidade do sistema catalítico usando Ru-BzPy^{Ph} para processamento em larga escala foi avaliada por meio de um processo de reciclagem por mais de 20 dias em uma solução contendo o complexo e o IL BMIm.OAc (Figura 6). Notavelmente, o TON acumulado aumentou linearmente sem nenhuma perda, e o TON em cada ciclo atingiu consistentemente seu valor máximo (956). Esses resultados demonstram que o composto permanece estável sob condições catalíticas, não apresentando diminuição da atividade durante todo o processo de reciclagem.

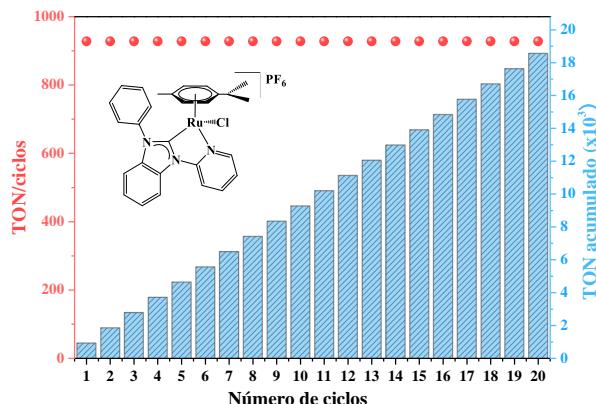


Figura 6. Ciclos catalíticos para FADH usando Ru-BzPy^{Ph} e BMIm.OAc (75 mol%) como aditivo a 90 °C.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os complexos catiônicos de rutênio (Ru-BzPy^{Ph}, Ru-BzPy^{Tol} e Ru-BzPy^{MeO}) apresentaram alto rendimento de síntese (80-85%) e foram eficazes como catalisadores na desidrogenação do ácido fórmico (FADH). Os complexos Ru-BzPy^L demonstraram uma boa solubilidade em FA e alta eficiência catalítica, alcançando um TOF de 1366 h^{-1} com 75% de NEt₃ como aditivo. Contudo, o aumento da concentração de NEt₃ para além desse valor resultou na formação de fases bifásicas, reduzindo o TOF para 1100 h^{-1} .

O aditivo BMIm.OAc mostrou-se o mais eficiente entre os avaliados, proporcionando 95% de conversão e um TOF de 1455 h^{-1} . A análise térmica revelou que temperaturas acima de 85 °C são essenciais para garantir a eficiência catalítica. Nas melhores condições (FA/cat 1000 e 100 °C), o complexo Ru-BzPy^{Ph} atingiu um TOF de 2504 h^{-1} e uma conversão de 96%. Além disso, o sistema FA/Ru-BzPy^{Ph}/BMIm.OAc (1:1000:750) manteve sua atividade catalítica por 20 dias, demonstrando excelente estabilidade com TON máximo de 956 por ciclo.

Em comparação com os demais complexos, os ligantes BzPy^{Tol} apresentaram atividades semelhantes ao Ru-BzPy^{Ph}, enquanto o BzPy^{MeO} mostrou desempenho inferior (TOF de 681 h^{-1}). Dessa forma, os resultados indicam que o complexo Ru-BzPy^{Ph} associado ao aditivo BMIm.OAc representa uma alternativa promissora para aplicações em desidrogenação de ácido fórmico, destacando-se pela alta estabilidade e atividade catalítica contínua.

Agradecimentos

FAPESP (Proc. 2021/13128-1); CAPES; CNPq; LaCOM.

Referências

1. Wang Q, Tsumori N, Kitta M, Xu Q. Fast dehydrogenation of formic acid over palladium nanoparticles immobilized in nitrogen-doped hierarchically porous carbon. *ACS Catal* 2018;8:12041-5.
2. Bulushev DA, Ross JR. Towards sustainable production of formic acid. *J ChemSusChem* 2018;11:821-36.
3. Stathi P, Solakidou M, Louloudi M, Deligiannakis Y. From homogeneous to heterogenized molecular catalysts for H₂ production by formic acid dehydrogenation: mechanistic aspects, role of additives, and Co-catalysts. *Energies* 2020;13:733-45.
4. Sordakis K, Tang C, Vogt LK, Junge H, Dyson PJ, Beller M, et al. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chem Ver* 2017;118:372-433.
5. Müller K, Brooks K, Autrey T. Hydrogen storage in formic acid: a comparison of process options. *Energy Fuels* 2017;31:12603-11
6. Curley JB, Smith NE, Bernskoetter WH, Hazari N, Mercado BQ. Catalytic formic acid dehydrogenation and CO₂ hydrogenation using iron PNRP pincer complexes with.
7. Iturmendi A, Iglesias M, Munarriz J, Polo V, Passarelli V, Perez-Torreto JJ, et al. A highly efficient Ir-catalyst for the solventless dehydrogenation of formic acid: the key role of an N-heterocyclic olefin. *Green Chem* 2018;20:4875-9.
8. Yang, H., Miao, Z., & Chen, R. (2011). A Versatile and Efficient Cu-Catalyzed N-Arylation of Aromatic Cyclic Secondary Amines with Aryl Halides. *Letters in Organic Chemistry*, 8(5), 325–331.
9. NIRMALA, M., & VISWANATHAMURTHI, P. (2016). Ruthenium(II) complexes bearing pyridine-functionalized N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, structure and catalytic application over amide synthesis. *Journal of Chemical Sciences*, 128(11), 1725–1735.
10. Chen, W.-C., Lai, Y.-C., Shih, W.-C., Yu, M.-S., Yap, G. P. A., & Ong, T.-G. (2014). Mechanistic Study of a Switch in the Regioselectivity of Hydroheteroarylation of Styrene Catalyzed by Bimetallic Ni-Al through C-H Activation. *Chemistry - A European Journal*, 20(26), 8099–8105.
11. Gupta, S. K., Sahoo, S. K., & Choudhury, J. (2016). Dramatic Effect of Ancillary NHCLigand in the Highly Selective Catalytic Oxidative Carbon–Carbon Multiple Bond Cleavage. *Organometallics*, 35(15), 2462–2466.
12. Treigerman, Z., & Sasson, Y. (2017). Further Observations on the Mechanism of Formic Acid Decomposition by Homogeneous Ruthenium Catalyst. *ChemistrySelect*, 2(21), 5816–5823.
13. NIKOL, Alexander Tobias et al. Formic acid dehydrogenation using Ruthenium-POP pincer complexes in ionic liquids. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 26209, 2024.
14. BOGADO, André L. et al. Hydrogen Production by the Ruthenium (II) Complex Bearing a Bulky PNP Ligand: A Catalyst for the Decomposition of Formic Acid and/or Ammonium Formate. *ACS omega*, v. 9, n. 51, p. 50758-50765, 2024.
15. Scholten, J.D.; Prechtl, M.H.G.; Dupont, J. Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine Free Ruthenium Complex in a Task Specific Ionic Liquid. *ChemCatChem* 2010, 2(10), 1265–270.