

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

Douglas P. Oliveira<sup>1</sup>, Gustavo H.C. Masson<sup>1</sup>, Guilherme K. Rambor<sup>3</sup>, Lucas S. Santos<sup>2</sup>, Beatriz E. Goia<sup>1</sup>, Rafael Stielerc<sup>3</sup>, André L. Bogado<sup>2</sup>, Valdemiro P. Carvalho-Jr<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Laboratório 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<sup>Ph</sup>, Ru-BzPy<sup>Tol</sup> e Ru-BzPy<sup>MeO</sup> foram sintetizados com rendimentos de 80-85% pela reação entre [Ru(*p*-cimen)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> e ligantes NHC, utilizando óxido de prata como agente de transmetalização. A caracterização foi realizada por RMN, FT-IR, UV-Vis, ESI-HRMS e. Os complexos Ru-BzPy<sup>L</sup> apresentaram alta solubilidade em ácido fórmico (FA) e eficiência na desidrogenação, com TOF máximo de 1366 h<sup>-1</sup> usando 75% de NEt<sub>3</sub> como aditivo para o Ru-BzPy<sup>Ph</sup>. Aumentos na concentração além de 75% reduziram o TOF para 1100 h<sup>-1</sup> devido à formação de fases bifásicas. O BMIm.OAc foi o aditivo mais eficiente, alcançando 95% de conversão e TOF de 1455 h<sup>-1</sup>. Complexos com ligantes BzPy<sup>Tol</sup> mostraram atividades similares ao Ru-BzPy<sup>Ph</sup>, enquanto o BzPy<sup>MeO</sup> apresentou menor desempenho, com TOF de 681 h<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. O sistema Ru-BzPy<sup>Ph</sup>/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<sup>Ph</sup>, Ru-BzPy<sup>Tol</sup>, and Ru-BzPy<sup>MeO</sup> were synthesized with yields of 80-85% from the reaction between [Ru(*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 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<sup>L</sup> complexes exhibited high solubility in formic acid (FA) and efficiency in dehydrogenation, with a maximum TOF of 1366 h<sup>-1</sup> using 75% NEt<sub>3</sub> as an additive for Ru-BzPy<sup>Ph</sup>. Increases in concentration beyond 75% reduced the TOF to 1100 h<sup>-1</sup> due to the formation of biphasic systems. BMIm.OAc was the most efficient additive, achieving 95% conversion and a TOF of 1455 h<sup>-1</sup>. Complexes with BzPy<sup>Tol</sup> ligands showed similar activities to Ru-BzPy<sup>Ph</sup>, while BzPy<sup>MeO</sup> displayed lower performance, with a TOF of 681 h<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. The Ru-BzPy<sup>Ph</sup>/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 (H<sub>2</sub>) 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 H<sub>2</sub> em células a combustível é uma fonte de energia promissora, destacando-se pela ausência de emissões poluentes e contribuição para a redução de CO<sub>2</sub>.<sup>[1,2]</sup> 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 H<sub>2</sub> no estado líquido, evitando custos associados à compressão do gás.<sup>[3,4]</sup>

Compostos como borano de amônia e borohidreto de sódio têm sido explorados para armazenamento sólido, mas apresentam limitações como estabilidade, reversibilidade e custo.<sup>[5]</sup> 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 H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> representa uma solução promissora para a captura e reutilização de dióxido de carbono, contribuindo para a mitigação ambiental.<sup>[6]</sup>

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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> em processos industriais.<sup>[7]</sup>

## 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 seguindo protocolos padrão e subsequentemente destilados sob atmosfera de argônio antes do uso. Os precursores 1-fenil-1H-benzo[d]imidazol (BzPy<sup>Ph</sup>.Br), 1-(*p*-tolil)-1H-benzo[d]imidazol (BzPy<sup>Tol</sup>.Br) e 1-(4-metoxifenil)-1H-benzo[d]imidazol (BzPy<sup>MeO</sup>.Br) foram sintetizados seguindo procedimentos previamente reportados.<sup>[8]</sup>

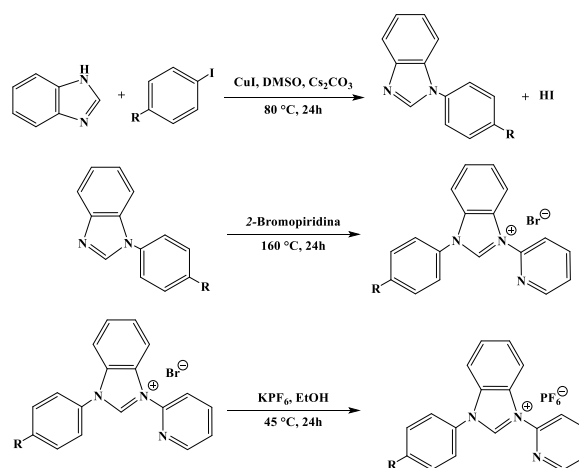
Os espectros de infravermelho foram registrados em um equipamento Perkin Elmer Frontier, acoplado a um módulo de ATR com diamante. Os espectros de absorção foram medidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato 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 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N com 0,1 mol L<sup>-1</sup> de n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>.

Todos os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro 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 espectrômetro 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 KPF<sub>6</sub> (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).<sup>[9,10]</sup>

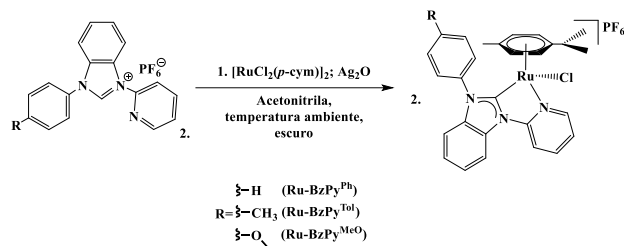


**Figura 1.** Rota sintética para os ligantes BzPy<sup>Ph</sup>, BzPy<sup>Tol</sup> e BzPy<sup>MeO</sup>.

### Síntese dos complexos de Ru(II)

Os complexos de Ru(II) (**Ru-BzPy<sup>Ph</sup>**, **Ru-BzPy<sup>Tol</sup>** e **Ru-BzPy<sup>MeO</sup>**) foram sintetizados utilizando técnicas de Shlenk de acordo como reportado por Suraj K. Gupta e colaboradores.<sup>[11]</sup> 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*-cimeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (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%.<sup>[11]</sup>



**Figura 2.** Rota sintética para os complexos Ru-BzPy<sup>Ph</sup>, Ru-BzPy<sup>Tol</sup> e Ru-BzPy<sup>MeO</sup>.

**Ru-BzPy<sup>Ph</sup>:** Yield = 89 %. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$  [ $2,7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]): 228 (2.28), 280 (2.80), 333 (3.33), 407 (4.07). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{C-H sp}^2$  (3077),  $\nu\text{C-H sp}^3$  (2976, 2875),  $\nu\text{C=N}$  (1619-1591),  $\nu\text{P-F}$  (829-559),  $\nu\text{Ru-N}$  (503),  $\nu\text{Ru-Cl}$  (301).  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.31 (d, 3J HH = 5.30 Hz, 1H, *o*-py), 8.16 (d, 3J HH = 3.70 Hz, 2H, *o*-Ph), 8.09 (d, 3J HH = 8.24 Hz, 1H, Bz), 7.99 (d, 3J HH = 7.07, 1H, Bz), 7.68 (d, 3J HH = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (d, 3J HH = 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, 3J HH = 6.1 Hz, 1H; *p*-cym), 4.67 (d, 3J HH = 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, 3J HH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil 0.86 (d, 3J HH = 7.0 Hz, 3H; met-grupo isopropil).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -135.49–153.10.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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<sup>Tol</sup>:** Yield = 85 %. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$  [ $2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]): 228 (2.28), 280 (2.80), 333 (3.33), 407 (4.07). FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{C-H sp}^2$  (3088),  $\nu\text{C-H sp}^3$  (2970, 2869),  $\nu\text{C=N}$  (1619-1591),  $\nu\text{P-F}$  (829-554),  $\nu\text{Ru-N}$  (497),  $\nu\text{Ru-Cl}$  (307).  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.24 (d, 3J HH = 6.9 Hz, 1H; *o*-py), 8.09 (d, 3J HH = 3.8 Hz, 2H), 8.01 (d, 3J HH = 7.6 Hz, 1H), 7.78 (dd, 3J HH = 8.1, 2.3 Hz, 1H), 7.68 (d, 3J HH = 7.7 Hz, 1H), 7.56 (d, 3J HH = 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, 3J HH = 8.3 Hz, 1H), 5.60 – 5.53 (m, 2H; *p*-cym), 5.32 (d, 3J HH = 6.1 Hz, 1H; *p*-cym), 4.67 (d, 3J HH = 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, 3J HH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil), 0.86 (d, 3J HH = 7.0 Hz, 3H; met-grupo isopropil).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -135.49–153.10.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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

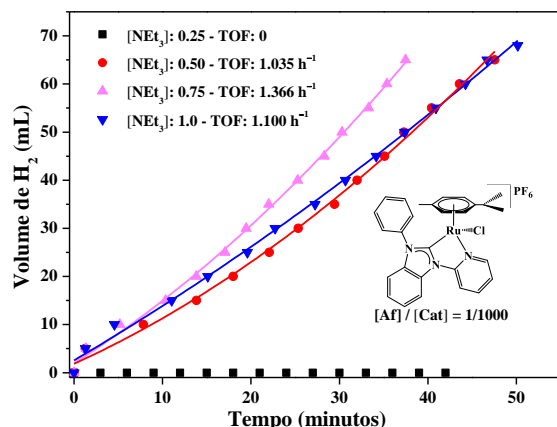
(grupo isopropil), 21.95 (met-grupo isopropil 21.65 (met-grupo isopropil), 19.30 (grupo-met-*p*-cym). (ESI-HRMS)  $m/z$  = 556.1098.

**Ru-BzPy<sup>MeO</sup>:** Yield = 75 %. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$  [ $2,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]): 232 (2.32), 279 (2.279), 396 (3.96), 407. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu\text{C-H sp}^2$  (3077),  $\nu\text{C-H sp}^3$  (2976, 2875),  $\nu\text{C=N}$  (1619-1591),  $\nu\text{P-F}$  (829-559),  $\nu\text{Ru-N}$  (503),  $\nu\text{Ru-Cl}$  (301).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.23 (d, 3J HH = 5.5 Hz, 1H; *o*-py), 8.08 (dd, 3J HH = 6.5, 1.4 Hz, 2H), 8.01 (d, 3J HH = 8.3 Hz, 1H), 7.78 (dd, 3J HH = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 7.73 (dd, 3J HH = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 7.53 – 7.47 (m, 1H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.30 (d, 3J HH = 7.6 Hz, 1H), 7.26 (dd, 3J HH = 8.8, 2.9 Hz, 1H), 7.14 (dd, 3J HH = 8.7, 3.0 Hz, 1H), 5.63 (d, 3J HH = 6.3 Hz, 1H; *p*-cym), 5.57 (d, 3J HH = 6.4 Hz, 1H; *p*-cym), 5.35 (d, 3J HH = 5.4 Hz, 1H; *p*-cym), 4.65 (d, 3J HH = 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, 3J HH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil), 0.84 (d, 3J HH = 6.9 Hz, 3H; met-grupo isopropil).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -135.49–153.10.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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<sup>L</sup>

A reação de desidrogenação do ácido fórmico na presença de trietilamina como aditivo foram realizados de acordo com a literatura.<sup>[12]</sup> O complexo Ru-BzPy<sup>Ph</sup> possui boa solubilidade em FA e demonstrou decompor o ácido fórmico em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Os gases gerados foram direcionados para um tubo contendo uma solução saturada de NaOH para capturar exclusivamente  $\text{H}_2$ . A evolução gasosa foi monitorada ao longo do tempo, variando a quantidade de  $\text{NEt}_3$  utilizada como aditivo. A cinética obtida está representada no gráfico mostrado na Figura 1. O complexo Ru-BzPy<sup>Ph</sup> não apresentou atividade quando a proporção molar de  $\text{NEt}_3$  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  $1035 \text{ h}^{-1}$ . 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  $1366 \text{ h}^{-1}$ . Contudo, quando a quantidade de  $\text{NEt}_3$  superou 75%, o TOF diminuiu para  $1100 \text{ h}^{-1}$ , devido à formação de uma mistura bifásica. Em todas as condições, o complexo Ru-BzPy<sup>Ph</sup> 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  $\text{NEt}_3$ , mantendo-se esse valor para investigar o efeito de diferentes aditivos na desidrogenação de FA com  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$  (Tabela 3, entradas 1-4).



**Figura 3.** Desidrogenação do ácido fórmico usando  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$  como pré-catalisador,  $\text{S/C} = 1000$  e diferentes quantidades de  $\text{NEt}_3$  a  $90^\circ\text{C}$ .

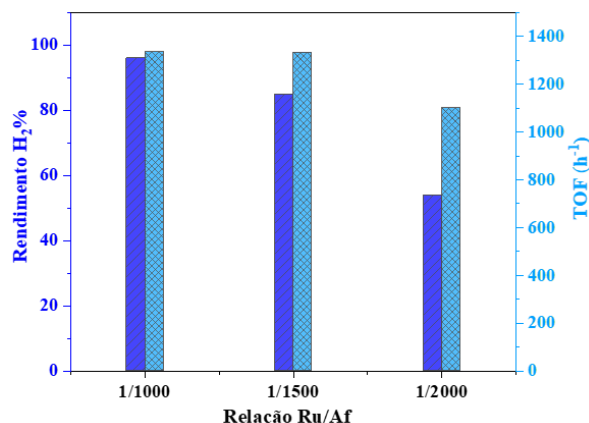
Alguns aditivos foram avaliados em FADH (Tabela 1). Os derivados de acetato ( $\text{NaOAc}$  e  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , entradas 2 e 3) apresentaram baixa atividade, possivelmente devido à menor basicidade do  $\text{OAc}$  em relação ao  $\text{Et}_3\text{N}$ . A utilização do  $\text{BMMIm.OAc}$  como aditivo resultou em uma conversão de 62% e um TOF de  $822\text{ h}^{-1}$ , enquanto o  $\text{BIm.OAc}$  aprimorou os resultados para 93% e  $1111\text{ h}^{-1}$ , respectivamente (entradas 5 e 6). Conforme relatado anteriormente na hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , o  $\text{BIm.OAc}$  pode formar uma espécie de carbeno in situ, capaz de estabilizar a espécie catalítica.<sup>[13]</sup> Considerando as vantagens do emprego de líquidos iônicos no processo de reciclagem e os resultados positivos obtidos com  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$ , os complexos  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Tol}}$  e  $\text{Ru-BzPy}^{\text{MeO}}$  foram utilizados como pré-catalisadores na desidrogenação de FA, com  $\text{BIm.OAc}$  como aditivo, a fim de comparar suas atividades catalíticas (entradas 6-8). A comparação entre  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$  e  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Tol}}$  não revelou diferença significativa na atividade catalítica, ambos exibindo valores de TOF em torno de  $1100\text{ h}^{-1}$  e conversão aproximada de 95%. Por outro lado, o  $\text{Ru-BzPy}^{\text{MeO}}$  apresentou um TOF de apenas  $681\text{ h}^{-1}$  e uma conversão de 77%. Esses resultados estão em consonância com os previamente observados na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  neste estudo, nos quais os derivados de fenil (Ph) e toluil (Tol) mostraram atividades semelhantes, enquanto o derivado de MeO (metox) apresentou desempenho inferior, atribuído à sua maior estabilidade. Vale destacar que temperaturas abaixo de  $85^\circ\text{C}$  se mostraram inadequadas para promover a catálise.

**Tabela 1.** Reações de desidrogenação do ácido fórmico usando  $\text{Ru-BzPyIm}^{\text{L}}$ .

Entrada	[Ru]	Additive	TOF( $\text{h}^{-1}$ )	Conv. $\text{H}_2$ (%)
1	Ru-1	$\text{NEt}_3$	1.366	96
2	Ru-1	$\text{NaOAc}$	214	22
3	Ru-1	$\text{NH}_4\text{OAc}$	-	-
4	Ru-1	$\text{BMMIm.OAc}$	822	66
5	Ru-1	$\text{BIm.OAc}$	1.455	95
6	Ru-2	$\text{BIm.OAc}$	1.034	95
7	Ru-3	$\text{BIm.OAc}$	681	77

<sup>a</sup>Reações realizadas usando uma razão molar de FA/Cat = 1000 e diferentes aditivos (75% em mol em relação ao substrato) a  $90^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>TOF (mol de  $\text{H}_2$ /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  $90^\circ\text{C}$  para desidrogenação de FA usando  $\text{Ru-BzPy}^{\text{Ph}}$  na presença de  $\text{BIm.OAc}$  (75 mol%) em 60 min.

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

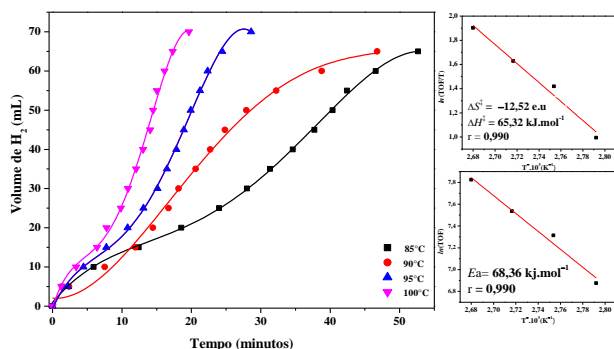


entre as entradas 2 e 4, mostra quase o dobro dos valores de TOF quando a temperatura foi aumentada em 10 graus. Os valores de  $\ln$  TOF e  $\ln(\text{TOF}/T)$  foram usados nos gráficos de Arrhenius e Eyring, respectivamente (Figura 5), fornecendo uma energia de ativação ( $E_a$ ) de 68,36 kJ mol<sup>-1</sup> e um  $\Delta S^\ddagger$  de -12,52 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.<sup>[14,15]</sup>

**Tabela 2.** Dados para conversão de 50% de FA usando Ru-BzPy<sup>Ph</sup> como catalisador.

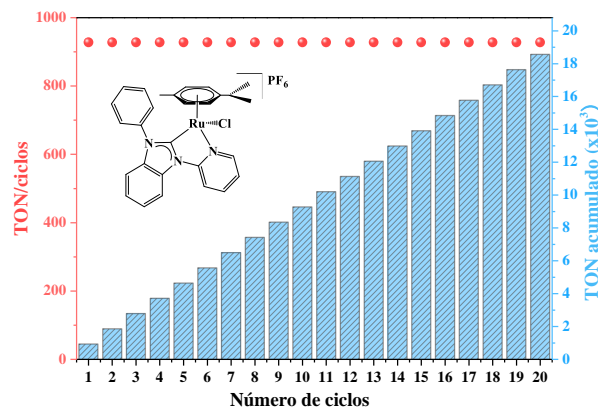
Ent.	T (°C)	Tempo (h)	TOF (h <sup>-1</sup> )	$\ln$ TOF	$\ln(\text{TOF}/T)$
1	85	0.52	956	6.86	0.98
2	90	0.34	1455	7.28	1.39
3	95	0.27	1828	7.51	1.60
4	100	0.20	2504	7.82	1.90

<sup>a</sup>Reações realizadas usando uma razão molar de FA/C = 1000 e 75 mol% de BMIm.OAc em relação ao substrato) em diferentes temperaturas. <sup>b</sup>TOF calculado em 50% de conversão.



**Figura 5.** Dependência da temperatura no desempenho catalítico de Ru-BzPy<sup>Ph</sup> usando BMIm.OAc (75 mol%) como aditivo.

A estabilidade do sistema catalítico usando Ru-BzPy<sup>Ph</sup> 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<sup>Ph</sup> 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<sup>Ph</sup>, Ru-BzPy<sup>Tol</sup> e Ru-BzPy<sup>MeO</sup>) apresentaram alto rendimento de síntese (80-85%) e foram eficazes como catalisadores na desidrogenação do ácido fórmico (FADH). Os complexos Ru-BzPy<sup>L</sup> demonstraram uma boa solubilidade em FA e alta eficiência catalítica, alcançando um TOF de 1366 h<sup>-1</sup> com 75% de NEt<sub>3</sub> como aditivo. Contudo, o aumento da concentração de NEt<sub>3</sub> para além desse valor resultou na formação de fases bifásicas, reduzindo o TOF para 1100 h<sup>-1</sup>.

O aditivo BMIm.OAc mostrou-se o mais eficiente entre os avaliados, proporcionando 95% de conversão e um TOF de 1455 h<sup>-1</sup>. 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<sup>Ph</sup> atingiu um TOF de 2504 h<sup>-1</sup> e uma conversão de 96%. Além disso, o sistema FA/Ru-BzPy<sup>Ph</sup>/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<sup>Tol</sup> apresentaram atividades semelhantes ao Ru-BzPy<sup>Ph</sup>, enquanto o BzPy<sup>MeO</sup> mostrou desempenho inferior (TOF de 681 h<sup>-1</sup>). Dessa forma, os resultados indicam que o complexo Ru-BzPy<sup>Ph</sup> 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 H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> hydrogenation using iron PNP pincer complexes with.
7. Iturmendi A, Iglesias M, Munarriz J, Polo V, Passarelli V, Perez-Torrente JJ, et al. A highly efficient Ir-catalyst for the solventless dehydrogenation of formic acid: the key role of an N-heterocyclic olefin. *Green 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.;PrechtI,M.H.G.;Dupont, J.Decompositionof FormicAcidCatalyzedbyaPhosphine FreeRutheniumComplexina Task SpecificIonicLiquid.*ChemCatchem*2010,2(10),1265–270.