

Produção de Hidrogênio usando Complexos Catiónicos de Ru(II) Derivados de Fenantrolina como Catalisadores

Gustavo H.C. Masson^{1,2}, Douglas H. N. Santos¹, Lucas S. Santos³, André L. Bogado³, Beatriz E. Goi¹, Walter Baratta², Valdemiro P. Carvalho-Jr^{*1}

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

²Dipartimento di Scienze AgroAlimentari, Ambientali e Animali (DIAA) Università di Udine 108, 33100 Udine, Itália

³Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, P.O. Box 593, Uberlândia 38400-089, Minas Gerais, Brasil

*valdemiro.carvalho@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Novos complexos monocatiônicos de rutênio contendo derivados de fenantrolina: $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{dppb})(\text{N,N})]\text{OAc}$, onde N,N = 2-(tert-butil)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolina (**Ru-PhenImid-tert**), 2-fenil-1H-imidazo[4,5-f][1,10]fenantrolina (**Ru-PhenImid-Ph**) e pirazina[2,3-f][1,10]fenantrolina (**Ru-PhenPrz**) foram sintetizados. Os complexos foram obtidos em altos rendimentos pela reação entre $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})_2\text{dppb}]$ e os ligantes N,N correspondentes. Além disso, o complexo dinuclear $[(\text{dppb})(\kappa^2\text{-OAc})\text{Ru}(\mu\text{-N,N-PhenPrz-C,N})\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{dppb})]\text{OAc}$ (**Ru-Ru-Prz**) foi sintetizado a partir de quantidades equimolares de **Ru-PhenPrz** e $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})_2\text{dppb}]$. Os complexos foram caracterizados por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, FTIR, UV-vis e voltametria cíclica. Os complexos foram aplicados na desidrogenação do ácido fórmico (DAF), exibindo atividade catalítica seletiva para a produção de H_2 . Os complexos bimetalícos apresentaram desempenho superior, alcançando até 100% de conversão e mantendo valores consistentes de TOF ao longo de vários ciclos. Estudos mecanísticos com **Ru-PhenImid** revelaram a formação de espécies mono-hidreto cinética (N-Ru-H) e termodinâmica (P-Ru-H).

Palavras-chave: Complexos de rutênio, Ácido fórmico, Produção de hidrogênio.

ABSTRACT - New monocationic ruthenium complexes containing phenanthroline derivatives: $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{dppb})(\text{N,N})]\text{OAc}$, where N,N = 2-(tert-butyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (**Ru-PhenImid-tert**), 2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline (**Ru-PhenImid-Ph**), and pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline (**Ru-PhenPrz**) were synthesized. The complexes were obtained in high yields through the reaction between $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})_2\text{dppb}]$ and the corresponding N,N ligands. Additionally, the dinuclear complex $[(\text{dppb})(\kappa^2\text{-OAc})\text{Ru}(\mu\text{-N,N-PhenPrz-C,N})\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{dppb})]\text{OAc}$ (**Ru-Ru-Prz**) was synthesized from equimolar amounts of **Ru-PhenPrz** and $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})_2\text{dppb}]$. The complexes were characterized by ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy, FTIR, UV-vis, and cyclic voltammetry. These complexes were applied in formic acid dehydrogenation (FADH), exhibiting selective catalytic activity for H_2 production. The bimetallic complexes showed superior performance, reaching up to 100% conversion and maintaining consistent TOF values over several catalytic cycles. Mechanistic studies with **Ru-PhenImid** revealed the formation of kinetic (N-Ru-H) and thermodynamic (P-Ru-H) monohydride species.

Keywords: Ruthenium complexes, Formic acid, Hydrogen production,

Introdução

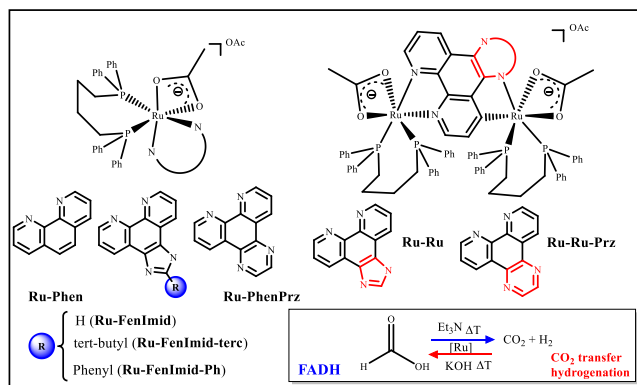
A demanda global por energia continua a crescer, e os combustíveis fósseis ainda dominam a matriz energética, apesar de sua disponibilidade limitada e dos impactos ambientais associados. A emissão excessiva de CO_2 , resultante da queima desses combustíveis, contribui significativamente para problemas como aquecimento global, acidificação dos oceanos e perda de biodiversidade. Nesse contexto, o hidrogênio (H_2) surge como uma alternativa energética limpa e eficiente, especialmente devido à sua alta densidade energética por massa.(1)

Entretanto, os desafios relacionados ao armazenamento e transporte de H_2 motivaram a busca por alternativas seguras, como os líquidos orgânicos armazenadores de hidrogênio (LOHCs).(2) O ácido fórmico (FA) destaca-se nesse grupo por sua baixa toxicidade, facilidade de manuseio e potencial de integração a ciclos carbono-neutros, servindo tanto para

armazenar quanto liberar H_2 por meio de reações reversíveis com CO_2 .

Apesar de sua produção ainda depender de fontes fósseis, abordagens renováveis, como a desidrogenação catalítica para produzir H_2 têm se mostrado promissora. Complexos de rutênio têm se mostrado eficientes nesses processos, com alta seletividade e bons valores de TOF, sendo economicamente mais viáveis que complexos de irídio.(3)

Diante disso, este trabalho propõe o desenvolvimento de novos complexos catiónicos de Ru contendo ligantes derivados de fenantrolina, avaliando seu desempenho na reação de FADH, com foco em elucidar mecanismos e buscar catalisadores versáteis e eficientes (Esquema 1).



Esquema 1. Catalisadores de Ru aplicados em reações de DAF.

Experimental

Síntese e caracterização dos complexos **Ru-FenImid-terc**, **Ru-FenImid-Ph**, **Ru-FenPrz**, **Ru-Ru-terc**, **Ru-Ru-Ph** e **Ru-Ru-Prz**

O complexo precursor $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppb})]$ foi reagido com 1,10 equivalentes do ligante desejado (FenImid-terc), (FenImid-Ph), ou (FenPrz) em metanol, por 12 h a 60 °C, resultando na formação dos complexos $[\text{Ru}(\text{OAc})\text{dppb}(\text{N,N})]\text{OAc}$ (onde N,N = FenImid-terc (**Ru-Fenimid-terc**), FenImid-Ph (**Ru-Fenimid-Ph**) ou FenPrz (**Ru-FenPrz**)), com rendimentos próximos de 90%. Os novos complexos homobimetálicos **Ru-Ru-terc**, **Ru-Ru-Ph** e **Ru-Ru-Prz** foram sintetizados com base no tratamento do complexo **Ru-FenImid-terc**, **Ru-FenImid-Ph** e **Ru-FenPrz** com 1 equivalente do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{dppb})]$, respectivamente.

Desidrogenação de Ácido Fórmico - DAF

Uma quantidade pré-estabelecida de Et_3N em mol% em relação ao AF foi adicionada a um Schlenk previamente desaerado contendo o complexo de Ru desejado (2,86 μmol). Em seguida, o AF foi adicionado ao sistema, que permaneceu sob agitação a uma temperatura determinada. O gás gerado (CO_2 e H_2) foi coletado em um *trap* contendo solução saturada de NaOH para remoção do CO_2 , gerando $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$. O H_2 gás gerado foi coletado utilizando um cilindro graduado de 1 L e quantificado medindo o deslocamento da coluna de água.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a cinética do volume de H_2 obtido em função do tempo para todos os complexos avaliados em DAF na melhor condição encontrada (75 mol% de Et_3N). A partir do gráfico, é possível observar que a iniciação da catálise é muito semelhante para todos os complexos, com excessão do **Ru-FenImid-Ph**, atingindo um volume de 15 mL de H_2 após cerca de 2 min em todos os casos. Todavia, à medida que a reação procede, a diminuição na velocidade de conversão de AF em H_2 se torna evidente para os complexos monometálicos, com um destaque positivo para

o complexo **Ru-FenPrz**, que permanece ativo por mais tempo, alcançando maiores volumes de H_2 . A partir da cinética de produção de H_2 para ambos os complexos **Ru-Ru** e **Ru-Ru-Prz**, é possível observar um padrão: inicialmente a reação possui uma taxa maior nos seus primeiros 10 min, seguido por um declínio na inclinação da reta, permanecendo constante até cessar a reação. Uma das hipóteses para esse fenômeno é o tempo que o fragmento Ru-N,N permanece ativo. Como pode ser observado nas catálises com os complexos monometálicos presentes nos complexos homobimetálicos (**Ru-Fen** e **Ru-FenPrz**), a catálise permanece ativa apenas nos primeiros minutos, sendo inativada posteriormente.

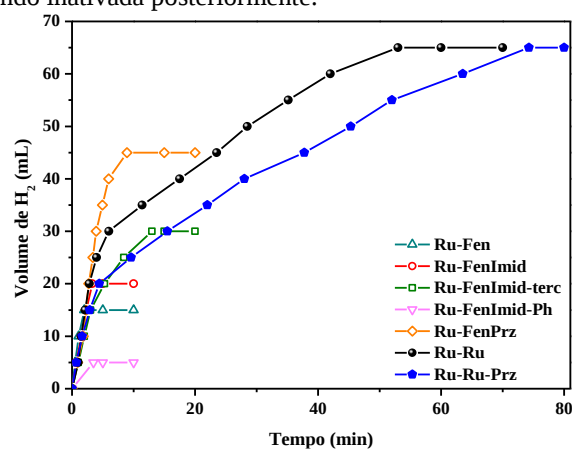


Figura 1. Volume de H_2 em função do tempo para os complexos de Ru usando 75% de Et_3N a 90 °C. S/C = 1000.

Conclusões

Os complexos catiônicos **Ru-Fen**, **Ru-FenImid**, **Ru-FenImid-terc**, **Ru-FenImid-Ph** e **Ru-Ru**, **Ru-FenPrz** e **Ru-Ru-Prz** foram sintetizados com altos rendimentos e aplicados em reações de DAF. Os complexos monometálicos apresentaram baixas conversões, mesmo em condições otimizadas, sendo o complexo **Ru-FenPrz** com melhor atividade catalítica, alcançando 63% de conversão após 9 min de reação, com um TOF em 20% de 5741 h^{-1} . Os complexos homobimetálicos se destacaram frente aos complexos monometálicos. Altos rendimentos foram alcançados quando utilizados os complexos **Ru-Ru** e **Ru-Ru-Prz**, alcançando conversões de 93% de conversão quando utilizado a razão molar de $\text{Et}_3\text{N}/\text{AF} = 75\%$.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro da FAPESP (2021/13128-1).

Referências

1. K. Mazloomi; C. Gomes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 3024-3033.
2. F. Ferlin, *ACS Sustain. Chem. & Engin.* **2021**, 9, 9604-9624.
3. B. Loges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3962-3965.