

# Produção de hidrogênio molecular via desidrogenação do ácido fórmico por complexos amina-Ru-p-cimeno

José A. F. Silva<sup>1\*</sup>, Douglas P. Oliveira<sup>1</sup>, Gustavo H.C. Masson<sup>1</sup>, Lucas S. Santos<sup>2</sup>, André L. Bogado<sup>2</sup>, Valdemiro P. Carvalho-Jr<sup>1</sup>.

*ja.silva@unesp.br*

<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>Instituto de Química, UNICAMP – Univ. Estadual de Campinas, Barão Geraldo, 13084971 - Campinas, SP – Brazil.

## Resumo/Abstract

**RESUMO** - Este trabalho explora complexos de rutênio(II) [RuCl<sub>2</sub>(p-cimeno)(amina)] como pré-catalisadores na desidrogenação do ácido fórmico (DAF) para produção de H<sub>2</sub>. Seis complexos com aminas cíclicas primárias e secundárias foram sintetizados e caracterizados (FTIR e RMN de <sup>1</sup>H). A atividade catalítica foi avaliada com Et<sub>3</sub>N sob diferentes condições. TOFs de até 3571 h<sup>-1</sup> foram alcançados. Parâmetros cinéticos (*Ea*, ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>) revelaram influência do tipo e tamanho da amina: Ru<sup>Pip</sup> (60,4 kJ/mol) e Ru<sup>Hep</sup> (70,0 kJ/mol) foram os destaques entre secundárias e primárias, respectivamente. Todos os catalisadores mostraram alta estabilidade por 10 ciclos (TON ≈ 2200). Estudos de RMN com Ru<sup>Pip</sup> indicaram formação de espécies hidreto e formiato, sugerindo mecanismo via substituição de Cl<sup>-</sup> por formiato, β-eliminação e regeneração. ΔS<sup>‡</sup> próximo de zero indica intercâmbio concertado. A estrutura da amina afeta diretamente a eficiência catalítica.

*Palavras-chave:* Hidrogênio, Ácido Fórmico, Catálise Homogênea, Rutênio.

**ABSTRACT** - This work explores ruthenium(II) complexes [RuCl<sub>2</sub>(p-cymene)(amine)] as precatalysts for formic acid dehydrogenation (FAD) to produce H<sub>2</sub>. Six complexes with cyclic primary and secondary amines were synthesized and characterized (FTIR and <sup>1</sup>H NMR). Catalytic activity was evaluated with Et<sub>3</sub>N under different conditions. TOFs up to 3571 h<sup>-1</sup> were achieved. Kinetic parameters (*Ea*, ΔH<sup>‡</sup>, ΔS<sup>‡</sup>) revealed the influence of amine type and ring size: Ru<sup>Pip</sup> (60.4 kJ/mol) and Ru<sup>Hep</sup> (70.0 kJ/mol) stood out among secondary and primary amines, respectively. All catalysts showed high stability over 10 cycles (TON ≈ 2200). NMR studies with Ru<sup>Pip</sup> revealed formation of hydride and formate species, suggesting a mechanism involving Cl<sup>-</sup> substitution by formate, β-elimination, and intermediate regeneration. A ΔS<sup>‡</sup> value near zero indicates a concerted interchange mechanism. The amine structure directly affects catalytic performance.

*Keywords:* Hydrogen, Formic Acid, Catalysis, Ruthenium.

## Introdução

A transição energética global impulsiona o uso de fontes renováveis, sendo o hidrogênio verde uma alternativa promissora por sua versatilidade e alinhamento com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).<sup>[1]</sup> No Brasil, destaca-se a desidrogenação do ácido fórmico (DAF) como rota catalítica eficiente para produção de H<sub>2</sub>, especialmente quando mediada por complexos organometálicos em catálise homogênea.<sup>[2]</sup> Esses sistemas buscam maior seletividade e eficiência na conversão dos reagentes, com aplicação prática em células a combustível e dispositivos móveis.<sup>[3]</sup>

O armazenamento químico de H<sub>2</sub> via líquidos orgânicos é estratégico frente às limitações do H<sub>2</sub> gasoso. O ácido fórmico (AF) se sobressai nesse cenário por ser líquido em

condições ambientais, possuir 4,4% de H em massa, baixa toxicidade e viabilidade de produção por hidrogenação do CO<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup> Sua desidrogenação é energeticamente favorável ( $\Delta G^\circ = -32,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), viabilizando a geração de H<sub>2</sub> sob condições brandas (T < 100 °C; P = 1 bar). Isso torna o AF um transportador de H<sub>2</sub> eficiente, seguro e de baixo custo operacional.

Neste contexto, o uso de complexos de rutênio(II) tipo areno-amina se apresenta como alternativa promissora ao irídio, combinando custo reduzido, alta seletividade para DAF (liberação 1:1 de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup> e ampla flexibilidade na modulação eletrônica e estérica via ligantes. A proposta deste trabalho é estudar o impacto de diferentes aminas cíclicas coordenadas ao centro de Ru(II), avaliando sua influência na atividade catalítica e estabilidade, visando o

desenvolvimento de catalisadores sustentáveis e robustos para produção eficiente de hidrogênio verde.<sup>[5]</sup>

## Experimental

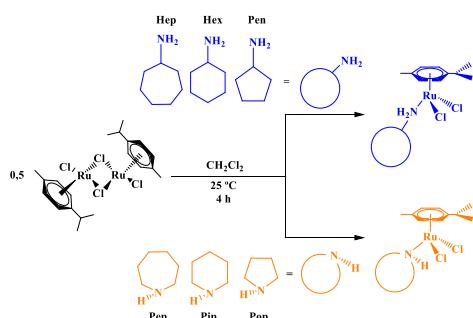
### Reagentes e Equipamentos

Utilizou-se gás argônio 5.0 (99,9999%) e bomba de alto vácuo Edwards RV5, acoplados a linha de Schlenk. Ciclopentilamina (**pen**), ciclohexilamina (**hex**), cicloheptilamina (**hep**), pirrolidina (**pop**), piperidina (**pip**), peridroazepina (**pep**) e  $\alpha$ -terpineno foram obtidos da Sigma-Aldrich.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400,13 MHz) foram obtidos usando um espetrômetro Bruker modelo Avance III HD 400 MHz (14,1 T). Este equipamento do Instituto de química da UNESP, em Araraquara. As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte usando  $\text{CDCl}_3$  a  $25,0 \pm 0,1$  °C e transferidas via cânula para tubos de RMN.

### Síntese dos complexos [ $\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{amina})$ ]

Os complexos areno-Ru(II)-amina foram obtidos a partir da reação do dímero com as respectivas aminas. A síntese ocorreu em DCM, com base na clivagem da ponte de cloreto entre os centros metálicos na presença das aminas, conforme ilustrado na Figura 1.



**Figura 1:** Rota sintética para obtenção dos complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimeno})]$ .

Fonte: O autor

## Resultados e Discussão

Os estudos de DAF mostrou que o tipo de ligante influencia diretamente a atividade catalítica dos complexos. O complexo com  $\text{Ru}^{\text{Pip}}$  apresentou o maior TOF e os menores valores de  $E_a$  e  $\Delta H^\ddagger$ , indicando maior eficiência. Esse desempenho está relacionado à flexibilidade do anel de seis membros, que favorece a coordenação do substrato.

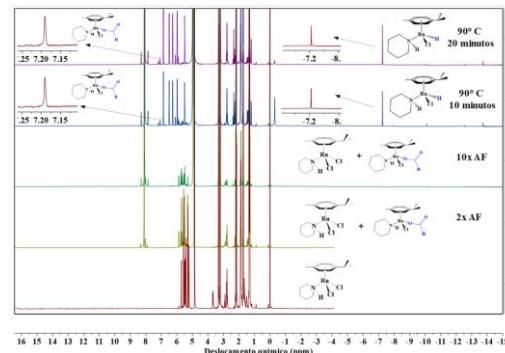
A  $\Delta S^\ddagger$  foi negativa para todos os sistemas, como esperado para reações associativas. No entanto, os complexos com anéis maiores apresentaram valores menos negativos, sugerindo menor perda de desordem e um estado de transição mais acessível.

Esses resultados apontam que ligantes com maior flexibilidade conformacional e menor rigidez, como a piperidina, favorecem a eficiência catalítica na DAF, ao

facilitarem etapas-chave como a ativação do ácido fórmico e a liberação de  $\text{H}_2$ .

Os complexos  $\text{Ru}^{\text{Hep}}$  e  $\text{Ru}^{\text{Pip}}$ , apresentaram as melhores atividades. Em condições otimizadas, o complexo  $\text{Ru}^{\text{Hep}}$  atingiu TOF máximo de  $3571 \text{ h}^{-1}$ , aliado a altas conversões e rendimentos superiores a 95%. Todos os complexos mostraram boa robustez, mantendo eficiência catalítica ao longo de 10 ciclos consecutivos, com valores consistentes de TON (~2200 por ciclo).

Para elucidar o mecanismo da reação de DAF catalisada por complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimeno})]$ , estudos de RMN de  $^1\text{H}$  foram conduzidos com o complexo  $\text{Ru}^{\text{Pip}}$ . A adição de AF levou à formação da espécie formiato  $\text{Ru}^{\text{Pip}I}$ , evidenciada por sinais em 7,19 ppm. Após aquecimento a  $90^\circ\text{C}$ , surgiu um sinal em -7,25 ppm, atribuído à formação do hidreto  $\text{Ru}^{\text{Pip}II}$ . Esses resultados indicam a substituição do  $\text{Cl}^-$  por formiato e posterior geração de hidreto, etapas compatíveis com mecanismos descritos na literatura.



## Conclusões

Seis complexos foram sintetizados e caracterizados, destacando-se  $\text{Ru}^{\text{Hep}}$  e  $\text{Ru}^{\text{Pip}}$  pelas maiores atividades catalíticas e estabilidade em 10 ciclos. A relação entre estrutura dos ligantes e desempenho foi evidenciada, com parâmetros cinéticos e termodinâmicos indicando influência do tamanho do anel e mecanismo de intercâmbio. Os resultados posicionam esses complexos como promissores para aplicações sustentáveis em geração de hidrogênio verde.

## Agradecimentos

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

## Referências

1. Schmidt-Traub et al. *Nat Geosci*, 2017, **10**, 547–55. DOI:10.1038/NGEO2985
2. Stathi et al. *Energies*, 2020, **13**. DOI:10.3390/en13030733
3. Wang et al. *ACS Catal.*, 2018, **8**, 12041–5. DOI:10.1021/acscatal.8b03444
4. Sordakis et al. *Chem Rev*, 2018, **118**, 372–433. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00182
5. Curley et al. *Organometallics*, 2018, **37**, 3846–53.