

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

José A. F. Silva^{1*}, Douglas P. Oliveira¹, Gustavo H.C. Masson¹, Lucas S. Santos², André L. Bogado², Valdemiro P. Carvalho-Jr¹.

ja.silva@unesp.br

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.

³Instituto de Química, UNICAMP – Univ. Estadual de Campinas, Barão Geraldo, 13084971 - Campinas, SP – Brazil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho explora complexos de rutênio(II) [RuCl₂(*p*-cimeno)(amina)] como pré-catalisadores na desidrogenação do ácido fórmico (DAF) para produção de H₂. Seis complexos com aminas cíclicas primárias e secundárias foram sintetizados e caracterizados (FTIR e RMN de ¹H). A atividade catalítica foi avaliada com Et₃N sob diferentes condições. TOFs de até 3571 h⁻¹ foram alcançados. Parâmetros cinéticos (*E*_a, Δ*H*[‡], Δ*S*[‡]) revelaram influência do tipo e tamanho da amina: Ru^{Pip} (60,4 kJ/mol) e Ru^{Hcp} (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^{Pip} indicaram formação de espécies hidreto e formiato, sugerindo mecanismo via substituição de Cl⁻ por formiato, β-eliminação e regeneração. Δ*S*[‡] 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 [RuCl₂(*p*-cymene)(amine)] as precatalysts for formic acid dehydrogenation (FAD) to produce H₂. Six complexes with cyclic primary and secondary amines were synthesized and characterized (FTIR and ¹H NMR). Catalytic activity was evaluated with Et₃N under different conditions. TOFs up to 3571 h⁻¹ were achieved. Kinetic parameters (*E*_a, Δ*H*[‡], Δ*S*[‡]) revealed the influence of amine type and ring size: Ru^{Pip} (60.4 kJ/mol) and Ru^{Hcp} (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^{Pip} revealed formation of hydride and formate species, suggesting a mechanism involving Cl⁻ substitution by formate, β-elimination, and intermediate regeneration. A Δ*S*[‡] 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).^[1] No Brasil, destaca-se a desidrogenação do ácido fórmico (DAF) como rota catalítica eficiente para produção de H₂, especialmente quando mediada por complexos organometálicos em catálise homogênea.^[2] Esses sistemas buscam maior seletividade e eficiência na conversão dos reagentes, com aplicação prática em células a combustível e dispositivos móveis.^[3]

O armazenamento químico de H₂ via líquidos orgânicos é estratégico frente às limitações do H₂ gasoso. O ácido fórmico (AF) se sobressai nesse cenário por ser líquido em

condições ambientes, possuir 4,4% de H em massa, baixa toxicidade e viabilidade de produção por hidrogenação do CO₂.^[4] Sua desidrogenação é energeticamente favorável (Δ*G*^o = -32,8 kJ.mol⁻¹), viabilizando a geração de H₂ sob condições brandas (T < 100 °C; P = 1 bar). Isso torna o AF um transportador de H₂ 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 CO₂ e H₂)^[5] 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. [5]

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**), peridrozepina (**pep**) e α -terpineno foram obtidos da Sigma-Aldrich.

Os espectros de RMN de ^1H (400,13 MHz) foram obtidos usando um espectrômetro 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 CDCl_3 a $25,0 \pm 0,1$ °C e transferidas via cânula para tubos de RMN.

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

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.

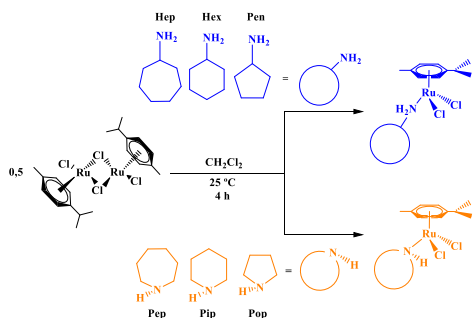


Figura 1: Rota sintética para obtenção dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimen})]$.

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 Ru^{Pip} apresentou o maior TOF e os menores valores de E_a e ΔH^\ddagger , indicando maior eficiência. Esse desempenho está relacionado à flexibilidade do anel de seis membros, que favorece a coordenação do substrato.

A ΔS^\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 H_2 .

Os complexos Ru^{Hep} e Ru^{Pip} , apresentaram as melhores atividades. Em condições otimizadas, o complexo Ru^{Hep} atingiu TOF máximo de 3571 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 $[\text{RuCl}_2(\text{amina})(p\text{-cimen})]$, estudos de RMN de ^1H foram conduzidos com o complexo Ru^{Pip} . A adição de AF levou à formação da espécie formiato Ru^{PipI} , evidenciada por sinais em 7,19 ppm. Após aquecimento a 90°C , surgiu um sinal em $-7,25$ ppm, atribuído à formação do hidreto Ru^{PipII} . Esses resultados indicam a substituição do Cl^- por formiato e posterior geração de hidreto, etapas compatíveis com mecanismos descritos na literatura.

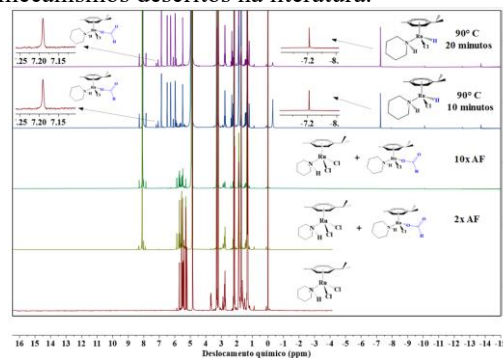


Figura 2: Monitoramento por RMN de ^1H em CD_3OD da formação do Ru-formiato e Ru-hidreto a partir do complexo Ru^{Pip} usando ácido fórmico a 90°C .

Conclusões

Seis complexos foram sintetizados e caracterizados, destacando-se Ru^{Hep} e Ru^{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

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