

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III) E COMPLEXOS
POLÍMERO-SUPORTADOS EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO E HIDROFORMILAÇÃO DE SUBSTRATOS
ORGÂNICOS.**

Claudia Rodrigues*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração QUÍMICA INORGÂNICA

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista (DQ-UFSCar)

***Bolsista CNPq (Processo 142367/2010-9) e PDSE – Capes (Processo 18782-12-4)**

São Carlos – SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R696ec Rodrigues, Claudia.
Estudos de complexos de rutênio (III) e complexos polímero-suportados em reações de hidrogenação e hidroformilação de substratos orgânicos / Claudia Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
116 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química inorgânica. 2. Complexos de rutênio. 3. Catálise homogênea. 4. Catálise heterogênea. 5. Hidrogenação. 6. Hidroformilação. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

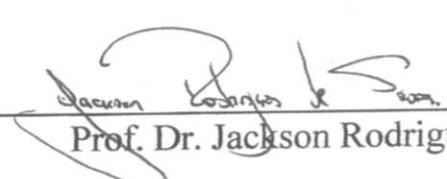
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado da candidata **Claudia Rodrigues**, realizada em 16 de maio de 2014:*



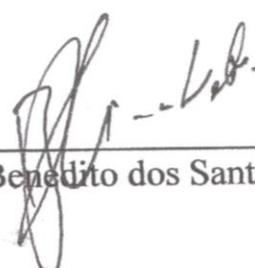
Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Prof. Dr. André Luiz Bogado



Prof. Dr. Jackson Rodrigues de Sousa



Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto



Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

Dedico esta tese aos meus pais, Luiz e Meire, pelo apoio, amor incondicional e carinho dedicados ao longo de todos os anos de minha vida. Às minhas melhores amigas e irmãs, Fernanda e Paula, por serem grandes responsáveis pela pessoa que me tornei.

Ao meu esposo, Fernando, por ser exatamente o companheiro que sempre sonhei.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista**, pela estrutura de trabalho oferecida, pela orientação desde a iniciação científica, dedicação, amizade, cuidado e todo apoio durante este trabalho.

Ao **Prof. Dr. Armin Börner**, por aceitar me receber em seu grupo de pesquisa, pelas discussões de química e pelo cuidado durante minha estadia na Alemanha.

Ao pós-doutorando **Dr. Jakob Norinder**, por toda ajuda e dedicação em ensinar no período em que estive na Alemanha.

Aos **Profs. Dr. Victor Deflon e Dr. Pedro Ivo** (IQSC-USP), pela resolução da estrutura cristalográfica.

Ao **Prof. Dr. Julio Zukerman-Schpetor** e ao aluno de doutorado **Felix Delling**, pela resolução e discussão da cristalografia de pó.

Ao **Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho**, pela doação do reagente quitosana e pelas incansáveis discussões sobre química.

Ao **corpo técnico e administrativo** do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A **todos os professores** do Departamento de Química da UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente com a minha formação.

Aos técnicos do DQ-UFSCar **Luciana Vizoto, Paulo Lambertucci e Ademir Sartori**.

A todos os **amigos** do Departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos - LERCI: **Angélica, Legna, Katia, Monize, Jocely, Wilmer, João Paulo, Rodrigo, João Honorato, Gabriel, Anislay, Raul, Victória e Andrea**, pela amizade.

Aos amigos do grupo de pesquisa em catálise assimétrica do Leibniz Institut für Katalize e V. an der Universität Rostock, em Rostock, na Alemanha: **Prof. Detlef Heller, Dr. Detlef Selent, Dr. Jens Holz, Dr. Hans Drexler, Lutz, Marcus, Gudrun, Maria, Anja, Anje, Cristoph, Cornelia, Ivan e Nathalia**, pelo acolhimento e amizade.

Aos amigos e alunos **Fabio Delolo e Lucas Miranda** pela ajuda na realização deste trabalho e amizade.

Aos queridos amigos **Lucas** e **Maria Amélia**, pelo companheirismo, carinho e dedicação nos momentos mais difíceis.

Aos queridos amigos **Susan Lühr** e **Marcelo Vilches** pela amizade e dedicação nos seis meses em que morei na Alemanha.

Aos queridos **Bruna** e **Diego**, por toda a ajuda sempre que precisei e pela amizade desde o primeiro dia da graduação.

Aos amigos **Maiara** e **Renato**, pela amizade e companheirismo em todos os momentos.

Ao querido casal **Rafael** e **Gabriela**, por todo o apoio e amizade dedicados no Brasil e na Suíça.

Aos eternos amigos **Rafael** (Pastel), **Marcelo** (Galo), **Patrícia**, **Stella** e **Taícia** pelo companheirismo há mais de 11 anos e a dedicação em me distrair nos piores momentos.

Aos amigos **Thiago** e **Alice**, por tudo.

A **toda a equipe de médicos e enfermeiros** do Hospital do Câncer de Barretos – Fundação Pio XII, do Grupo de Apoio ao Adolescente e à Criança com Câncer – GRAACC, do grupo de oncologia e radioterapia do Hospital Sírio-Libanês e do Hospital Santa Catarina, pelo excelente trabalho há mais de 6 anos, amizade, dedicação e força para que eu conseguisse realizar este trabalho.

Aos meus pais **Luiz** e **Meire**, pelo amor incondicional, pelas inúmeras horas no hospital e pela força em todos os momentos felizes e, principalmente, difíceis.

Às minhas amadas irmãs e amigas **Paula** e **Fernanda**, pelo amor, amizade e cuidados durante essa jornada.

Aos meus cunhados-irmãos **Rafael** e **Murilo**, pela amizade e carinho.

A toda minha família **avós, tios, tias e primos**, que mesmo em cidades distantes, estiveram sempre presentes. Em especial à minha tia-avó **Lívia de Oliveira**, pelo exemplo de pesquisadora, no qual sempre me espelhei, e pelo apoio e amor dedicados.

Ao meu eterno companheiro e marido **Fernando G. de Almeida**, pelo carinho, atenção, companheirismo, dedicação e amor. Aos

seus **pais (José Edson e Herta)**, **tios e primos**, por todo o carinho e apoio dedicados.

Aos amigos de longa data: **Elisa, Danilo Dario, Danilo Vollet, Paulo, Petra, Ricardo, Fabíola, Fabio, Leonardo, Claudia, Thiago e Marco**, pelas risadas e distrações dos finais de semana.

Aos amigos de São Paulo: **Thiago, Gustavo, Juliana, William Toshiba, Andressa, Fernando e Danilo**, pelos infinitos amor e amizade, de perto e de longe.

Ao **Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq)**, pela bolsa concedida.

Ao **Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (PDSE – Capes)**, pela bolsa concedida.

Lista de símbolos e abreviaturas

σ	Ligação sigma
π	Ligação pi
®	Marca registrada
ν	Estiramento
δ	Deslocamento químico
PPh ₃	trifenilfosfina
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
py	Piridina
4-Mepy	4-metilpiridina
4-Vpy	4-vinilpiridina
4- ^t Bupy	4- <i>terc</i> -butilpiridina
4-Phpy	4-fenilpiridina
bipy	2,2'-bipiridina
PTBA	Perclorato de tetrabutilamônio
PC	carbonato de propileno
THF	tetraidrofurano
NMP	N-metil-2-pirrolidona
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
IV	Infravermelho
UV-vis	Ultravioleta visível
DRXP	Difração de Raios X de Pó
RPE	Ressonância Paramagnética de Elétrons
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
GCE	Eletrodo de carbono vítreo
P4VP	Poli-4-vinilpiridina
TOF	<i>Turnover frequency</i>
QT	Quitosana
APS	Aminopropilsílica

GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama
GC-MS	Cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas
DB5	Coluna cromatográfica de média polaridade
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
RMN	Ressonância magnética nuclear
CV	Coefficiente de variação
PI	Padronização interna
LQ	Limite de quantificação
LD	Limite de detecção
ln	Logaritmo neperiano
T	Temperatura
E _a	Energia de ativação
$\Delta G^\#$	Energia livre de Gibbs de ativação
E _{pa}	Potencial do pico anódico (oxidação)
E _{pc}	Potencial do pico catódico (redução)
E _{1/2}	Potencial de meia onda
i _{pa}	Corrente do pico anódico
i _{pc}	Corrente do pico catódico

Unidades

m	Metro (distância)
μ	Micro
L	Litro (volume)
MHz	Megahertz (frequência)
g	Gramma (massa)
°C	graus <i>Celsius</i> (temperatura)
K	Kelvin (temperatura)

rpm	Rotações por minuto (giro)
psi	<i>pound force per square inch</i> (pressão)
h	Hora (tempo)
ppm	Partes por milhão
S	Siemens
V	Volts (voltagem)
A	Ampère (corrente)
bar	Barômetro (pressão)

Lista de tabelas

TABELA 1.1 - Hidroformilação assimétrica do vinilacetato com aminofosfonito-fosfito e aminofosfonito-fosfito-Rh(I)	20
TABELA 1.2 - Hidrogenação de compostos insaturados sob 1 atm de H ₂ à temperatura ambiente, na presença de paládio suportado (razão molar Pd/substratos = 1/160).....	24
TABELA 1.3 - Resultados obtidos na oxidação do cicloocteno, catalisado por Mn(salen)-Chit e Mn(salen)	26
TABELA 3.1 - Dados cristalográficos e de refinamento, para <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)].....	37
TABELA 4.1 - Dados de análise elementar e condutividade para os complexos de 1 a 5	48
TABELA 4.2 - Atribuição das bandas de absorção na região do UV-vis para os complexos da série de 1 a 5	49
TABELA 4.3 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos 1 a 5 ^{72,73}	51
TABELA 4.4 - Dados de susceptibilidade magnética (SM) e valores de g (RPE) para os complexos da série de 1 a 5	52
TABELA 4.5 - Valores dos potenciais de oxidação (E _{pa}) e redução (E _{pc}) dos complexos 1 a 5 , <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(N)].....	55
TABELA 4.6 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)].....	56
TABELA 4.7 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)].....	58
TABELA 4.8 - Porcentagem de rutênio e cloro nas amostras poliméricas, determinadas por MEV	60
TABELA 4.9 - Valores de conversão (%) de cicloexeno em cicloexano e valores de <i>turnover frequency</i> (TOF) (h ⁻¹) para os complexos da série 1 a 5 , <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(N)].....	65
TABELA 4.10 - Valores de conversão (%) de cicloexeno em cicloexano e valores de <i>turnover frequency</i> (TOF) (h ⁻¹) para os complexos da série 1 a 5 , nas melhores condições reacionais encontradas	67

TABELA 4.11 - Dados de tempo de reação e conversão de cicloexeno em cicloexano, das reações catalisadas pelos complexos polímero suportados de 6 a 8	76
TABELA 4.12 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários em quatro diferentes solventes, utilizando quatro catalisadores	79
TABELA 4.13 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários, em quatro diferentes solventes utilizando os complexos 1 e 4 como catalisadores, em 40 bar de pressão de gás de síntese.....	80
TABELA 4.14 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários, utilizando os complexos AQUO e 3 como catalisadores, com o uso de aditivos	82
TABELA 4.15 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de subprodutos e do produto undecanal dimetil acetal	84
TABELA 4.16 - Dados de % de conversão e produto c na reação de hidrogenação dos aldeídos undecanal (1b) e cicloexanocarboxaldeído (1c)	86
TABELA 4.17 - Dados de % de conversão e produto b+c em reação de hidroformilação de 1-deceno e cicloexeno, utilizando os catalisadores 1 e 5	88
TABELA 4.18 - Dados de % de conversão e produto c em reação de hidroformilação de 1-deceno, utilizando os etilenoglicol e 1,3-propanodiol como solventes	89
TABELA 4.19 - Valores de LoD e LoQ para os fármacos citrato de sildenafil e acetaminofeno, em pH 1,0 e 6,5.....	104

Lista de figuras

FIGURA 1.1- Representação das interações metal-ligante: 1= ligação σ ; 2= retrodoação π	2
FIGURA 1.2 - Gráfico de energia, que mostra a diferença da E_a de uma reação catalisada, para uma reação sem o uso de catalisador ³⁷	9
FIGURA 1.3 - Duas possíveis formas de ativar H_2 em um complexo de rutênio sem fazer uma adição oxidativa. A via superior é a hidrogenólise, enquanto o mecanismo inferior é a clivagem heterolítica.....	14
FIGURA 1.4 - Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, $[RhCl(PPh_3)_3]$	17
FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a hidrogenação catalisada por Ru mostrando hidrogenólise (centro) e base-assistida ativação heterolítica de H_2 (lado esquerdo).....	18
FIGURA 1.6 - Ciclo catalítico da hidroformilação de alcenos, por catalisador de cobalto	21
FIGURA 1.7 - Ciclo catalítico da hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson.	22
FIGURA 1.8 - Mecanismo de hidroformilação de alcenos, utilizando o catalisador de Wilkinson de rutênio ⁵³	23
FIGURA 1.9 - Catalisador de Jacobsen, imobilizado em membrana de quitosana.	26
FIGURA 1.10 - Estrutura da quitosana.	27
FIGURA 3.1 - Estruturas dos ligantes fosfínicos utilizados: a) 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) $[MM= 426,43 \text{ g.mol}^{-1}]$; b) trifenilfosfina (PPh_3) $[MM= 262,28 \text{ g.mol}^{-1}]$	29
FIGURA 3.2 - Estruturas dos ligantes N-heterocíclicos utilizados: a) Piridina (py) $[MM = 79,10 \text{ g.mol}^{-1}$ e $d= 0,98 \text{ g.mL}^{-1}]$; b) 4-Metilpiridina(4-Mepy) $[MM= 93,13 \text{ g.mol}^{-1}$ e $d= 0,96 \text{ g.mL}^{-1}]$; c) 4-Vinilpiridina (4-Vpy) $[MM= 105,14 \text{ g.mol}^{-1}$ e $d= 0,97 \text{ g.mL}^{-1}]$; d) 4- <i>terc</i> -Butilpiridina (4- <i>t</i> Bupy) $[MM = 135,21 \text{ g.mol}^{-1}$ e $d= 0,92 \text{ g.mL}^{-1}]$; e) 4-Fenilpiridina (4-Phpy) $[MM = 155,20 \text{ g.mol}^{-1}]$	29
FIGURA 3.3 – Estrutura da unidade do polímero poli-4-vinilpiridina.	30
FIGURA 3.4 - Estrutura da sílica funcionalizada, aminopropil sílica.....	30

FIGURA 3.5 - Estrutura da unidade do polímero natural quitosana.	30
FIGURA 3.6 - Estruturas dos compostos utilizados como substratos: a) 1-deceno [MM = 140,27 g.mol ⁻¹ e d= 0,74 g.mL ⁻¹]; b) undecanal [MM = 170,29 g.mol ⁻¹ e d= 0,82 g.mL ⁻¹]; c) cicloexeno [MM = 82,14 g.mol ⁻¹ e d= 0,811 g.mL ⁻¹]; d) cicloexanocarboxaldeído [MM = 112,17 g.mol ⁻¹ e d= 0,92 g.mL ⁻¹].	31
FIGURA 3.7 - Estruturas dos compostos obtidos como produtos: a) undecanal [MM = 170,29 g.mol ⁻¹ e d= 0,82 g.mL ⁻¹]; b) undecanol [MM = 172,31 g.mol ⁻¹ e d= 0,82 g.mL ⁻¹]; c) decano [MM = 142,28 g.mol ⁻¹ e d= 0,73 g.mL ⁻¹]; d) 1,1-dimetoxi-undecano [MM = 216,36 g.mol ⁻¹ e d= 0,84 g.mL ⁻¹]; e) 2-decil-1,3-dioxano [MM = 228,37 g.mol ⁻¹ e d= 0,88 g.mL ⁻¹]; f) 2-decil-1,3-dioxalano [MM = 214,34 g.mol ⁻¹ e d= 0,89 g.mL ⁻¹]; g) cicloexano [MM = 84,16 g.mol ⁻¹ e d= 0,77 g.mL ⁻¹]; h) dimetoximetilcicloexano [MM = 158,24 g.mol ⁻¹ e d= 0,92 g.mL ⁻¹].	32
FIGURA 4.1 - Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)], em solução de CH ₂ Cl ₂ [1×10 ⁻³ mol.L ⁻¹].	49
FIGURA 4.2 - Espectro de absorção na região do IV do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)], em pastilha de KBr, na proporção 100:1 (KBr/complexo).	50
FIGURA 4.3 - Espectro de RPE dos complexos 1 (AQPy), 2 (AQ4Pic) e 4 (AQ4tBu), a 77 K em estado sólido.	52
FIGURA 4.4 - Mecanismo redox proposto para os complexos da série de 1 a 5 , mostrando os complexos formados em cada etapa do voltamograma cíclico ⁷¹	53
FIGURA 4.5 - a) Voltametria cíclica; b) voltametria de pulso diferencial do processo de oxidação e c) voltametria de pulso diferencial do processo de redução do complexo 5 , em solução 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA em CH ₂ Cl ₂	54
FIGURA 4.6 - Estrutura cristalográfica do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)].	56
FIGURA 4.7 - Estrutura cristalográfica do composto <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)] ⁷¹	57
FIGURA 4.8 - MEV dos compostos polímero-suportados: a) e b) complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] suportado em P4VP (6); c) e d) complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] suportado em QT (7); e) e f) complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] suportado em APS (8).	59

- FIGURA 4.9 - Difratoograma de raios X de pó comparativo entre: (a) complexo **7** (RuQT); (b) mistura física contendo complexo de rutênio + QT não ligados; (c) polímero QT livre e (d) complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. 60
- FIGURA 4.10 - Difratoogramas de raios X comparativos entre: (a) complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em vermelho, complexo **6** em preto e polímero livre – P4VP; (b) complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em vermelho, complexo **8** em preto e polímero livre – APS. 62
- FIGURA 4.11 - Reação de hidrogenação de cicloexeno em cicloexano e os parâmetros avaliados durante a reação. 63
- FIGURA 4.12 - a) Cromatogramas referentes à cinética de conversão de cicloexeno em cicloexano; b) curva exponencial de porcentagem de conversão vs tempo reacional, utilizando o catalisador **3**. 66
- FIGURA 4.13 - Espectro de RMN ³¹P {¹H} obtido a partir do pó isolado após a catálise. 68
- FIGURA 4.14 - a) Estrutura proposta para o complexo sintetizado [RuCl₂(cxe)₂(dppb)] e b) Estrutura proposta para o complexo [HRuCl(cxe)₂(dppb)] isolado após a catálise. 68
- FIGURA 4.15 - RMN ¹H do composto isolado após a catálise: a) mostra o espectro inteiro; b) mostra a ampliação da região contendo o aparecimento do sinal atribuído ao N-H e c) mostra a ampliação da região contendo o aparecimento do sinal atribuído ao hidreto-metálico, Ru-H, em CDCl₃. 69
- FIGURA 4.16 - Espectro de absorção na região do IV do composto isolado após a catálise, com destaque para o aparecimento da banda atribuída à ligação Ru-H. 70
- FIGURA 4.17 - Espectro de RMN ³¹P {¹H} obtido após a redução do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Vpy)] em atmosfera de H₂ e estruturas propostas para os binucleares formados. 72
- FIGURA 4.18 - Estruturas proposta dos binucleares formados durante a redução do catalisador em atmosfera de H₂; a) [RuCl(dppb)-(μCl)₃-RuCl(dppb)].[Hpy] e b) *trans*-[RuCl(dppb)-(μCl)₃-Ru(dppb)(N)]. 72
- FIGURA 4.19 – Ciclo catalítico proposto para a hidrogenação do cicloexeno utilizando o complexo {RuCl₂(dppb)(4-^tBupy)₂} como catalisador⁷⁶. 73
- FIGURA 4.20 - Mecanismo catalítico proposto para hidrogenação de cicloexeno utilizando os complexos de **1** a **5** como catalisadores. 74

FIGURA 4.21 - Esquema geral da reação de síntese de álcoois à partir de olefinas.....	78
FIGURA 4.22 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos.	78
FIGURA 4.23 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos, em diferentes condições reacionais.	80
FIGURA 4.24 - Estrutura da fosfina xantphos.	81
FIGURA 4.25 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos, utilizando xantphos e LiCl como aditivos.	81
FIGURA 4.26 - Esquema de reações possíveis de ocorrerem durante um processo de hidroformilação, quando se utiliza álcool como solvente.	83
FIGURA 4.27 - Esquema geral da reação tandem hidroformilação-acetalisação do 1-deceno, na presença de MeOH como solvente, com os possíveis subprodutos.	83
FIGURA 4.28 - Estruturas dos complexos a) <i>ct</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (dppb)] (9) e b) <i>tc</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (dppb)] (10).	85
FIGURA 4.29 - Estruturas dos complexos a) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] (12) e b) [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)] (13).	85
FIGURA 4.30 - Esquema da hidrogenação dos aldeídos a) undecanal (1b) e b) ciclohexanocarboxaldeído (1c).	86
FIGURA 4.31 - Esquemas das reações de hidroformilação utilizando os solventes THF e PC, com 1-deceno e cicloexeno como substratos.....	87
FIGURA 4.32 - Esquemas das reações de acetalisação, utilizando os solventes etilenoglicol e 1,3-propanodiol, com 1-deceno como substrato.....	88
FIGURA 4.33 - Espectro de absorção na região do IV do composto isolado após reação de hidroformilação, em KBr.	90
FIGURA 4.34 - Espectro de absorção na região do IV do composto [HRuCl(CO) ₂ (dppb)] sintetizado, em KBr.	91
FIGURA 4.35 - Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} para o composto isolado após a catálise, em CDCl ₃	91
FIGURA 4.36 - Mecanismo catalítico proposto para a reação tandem hidroformilação-hidrogenação de alcenos, utilizando os complexos de rutênio como catalisadores em solventes não alcoólicos.	92

FIGURA 4.37 - Mecanismo catalítico proposto para a reação tandem hidroformilação-acetalização de alcenos, utilizando os complexos de rutênio como catalisadores em metanol como solvente.	93
FIGURA 4.38 - Espectro de RPE para o complexo 7 , em estado sólido, a 77K.	95
FIGURA 4.39 - Fotos da superfície do filme por MFA: a) em 3D e b) em 2D, 10 μm^2 de área.	96
FIGURA 4.40 - a) DPV do citrato de sildenafil, pH 1,0 ($1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹); b) curva analítica em dois intervalos de linearidade: $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4}$	97
FIGURA 4.41 - Comparação do DPV dos eletrodos Ru-QT, QT e GCE, para análise do citrato de sildenafil em concentração de $4,99 \times 10^{-4}$ em pH 1,0. ...	98
FIGURA 4.42 - Oxidação eletroquímica de três diferentes compostos: Norfloxacin, citrato de sildenafil e ácido cítrico, em 0,1 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ como eletrólito.	99
FIGURA 4.43 - Mecanismo de oxidação proposto para o citrato de sildenafil.	99
FIGURA 4.44 - a) Análises em DPV do fármaco acetaminofeno, em pH 1,0; b) curva analítica no intervalo de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	100
FIGURA 4.45 - Comparação da detecção eletroquímica do acetaminofeno, em pH 1,0, com os eletrodos Ru-QT, QT e GCE.	101
FIGURA 4.46 - a) DPV para acetaminofeno, pH 6,5 (concentração $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹); b) curva analítica em dois intervalos de linearidade ($1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹).	102
FIGURA 4.47 - Comparação da detecção de acetaminofeno, em pH 6,5, com os eletrodos Ru-QT, QT e GCE.	103
FIGURA 4.48 - Mecanismo da oxidação do acetaminofeno ⁸¹	103
FIGURA 4.49 - a) Cromatogramas do acetaminofeno; b) análise do fármaco comercial; c) curva de calibração, em HPLC.	105
FIGURA 4.50 - a) Cromatogramas do citrato de sildenafil; b) análise do fármaco comercial e c) curva de calibração, em HPLC.	105
FIGURA 4.51 - CV em 30 ciclos de experimento “branco”: a) pH 1,0 e b) pH 6.5.	106

FIGURA 4.52 - Análises de CV, de citrato de sildenafil em pH 1,0, na faixa de analito de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , 100 mV.s ⁻¹	106
a)b) FIGURA 4.53 - Análises em CV, de acetaminofeno, na faixa de analito de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , 100 mV.s ⁻¹ : a) pH 1,0 e b) pH 6,5.	107

RESUMO

“ESTUDOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO (III) E COMPLEXOS POLÍMERO-SUPORTADOS EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E HIDROFORMILAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS”

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados cinco complexos de rutênio(III) de fórmula geral $mer-[RuCl_3(dppb)(N)]$, onde N = piridina e derivados 4-substituídos, os quais foram avaliados como catalisadores em reações de hidrogenação do cicloexeno e alguns aldeídos, apresentando valores acima de 80% de conversão em 15 horas de reação. Esses complexos, dois complexos de Ru(II) contendo CO como ligante, além de quatro precursores, foram também estudados como catalisadores em hidroformilação de alcenos. Uma vez que a reação de hidroformilação pode formar diversos subprodutos, nas melhores condições reacionais determinadas foi possível isolar até 61% de produto, com formação de apenas um subproduto com 14% de conversão. Esses resultados são satisfatórios, considerando que não foi necessário o uso de aditivos reacionais, o que torna a reação muito mais “verde”. O complexo precursor de rutênio(III) $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ foi suportado em três diferentes polímeros (poli-4-vinilpiridina – P4VP, quitosana – QT e aminopropilsilica – APS) e a atividade catalítica destes foi avaliada frente à reação de hidrogenação do cicloexeno. Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que o catalisador polímero-suportado, por ser sólido e insolúvel, apresenta a vantagem de ser separado por simples filtração, possibilitando a extração mais fácil e rápida do produto e tornando o processo mais limpo e “verde”. O complexo de rutênio suportado no polímero quitosana foi usado como modificador de um eletrodo de carbono vítreo (GCE), que foi avaliado como sensor eletroquímico na determinação e quantificação de dois fármacos: acetaminofeno e citrato de sildenafil, apresentando ótima resposta analítica e alta sensibilidade quando comparado com o mesmo eletrodo não-modificado. O filme polimérico se mostrou estável à degradação devido ao uso de eletrólitos ácidos, apresentando uma boa resposta linear avaliada num intervalo de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

ABSTRACT

“STUDIES OF RUTHENIUM (III) COMPLEXES AND POLYMER-SUPPORTED COMPLEXES IN HYDROGENATION AND HYDROFORMYLATION REACTIONS OF ORGANIC SUBSTRATE”

The synthesis and characterization of five ruthenium (III) complexes such as *mer*-[RuCl₃(dppb)(N)], where N = pyridine and 4-substituted derivatives were performed in this work. These complexes were evaluated as catalysts in hydrogenation reactions of cyclohexene and some aldehydes. The obtained results were very satisfactory, presenting values higher than 80% of conversion, in 15 h. These ruthenium (III) complexes, two ruthenium (II) complexes containing CO as ligand and other four precursors, were also tested as catalysts in hydroformylation reactions of alkenes. Considering that it is known that hydroformylation reactions can form several sub products, in the best reaction conditions, these catalysts were able to produce up to 61% of product, with only 14% of one sub product. These results were considered satisfactory, due to the possibility to work without additives, promoting a "green" reaction. The ruthenium (III) precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], was supported in three different polymers (poly-4-vinylpyridine – P4VP, chitosan – QT e aminopropyl silica – APS). The catalytic activities of these polymer-supported compounds were tested in hydrogenation of cyclohexene. Due to the possibility to separate the solid catalyst by filtration and easily isolate the product, the results showing 70% of conversion were considered satisfactory and "green". The ruthenium complex chitosan-supported was tested on the formation of a film, which was used to modify a glassy carbon electrode (GCE). This modified GCE was tested as an electrochemical sensor for the detection and quantification of drugs (acetaminophen and sildenafil citrate). The electrode showed a great electrochemical response and high sensitivity when compared to an unmodified glassy carbon electrode and a glassy carbon electrode chitosan modified. The polymeric film was stable to degradation in acids electrolytes showing a linear response evaluated in $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ concentration interval.

Sumário

1	- Introdução	1
1.1	- Complexos de rutênio	1
1.2	- Ligantes fosfínicos	1
1.3	- Ligantes piridínicos	3
1.4	- Influência e efeito <i>trans</i>	4
1.5	- Química verde ^{29,30}	5
1.6	- Catálise homogênea	6
1.6.1	- Catalisador	8
1.6.2	- Reações fundamentais ^{12,26,36,37}	10
1.6.2.1	- Dissociação e associação dos ligantes (reação de substituição)	11
1.6.2.2	- Reações de adição oxidativa e eliminação reductiva	11
1.6.2.3	- Hidrogenólise (reações combinadas) e clivagem heterolítica de H ₂	13
1.6.2.4	- Inserções migratórias e eliminações.....	14
1.6.3	- Hidrogenação	15
1.6.4	- Mecanismos de hidrogenação catalisados por complexos metálicos.....	16
1.6.5	- Hidroformilação	19
1.6.6	- Mecanismos de hidroformilação catalisados por complexos metálicos ^{32,49-52}	20
1.6.7	- Catalisador de Wilkinson e seu análogo de rutênio	21
1.7	- Complexos polímero-suportados	24
1.8	- Eletrodos modificados.....	27
2	- Objetivos	28
2.1	- Geral	28
2.2	- Específicos.....	28
3	- Parte experimental	29
3.1	- Ligantes	29
3.2	- Substratos e produtos.....	31
3.3	- Obtenção da atmosfera inerte: argônio	32

3.4 - Solventes	33
3.5 - Reagentes químicos em geral	33
3.6 - Instrumentação e conduta experimental.....	33
3.6.1 - Análise elementar	33
3.6.2 - Espectroscopia vibracional de absorção da região do infravermelho (IV)	34
3.6.3 - Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis)	35
3.6.4 - Ensaio eletroquímico	35
3.6.5 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	35
3.6.6 - Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (RPE).....	36
3.6.7 - Difração de raios X de pó (DRXP)	36
3.6.8 - Difração de raios X de monocristal	36
3.6.9 - Condutividade	38
3.6.10 - Balança	38
3.6.11 - Reator para hidrogenação.....	38
3.7 - Testes catalíticos	38
3.7.1 - Preparo da solução	38
3.7.2 - Ajuste das condições da reação de hidrogenação: reator Parr (Brasil).....	39
3.7.3 - Ajustes das condições da reação de hidroformilação: autoclaves HELL (Alemanha)	39
3.8 - Cromatografia gasosa.....	40
3.8.1 - Curva de calibração	40
3.9 - Sínteses dos complexos de rutênio	41
3.9.1 - Síntese do complexo de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($\text{PPh}_3 =$ Trifenilfosfina)	41
3.9.2 - Síntese do complexo de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ ($\text{dppb} =$ 1,4-bis(difenilfosfina)butano)	42
3.9.3 - Síntese do complexo de fórmula $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$	42
3.9.4 - Síntese do complexo binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$	42
3.9.5 - Síntese dos complexos do tipo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ ($\text{L} =$ piridina (py), 4-metilpiridina (4-Mepy), 4-vinilpiridina (4-Vpy), 4- <i>terc</i> -butilpiridina (4- ^t Bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy)	43

3.9.6	- Síntese do complexo do tipo <i>tc</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (dppb)] ⁷⁰	44
3.9.7	- Síntese do complexo do tipo <i>ct</i> -[RuCl ₂ (CO) ₂ (dppb)] ⁷⁰	44
3.10	- Síntese dos complexos polímero-suportados	45
3.10.1	- Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] suportado em P4VP e APS	45
3.10.2	- Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] suportado em QT.....	46
4	Resultados e discussão	47
4.1	- Síntese e caracterização dos complexos de rutênio	47
4.1.1	- Microanálise e condutividade.....	47
4.1.2	- Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis).....	48
4.1.3	- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)....	50
4.1.4	- Susceptibilidade magnética (SM) e ressonância paramagnética de elétrons (RPE)	51
4.1.5	- Estudos eletroquímicos (CV e DPV)	53
4.1.6	- Difração de raios X de monocristal	55
4.2	- Síntese e caracterização dos complexos polímero-suportados de rutênio.....	58
4.3	- Reações catalíticas homogêneas: hidrogenação	63
4.3.1	- Estudo do mecanismo catalítico: hidrogenação.....	67
4.4	- Reações catalíticas heterogêneas: hidrogenação	75
4.5	- Reações catalíticas homogêneas: hidroformilação	77
4.5.1	- Estudo do mecanismo catalítico: hidroformilação	89
4.6	- Eletrodo modificado	94
4.6.1	- Síntese e caracterização do eletrodo modificado	94
4.6.2	- Detecção e quantificação dos fármacos	96
5	- Conclusões.....	108
6	- Referências bibliográficas	110

1 - Introdução

1.1 - Complexos de rutênio

A química dos complexos de rutênio tem atraído continua atenção, pela grande variedade e versatilidade de estruturas e reatividades exibida pelos compostos desse metal. Ênfase particular tem sido dada às suas propriedades de transferência de elétrons e suas habilidades de catalisar uma grande faixa de reações orgânicas homogêneas¹⁻⁵.

Desde a década de 70, época áurea para o desenvolvimento da química organometálica, estudos têm sido realizados a fim de medir a importância de efeitos estéricos e eletrônicos com carbonilos complexos e ligantes que apresentam ângulos de cone acentuados, os quais mostraram que o efeito estérico pode ser tão importante quanto o efeito eletrônico e, em alguns casos, pode até dominar, como foi descrito por Tolman⁶. Estrutura molecular, constantes de velocidade e de equilíbrio e deslocamento químico têm sido correlacionados com ângulo de cone. Um ligante pode influenciar a atividade de um catalisador de metal de transição pela modificação de fatores estéricos e eletrônicos, o que exerce profunda influência sobre a estabilidade e reatividade dos centros metálicos. Na prática, essa conduta é influenciada pela combinação desses dois fatores (estérico e eletrônico), porém, existem conceitos isolados que podem ajudar a prever o efeito dos ligantes não-participantes, como influência e efeito *trans*, propriedades doadoras-receptoras de elétrons e ângulo de cone⁷⁻⁹.

1.2 - Ligantes fosfínicos

Estudos de compostos de coordenação vêm se multiplicando devido à síntese de complexos com mistura de ligantes em sua esfera de coordenação, ou seja, ligantes que estejam coordenados ao centro metálico através de átomos como N, C, P, O, S, halogêneos, etc. Quando bifosfínicas

quelantes são usadas, suas propriedades estéricas exercem grande influência na geometria desses complexos, e desta forma, a combinação de fatores eletrônicos e estéricos determina a reatividade e estabilidade na esfera de coordenação do centro metálico^{6,10,11}.

As fosfinas possuem um par de elétrons capaz de formar ligações σ estáveis, e orbitais híbridos, do tipo $3p\sigma^*d\pi$ vazios capazes de receber elétrons¹². Assim, são adequadas à retrodoação. Esse tipo de interação entre metais e ligantes ocorre quando o metal possui orbitais preenchidos ou com razoável número de elétrons, e pode doá-los a orbitais vazios do ligante, com simetria adequada. Nesse sistema, a densidade eletrônica é sinergicamente compartilhada do ligante para o metal e do metal para o ligante, originando ligações mais estáveis (FIGURA 1.1).

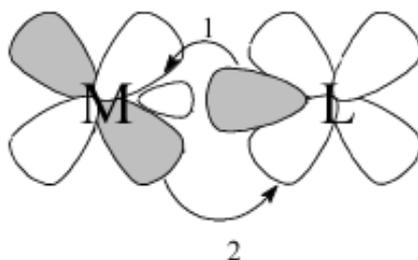


FIGURA 1.1- Representação das interações metal-ligante: 1= ligação σ ; 2= retrodoação π .

As fosfinas conseguem combinar as propriedades da ligação σ doadoras fortes, como a das aminas, com as propriedades π receptoras, semelhantes ao monóxido de carbono, tornando-se ligantes muito versáteis, capazes de estabilizar as valências mais altas e as mais baixas dos metais de transição¹².

Os ligantes de fósforo (III), quando coordenados a um metal, exercem alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico, labilizando a posição *trans* e estabilizando estados de oxidação mais baixos¹².

A possibilidade de variar os grupos substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes para o estudo dos efeitos dos

ligantes (L) na labilização da ligação de alguns complexos do tipo P - M - L, bem como na afinidade do centro metálico por tais ligantes¹³.

Outro aspecto interessante da versatilidade das fosfinas como ligantes refere-se ao impedimento estérico. Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo P(OR)₃ ou PR₃, é possível aumentar os ângulos R - P - R; variar os ângulos entre L e outros ligantes associados ao metal; aumentar a distância M - P e M - L; reduzir o caráter doador dos pares isolados do fósforo; favorecer baixos estados de oxidação; favorecer reações de adição oxidativa e intramolecular; favorecer a coordenação e a formação de isômeros, onde o impedimento estérico seja menor. Por essas razões, complexos de rutênio contendo fosfinas em sua constituição são amplamente usados em catálise homogênea, seja pelo envolvimento de reações de transferência de elétrons ou aproveitando a força do ligante para estabilizar o complexo^{3,14-17}.

1.3 - Ligantes piridínicos

Os ligantes N-heterocíclicos podem variar suas propriedades físicas e químicas com suas estruturas: sistemas aromáticos ou não, anéis de diferentes composições, compostos com anéis conjugados ou não, adição de grupos substituintes em diferentes posições¹⁸.

Um grande número de complexos de rutênio(II) contendo ligantes N-Heterocíclicos bi e monodentados tem sido estudado para diversas finalidades^{4,11,14,19-21}. Uma das características desses compostos é a possibilidade de mimetizar estruturas biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides. Esse tipo de complexo metal N-Heterocíclico é também muito estudado devido ao seu envolvimento em catálise redox e reações de transferência eletrônica. Dentre os ligantes N-Heterocíclicos pode-se destacar os ligantes piridínicos e bipyridínicos^{22,23}.

Os íons cloretos coordenados ao complexo [RuCl₂(bipy)₂] são pouco lábeis, entretanto, em condições adequadas, permitem uma grande variedade de compostos do tipo [Ru(bipy)₂L₂]ⁿ⁺ a serem preparados e

estudados, com a finalidade de investigar suas propriedades redox, fotoquímicas e fotofísicas, modificando o ligante (L) e seus substituintes. Estudos realizados por Birchall et al²⁴ mostraram que a troca do íon cloreto, em solvólise, fornece o produto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})(\text{L})]\text{Cl}$ (L = DMSO e py), numa reação de primeira ordem, em que a configuração do produto se mantém igual à do composto de partida (*cis* ou *trans*). Em particular, complexos desse tipo, em que tem-se L = ligantes polipiridínicos, estão entre os compostos de metais de transição mais intensivamente estudados por praticamente três décadas, devido a uma combinação de estabilidade química e redox, propriedades físicas e fotoquímicas.

1.4 - Influência e efeito *trans*

A influência *trans* é definida como a tendência com que um ligante (L) enfraquece a ligação oposta a ele (M-Y) no estado fundamental de um composto (L-M-Y), enquanto o efeito *trans* é definido como o efeito do ligante (L) sobre a velocidade de substituição do ligante oposto a ele (Y)²⁵. O efeito *trans* é de natureza puramente cinética, enquanto a influência *trans* é uma função termodinâmica²⁶. O efeito *trans* pode ser grande, da ordem de 10^6 ou mais na velocidade de reação e é observado em complexos que apresentam ligantes que são bons labilizadores *trans* em comparação com outros que contenham grupos com efeito *trans* menos acentuado. Sendo assim, de todos os efeitos específicos de um ligante na velocidade de reações de substituição em complexos, o efeito *trans* é o mais acentuado. Em vista de sua importância na cinética das reações químicas, esse efeito tem assumido suma importância no estudo do mecanismo de reações de substituição em complexos, principalmente de metais de transição²⁵.

Complexos de rutênio (II) com ligantes bipyridínicos e fosfínicos em sua esfera de coordenação vêm se multiplicando rapidamente e são muito promissores em processos fotocatalíticos e catalíticos. Bogado mostrou que os complexos *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ [dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano] apresentam atividade catalítica na epoxidação de olefinas, sendo que o isômero *cis* apresentou melhores resultados de

conversão de produto que o isômero *trans*. A epoxidação de alcenos utilizando esses complexos se mostrou dependente de: a) labilização da bifosfina no precursor catalítico e b) capacidade de quelação de ligantes que permanecem coordenados ao metal após a dissociação da bifosfina¹⁴.

A grande versatilidade desses ligantes (fosfínicos e piridínicos) associados a um centro metálico como o rutênio justifica o interesse em estudar seu comportamento eletroquímico e espectroscópico, bem como seu comportamento cinético^{19,27,28}.

Muitos grupos de pesquisa estão desenvolvendo a química sintética relacionada a complexos de rutênio, devido às suas múltiplas aplicações em diferentes campos científicos^{27,28}. Os complexos de rutênio têm sido usados como catalisadores ou precursores de catalisadores para uma variedade de propósitos incluindo hidrogenação, oxidação, formação de ligação C-C, adição nucleofílica a múltiplas bandas, isomerização, polimerização, etc.

1.5 - Química verde^{29,30}

A procura por tecnologias “limpas” e “verdes” se funde com a procura por sistemas catalíticos que utilizem agentes oxidantes (como o O₂) e agentes redutores (como o H₂) por substituição de rotas orgânicas clássicas, empregando quantidades estequiométricas de reagentes inorgânicos. Quantidades estequiométricas de oxidantes metálicos como Crômio(VI) e compostos de manganês ou redutores metálicos (Na, Mg, Fe, Zn) e hidretos metálicos (NaBH₄ e LiAlH₄) são ainda comumente usados, apesar da formação de grande quantidade de resíduos tóxicos e perigosos. Dentro desse cenário, o uso de reações catalisadas é muito atrativo, por minimizar os perigos na manufatura da química fina.

Um grande desafio para o desenvolvimento comercial e o uso prático de catalisadores homogêneos é a separação dos produtos da solução contendo o catalisador. Esse processo é frequentemente complicado e geralmente realizado por procedimentos complexos. Tentativas de melhorar a recuperação e a reciclagem do catalisador incluem o uso de sistemas

bifásicos ou a imobilização dos catalisadores em sólidos poliméricos, chamados complexos polímero-suportados. Porém complexos metálicos ancorados geralmente requerem modificações químicas no suporte e nos ligantes, o que pode afetar a atividade catalítica, uma vez que pode afetar a labilidade de ligantes, por exemplo. Para esses sistemas, os suportes mais comumente utilizados são sílica, alumina e carbono, e a separação do produto é geralmente alcançada por um método físico, como filtração ou simples centrifugação.

1.6 - Catálise homogênea

Industrialmente são importantes os processos catalíticos que empregam sistemas heterogêneos razoavelmente extensivos, mas o aumento na lista de aplicações e patentes envolvendo sistemas homogêneos indica que estes estão se tornando cada vez mais importantes. Um recente relato do Conselho de Pesquisa Científica (CPC) do Reino Unido indica que, num período de 10 a 20 anos, possivelmente metade dos sistemas catalíticos usados industrialmente será homogêneo. Sistemas catalíticos homogêneos são inerentemente mais simples do que os heterogêneos, dos pontos de vista químico e cinético, e são muito mais passíveis de execução²⁶.

Complexos de metais do grupo VIII, particularmente do metal platina, têm sido usados como catalisadores para uma variedade de reações homogêneas, incluindo hidrogenação, hidroformilação, oxidação, polimerização, carbonilação, decarbonilação, isomerização, alquilação e desproporcionamento; os substratos são comumente olefinas e acetilenos^{31,32}. Nos últimos cinco anos, um significativo número de artigos de revisão geral de catálise homogênea tem aparecido, juntamente com um número de pequenas revisões lidando somente com sistemas metálicos de platina. Sistemas de rutênio parecem ter sido menos estudados que seus homólogos de platina e ródio. Apesar disso, estudos de soluções envolvendo rutênio parecem estar ganhando ímpeto, o que, tomado em conjunto com o corrente interesse em complexos de rutênio como catalisador homogêneo, demonstra um crescente interesse nesse metal³³⁻³⁵.

Do ponto de vista prático a catálise homogênea é atrativa porque é altamente seletiva para a formação do produto desejado. Nos processos industriais em grande escala, os catalisadores homogêneos são preferidos para reações exotérmicas porque é mais fácil dissipar o calor de uma solução do que do leito sólido de um catalisador heterogêneo. Em princípio, toda molécula do catalisador homogêneo, em solução, é acessível aos reagentes, conduzindo, potencialmente, a uma atividade muito alta. A maior desvantagem da catálise homogênea é a necessidade de uma etapa de separação do produto, ao final da reação.

Normalmente, os complexos de todos os átomos metálicos de um grupo apresentam atividade catalítica para uma reação em particular, mas na maioria das vezes os complexos dos metais *4d* são superiores como catalisadores em relação aos seus congêneres mais leves e mais pesados. Em alguns casos, a diferença pode estar associada com a maior labilidade substancial dos compostos organometálicos *4d* em comparação com os seus análogos *3d* e *5d*.

A adição de hidrogênio a um alceno para formar um alcano é termodinamicamente favorável ($\Delta_r G = -101 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para toda conversão do eteno a etano). Entretanto, a velocidade da reação é muito lenta em condições ordinárias, na ausência de um catalisador. São conhecidos catalisadores homogêneos e heterogêneos eficientes para a hidrogenação de alcenos e que são usados em diversas áreas, como na produção de margarina e de produtos farmacêuticos e petroquímicos.

Todo ciclo catalítico homogêneo é composto por reações fundamentais (ou elementares), etapas que convertem os reagentes em produtos. No caso de catalisadores dos blocos *d* ou *f*, o início da reação geralmente mostra as ligações dos complexos metálicos com os reagentes que se ligam a eles para formar o produto. Apesar de o complexo metálico sofrer uma série de transformações, ele acaba reformando o complexo catalisador de partida, que pode, então, iniciar outra reação catalítica.

Devido ao fato de as espécies iniciais do catalisador serem regeneradas no final da reação catalítica, os mecanismos catalíticos são normalmente escritos como ciclos a serem seguidos no sentido horário. Uma

exceção a isso é a catálise de polimerização, na qual o produto após cada inserção de monômero é diferente. Cada etapa de um ciclo catalítico está formalmente em equilíbrio, mas muitos autores simplificam esta com uma única seta apontando para a direção da reação direta. Sondar o mecanismo detalhado de um ciclo catalítico pode ser extremamente difícil. Muitas das reações que se mostram fundamentais para construir os ciclos catalíticos são assumidas com base em mais de 50 anos de pesquisa de organometálicos e muitos exemplos estequiométricos.

1.6.1 - Catalisador

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, mas ele próprio não é consumido. Os catalisadores são amplamente utilizados na natureza, na indústria e no laboratório e estima-se que contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Por exemplo, uma etapa chave na produção de um dos produtos químicos industriais dominantes, o ácido sulfúrico, é a oxidação catalítica do SO_2 a SO_3 .

Catalisadores inorgânicos também são usados na produção das principais substâncias químicas orgânicas e derivados de petróleo, como combustíveis e plásticos polialcenos. Os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto por meio da destruição de poluentes quanto do desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formam menos produtos secundários indesejados³⁶.

Uma reação catalítica é mais rápida do que a versão não-catalisada da mesma reação, uma vez que os catalisadores fornecem um caminho de reação diferente, com uma energia de ativação menor. Um catalisador aumenta a velocidade dos processos introduzindo novos caminhos com energias de Gibbs de ativação menores (FIGURA 1.2)³⁷.

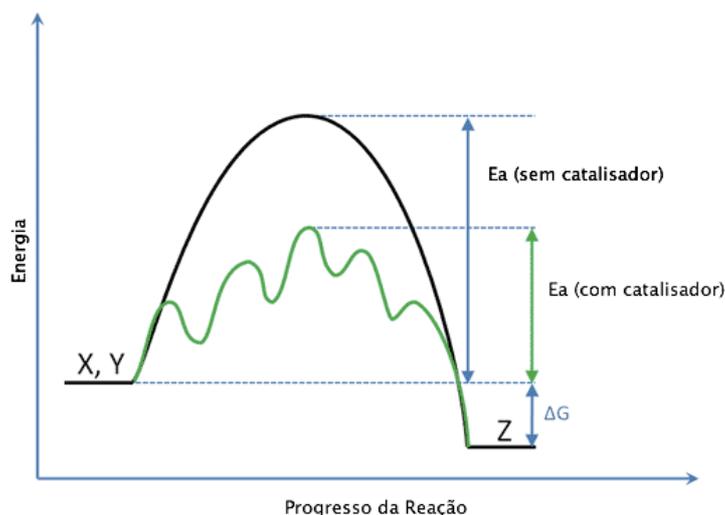


FIGURA 1.2 - Gráfico de energia, que mostra a diferença da E_a de uma reação catalisada, para uma reação sem o uso de catalisador³⁷.

O novo caminho introduzido pelo catalisador muda o mecanismo da reação para outro com forma diferente, com formação de intermediários e que apresentem máximos de energia menores que o da reação não catalisada. Entretanto, um ponto igualmente importante é que não ocorrem, no ciclo, intermediários catalíticos estáveis ou não-lábeis. Da mesma forma, o produto deve ser liberado numa etapa termodinamicamente favorável.

Dois testes rigorosos para qualquer mecanismo proposto são: a determinação das leis de velocidade e a elucidação da estereoquímica. Se forem postulados intermediários, suas detecções por ressonância magnética e espectroscopia no infravermelho também reforçarão o mecanismo.

Um catalisador altamente ativo, que resulte numa reação rápida mesmo em baixas concentrações, possui uma alta frequência de rotação (*turnover frequency* – TOF (h^{-1}))³⁸. A frequência de rotação é comumente usada para indicar a eficiência de um catalisador e pode ser calculada pela fórmula a seguir:

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = n_{\text{prod}} / (n_{\text{cat}} \times t)$$

n_{prod} = número de mols do produto, n_{reag} = número de mols do catalisador e t = tempo (horas).

Um catalisador seletivo produz uma proporção maior de um único produto com quantidades mínimas de produtos secundários. Na

indústria há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos. Por exemplo, quando se usa prata metálica para catalisar a reação de eteno com oxigênio para produzir óxido de etileno, a reação é acompanhada pela formação de CO_2 e de H_2O , que é termodinamicamente favorecida, mas indesejável. Essa falta de seletividade aumenta o consumo de eteno e, por isso, os químicos estão constantemente tentando descobrir um catalisador mais seletivo para a síntese do óxido de etileno.

Os catalisadores são classificados como **homogêneos**, se estiverem presentes na mesma fase que os reagentes. Normalmente, isso significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura reacional líquida. Os catalisadores são **heterogêneos** se estiverem presentes em uma fase diferente daquela dos reagentes; isso significa que eles estão presentes como sólidos e os reagentes se apresentam como gases ou em solução^{37,39}.

1.6.2 - Reações fundamentais^{12,26,36,37}

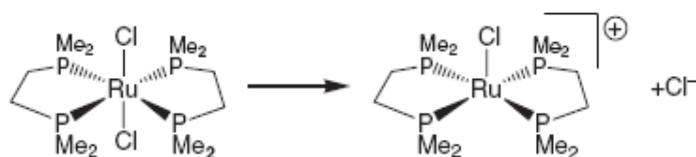
Há um número relativamente pequeno de tipos de reações inorgânicas/organometálicas fundamentais usadas para descrever várias etapas dos ciclos catalíticos. Estes são classificados em cinco classes de reações principais:

- i) Dissociação/associação dos ligantes (substituição);
- ii) adição oxidativa/eliminação redutiva;
- iii) hidrogenólise (reações combinadas) e ativação heterolítica de H_2 ;
- iv) inserção/eliminação migratória;
- v) ataque do reagente nucleofílico/eletrofílico em um ligante coordenado.

Destas, as quatro primeiras exercem tipicamente maiores papéis nos principais ciclos catalíticos. A contagem de elétrons desempenha um papel importante na identificação de alguns desses tipos de reação (principalmente adição oxidativa e eliminação redutiva).

1.6.2.1 - Dissociação e associação dos ligantes (reação de substituição)

Os tipos mais simples de reação são a dissociação do ligante (perda) e a associação (adição). Essas reações são criticamente importantes para a abertura de pontos de coordenação livres em um centro metálico, coordenando reagente(s) e, no final, perdendo o produto a partir do centro metálico. Ao lidar com um complexo com 18 elétrons ($18e^-$), a catálise se inicia. É quase, universalmente aceito, que, a menos que os reagentes já estejam coordenados, o primeiro passo em qualquer ciclo catalítico deve ser a dissociação de um dos ligantes existentes. Essa perda geralmente ocorre nas ligações metal-ligante mais fracas (M-L). O complexo *trans*-RuCl₂(dmpe)₂ (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂) da Equação (1) é $18e^-$ e considerado saturado, isto é, ele não tem qualquer orbital vazio que um ligante possa se coordenar. Portanto, um dos atuais ligantes precisa dissociar antes que qualquer reagente de entrada possa coordenar ao centro metálico. A forte doação dos grupos quelatos (dmpe) implica que o ligante mais facilmente perdido é um dos cloretos, para gerar o complexo catiônico penta-coordenado com $16e^-$. Essa dissociação do ligante ocorre geralmente com a ajuda de gás de síntese, solvente, substrato, base, etc. Este complexo pode agora adicionar outro ligante por meio de uma reação de associação (adição) de ligante.

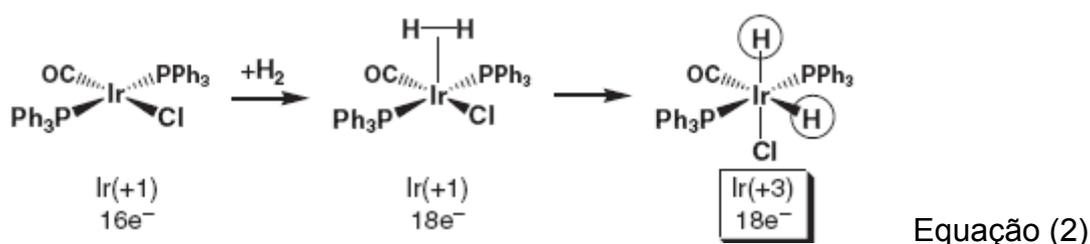


Equação (1)

1.6.2.2 - Reações de adição oxidativa e eliminação redutiva

Uma reação de adição oxidativa é aquela em que um ligante é adicionado a um centro metálico com uma contagem de elétrons d^2 ou superior, fazendo com que oxide o metal, normalmente $2e^-$. Os dois elétrons

são transferidos do centro metálico para o ligante coordenado, quebrando uma ligação covalente (σ ou π) e formando dois novos centros aniônicos. Pelo menos um desses novos centros aniônicos ligantes acaba ligado ao centro metálico. Existem duas principais classes de moléculas (substratos) que podem promover adições oxidativas aos centros metálicos: não-eletrofílicas e eletrofílicas. As reações de adição oxidativa com qualquer classe de substratos são favorecidas por complexos metálicos que são mais ricos em elétrons. Os substratos não-eletrofílicos mais comuns são: H_2 , Si-H, P-H, S-H, B-H, N-H, S-S, C-H, alcenos e alcinos. Um critério importante para esses substratos não-eletrofílicos é que eles exigem um sítio de coordenação estericamente acessível aberto sobre o metal (configuração de $16e^-$ ou inferior), no qual eles precisam se pré-coordenar antes de iniciar a adição oxidativa ao centro metálico. Para esses substratos, ambos os átomos ligantes geralmente se tornam coordenados em posição *cis* ao centro metálico após a adição oxidativa como aniônicos π -doadores (subsequentes rearranjos do ligante podem ocorrer). O H_2 é o substrato mais comum e importante para a catálise e uma reação bem estudada é mostrada na Equação (2).



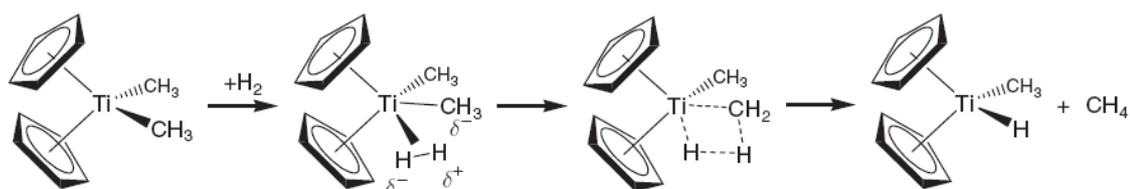
Os alcenos e alcinos normalmente se coordenam por simples σ -doação para o sistema π do centro metálico. Mas se o complexo metálico é bastante rico em elétrons e/ou o alceno/alcino é um grupo retirador de elétrons, a adição oxidativa pode ocorrer de forma metalociclopropanos (para alcenos) ou metalociclopropenos (para alcinos).

A reação de eliminação redutiva é justamente o contrário da adição oxidativa. É uma reação em que dois ligantes aniônicos com geometria *cis* acoplam juntos sobre um centro metálico. Cada ligante aniônico empurra um elétron de volta para o metal (no caso de um complexo

monometálico) para reduzi-lo por $2e^-$. Os ligantes aniônicos então acoplados geralmente caem fora do centro metálico como uma molécula neutra em uma etapa separada de dissociação do ligante (frequentemente assumido). Eliminações redutivas são favorecidas pelo centro metálico deficiente em elétrons (catiônicos, $16e^-$ ou menos, ligantes retiradores de elétrons).

1.6.2.3 - Hidrogenólise (reações combinadas) e clivagem heterolítica de H_2

Os complexos metálicos de configuração d^0 , naturalmente, não podem realizar reações de adição oxidativa. Esses complexos, no entanto, podem reagir com H_2 de forma combinada, como mostrado na Equação (3). Esse tipo de reação é chamado hidrogenólise. A hidrogenólise é um processo catalítico de cisão molecular por meio da utilização de hidrogênio a altas pressões e temperaturas. Isto é, trata-se de inserir, em pontos específicos das moléculas do substrato, átomos de hidrogênio, provocando a “quebra” daquelas moléculas e produzindo produtos de interesse comercial a partir do substrato. Ela ocorre mais comumente com ligantes alquila e halogenetos em centros metálicos d^0 que reagem com H_2 . Um ponto de coordenação vazio no centro metálico é necessário para pré-coordenar o ligante H_2 .



Equação (3)

Uma reação semelhante é fundamentalmente a clivagem heterolítica de H_2 por um centro metálico e uma base para gerar um ligante hidreto (H^-) coordenado ao centro metálico e H^+ presos à base. A clivagem heterolítica não envolve a oxidação do centro metálico e pode ocorrer em sistemas d^0 ou superior. Nos complexos de Ru, por exemplo, acredita-se que a ativação do H_2 ocorra desta forma. A FIGURA 1.3 mostra dois mecanismos possíveis para a realização desta reação para $RuCl_2(PPh_3)_3$. O caminho

inferior de clivagem heterolítica é o mecanismo geralmente proposto com a coordenação de H_2 a um ponto de coordenação vazio no Ru, seguido por interação de base para completar a polarização do H_2 em H^- coordenados ao metal, e H^+ captado pela base. No entanto, também se pode considerar este um mecanismo de hidrogenólise, como mostra o caminho superior na FIGURA 1.3, com subsequente aprisionamento do HCl pela base para impedir reações de volta simples. Em hidrogenólise, muitos aspectos podem ser considerados como uma ativação heterolítica “intramolecular” de H_2 . Se um sistema requer a adição de uma base para auxiliar na formação da ligação M-H, um ligante, geralmente lábil, reage em uma ativação H_2 heterolítica.

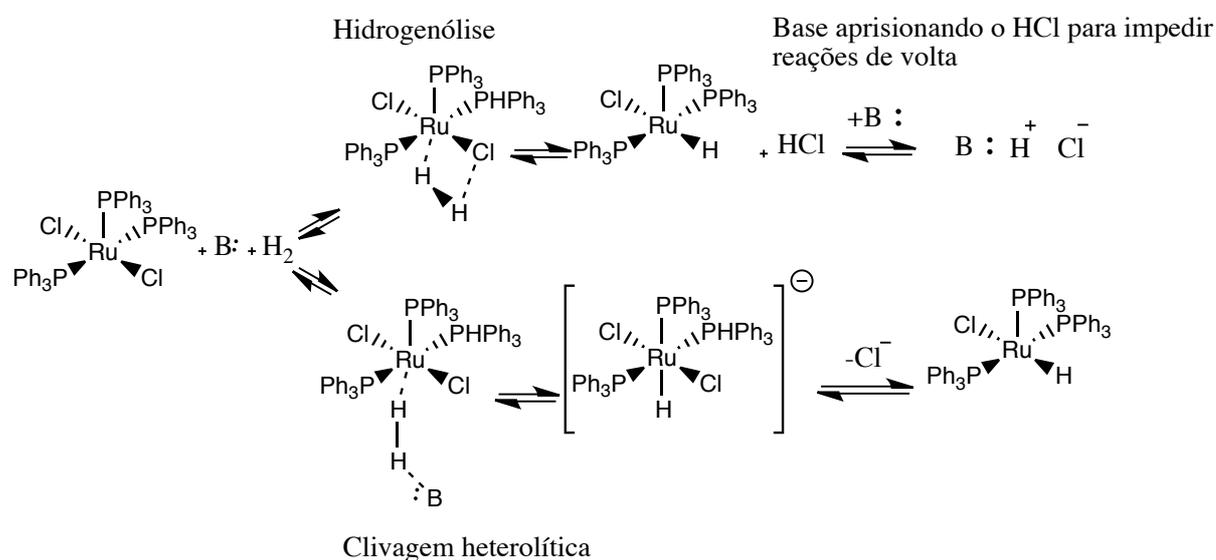
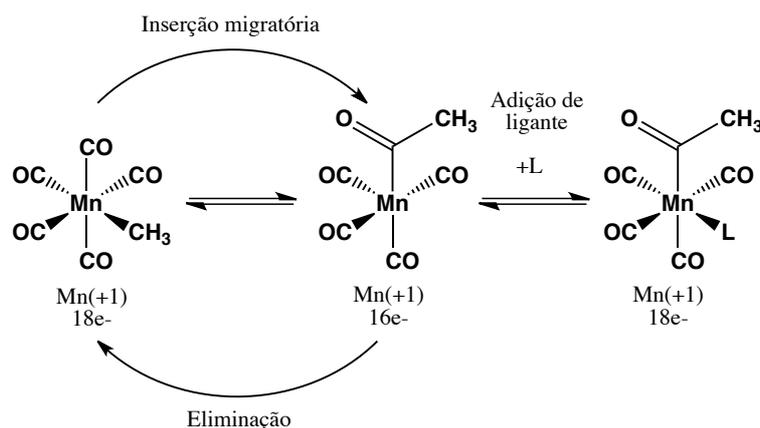


FIGURA 1.3 - Duas possíveis formas de ativar H_2 em um complexo de rutênio sem fazer uma adição oxidativa. A via superior é a hidrogenólise, enquanto o mecanismo inferior é a clivagem heterolítica.

1.6.2.4 - Inserções migratórias e eliminações

Uma reação de inserção migratória ocorre quando um ligante com geometria *cis* aniônico e neutro, em um complexo metálico, se acopla para gerar um novo ligante coordenado aniônico. Um exemplo de inserção migratória de um grupo CO e um grupo metila é mostrado na Equação (8), para produzir um ligante acila.



Este novo ligante aniônico é composto das espécies originais neutras e aniônicas, agora ligado a outro. Geralmente não há alterações no estado de oxidação ou na contagem de elétrons d no centro metálico, mas a contagem eletrônica global sobre o metal diminui $2e^-$. O orbital vazio gerado pela reação de inserção migratória pode permitir que ocorra o reverso de uma reação de inserção migratória, que é chamada de reação de eliminação. Para parar (ou inibir) a reação reversa (eliminação), que ocorre depois de uma inserção migratória, muitas vezes acrescenta-se um ligante para coordenar a este orbital vazio. Este às vezes é chamado de “ligante de retenção”. Inserções migratórias são normalmente mais favorecidas em centros metálicos mais deficientes em elétrons.

Um alceno e um hidreto geralmente reagem por meio de uma migração do ligante hidreto para o alceno coordenado. A reação inversa é chamada de eliminação de hidreto e normalmente é bastante favorável, se houver um orbital *cis* vazio para o ligante alquil.

Um ponto fundamental para reações de eliminação é que deve-se ter um orbital vazio que seja *cis* ao grupo que está fazendo a reação de eliminação. Alternativamente, deve haver um *cis*-ligante lábil que possa facilmente dissociar e abrir um orbital vazio para permitir a eliminação.

1.6.3 - Hidrogenação

Hidrogenação é a reação química que ocorre quando uma molécula é obtida pela adição de hidrogênio a uma ligação insaturada (aquela que

contém dupla ou tripla ligação), normalmente na presença de um metal catalisador como níquel, platina ou paládio e dando origem a um alceno^{35,40-42}. Esse processo é utilizado principalmente pela indústria alimentícia, na produção de margarinas a partir de óleos vegetais. É uma reação exotérmica, entretanto não ocorre em temperatura ambiente sem a presença de um catalisador e pode ser dividida em hidrogenação homogênea e hidrogenação heterogênea.

1.6.4 - Mecanismos de hidrogenação catalisados por complexos metálicos

A hidrogenação é uma das mais simples reações catalíticas que faz uso dos quatro tipos de reação principal (associação/dissociação de ligante, adição oxidativa/eliminação redutiva, hidrogenólise/ativação de H_2 heterolítico e inserções migratórias). O catalisador de Wilkinson⁴³, $[RhCl(PPh_3)_3]$, e as variantes relacionadas, têm sido extensivamente estudados e representam um excelente ponto de partida para a análise de várias etapas dos mecanismos catalíticos. As propostas e mecanismos geralmente aceitos para o catalisador de Wilkinson são mostrados na FIGURA 1.4. A perda de PPh_3 do estericamente lotado $[RhCl(PPh_3)_3]$ é fácil e as espécies tri-coordenadas, $[RhCl(PPh_3)_2]$, são quase 900 vezes mais reativas para H_2 em relação ao complexo tri-fosfínico de partida. A etapa determinante da velocidade, no entanto, é a coordenação do alceno ou a inserção migratória do alceno e hidreto para produzir o intermediário Rh-alkil⁴⁴.

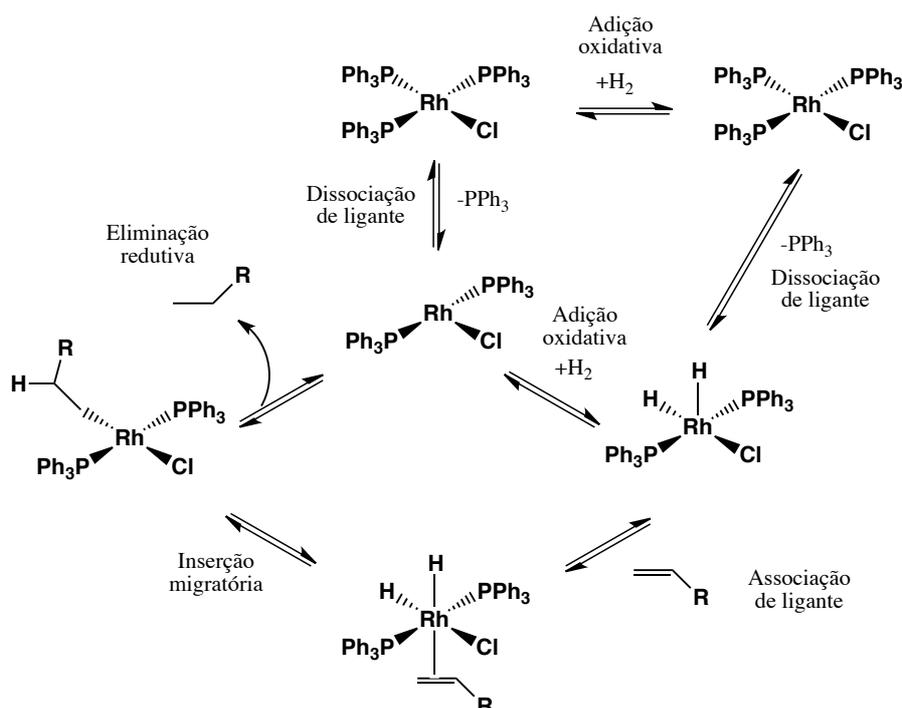


FIGURA 1.4 - Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Todos os catalisadores de hidrogenação que operam por meio da adição oxidativa de H_2 ao centro metálico para produzir um dihidreto têm mecanismos fundamentalmente semelhantes. O alceno pode já estar coordenado ao centro metálico antes da adição oxidativa do H_2 , enquanto ainda há um sítio de coordenação vazio disponível para se ligar a molécula de H_2 ao metal. A inserção migratória de um dos ligantes hidreto e alceno coordenados produz, então, um alquila. Se o alquila é *trans* ao ligante hidreto remanescente, um rearranjo ligante tem de ocorrer para orientá-los em posição *cis* um ao outro. A etapa final é a eliminação redutiva do ligante alquila e do ligante hidreto restante, seguida de dissociação do produto alceno saturado⁴⁵.

Catalisadores de Ru para reações de hidrogenação também podem apresentar alta atividade, mas acredita-se que eles geralmente operam via ativação heterolítica do hidrogênio por base-assistida. A FIGURA 1.5 mostra previamente como as espécies do catalisador ativo monohidreto $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ poderiam ser geradas por qualquer hidrogenólise (seguida por base de retenção do HCl produzido) ou clivagem heterolítica do H_2 por base-

assistida direta. A figura ilustra os dois possíveis caminhos mecanicistas para hidrogenação catalisada por Ru. Eles só diferem pela forma como o H_2 é coordenado e reage no centro metálico. O caminho hidrogenólise central tem o H_2 ligado ao metal e, em seguida, formando um estado de transição de quatro-centro com o ligante alquil, levando à dissociação do alceno saturado e à regeneração do catalisador de partida, $RuHCl(PPh_3)_3$. O outro caminho para o lado esquerdo do ciclo envolve a clivagem heterolítica de base-assistida do H_2 para dar um complexo aniônico, $[RuHCl(alquil)(PPh_3)_3]^-$. A eliminação redutiva do produto alceno leva a um complexo de Ru aniônico $[RuCl(PPh_3)_3]^-$, que pode então ser protonado para produzir o catalisador de partida. Esta etapa de protonação é também classificada como adição oxidativa formal de H^+ ao centro metálico, gerando o catalisador de Ru(II)-hidreto. Pode-se argumentar que o mecanismo de hidrogenólise direta é mais atraente porque evita uma eliminação redutiva do complexo aniônico bastante rico em elétrons $[RuHCl(alquil)(PPh_3)_3]^-$ que é formado na etapa heterolítica.

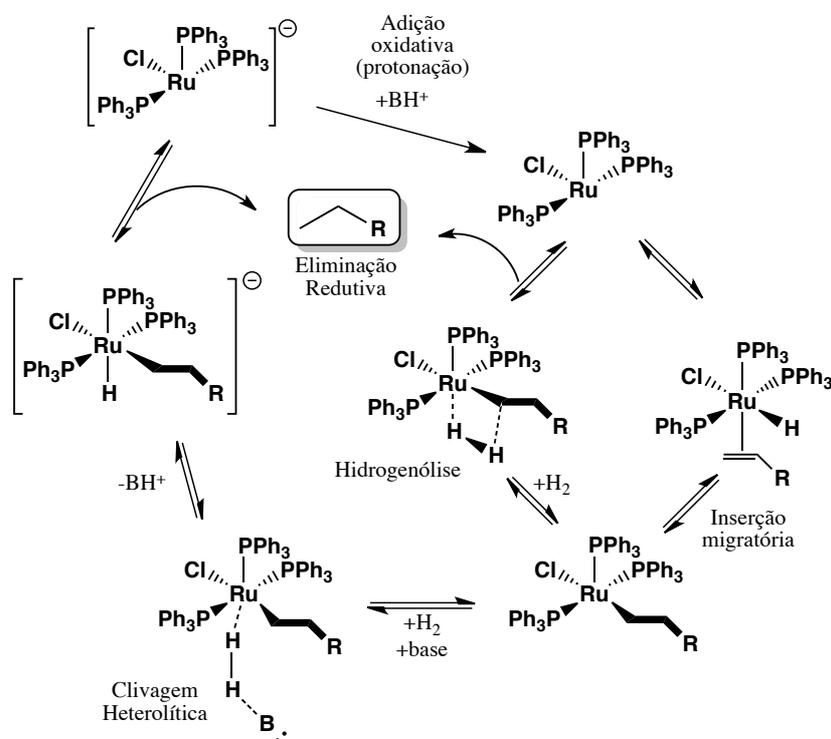


FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a hidrogenação catalisada por Ru mostrando hidrogenólise (centro) e base-assistida ativação heterolítica de H_2 (lado esquerdo).

O tipo final de ciclo de hidrogenação envolve o que se acredita ser hidrogenólise pura para um catalisador de lantanídeo d^0 . Marks e colaboradores relataram a atividade extraordinária do $(Cp^*_2LuH)_2$ para a hidrogenação de alcenos e alcinos. O complexo monometálico catalisa a hidrogenação do 1-hexeno com um TOF = 120.000 h^{-1} a 1 atm H_2 , 25°C . Este é um dos mais ativos catalisadores de hidrogenação conhecidos. Embora Lu (III) tenha uma configuração de $f^{14}d^0$, os elétrons f apresentam energias suficientemente baixas para não participarem de reações de adição oxidativa. Assim, a proposta é que o centro Lu ative H_2 por meio de um mecanismo de hidrogenólise.

1.6.5 - Hidroformilação

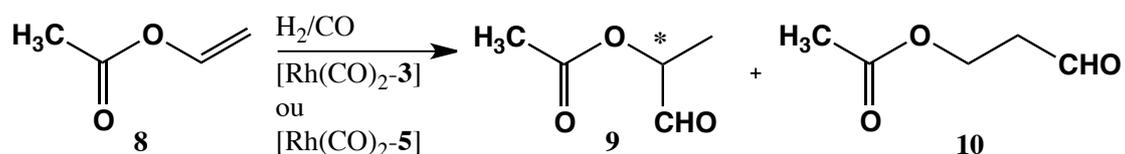
A hidroformilação é um processo que obtém aldeídos a partir de gás de síntese (CO e H_2) e alceno. Essa reação foi descoberta por Ruhrchemie em 1930 e passou para o processo industrial a partir de 1945, para a obtenção de álcoois de cadeia longa para a produção de detergentes. Atualmente os álcoois obtidos por esse processo são o n-butanol e o 2-etilhexanol, ambos obtidos a partir do propeno. A produção de propanal e conseqüentemente a preparação de ácido propanóico a partir do eteno, também tem valor comercial. A produção desses e outros derivados por meio da reação de hidroformilação excede 10 M/ano^{46} .

Numa reação de hidroformilação, um alceno, CO e H_2 reagem para formar um aldeído contendo um átomo de C a mais que no alceno original. Essa reação também é chamada de oxo-síntese. Complexos de cobalto e ródio são os mais utilizados para esse tipo de reação⁴⁷.

Em estudo realizado por Cesarotti et al⁴⁸, complexos de ródio foram sintetizados e utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação e hidroformilação assimétricas de alcenos. Mostrou-se que a hidroformilação assimétrica é uma poderosa ferramenta de síntese para o preparo de aldeídos opticamente ativos, que são precursores extremamente valiosos para uma série de aditivos das indústrias farmacêutica, alimentícia e agroquímica. Na tabela abaixo (Tabela 1.1), estão listados, dentre outros, os

valores de conversão, mostrando uma seletividade acima de 95% para a formação de **9**.

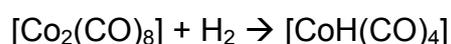
TABELA 1.1 - Hidroformilação assimétrica do vinilacetato com aminofosfonito-fosfito e aminofosfonito-fosfito-Rh(I)



Exp.	Catalisador	P-P/Rh	T (°C)	H ₂ /CO (atm)	S/Cat	Conversão % (h ⁻¹)	Binaphos/ligantes (b/l)	e.e. %
1	Rh(I)- 3a (ScRR)	1	50	50	675	90 (24)	97/3	32
2	Rh(I)- 3a (ScRR)	3	60	40	2076	5 (20)	>99/1	32
3	Rh(I)- 3a (ScSS)	3	60	35	2076	3 (20)	>99/1	18
4	Rh(I)- 5b (RcR)	3	60	40	2076	40 (20)	96/4	14
5	Rh(I)- 5b (RcR)	2	60	30	1285	35 (96)	99/1	19
6	Rh(I)- 5b (ScS)	2	70	100	1350	98 (60)	98/2	2
7	Rh(I)- 5b (ScR)	2	70	100	1350	90 (60)	96/4	6
8	Rh(I)- 5a (ScR)	2	60	70	1350	35 (60)	95/5	12

1.6.6 - Mecanismos de hidroformilação catalisados por complexos metálicos^{32,49-52}

O mecanismo geral da hidroformilação catalisada pela carbonila de cobalto foi proposto em 1961, por Heck e Breslow, por analogia com reações familiares da química de organometálicos (FIGURA 1.6). Nesse mecanismo proposto, um pré-equilíbrio é estabelecido de forma que o octacarbonildicobalto combina-se com o hidrogênio à alta pressão para produzir o complexo tetracarbonil-hidrocobalto:



Este complexo perde o CO para formar o complexo coordenativamente insaturado $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ (B):



O CO se coordena, então, a um alceno formando (C), o qual sofre uma reação de inserção com o ligante híbrido coordenado e coordena-se novamente com o CO. O produto dessa etapa é o (D), que, na presença de CO à pressão elevada, sofre inserção migratória e coordena-se com outro CO, formando o composto (E), que já foi observado por espectroscopia no infravermelho. Acredita-se que o aldeído seja formado pelo ataque do H_2 ou do complexo fortemente ácido $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ para formar o aldeído e gerar o $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ ou o $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, respectivamente. Qualquer desses complexos regenera o $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$, coordenativamente insaturado.

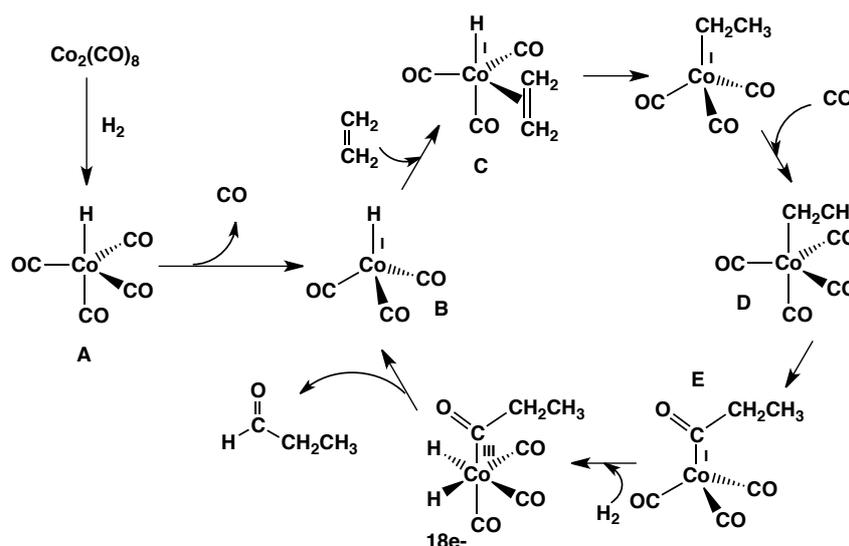


FIGURA 1.6 - Ciclo catalítico da hidroformilação de alcenos, por catalisador de cobalto

1.6.7 - Catalisador de Wilkinson e seu análogo de rutênio

Um dos sistemas catalíticos mais estudados é o complexo de Rh(I), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, frequentemente chamado de catalisador de Wilkinson. Esse importante catalisador hidrogena uma ampla variedade de alcenos e alquinos em pressão de hidrogênio próxima a 1 atm ou menor.

O ciclo dominante para a hidrogenação de alquenos terminais pelo catalisador de Wilkinson envolve a adição do H_2 ao complexo de 16 elétrons $[RhCl(PPh_3)_3]$ (A) para formar o complexo di-hidreto (B) de 18 elétrons. A dissociação do ligante fosfina em (B) resulta na formação do complexo (C) coordenativamente insaturado, que então, forma o complexo com alceno (D). A transferência do hidrogênio ligado ao átomo de ródio em (D) para o alceno coordenado produz um alquil complexo transiente de 16 elétrons (E). Esse complexo captura um ligante fosfina para formar (F) e uma migração de hidrogênio para o carbono resulta na eliminação reductiva do alceno e na formação de (A), que pode então repetir o ciclo (FIGURA 1.7)

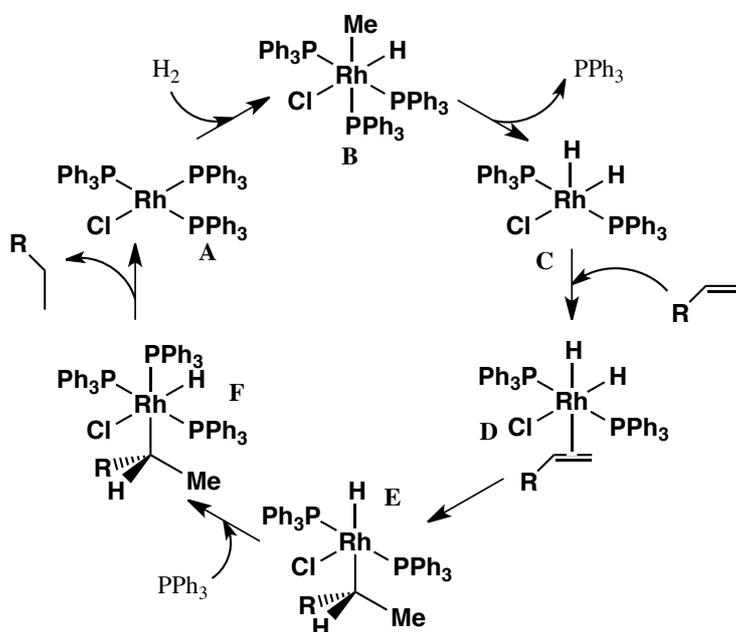


FIGURA 1.7 - Ciclo catalítico da hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson.

O catalisador de Wilkinson é altamente sensível à natureza do ligante fosfina e do substrato alceno. Complexos análogos com ligantes alquil fosfinas são inativos, presumivelmente porque estão mais fortemente ligados ao átomo metálico e não se dissociam facilmente.

O catalisador de Wilkinson é utilizado em síntese orgânica em escala de laboratório e na produção de substâncias químicas de alto valor agregado. Catalisadores semelhantes de Rh(I) com fosfina quiral têm sido

desenvolvidos para sintetizar produtos opticamente ativos por meio de reações enantiosseletivas.

Muitos complexos de rutênio(II) incluindo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_n]$ ($n = 3, 4$), $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ têm sido reportados para serem eficientes precursores de catalisadores de hidrogenação homogênea de alcenos, alcinos e CO_2 . Eles também reduzem muitos outros grupos insaturados, como o monóxido de carbono, aldeídos, cetonas e nitrogrupos. Por causa da sua reatividade proeminente, complexos metálicos de rutênio têm sido amplamente usados como precursores de catalisadores.

O complexo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, primeiramente reportado por Vaska e Diluzino em 1946, tem sido amplamente usado como catalisador devido à sua facilidade de preparação, propriedade de estabilidade ao ar e facilidade nas reações de substituição. Esse complexo de rutênio neutro tem mostrado boas propriedades catalíticas em um número de reações catalisadas homogeneamente como migração nas bandas $\text{C}=\text{C}$, hidrogenação de olefinas, aldeídos, cetonas, aldeídos α,β -insaturados, nitroarenos, N- e S-heterocíclicos e hidroformilação de alcenos (FIGURA 1.8)^{52,53}. Devido a essas propriedades, muito interesse tem sido dado ao uso de $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ como catalisador ou como material de partida para preparação de muitos outros complexos de Ru(II).

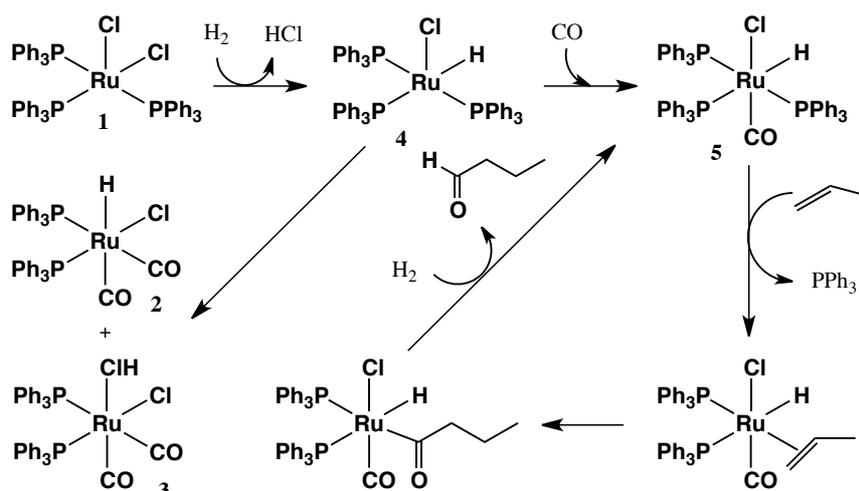


FIGURA 1.8 - Mecanismo de hidroformilação de alcenos, utilizando o catalisador de Wilkinson de rutênio⁵³.

1.7 - Complexos polímero-suportados

Atenção especial tem sido dedicada a estudos sobre os chamados complexos polímero-suportados como catalisadores, não só porque há preocupações práticas no uso homogêneo de catalisadores, tais como a separação dos produtos do catalisador e ligante, mas também porque esses catalisadores suportados desempenham um papel crucial na síntese de novos complexos. Estudos contendo catalisadores polímero-suportados têm sido realizados em reações de hidrogenação, desidrogenação, oxidação, hidroformilação, entre outras⁵⁴⁻⁵⁷.

Uma série de reações de hidrogenação foi estudada utilizando como catalisador complexos polímero-suportados de paládio^{57,58} do tipo Pd(AAEMA)₂ [AAEMA = forma desprotonada do 2-(acetoacetoxi)etil metacrilato] e seus análogos obtidos pela copolimerização do complexo Pd(AAEMA)₂ com etilmetacrilato (EMA) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). Elas apresentaram altas conversões de 1-octino (78%) com uma seletividade de 94% para 1-octeno; a hidrogenação do fenilacetileno converteu 78% de estireno em 2,5 horas e 99% de etilbenzeno após 7 horas de reação (TABELA 1.2).

TABELA 1.2 - Hidrogenação de compostos insaturados sob 1 atm de H₂ à temperatura ambiente, na presença de paládio suportado (razão molar Pd/substratos = 1/160)

Substrato	t (h)	Conversão (%)	Produtos	Seletividade (%)
1-hepteno	2	100	n-heptano	100
cicloexeno	2	100	cicloexano	100
1-octino	2,5	78	1-octeno	94
			n-octano	6
	5	100	n-ontano	100
fenilacetileno	2,5	78	estireno	95
			etilbenzeno	5
	7	100	etilbenzeno	99
			oligomeros	1

Polímeros funcionais podem ser suportes muito eficientes de catalisadores, uma vez que fornecem a maior parte de seu enquadramento estérico estabilizado e vários locais obrigatórios para simultâneas interações com as partículas e os substratos. O Poli(4-vinilpiridina) (P4VPy)^{40,57} é particularmente atraente devido à forte afinidade do grupo piridil a nanopartículas metálicas e devido à sua capacidade de interagir com espécies polares, como quinolina, por ligações de hidrogênio. É facilmente protonado (pKa 7,4), proporcionando materiais capazes de sofrer fortes interações eletrostáticas com espécies carregadas, o que pode levar a um aumento da atividade catalítica. Esse polímero também é termicamente estável e resistente à degradação por ácidos, bases, agentes oxidantes e redutores. Imobilização de nanopartículas metálicas ou complexos de Ru-NH₃ em P4VPy foram relatados para aplicações ópticas e magnéticas.

Vários metais estabilizados em poliestireno-poli(4-vinilpiridina) foram utilizados na hidrogenação de duplas e triplas ligações; hidrogenação de acetofenona por catalisadores Pd/P4VPy e hidrogenação de quinolina por nanopartículas de rutênio imobilizadas em P4VPy foram descritas.

Polipiridina, polianilina, poliestireno, sílica e alumina e quitosana também são polímeros utilizados como suportes para inserção de complexos ou nanopartículas metálicas em áreas diversas da química, incluindo a catálise homogênea^{39,58-60}.

O catalisador de Jacobsen, um complexo de manganês salen, foi imobilizado por coordenação do centro metálico aos grupos NH₂ da quitosana (FIGURA 1.9) e utilizado como catalisador na oxidação de cicloocteno (Tabela 1.3). A imobilização desses complexos em um sólido apoio não só diminui a inativação do catalisador, uma vez que se torna muito menos móvel, mas também proporciona uma fácil recuperação a partir do meio de reação, permitindo a recuperação imediata do catalisador⁶¹.

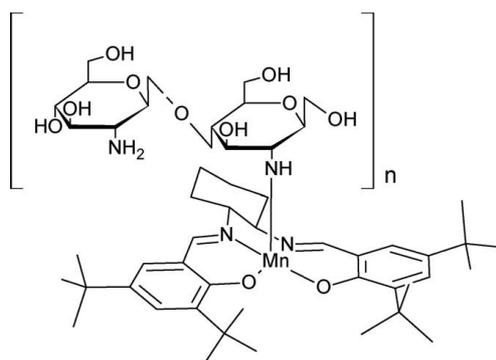


FIGURA 1.9 - Catalisador de Jacobsen, imobilizado em membrana de quitosana.

Devido às limitações de sistemas catalíticos homogêneos, como a lenta difusão do reagente no sítio do catalisador, acredita-se que, neste caso, a membrana de quitosana provavelmente age como um mediador de reação entre o substrato (fase orgânica) e o oxidante hidrofílico dissolvido na fase aquosa. O substrato e o oxidante estão ambos juntos ao sistema membranoso, que promove a difusão desses compostos ao sítio do catalisador onde a reação ocorre.

TABELA 1.3 - Resultados obtidos na oxidação do cicloocteno, catalisado por Mn(salen)-Chit e Mn(salen)

Catalisador	Oxidante	Produto (óxido cicloocteno)	
		TOF (h^{-1})	Rendimento (%)
Mn(salen)-Chit	m-CPBA	160	39
Mn(salen)-Chit	m-CPBA	114	28
Mn(salen)	m-CPBA	98	24
Mn(salen)-Chit	t-BuOOH	13	3
Mn(salen)-Chit	t-BuOOH	13	3
Mn(salen)	t-BuOOH	nd	nd

*Reação depois de 6h; nd = não detectado.

1.8 - Eletrodos modificados

Eletrodos modificados são comumente utilizados como sensores eletroquímicos para detecção de diversos fármacos. Eletrodos modificados com complexos metálicos polímero-suportados estão sendo cada vez mais estudados, devido à sua alta capacidade de transferência de elétrons.

Complexos de rutênio também têm sido bastante estudados como sensores eletroquímicos. Quitosana (QT) é um pseudo polissacarídeo extraído principalmente da carapaça de crustáceos (FIGURA 1.10).

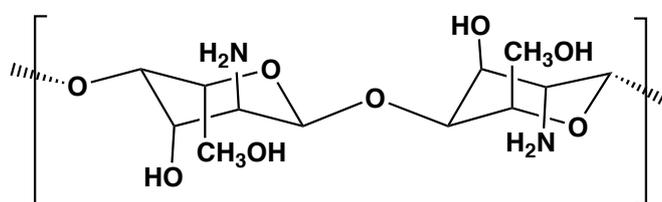


FIGURA 1.10 - Estrutura da quitosana.

A quitosana é de grande interesse de estudo, devido à sua grande aplicabilidade em diversas áreas, como biotecnologia, cosmética, alimentícia, produtos biomédicos (pele artificial, lentes de contato etc.), formação de filmes, pós e fibras. Isso a torna uma grande candidata a suporte de complexos para catálise em fase líquida. Tem recebido grande atenção no design de eletrodos modificados, como o eletrodo de carbono vítreo (GCE), e em aplicações em eletroanálises, devido a propriedades como sua grande capacidade de formar filmes, biocompatibilidade, o fato de não ser tóxica, biodegradabilidade, baixo custo, alta susceptibilidade a sofrer modificações químicas e boa adesão. Assim, essas propriedades tornam este biopolímero uma excelente escolha para a elaboração de biossensores^{58,61-66}.

Os métodos para preparação de filmes de QT, podem ser divididos em quatro grupos: evaporação de solvente, neutralização, *cross-linking* (processo químico para ligar uma cadeia polimérica em outra)⁶⁷ e o método de gelificação iônica (formação de nano e micropartículas).

2 - Objetivos

2.1 - Geral

Este trabalho teve como objetivo geral: síntese, caracterização e aplicação em catálise homogênea de complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos e piridínicos, bem como a síntese, caracterização e aplicação em catálise heterogênea de complexos de rutênio polímero-suportados.

2.2 - Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Síntese de complexos de rutênio(III) de fórmula geral: $mer-[RuCl_3(dppb)(N)]$, onde N = piridina (py), 4-metilpiridina (4-Mepy), 4-vinilpiridina (4-Vpy), 4-*terc*-butilpiridina (4-^tBupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy);
- Caracterização dos complexos utilizando técnicas como: microanálise, condutividade, ressonância paramagnética de elétrons (RPE), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis), voltametria cíclica (CV) e de pulso diferencial (DPV) e difração de raios X de monocristal;
- Aplicação dos complexos sintetizados, como catalisadores, em reações de hidrogenação e hidroformilação de substratos orgânicos;
- Síntese de complexos de rutênio polímero-suportados, utilizando como suporte os polímeros: Poli-4-vinilpiridina (P4VP), quitosana (QT) e aminopropilsílica (APS);
- Caracterização dos complexos polímero-suportados utilizando técnicas como: difração de raios X de pó, (DRXP), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia de absorção atômica (EAA);
- Aplicação dos complexos polímero-suportados, como catalisadores, em reação de hidrogenação do cicloexeno.
- Modificação de eletrodo de carbono vítreo (GCE) com filme formado por complexo de rutênio suportado em quitosana;
- Aplicação do GCE modificado como sensor eletroquímico na detecção e quantificação de acetaminofeno e citrato de sildenafil.

3 - Parte experimental

3.1 - Ligantes

Fosfínicos

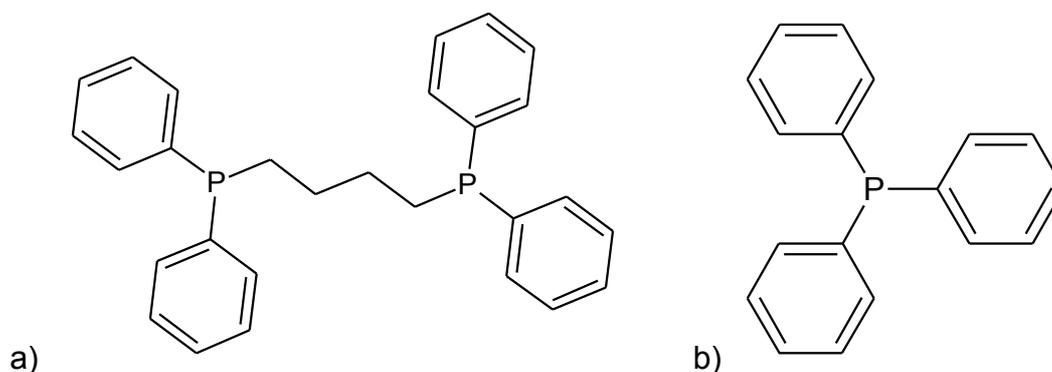


FIGURA 3.1 - Estruturas dos ligantes fosfínicos utilizados: a) 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) [MM= 426,43 g.mol⁻¹]; b) trifenilfosfina (PPh₃) [MM= 262,28 g.mol⁻¹].

N-heterocíclicos

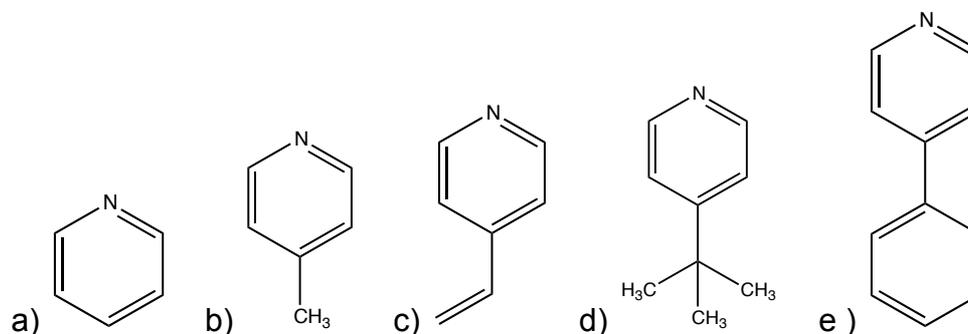


FIGURA 3.2 - Estruturas dos ligantes N-heterocíclicos utilizados: a) Piridina (py) [MM = 79,10 g.mol⁻¹ e d= 0,98 g.mL⁻¹]; b) 4-Metilpiridina(4-Mepy) [MM= 93,13 g.mol⁻¹ e d= 0,96 g.mL⁻¹]; c) 4-Vinilpiridina (4-Vpy) [MM= 105,14 g.mol⁻¹ e d= 0,97 g.mL⁻¹]; d) 4-*terc*-Butilpiridina (4-^tBupy) [MM = 135,21 g.mol⁻¹ e d= 0,92 g.mL⁻¹]; e) 4-Fenilpiridina (4-Phpy) [MM = 155,20 g.mol⁻¹].

3.2 – Suportes poliméricos

Poli-4-vinilpiridina

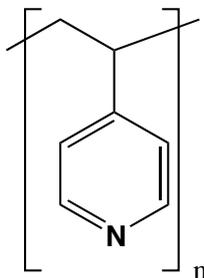


FIGURA 3.3 – Estrutura da unidade do polímero poli-4-vinilpiridina.

Aminopropil sílica

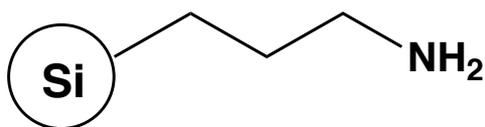


FIGURA 3.4 - Estrutura da sílica funcionalizada, aminopropil sílica.

Quitosana

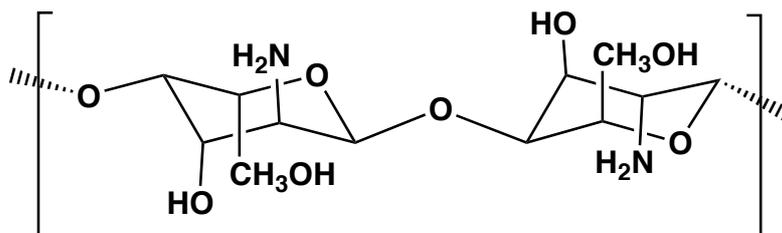


FIGURA 3.5 - Estrutura da unidade do polímero natural quitosana.

3.3 - Substratos e produtos

Substratos

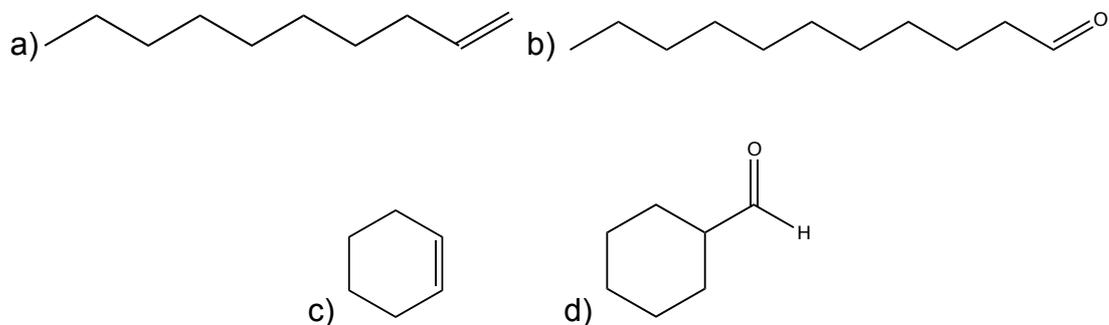


FIGURA 3.6 - Estruturas dos compostos utilizados como substratos: a) 1-deceno [MM = 140,27 g.mol⁻¹ e d= 0,74 g.mL⁻¹]; b) undecanal [MM = 170,29 g.mol⁻¹ e d= 0,82 g.mL⁻¹]; c) cicloexeno [MM = 82,14 g.mol⁻¹ e d= 0,811 g.mL⁻¹]; d) cicloexanocarboxaldeído [MM = 112,17 g.mol⁻¹ e d= 0,92 g.mL⁻¹].

Produtos

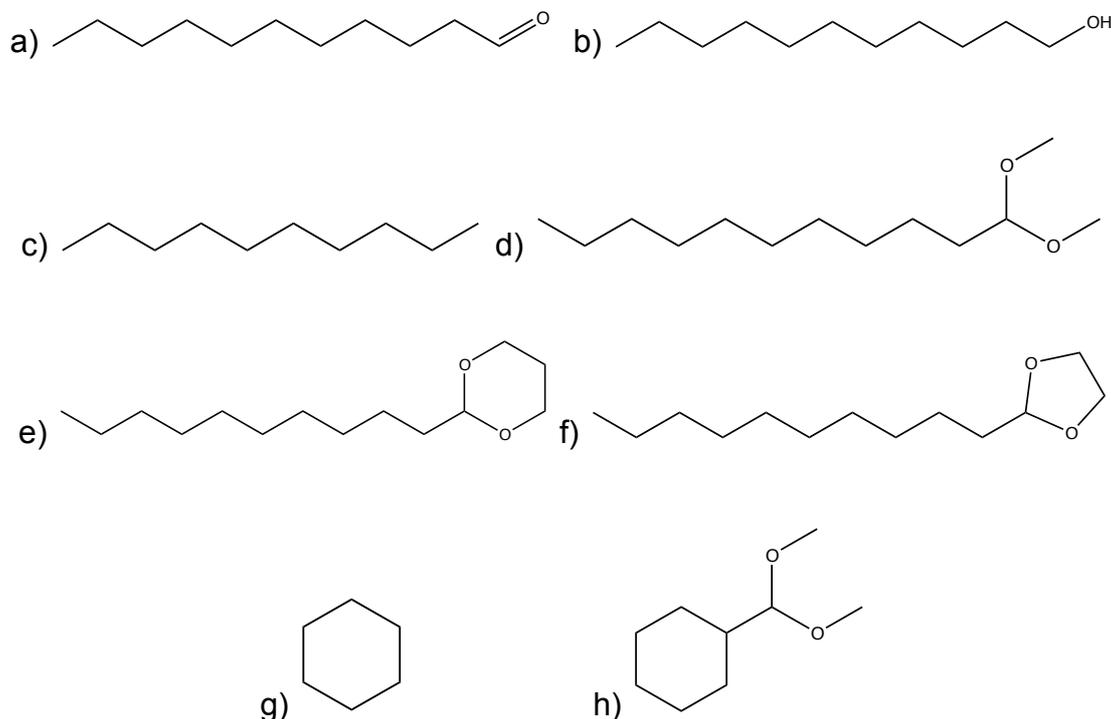


FIGURA 3.7 - Estruturas dos compostos obtidos como produtos: a) undecanal [MM = 170,29 g.mol⁻¹ e d= 0,82 g.mL⁻¹]; b) undecanol [MM = 172,31 g.mol⁻¹ e d= 0,82 g.mL⁻¹]; c) decano [MM = 142,28 g.mol⁻¹ e d= 0,73 g.mL⁻¹]; d) 1,1-dimetoxi-undecano [MM = 216,36 g.mol⁻¹ e d= 0,84 g.mL⁻¹]; e) 2-decil-1,3-dioxano [MM = 228,37 g.mol⁻¹ e d= 0,88 g.mL⁻¹]; f) 2-decil-1,3-dioxalano [MM = 214,34 g.mol⁻¹ e d= 0,89 g.mL⁻¹]; g) cicloexano [MM = 84,16 g.mol⁻¹ e d= 0,77 g.mL⁻¹]; h) dimetoximetilcicloexano [MM = 158,24 g.mol⁻¹ e d= 0,92 g.mL⁻¹].

3.4 - Obtenção da atmosfera inerte: argônio

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera livre de oxigênio. A atmosfera inerte foi obtida pela passagem de um fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS – R – 3 – 11 (Fluka Chemika, mantido a 60° C para aumentar a eficiência do catalisador). Esses procedimentos foram necessários para desoxigenar e secar o gás comercial de procedência da AGA.

3.5 - Solventes

Todos os solventes utilizados, Synth P.A. ou Merck P.A., foram submetidos à purificação prévia, segundo métodos usuais de destilação. Os principais solventes utilizados foram: acetona, diclorometano, éter etílico, etanol, metanol, benzeno e hexano. Os solventes deuterados utilizados foram CDCl_3 e D_2O .

3.6 - Reagentes químicos

Perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), de procedência da Fluka, foi utilizado no preparo de soluções $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em diclorometano, com a finalidade de eletrólito para os procedimentos de análise eletroquímica. Os ligantes N-Heterocíclicos, fosfínicos e os substratos e produtos padrões utilizados para montar a curva de calibração no GC, de procedência da Aldrich, foram utilizados sem purificação prévia.

3.7 - Instrumentação e conduta experimental

3.7.1 - Análise elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador CHN modelo EA 1108, da FISONs, no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.7.2 - Susceptibilidade magnética (SM)

Os valores de susceptibilidade magnética foram obtidos em uma *Magnetic Susceptibility Balance* MSB-auto JM. O número de elétrons desemparelhado para cada amostra foi calculado de acordo com a fórmula: $X_m = X_g \cdot MW$, onde X_g é o valor obtido pelo equipamento e MW é a massa molecular do composto analisado. O produto dessa equação (X_m) é, em

seguida, aplicado na fórmula $\mu = K \cdot (X_m \cdot T)^{1/2}$, onde $K = 2,84$ e T é a temperatura da análise em Kelvin. O valor de μ isolado é então aplicado em uma terceira equação: $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ e o valor obtido de n é o número de elétrons desemparelhados no complexo.

3.7.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para essas análises foi do tipo FEI Company – Inspect S50. As análises foram realizadas por um técnico especialista do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.7.4 - Microscopia de força atômica (MFA)

O microscópio de sonda utilizado para as análises de MFA foi do tipo Digital Instruments NanoScope V. As análises foram realizadas por um técnico especialista do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.7.5 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Foi utilizado para análise no infravermelho um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB-102, e pastilhas KBr (Merck P.A.) preparadas minutos antes das análises. As análises foram feitas na proporção 1:100 da amostra/suporte. O KBr foi mantido em estufa a 120° C e previamente triturado antes de ser utilizado.

3.7.6 - Espectroscopia eletrônica de ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros eletrônicos foram realizados utilizando um espectrofotômetro UV/Vis-NIR-Varian-Cary 500. As amostras foram preparadas dissolvendo o composto em CH_2Cl_2 de modo a obter soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. As medidas foram realizadas com o uso de cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm na faixa de 200 a 900 nm. Os máximos de absorção foram obtidos diretamente dos espectros.

3.7.7 - Ensaio eletroquímico (CV e DPV)

Foi utilizado para os ensaios eletroquímicos (voltametria cíclica e de pulso diferencial) um potenciostato/galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo BAS 100B. Os eletrodos de trabalho e auxiliar utilizados foram de platina. Os potenciais da voltametria foram definidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (fio de prata/coberto com uma camada sólida de cloreto de prata). As soluções eletrolíticas foram preparadas utilizando-se como eletrólito perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), em CH_2Cl_2 , em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.7.8 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz. Todas as amostras foram preparadas em atmosfera inerte e analisadas à temperatura ambiente. Utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada (D_2O) no caso das análises de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e clorofórmio deuterado (CDCl_3) no caso das análises de ^1H .

3.7.9 - Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (RPE)

Os espectros de RPE foram obtidos em um espectrofotômetro de ressonância paramagnética, marca Bruker, modelo EMX Plus, frequência de banda X. Os experimentos foram realizados com o uso de uma cavidade cilíndrica modelo ER4103TM, à temperatura de 77K (nitrogênio líquido), com modulação de amplitude de 4 gauss, potência de microondas de 2 mW. Estes foram realizados por um técnico do Laboratório de Química Inorgânica e Analítica, no Instituto de Química de São Carlos-IQSC-USP.

3.7.10 - Difração de raios X de pó (DRXP)

Os dados de DRXP foram obtidos em um difratômetro Brucker D2 PHASER com um detector LynxEYe usando radiação $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ (1,5418 Å). Todas as amostras foram medidas a 295 K. Os dados foram coletados em Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) geometria horizontal entre 5,00145 e 60,15145° (2θ) em 0.02020130° steps, a 191 s.step⁻¹. A óptica do difratômetro D2 PHASER foi um sistema Soller com fenda de 2,5°, uma fenda divergente com 0,6 mm e um filtro de Ni. O tubo de raios X operou a 30 kV e 10 mA.

3.7.11 - Difração de raios X de monocristal

Os dados foram coletados em radiação Mo-K α ($\lambda = 71.073$ pm) em um difratômetro BRUKER APEX II duo. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando SHELXS-97 e refinadas pelo método matriz cheia de mínimos quadrados contra F^2 (SHELXL-97). Todo átomo diferente de hidrogênio foi refinado com parâmetros de deslocamento anisotrópico SHELXL-97. As posições dos átomos de hidrogênio foram encontradas no mapa Fourier ou calculadas em posições idealizadas (TABELA 3.1).

TABELA 3.1 - Dados cristalográficos e de refinamento, para *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)]

Código	shelxl	
Formula empírica	C ₃₉ H ₃₇ Cl ₃ N P ₂ Ru	
Peso molecular	789.06	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensões da célula	a = 26.9761(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.9968(2) Å	$\beta = 96.2060 (10)^\circ$.
	c = 21.7445(5) Å	$\lambda = 90^\circ$.
Volume	6995.9(2) Å ³	
Z	8	
Densidade(calculada)	1.498 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	0.799 mm ⁻¹	
Tamanho do cristal	0.29 x 0.11 x 0.08 mm ³	
Faixas dos índices	-30 ≤ h ≤ 32, -10 ≤ k ≤ 14, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflexões independentes	6150 [R(int) = 0.0256]	
Angulo = 25.04°	99.2 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Max. e min. transmissão	0.7452 e 0.6838	
Método de refinamento	Matriz de Mínimos Quadrados em F ²	
Dados /restrições / parâmetros	6150 / 0 / 415	
Qualidade de Ajuste em F ²	1.021	
Índices finais de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0589	
Índices R (todos dados)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0640	
Maiores Picos e Vales de Difração	0.326 e -0.231 e.Å ⁻³	

3.7.12 - Condutividade

Nas medidas de condutimetria utilizou-se um aparelho modelo CDM230, marca Meter Lab. As soluções foram preparadas em CH₂Cl₂ ou em acetona, em concentrações $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.13 - Balança

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Metler H 20T.

3.7.14 - Reator para hidrogenação

Utilizou-se um reator Parr modelo 4842 conectado a um módulo de controle de temperatura, rotação e manômetro digital de pressão. O reator é conectado a uma linha de argônio e uma linha de alta pressão de hidrogênio com capacidade de 250 atm (três vezes superior à pressão de um cilindro de 7,5 m³ de hidrogênio).

3.8 - Testes catalíticos

Os experimentos catalíticos de hidrogenação foram realizados no Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos – LERCI, na Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos (SP), Brasil, onde desenvolveu-se grande parte deste trabalho. Os experimentos de hidroformilação foram desenvolvidos durante o período de seis meses pelo Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE – Capes), no Leibniz Institut für Katalyse e V. an der Universität Rostock – LIKAT, em Rostock, Alemanha.

3.8.1 - Preparo da solução

- Em um balão borbulhador contendo diclorometano previamente deaerado, adicionou-se o substrato a ser hidrogenado ou hidroformilado.

- Em seguida, adicionou-se o complexo de rutênio, catalisador.
- Após solubilização total do complexo, iniciou-se a transferência da mistura para o reator previamente deaerado, com o auxílio de um tygon limpo.
- Quando a transferência estava chegando ao fim, foi interrompida e adicionou-se ao balão, trietilamina (ET_3N) [esta etapa é realizada somente em alguns experimentos].
- A mistura foi transferida completamente e o reator foi fechado e lacrado.

O procedimento foi repetido para todos os experimentos de hidrogenação realizados no Brasil, bem como, para todos os experimentos de hidroformilação realizados na Alemanha.

3.8.2 - Ajuste das condições da reação de hidrogenação: reator Parr

- Passou-se H_2 três vezes pela linha montada para hidrogenação, para retirar todo oxigênio que estivesse contido nela.
- Em seguida, passou-se H_2 três vezes pelo reator, para retirar o argônio contido dentro dele.
- Pressurizou-se o reator com o volume de hidrogênio necessário para cada reação, ajustou-se a temperatura necessária para cada reação e a agitação utilizada foi constante para todas as reações, 150 rpm.

3.8.3 - Ajustes das condições da reação de hidroformilação: autoclaves HELL

O equipamento utilizado para as reações de hidroformilação continha oito autoclaves independentes, ou seja, que poderiam ser usados para realizar oito reações em condições totalmente diferentes. Este era ligado a um computador que controlava todos os parâmetros e condições das reações. Para preparar cada reação, o procedimento realizado foi:

- Passou-se N₂ três vezes pela linha montada para catálise, para retirar todo oxigênio que estivesse contido nela.
- Em seguida, passou-se gás de síntese (CO/H₂ 1:1) três vezes pelo reator para ajustar a atmosfera com o gás de síntese.
- Pressurizou-se o reator com o volume de gás de síntese necessário para cada reação, ajustou-se a temperatura, a agitação e o tempo reacional desejado.

Observação: os produtos de todas as reações catalíticas foram analisados por cromatografia gasosa (GC-FID e GC-MS).

3.9 - Cromatografia gasosa

Os cromatogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo GC-17A, acoplado a uma interface gráfica, Software Shimadzu GC-Glass versão 2.0, contendo um detector de ionização por chama (*flame ionization detection* – FID). Foi utilizada uma coluna capilar com fase de média polaridade (DB-5), contendo 30 m de comprimento e 0,25 µm de espessura, de procedência da J e W Scientific.

3.9.1 - Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas amostras padrão dos analitos a serem estudados, tanto para as reações de hidrogenação, como de hidroformilação.

Inicialmente, foram realizadas injeções teste contendo o padrão de cada composto, a fim de determinar o tempo de retenção (t_r) para cada analito e o método cromatográfico (rampa gradiente de eluição e tempo de análise) necessário para a separação e análise das amostras.

Os tempos de retenção determinados para os substratos e produtos foram: cicloexano, 1,70 min; cicloexeno, 2,00 min; decano, 12,82 min; 1-deceno, 8,99 min; undecanol, 13,54 min; undecanal, 13,56 min; cicloexanocarboxaldeído, 8,21 min; cicloexilmetanol, 9,27 min;

undecanoldimetilacetil, 13,59 min; 2-decil-1,3-dioxano; 2-decil-1,3-dioxalano; ciclohexanodimetoximetil. O padrão interno utilizado para ambas as reações de hidrogenação e hidroformilação foi o dodecano ($t_r = 7,54$ min nas análises de hidrogenação e $t_r = 12,09$ min nas análises de hidroformilação).

A rampa gradiente de temperatura utilizada para as análises dos produtos de hidrogenação foi: temperatura inicial de 50 °C, durante 5 min; subida da temperatura de 5 em 5 °C até 250 °C, permanecendo estável à 250 °C por mais 5 min.

A rampa gradiente de temperatura utilizada para as análises dos produtos de hidroformilação foi: temperatura inicial de 50 °C, durante 2 min; subida da temperatura de 10 em 10 °C até 320 °C, permanecendo estável à 320 °C por mais 5 min.

3.10 - Sínteses dos complexos de rutênio

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera de argônio seguindo técnicas convencionais de Schlenk e balão. Todos os solventes utilizados nas sínteses e precipitações foram previamente secos e deaerados em atmosfera de argônio.

3.10.1 - Síntese do complexo de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($\text{PPh}_3 = \text{Trifenilfosfina}$)

A síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ foi realizada de acordo com a literatura desenvolvida por Stephenson e Wilkinson⁴³. Em um balão de duas bocas contendo 100 mL de metanol, previamente deaerado, 1,0 g (4,8 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi refluxado até solubilização total, durante 15 min, em atmosfera de argônio. Em seguida, o aquecimento foi desligado e a solução resfriada até temperatura ambiente. O ligante fosfínico foi adicionado (5,75 g, 22 mmol de PPh_3) e o complexo foi refluxado por mais 3 horas. Um precipitado marrom escuro foi formado após resfriar a solução. Este foi filtrado e lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento: ~95%.

3.10.2 - Síntese do complexo de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ (dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano)

O complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ foi sintetizado conforme descrito por Caulton⁶⁸. Adicionou-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1,10 g; 1,14 mmol) e um equivalente de ligante dppb (0,49 g; 1,15 mmol) em 20 mL de diclorometano previamente deaerado, sob agitação magnética constante. A adição da bifosfina foi realizada lentamente, pois sabe-se que um precipitado verde claro referente ao complexo binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ se forma quando a bifosfina é adicionada rapidamente. Após a adição completa da fosfina durante 30 min, a solução foi mantida sob agitação constante por mais 30 min. O complexo foi precipitado com etanol e lavado abundantemente com hexano. Rendimento: ~90%.

3.10.3 - Síntese do complexo de fórmula *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$

A síntese do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ foi realizada como descrito por Dinelli *et al*⁶⁹. Dissolveu-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$ (0,1 g, 0,116 mmol) em 10 mL de metanol previamente deaerado. Nesta solução borbulhou-se gás cloro, gerado a partir da reação de oxidação entre HCl e KMnO_4 , até a obtenção de um precipitado vermelho intenso. O precipitado foi separado por filtração e lavado com éter etílico previamente deaerado. Rendimento: ~98%.

3.10.4 - Síntese do complexo binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ foi sintetizado conforme descrito por Batista *et al*²¹. O complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (0,1 g, 0,153 mmol) foi solubilizado em um Schlenk contendo uma mistura de CH_2Cl_2 e metanol

previamente deaerados. Com o auxílio de uma linha de vácuo/argônio, foi adicionado cerca de 1 atm de $H_{2(g)}$ e a solução foi mantida sob agitação constante por 24 horas. Após esse período o diclorometano foi evaporado, com o auxílio de uma bomba de vácuo, e um precipitado amarelo foi formado no metanol. Este foi filtrado a vácuo e mantido em um dessecador com vácuo. Rendimento: ~98%.

3.10.5 - Síntese dos complexos do tipo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(L)]$ (L= piridina (py), 4-metilpiridina (4-Mepy), 4-vinilpiridina (4-Vpy), 4-*terc*-butilpiridina (4-*t*Bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy)

Os complexos *mer*- $[RuCl_3(dppb)(N)]$ foram sintetizados com o uso de um Schlenk fechado, a partir da reação do *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ com os devidos ligantes N-heterocíclicos. Em 50 mL de diclorometano, previamente deaerados, sob agitação constante e aquecimento a 60 °C durante 6 horas, o complexo precursor e os ligantes piridínicos foram reagidos na proporção 1:1 (precursor:ligante). O volume da solução foi reduzido a 2 mL e éter etílico, previamente deaerado, foi adicionado para precipitar complexos cor de rosa escuro. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com éter etílico e hexano.

***mer*- $[RuCl_3(dppb)(py)]$ (1)** - Rendimento: 82 mg (65%). Calculado para $C_{33}H_{33}NP_2Cl_3Ru$: C, 54.59; H, 4.67; N, 1.96 %. Encontrado: C, 54.96; H, 4.59; N, 1.93%. Susceptibilidade magnética: 1.21 (1 elétron desemparelhado).

***mer*- $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (2)** - Rendimento: 80 mg (~64%). Calculado para $C_{34}H_{35}NP_2Cl_3Ru$: C, 57.70; H, 5.58; N, 1.72 %. Encontrado: C, 58.02; H, 5,13; N, 1.94%. Susceptibilidade magnética: 0.85 (1 elétron desemparelhado).

***mer*- $[RuCl_3(dppb)(4-Vpy)]$ (3)** - Rendimento: 80 mg (65%). Calculado para $C_{35}H_{35}NP_2Cl_3Ru$: C, 54.81; H, 5.01; N, 1.88 %. Encontrado: C, 55.26; H, 4.84; N, 1.90%. Susceptibilidade magnética: 1.39 (1 elétron desemparelhado).

***mer*-[RuCl₃(dppb)(4-^tBupy)] (4)** - Rendimento: 87 mg (85%).
Calculado para C₃₇H₄₁NP₂Cl₃Ru: C, 57.58; H, 5.47; N, 1.72 %. Encontrado: C, 57.11; H, 5.43; N, 1.77%. Susceptibilidade magnética: 1.43 (1 elétron desemparelhado).

***mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)] (5)** - Rendimento: 130 mg (85%).
Calculado para C₃₉H₃₇NP₂Cl₃Ru: C, 59.06; H, 4.73; N, 1.77 %. Encontrado: C, 58.66; H, 4.63; N, 1.78%. Susceptibilidade magnética: 0.97 (1 elétron desemparelhado).

3.10.6 - Síntese do complexo do tipo *tc*- [RuCl₂(CO)₂(dppb)]⁷⁰

O complexo [RuCl₂(dppb)]₂(μ-dppb) (0,1 g, 0,062 mmol) foi adicionado a 5 mL de benzeno previamente deaerado, em seguida foi feito vácuo e adicionado CO_(g) de um cilindro. A atmosfera de CO foi mantida por 24 horas, obtendo-se um precipitado de coloração amarelo-clara. O precipitado foi filtrado à vácuo e lavado com éter etílico deaerado. O complexo foi caracterizado por IV e RMN. A designação *tc* significa que os ligantes CO estão em *trans* e os ligantes CO estão em *cis*. Rendimento: ~78%. ³¹P{¹H} δ11,20 e IV ν(Ru-CO) 2079 cm⁻¹.

3.10.7 - Síntese do complexo do tipo *ct*- [RuCl₂(CO)₂(dppb)]⁷⁰

O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (0,1 g, 0,153 mmol) foi adicionado a um Schlenk contendo 5 mL de benzeno previamente deaerado. Fez-se vácuo e adicionou-se atmosfera de CO_(g) de um cilindro. A solução ficou imediatamente de coloração azul-escuro. A solução foi mantida sob agitação e atmosfera de CO_(g) por 20 min. O precipitado azul formado foi filtrado a vácuo e lavado com éter etílico deaerado. O complexo foi caracterizado por IV e RMN. A designação *ct* significa que os ligantes CO estão em *cis* e os ligantes CO estão em *trans*. Rendimento: ~92%. ³¹P{¹H} δ8,50 e IV ν(Ru-CO) 2065 e 2008 cm⁻¹.

3.10.8 - Síntese do complexo do tipo *cis*- [RuCl₂(cxe)₂(dppb)]

O complexo [RuCl₂(cxe)₂(dppb)], onde o ligante cxe é cicloexeno, foi sintetizado a partir da redução do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (100 mg, 0,153 mmol) sob atmosfera de H₂ e mantido sob agitação e refluxo constante em solução contendo o substrato cxe em excesso (46 µL, 0,460 mmol), por 7 horas em Schlenk fechado. O RMN ³¹P {¹H} deste apresentou um singlete em 34,58 ppm.

3.11 - Síntese dos complexos polímero-suportados

As sínteses dos complexos polímero-suportados foram realizadas com o uso do complexo de rutênio(III) *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e os polímeros poli-4-vinilpiridina (P4VP), quitosana (QT) e aminopropilsilica (APS).

3.11.1 - Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] suportado em P4VP e APS

As sínteses dos complexos suportados em P4VP e APS foram realizadas da mesma forma. Em um balão volumétrico de duas bocas contendo diclorometano deaerado, 0,2 g de complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e 0,1 g de polímero foram misturados. A mistura foi mantida sob agitação constante, em atmosfera inerte, durante 5 horas. Os polímeros foram filtrados e lavados com metanol, diclorometano e acetona, para garantir que todo complexo que não tivesse sido suportado no polímero tivesse saído. O composto contendo o polímero P4VP ficou amarelo escuro e o composto contendo o polímero APS ficou marrom. Rendimento: ~98%.

3.11.2 - Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] suportado em QT

O polímero QT (0,1 g) foi adicionado a um balão volumétrico de duas bocas contendo ácido acético diluído e mantido sob agitação constante durante 5 horas, para solubilização total. O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (0,2 mL) foi solubilizado em 10 mL de diclorometano deaerado e adicionado ao balão volumétrico contendo a emulsão de QT (viscosa). A mistura foi mantida sob agitação constante em atmosfera inerte por 4 horas. A emulsão final de coloração azul foi completamente seca com o uso de um rota-evaporador e um liofilizador. O pó obtido foi lavado com metanol, diclorometano e acetona. Rendimento: ~99%.

4 Resultados e discussão

4.1 - Síntese e caracterização dos complexos de rutênio

Os complexos precursores utilizados neste trabalho, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, foram sintetizados de acordo com a literatura. A síntese do aqua-complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ foi realizada a partir do borbulhamento de gás Cl_2 , gerado pela adição de HCl em KMnO_4 com o auxílio de um funil de separação, em solução de metanol do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, como descrito por Dinelli *et al*⁶⁹ em 1999. A coloração da solução passa imediatamente de verde para vermelho-escura e o precipitado formado é facilmente separado por filtração. Os compostos derivados do aqua-complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (**1**), $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (**2**), $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Vpy})]$ (**3**), $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-}^t\text{Bupy})]$ (**4**) e $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Phpy})]$ (**5**) foram sintetizados a partir da reação do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com os devidos ligantes N-heterocíclicos em solução de diclorometano, sob agitação constante e refluxo a 60°C durante 6 horas, na proporção 1:1 (precursor:ligante). A reação apresenta um rendimento médio de 80%.

4.1.1 - Microanálise e condutividade

Os dados de análise elementar para os novos complexos (**1 a 5**) sugerem, como esperado, a entrada de apenas um ligante N-heterocíclico, bem como complexos puros. Os dados de condutividade foram obtidos em diclorometano, todos os compostos estudados apresentaram-se neutros (TABELA 4.1).

TABELA 4.1 - Dados de análise elementar e condutividade para os complexos de 1 a 5

Complexos	C% (calc.)*	H% (calc.)*	N% (calc.)*	Cond**. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] (1)	54,96 (54,59)	4,59 (4,67)	1,93 (1,96)	4,49
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)] (2)	58,02 (57,7)	5,13 (5,58)	1,94 (1,72)	1,60
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Vpy)] (3)	55,26 (54,81)	4,84 (5,01)	1,90 (1,88)	1,37
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4 ^t -Bupy)] (4)	57,11 (57,58)	5,43 (5,47)	1,77 (1,72)	0,38
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)] (5)	58,66 (59,06)	4,63 (4,73)	1,78 (1,77)	0,20

*valores calculados entre parênteses; **CH₂Cl₂ – eletrólito 1:1 (12-77 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

4.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção eletrônica mostram três bandas de absorção na região de 350 a 600 nm (FIGURA 4.1 e TABELA 4.2)^{69,71}, para os todos os complexos analisados. A banda em aproximadamente 350 nm foi atribuída à transferência de carga do ligante fosfínico para o metal (LMCT), em que a transferência eletrônica está ocorrendo dos orbitais $3\pi\sigma^*d\pi$ dos átomos de fósforo para o orbital $d\pi$ do metal P-Ru. À banda em aproximadamente 400 nm, atribuiu-se transferência de carga do átomo de nitrogênio do ligante para o metal (LMCT), N-Ru. Por fim, à banda em aproximadamente 530 nm atribuiu-se uma transferência de carga do orbital $p\pi$ do ligante Cl para o orbital $d\pi$ do metal, Cl-Ru (LMCT). Esta última banda é característica de complexos de rutênio (III) contendo três ligantes Cl. A

FIGURA 4.1 mostra como exemplo o espectro de UV-vis do complexo **5**. O espectro apresenta o mesmo perfil, para todos os complexos da série de **1** a **5**.

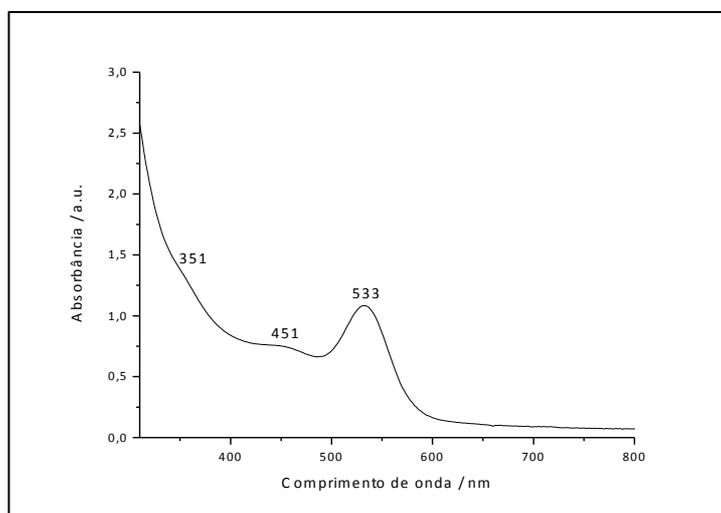


FIGURA 4.1 - Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)], em solução de CH₂Cl₂ [1×10⁻³ mol.L⁻¹].

TABELA 4.2 - Atribuição das bandas de absorção na região do UV-vis para os complexos da série de **1** a **5**

Complexos	(1) LMCT nm (ε); (2) LMCT nm (ε) (2) LMCT nm (ε)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] (1)	(1) 351 (1800) (2) 446 (1380) (3) 530 (1500)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)] (2)	(1) 390 (1750) (2) 450 (1140) (3) 530 (1850)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Vpy)] (3)	(1) 349 (1248) (2) 450 (800) (3) 528 (1125)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4 ^t -Bupy)] (4)	(1) 350 (1860) (2) 441 (1300) (3) 530 (1750)
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Phpy)] (5)	(1) 353 (1450) (2) 449 (850) (3) 536 (1250)

4.1.3 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

De acordo com Nakamoto⁷², complexos do tipo “MX₃L₃ tem geometria *fac* se duas bandas $\nu(\text{MX})$ são observadas no infravermelho. Se este tiver geometria *mer*, **três bandas $\nu(\text{MX})$ devem ser observadas no IV**”.

Os espectros de infravermelho dos complexos **1 a 5** apresentam três bandas de intensidades entre fraca e média na região de 200-300 cm⁻¹ atribuídas à ligação Ru-Cl, ou seja, pode-se sugerir que os três ligantes Cl encontram-se em posição meridional (*mer*) na esfera de coordenação. Na região de 400 cm⁻¹ observa-se a banda referente à ligação Ru-N do ligante piridínico, sugerindo a entrada do ligante N-heterocíclico na posição do solvente H₂O⁷³. As demais bandas observadas são referentes a outras ligações com o rutênio e vibrações de ligações internas dos ligantes (FIGURA 4.2 e TABELA 4.3).

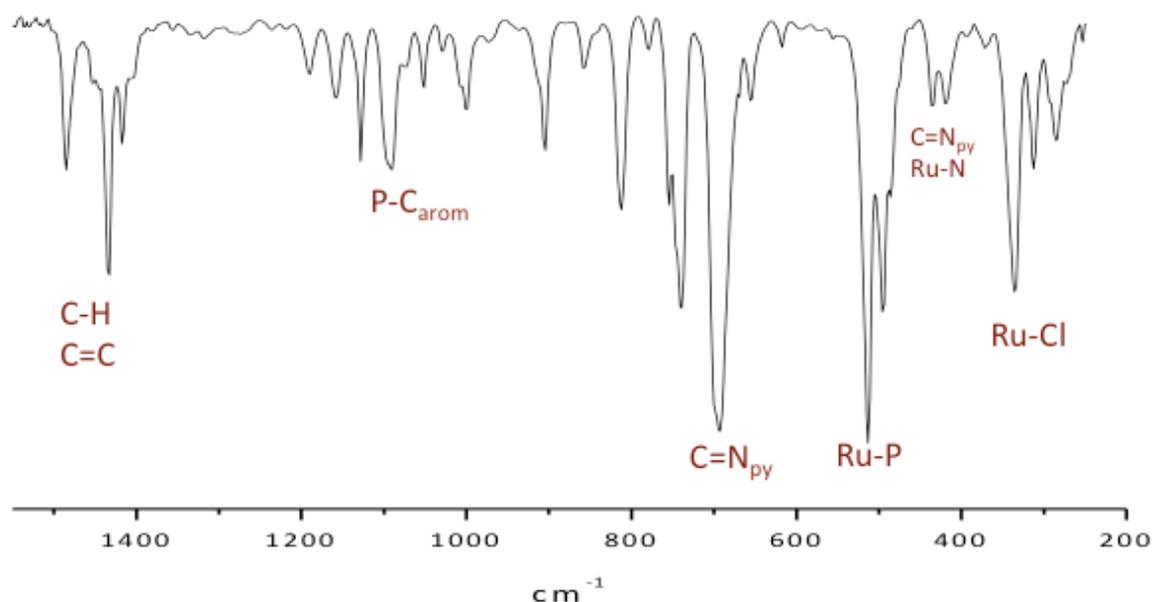


FIGURA 4.2 - Espectro de absorção na região do IV do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], em pastilha de KBr, na proporção 100:1 (KBr/complexo).

TABELA 4.3 - Atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos **1** a **5**^{72,73}

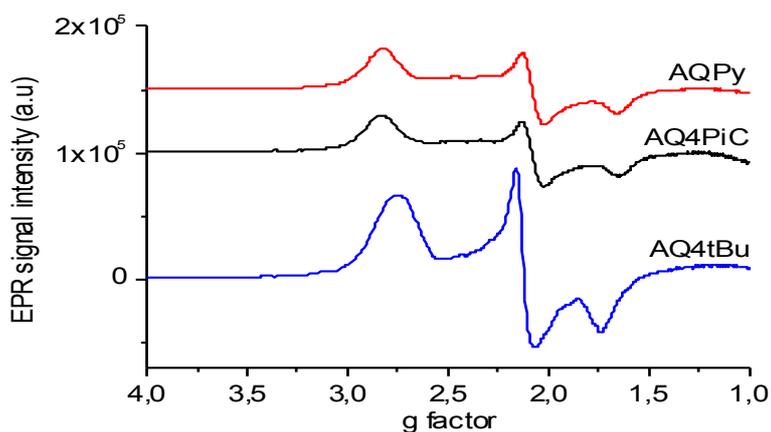
Complexos	v(P-C)	v(C=N _{py})	v(Ru-P)	v(Ru-N)	v(Ru-Cl)
1	1096 f	693 F 499 f	512 F	416 m	335 m 316 f 296 f
2	1097 f	695 F 497 m	513 F	421 m	336 m 321 f 295 f
3	1095 m	695 F 498 m	512 F	413 m	335 m 313 f 286 f
4	1096 m	694 F 500 m	514 F	416 m	336 m 321 f 295 f
5	1095 m	695 F 495 m	513 F	413 m	336 m 313 f 290 f

Intensidade das bandas: F – forte; m – média e f – fraca.

4.1.4 - Susceptibilidade magnética (SM) e ressonância paramagnética de elétrons (RPE)

Os dados de susceptibilidade magnética obtidos apresentaram para todos os compostos da série, valores referentes a complexos paramagnéticos. Os valores apresentados pela balança de susceptibilidade magnética, após as medidas, foram aplicados na equação apresentada na Parte Experimental, seção 3.7.2 – Susceptibilidade magnética e os valores de *n* (número de elétrons desemparelhados) calculados variam de 0,85 a 1,43. Com isso, admitiu-se 1 elétron desemparelhado para cada composto (TABELA 4.4). A presença de Ru (III) nos complexos **1** a **4** da série também foi comprovada pelos espectros de RPE, que foram realizados no Leibniz Institut für Katalyse, na Alemanha (complexos **1**, **2** e **4**), e no Instituto de

Química de São Carlos – USP (complexo **3**), e apresentaram um perfil e valores de g_1 , g_2 e g_3 característicos de complexos de Ru (III)⁷¹, sugerindo que um ligante N-heterocíclico tenha se ligado ao átomo de rutênio, mantendo os três ligantes Cl e, conseqüentemente, o paramagnetismo do complexo precursor (FIGURA 4.3 e TABELA 4.4). Todos os espectros foram medidos tanto em estado sólido como em solução.



a)

FIGURA 4.3 - Espectro de RPE dos complexos **1** (AQPy), **2** (AQ4Pic) e **4** (AQ4tBu), a 77 K em estado sólido.

TABELA 4.4 - Dados de susceptibilidade magnética (SM) e valores de g (RPE) para os complexos da série de **1** a **5**

Complexos	RPE			SM
	g_1	g_2	g_3	
1	2,821	2,084	1,660	1,21 é
2	2,823	2,083	1,660	0,85 é
3	2,400	2,000	1,690	1,39 é
4	2,749	2,123	1,747	1,43 é
5	-	-	-	0,97 é

4.1.5 - Estudos eletroquímicos (CV e DPV)

Os voltamogramas cíclicos (CV) e de pulso diferencial (DPV) apresentam processos bem característicos para série de complexos, semelhantes ao do precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-pic)] já reportado⁷¹. Wohnrath et al⁷¹ sintetizaram e caracterizaram, pelo método de eletrólise, complexos mono e binucleares que foram formados durante as análises eletroquímicas desse complexo contendo o ligante 4-pic (4-metilpiridina). Foram realizados durante este trabalho os estudos eletroquímicos para todos os complexos da série *mer*-[RuCl₃(dppb)(N)], nas mesmas condições das análises realizados por Wohnrath. O perfil voltamétrico para estes compostos foi semelhante ao da literatura e com valores de potenciais próximos entre eles (TABELA 4.5), com isso as atribuições dos processos, bem como a proposta do mecanismo redox (FIGURA 4.4)^{1,4,69,71}, estão de acordo com a literatura. A FIGURA 4.5 mostra como exemplo o voltamograma cíclico e de pulso diferencial do complexo **5**. Observa-se uma redução em torno de -0,06 V no primeiro ciclo. No segundo ciclo, observa-se a formação de dois processos de oxidação com Epa em torno de 0,46 e 0,59 V. Esse comportamento eletroquímico pode ser explicado considerando que, com a redução do RuIII/RuII, em -0,06 V (no primeiro ciclo), as espécies [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (equação 2), [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)] (equação 3) e [RuCl₂(dppb)(L)₂] (equação 4) onde L = ligante N-heterocíclico, provavelmente estão sendo geradas na superfície do eletrodo.

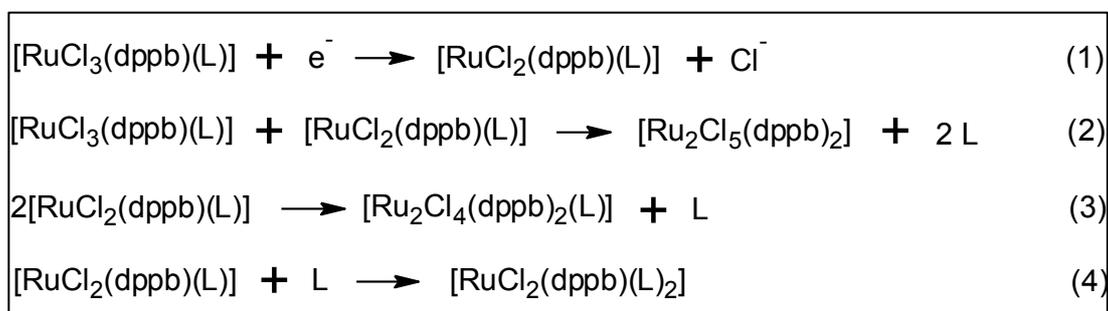
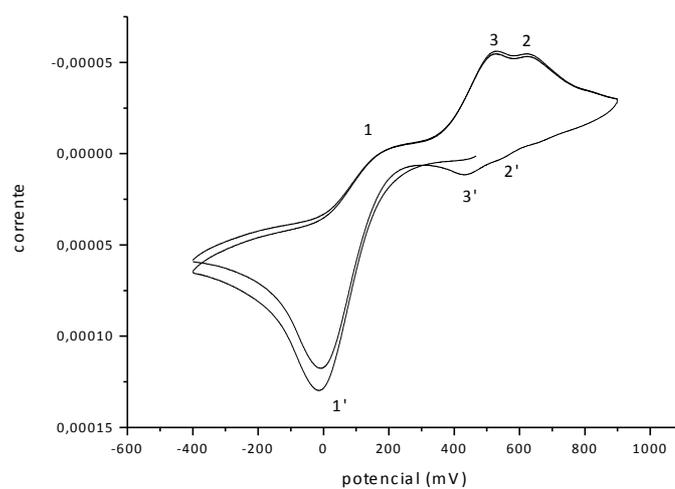
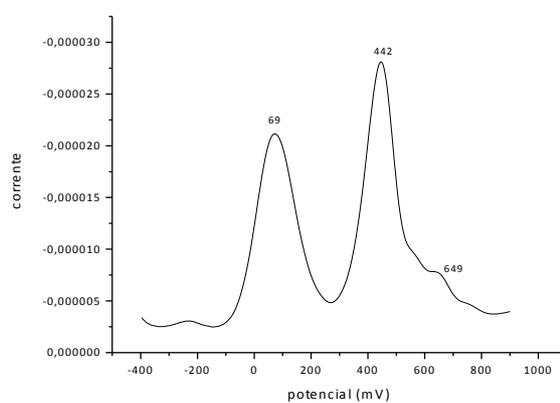


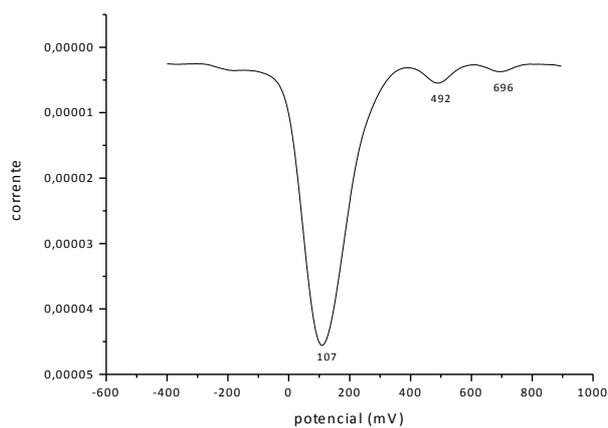
FIGURA 4.4 - Mecanismo redox proposto para os complexos da série de **1** a **5**, mostrando os complexos formados em cada etapa do voltamograma cíclico⁷¹.



a)



b)



c)

FIGURA 4.5 - a) Voltametria cíclica; b) voltametria de pulso diferencial do processo de oxidação e c) voltametria de pulso diferencial do processo de redução do complexo **5**, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA em CH_2Cl_2 .

Em alguns casos, foram observados no DPV dois processos com baixas intensidades, tanto no potencial de oxidação como no de redução (TABELA 4.5, colunas (2) e (2')), apresentando valores próximos e que foram atribuídos à oxidação e redução dos centros metálicos no complexo binuclear que provavelmente está sendo formado na etapa da equação 2 (FIGURA 4.4).

TABELA 4.5 - Valores dos potenciais de oxidação (Epa) e redução (Epc) dos complexos **1 a 5**, *mer*-[RuCl₃(dppb)(N)]

Complexos	Epa (V)			Epc (V)		
	(1)	(3)	(2)	(1')	(3')	(2')
1	0,10	0,38	0,59	0,84	0,43	0,64
			0,68			0,79
2	0,12	0,42	0,54	-0,07	0,38	0,49
3	0,07	0,40	0,54	0,11	0,69	0,91
			0,64			
4	0,10	0,43	0,57	0,13	0,50	0,71
			0,66			
5	0,07	0,44	0,57	0,11	0,49	0,70
			0,65			

4.1.6 - Difração de raios X de monocristal

Pequenos cristais vermelhos foram obtidos para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)] pela técnica de evaporação lenta de solvente. O complexo foi solubilizado em um tubo de ensaio contendo diclorometano. Em seguida, foi adicionado lentamente éter etílico, a fim de formar duas fases. O tubo foi tampado com filme de parafina e deixado em repouso durante alguns dias. A estrutura cristalina foi determinada (FIGURA 4.6).

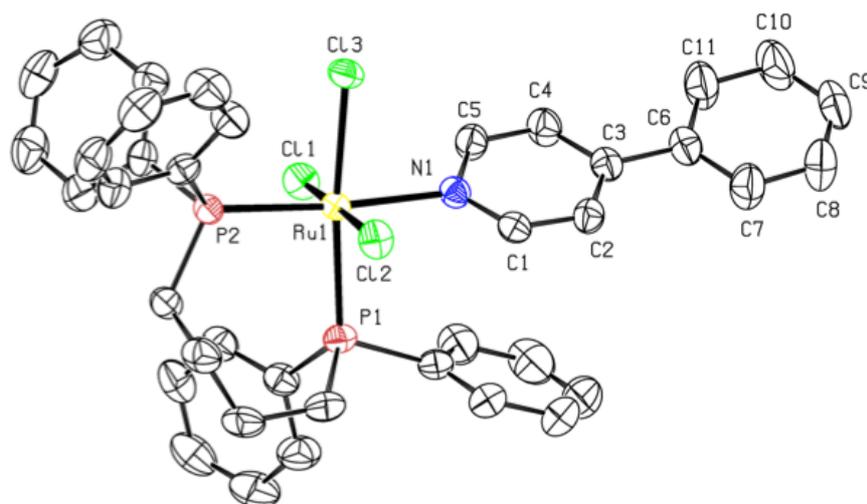


FIGURA 4.6 - Estrutura cristalográfica do *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)].

A estrutura cristalina confirma a sugestão estrutural de que os três ligantes Cl estão em posição meridional (*mer*), o ligante 4-fenilpiridina encontra-se em posição *trans* ao fósforo P(2) do ligante bifosfínico e o ligante Cl(3) está em posição *trans* ao outro fósforo do ligante fosfínico P(1).

Analisando os valores de comprimento e ângulos de ligação, é possível observar que o composto apresenta a geometria de um octaedro distorcido e também apresenta valores de comprimento de ligação diferentes para átomos iguais, como é o caso da ligação Ru-Cl(3) que é mais longa que as ligações Ru-Cl(1) e Ru-Cl(2), por exemplo (TABELA 4.6).

TABELA 4.6 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)]

Comprimento de ligação [Å]		Ângulo de ligação [°]			
Ru(1)-N(1)	2.1920(19)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.26(5)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	90.86(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.3304(6)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.45(5)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(3)	92.68(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.3373(6)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	175.50(2)	P(2)-Ru(1)-Cl(3)	92.13(2)
Ru(1)-P(2)	2.3438(6)	N(1)-Ru(1)-P(2)	174.67(5)	N(1)-Ru(1)-P(1)	90.82(5)
Ru(1)-Cl(3)	2.4056(6)	Cl(1)-Ru(1)-P(2)	91.73(2)	Cl(1)-Ru(1)-P(1)	87.84(2)
Ru(1)-P(1)	2.4166(6)	Cl(2)-Ru(1)-P(2)	90.91(2)	Cl(2)-Ru(1)-P(1)	88.33(2)
-	-	N(1)-Ru(1)-Cl(3)	82.54(5)	P(2)-Ru(1)-P(1)	94.50(2)
-	-	Cl(3)-Ru(1)-P(1)	173.27(2)	-	-

Comparando os valores de ligação e ângulo obtidos com os dados do cristal do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] da literatura⁷¹ (TABELA 4.7 e FIGURA 4.7), pode-se observar o mesmo comportamento estrutural. O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] apresenta a ligação Ru-Cl(2), do ligante Cl que está em posição *trans* ao ligante P, no valor de 2.372 Å. Essa ligação é mais longa que as outras duas ligações Ru-Cl(1) e Ru-Cl(3), em que os ligantes Cl estão em posição *trans* um em relação ao outro, apresentando valores de 2.327 e 2.344 Å, respectivamente. Assim como pode ser observado na TABELA 4.6 para a estrutura cristalográfica determinada neste trabalho, o mesmo perfil descrito acima foi observado. O comprimento da ligação Ru-Cl(3), da ordem de 2,4046 Å, é mais longo quando comparado com os comprimentos das ligações Ru-Cl(1) e Ru-Cl(2): 2.3304 e 2.3373 Å, respectivamente. Isso acontece devido à retrodoação do átomo P(1) do ligante bifosfínico que encontra-se em posição *trans* a este Cl(3), tornando esta ligação Ru-Cl(3) mais fraca, mais longa e, conseqüentemente, este ligante mais lábil. A distância Ru-P(1) é mais longa que a distância Ru-P(2) e isso pode ser atribuído às propriedades melhor σ -doadoras do ligante cloreto em comparação com o anel piridínico do ligante em *trans* ao átomo P(2).

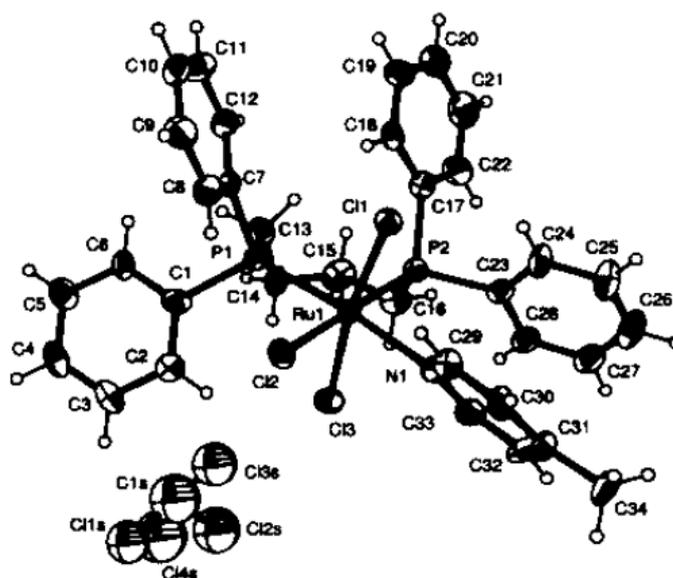


FIGURA 4.7 - Estrutura cristalográfica do composto *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]⁷¹.

TABELA 4.7 - Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Phpy)]

Comprimento de ligação [Å]		Ângulo de ligação [°]			
Ru(1)-N(1)	2.209(9)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.1(2)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	170.84(11)
Ru(1)-Cl(1)	2.327(3)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	84.2(2)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(3)	93.14(10)
Ru(1)-Cl(2)	2.372(3)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.54(9)	P(2)-Ru(1)-Cl(3)	88.30(10)
Ru(1)-P(2)	2.413(3)	N(1)-Ru(1)-P(2)	94.4(2)	N(1)-Ru(1)-P(1)	172.9(2)
Ru(1)-Cl(3)	2.344(3)	Cl(1)-Ru(1)-P(2)	86.84(9)	Cl(1)-Ru(1)-P(1)	95.00(10)
Ru(1)-P(1)	2.329(3)	Cl(2)-Ru(1)-P(2)	177.94(10)	Cl(2)-Ru(1)-P(1)	88.80(11)
-	-	N(1)-Ru(1)-Cl(3)	86.5(2)	P(2)-Ru(1)-P(1)	92.59(11)
-	-	Cl(3)-Ru(1)-P(1)	92.97(11)	-	-

4.2 - Síntese e caracterização dos complexos polímero-suportados de rutênio

Para as sínteses dos complexos polímero-suportados, foi solubilizado o complexo precursor de rutênio (III), complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], em metanol. Em seguida, os polímeros (insolúveis) foram adicionados e mantidos sob agitação magnética por 40 minutos (como descrito na sessão **3.10 da Parte experimental**). O sólido foi filtrado e seco a vácuo.

A coloração dos polímeros iniciais era branca e, após a reação de suporte do complexo de rutênio, passou para: vermelho-clara, no caso do polímero Poli-4-vinilpiridina (4PVP) (**6**); azul, no caso do polímero quitosana (QT) (**7**) e marrom, para o complexo contendo o polímero aminopropilsílica (APS) (**8**) como polímero suporte.

A fim de tentar caracterizar os complexos polímero-suportados, foram realizadas análises de microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), RPE e raios X de pó.

As análises de MFA e MEV não nos forneceram informações suficientes para a determinação da estrutura dos complexos. A presença e porcentagem de Ru e Cl foram comprovadas pelas análises de MEV (TABELA 4.8) e as análises de MFA mostraram as superfícies rugosas e disformes das partículas poliméricas (FIGURA 4.8).

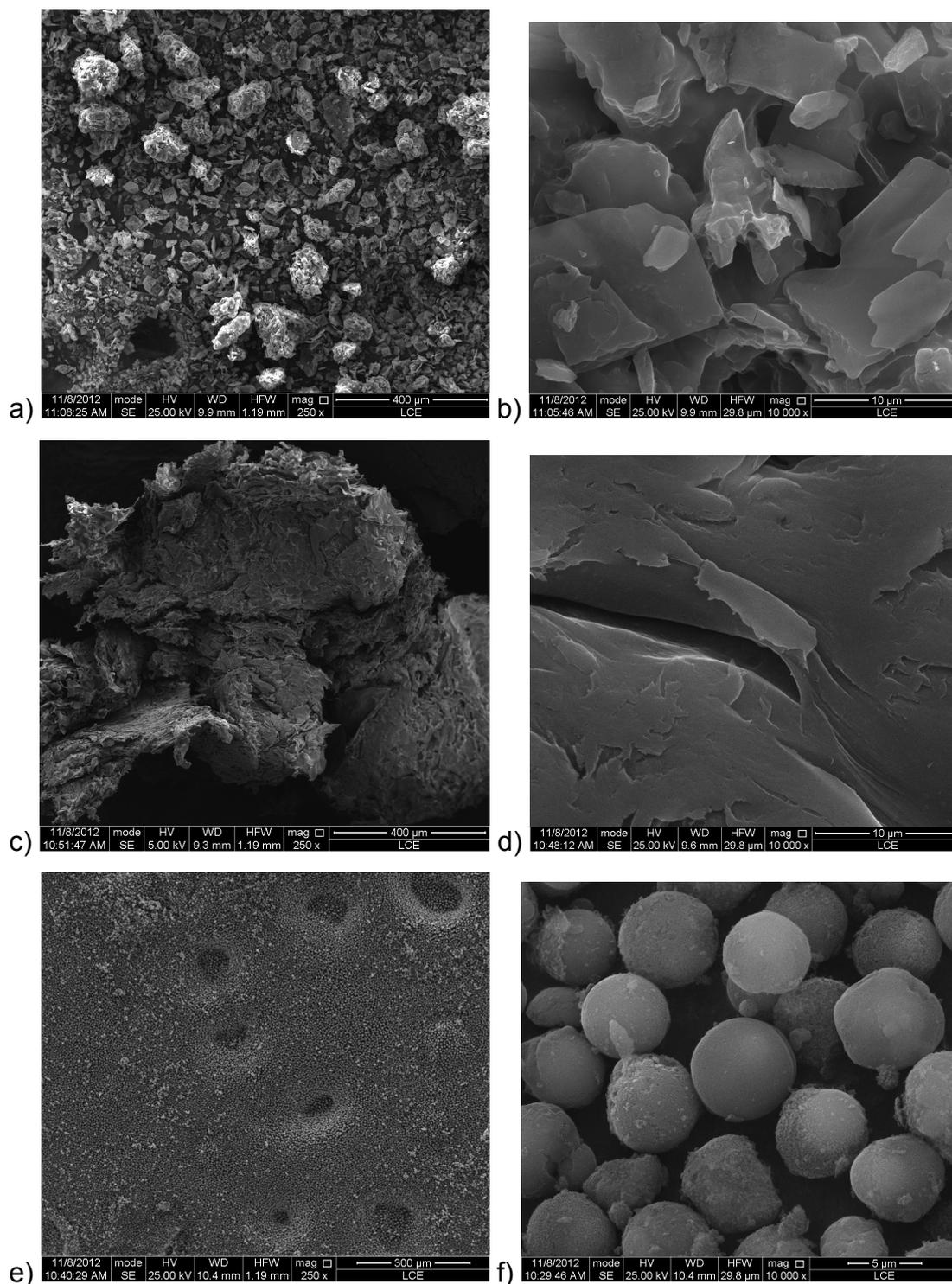


FIGURA 4.8 - MEV dos compostos polímero-suportados: a) e b) complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ suportado em P4VP (**6**); c) e d) complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ suportado em QT (**7**); e) e f) complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ suportado em APS (**8**).

TABELA 4.8 - Porcentagem de rutênio e cloro nas amostras poliméricas, determinadas por MEV

Complexos	Ru %	Cl %
6	2,03	5,66
7	0,26	0,40
8	1,26	4,59

Os difratogramas de raios X de pó sugerem que apenas no composto **7**, suportado em QT, o complexo de rutênio está quimicamente ligado ao polímero, ou seja, está suportado por ligação de coordenação. A FIGURA 4.9 (d) mostra o perfil cristalino do complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], (c) mostra o perfil amorfo do polímero QT livre, (b) mostra a mistura física (PM) de complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e polímero QT antes da reação e coordenação dos mesmos e (a) mostra claramente que o composto **7**, após se ligar no polímero, perdeu a cristalinidade, tornando-se amorfo, porém apresentando um perfil de amorfo diferente do polímero livre (c). Isso sugere a coordenação do complexo de rutênio ao polímero QT.

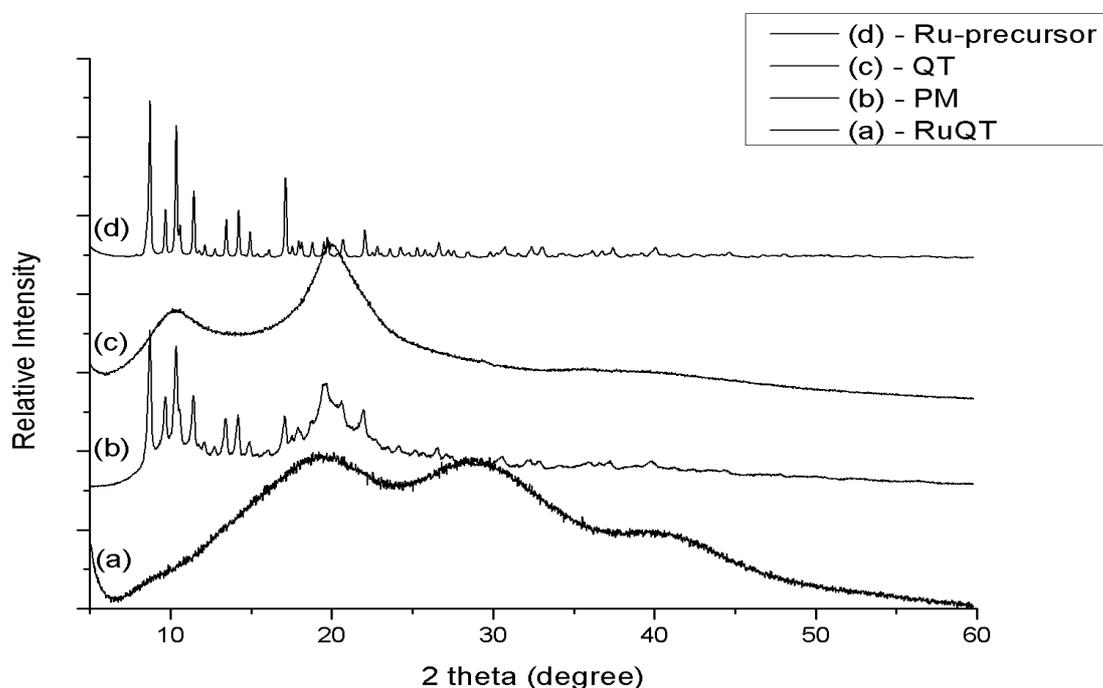
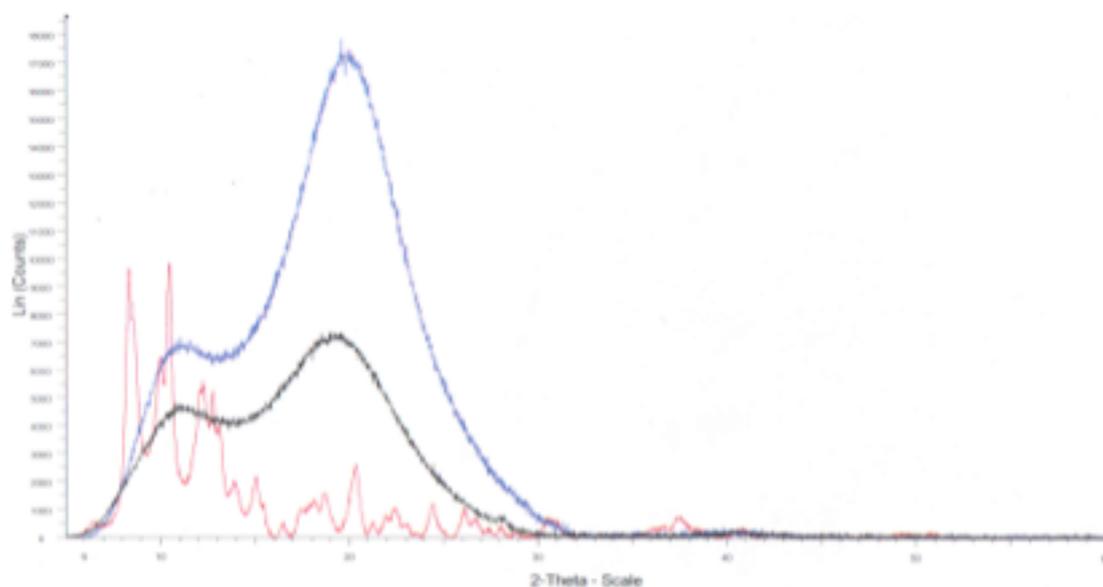
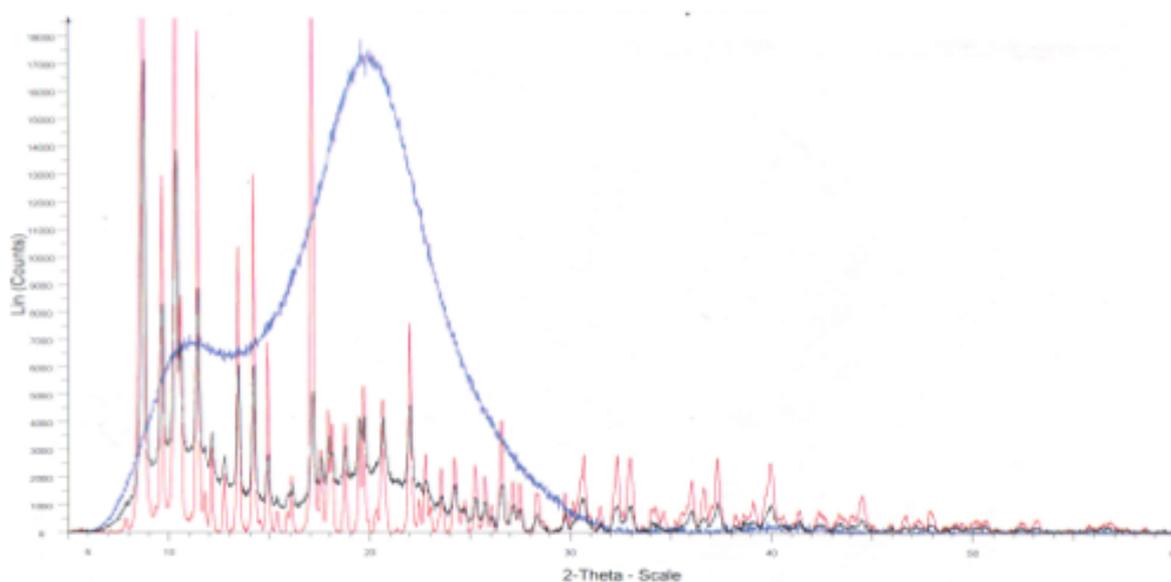


FIGURA 4.9 - Difratograma de raios X de pó comparativo entre: (a) complexo **7** (RuQT); (b) mistura física contendo complexo de rutênio + QT não ligados; (c) polímero QT livre e (d) complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)].

As análises de raios X de pó para os outros dois compostos polímero-suportados, **6** e **8**, sugerem que os complexos de rutênio não se ligaram quimicamente ao complexo, como no caso do composto **7** (FIGURA 4.10). Porém, testes de solubilidade foram realizados a fim de verificar se os complexos estariam apenas adsorvidos nos polímeros e não coordenados. O processo de lavagem foi realizado com diferentes solventes e em nenhum dos dois casos o polímero foi “limpo”, ou seja, o complexo de rutênio não estava apenas adsorvido no polímero, e sim apresentando interações inespecíficas. Algum tipo de interação fraca deve estar acontecendo entre o complexo e o polímero, nos compostos **6** e **8**, de forma que não há diferença no perfil do difratograma de raios X de pó, mas também não é possível separá-los por solvente.



a)



b)

FIGURA 4.10 - Difractogramas de raios X comparativos entre: (a) complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em vermelho, complexo **6** em preto e polímero livre – P4VP; (b) complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em vermelho, complexo **8** em preto e polímero livre – APS.

Sabe-se que para um processo de caracterização mais completo e conclusivo, outras análises de sólido deveriam ter sido realizadas, como por exemplo EXAFS, XANES e XPS. Porém, por falta de acesso a essas técnicas, os complexos foram caracterizados apenas com as técnicas

mencionadas acima, como: MEV, MFA e DRXP. Assim, os resultados obtidos não foram conclusivos na determinação da estrutura dos complexos polímero-suportados. Porém, ainda assim, estes foram testados como catalisadores sólidos em reações de hidrogenação do cicloexeno (sessão 4.4).

4.3 - Reações catalíticas homogêneas: hidrogenação

Os experimentos catalíticos foram realizados e adaptados de acordo com a literatura⁷⁶. Utilizando-se uma autoclave Parr de aço inox de 75 mL acoplada a um computador de controle reacional (agitação, temperatura e pressão de gás), foi realizado um *screening* a fim de determinar as melhores condições reacionais de hidrogenação de cicloexeno em cicloexano (FIGURA 4.11).

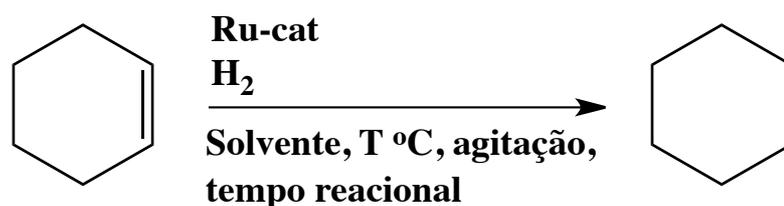


FIGURA 4.11 - Reação de hidrogenação de cicloexeno em cicloexano e os parâmetros avaliados durante a reação.

Os valores de conversão apresentados neste capítulo foram corrigidos de acordo com padronização interna e calculados de acordo com a curva de calibração obtida para os compostos analisados.

Foi realizada uma reação “branco” sem a presença de catalisador, apenas com o substrato em solvente metanol e 104 psi de pressão de hidrogênio e observou-se que não ocorreu produção de cicloexano. As misturas de cicloexeno/Ru-catalisador foram preparadas *in situ* no reator. A fim de determinar as melhores condições reacionais, uma série de experimentos foram realizados. As melhores condições encontradas foram: 208 psi de H₂, T= 80 °C, 150 rpm e 1:530 Ru-catalisador/substrato. A

redução da banda C=C no cicloexeno foi obtida numa taxa entre 24 e 43 (h^{-1}) (TABELA 4.9). A atividade catalítica foi reduzida para 5 (h^{-1}) quando o complexo **3** foi utilizado como catalisador e um excesso de 2:1 de ligante 4-Vpy livre foi adicionado a fim de observar o comportamento catalítico. Esse fato sugere que uma das etapas do mecanismo catalítico pode ter relação com a labilização do ligante N-heterocíclico presente na esfera de coordenação do complexo. Ou seja, o excesso de ligante provavelmente está impedindo que este ligante piridinico presente no catalisador se labilize, proporcionando um centro de coordenação vacante para que o substrato se ligue ao metal.

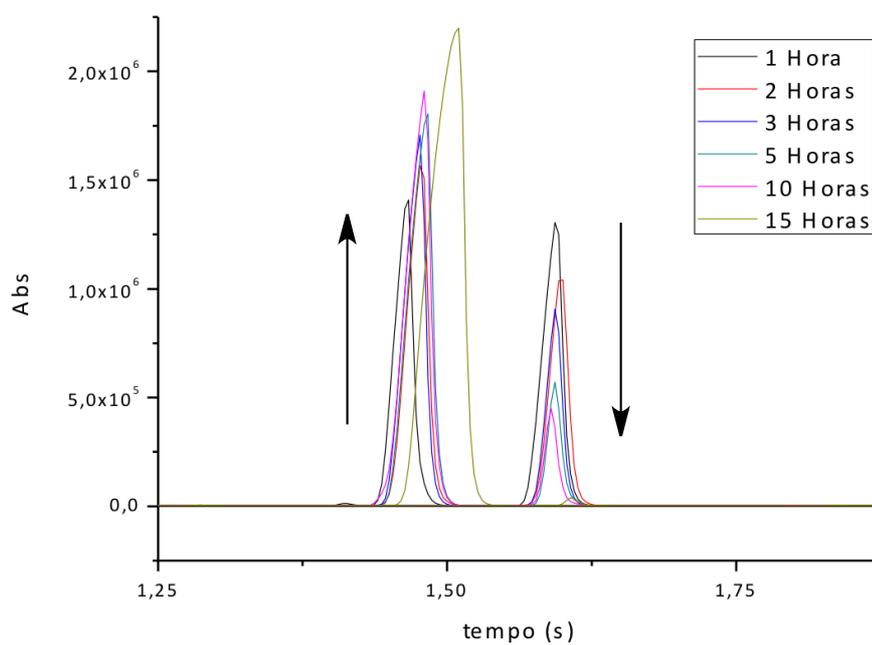
Um pequeno aumento na taxa de conversão foi observado na reação em que foi adicionada trietilamina (NEt_3), de 78 para 87%. Acredita-se que uma das etapas de ativação do catalisador seja a labilização de um ou mais ligantes Cl da esfera de coordenação. O objetivo do uso de NEt_3 foi tentar evitar que o ligante Cl^- , que acredita-se ter se labilizado, retorne à esfera de coordenação, ligando-se novamente ao centro metálico competindo com o substrato. Isso ocorreria com a “captura” do HCl formado pela base utilizada, NEt_3 . O aumento da conversão nesta reação, apesar de pequeno, sugere que a etapa de labilização de um ou mais ligantes Cl deve, realmente, ocorrer.

TABELA 4.9 - Valores de conversão (%) de cicloexeno em cicloexano e valores de *turnover frequency* (TOF) (h^{-1}) para os complexos da série **1** a **5**, *mer*-[RuCl₃(dppb)(N)]

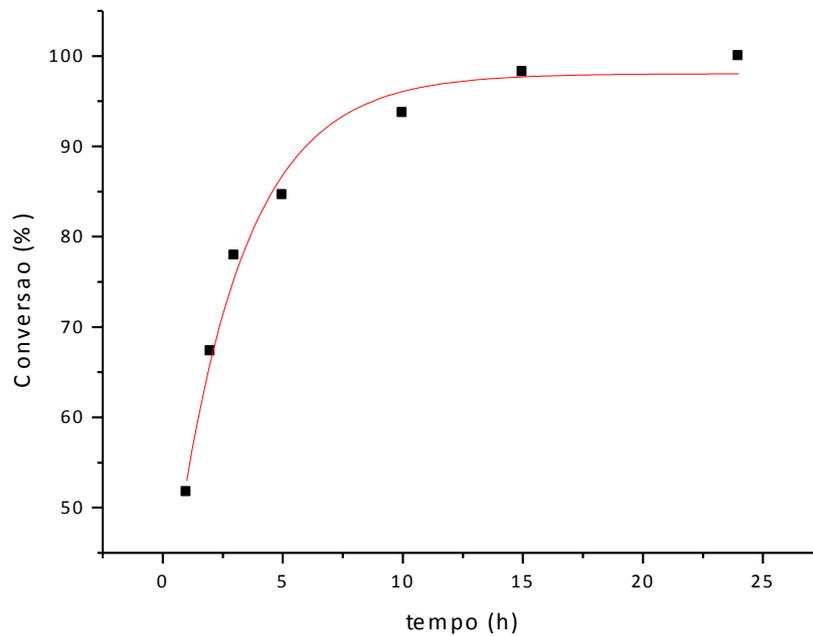
Complexos	Conversão (%)	TOF (h^{-1})
1 ^A	84	43
2 ^A	73	24
3 ^A	78	27
4 ^A	83	42
5 ^A	76	25
3 ^B	87	38
3 ^C	2	5
3 ^D	86	37
3 ^E	96	47
3 ^F	87	37

Condições reacionais: ^A [Ru-cat] 0.013 mmol, 52 psi H₂, 20 mL de MeOH como solvente, agitação constante 150 rpm, tempo reacional de 24 horas, temperatura 80°C; ^B adicionado 15 µL de trietilamina (NEt₃); ^C adicionado excesso de ligante livre (2:1) 4-Vpy; ^D utilizando 0.026 mmol de catalisador; ^E 104 psi H₂ e ^F temperatura ambiente (TA). TOF (h^{-1}) *turnover frequency* = $n_{\text{pro}} / (n_{\text{cat}} \times t)$; onde n_{pro} = número de mols de produto, n_{cat} = mols número de mols de catalisador e t = tempo reacional (h).

Em seguida, foi realizado um estudo do tempo reacional, utilizando uma pressão de H₂ mais alta que a anterior (208 psi), e os resultados obtidos foram muito bons. No gráfico da FIGURA 4.12 pode-se observar que, num período de 15 horas, já havia ocorrido 98% da conversão em produto. Em 24 horas de reação, o substrato foi completamente consumido e 100% do produto foi gerado. No caso desta reação de hidrogenação do cicloexeno em cicloexano, isso significa que 100% de cicloexano foi produzido, uma vez que esta é uma reação de redução simples e não existem outros intermediários ou produtos que possam ser formados. As condições reacionais utilizadas foram: [Ru-cat] (complexo **3**) 0,013 mmol, T= 80 °C, 208 psi de H₂, em 20 mL de metanol.



a)



b)

FIGURA 4.12 - a) Cromatogramas referentes à cinética de conversão de cicloexeno em cicloexano; b) curva exponencial de porcentagem de conversão vs tempo reacional, utilizando o catalisador **3**.

Com base nos estudos de tempo, as reações catalíticas testando todos os complexos de **1** a **5** foram realizadas em 15 horas de reação, utilizando 208 psi de pressão de H₂ (TABELA 4.10). Na FIGURA 4.12 – b) é possível observar que em 1 hora de reação já é possível obter mais de 50% de conversão e o TOF calculado para esse experimento foi de 405 h⁻¹. Uma comparação entre dois experimentos utilizando o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Vpy)] em reação de 24 horas o TOF obtido foi 27 h⁻¹ com conversão de 78% e em 1 hora de reação o TOF obtido foi de 405 h⁻¹ com conversão de 52%.

TABELA 4.10 - Valores de conversão (%) de cicloexeno em cicloexano e valores de *turnover frequency* (TOF) (h⁻¹) para os complexos da série **1** a **5**, nas melhores condições reacionais encontradas

Complexos	Conversão (%)	TOF (h ⁻¹)
1	94	430
2	83	240
3	88	270
4	93	420
5	86	250

Condições reacionais: ^A [Ru-cat] 0.013 mmol, 208 psi H₂, 20 mL de MeOH como solvente, agitação constante 150 rpm, tempo reacional de 15 horas, temperatura 80°C.

4.3.1 - Estudo do mecanismo catalítico: hidrogenação

A fim de investigar o mecanismo catalítico da reação, algumas caracterizações foram realizadas com o produto isolado das catálises, na tentativa de propor a estrutura do catalisador ativo e assim sugerir o mecanismo dos processos. A solução produto da catálise foi rotaevaporada até secar completamente e lavada com éter etílico, hexano e água, solventes em que o complexo não é solúvel, na tentativa de retirar cicloexeno e cicloexano – que são líquidos, apesar de imiscíveis – da amostra. O composto metálico foi, então, analisado.

O RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ mostrou o aparecimento de um singlete com deslocamento químico de 37,32 ppm, o que sugere a formação de uma espécie de Ru (II) (FIGURA 4.13) que foi atribuída ao complexo $[\text{HRuCl}(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ (FIGURA 4.14).

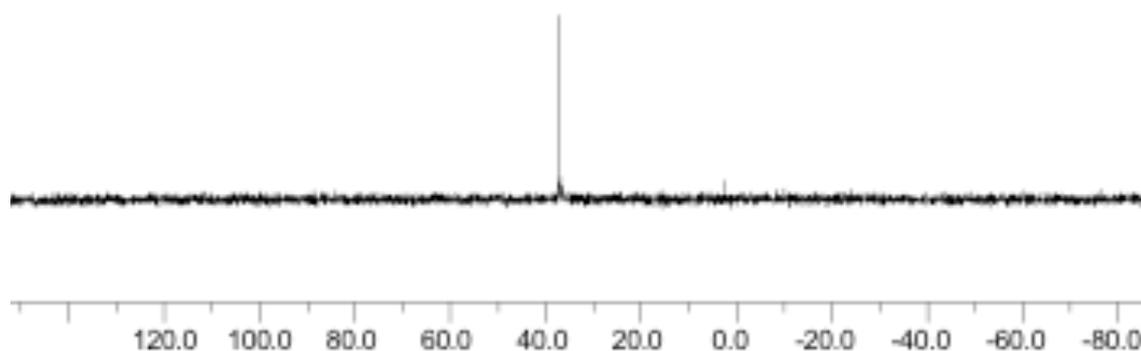


FIGURA 4.13 - Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ obtido a partir do pó isolado após a catálise.

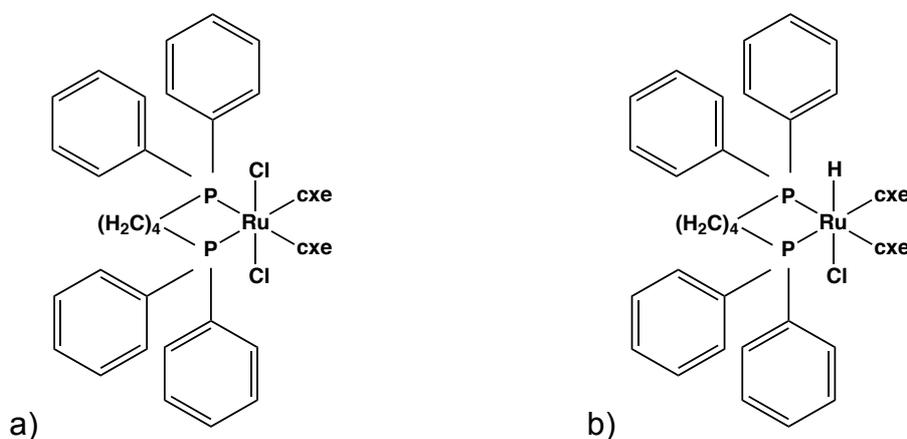


FIGURA 4.14 - a) Estrutura proposta para o complexo sintetizado $[\text{RuCl}_2(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ e b) Estrutura proposta para o complexo $[\text{HRuCl}(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ isolado após a catálise.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$, onde cxe é o substrato cicloexeno (FIGURA 4.14), foi sintetizado a partir da redução do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ sob atmosfera de H_2 e mantido sob agitação e refluxo constante em solução contendo o substrato cxe em excesso, por 7 horas em

Schlenk fechado. Essa síntese foi realizada a fim de confirmar a formação do complexo $[\text{HRuCl}(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ sugerido, uma vez que o RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ deste apresentou um singlete em 34,58 ppm. O complexo amarelo $[\text{HRuCl}(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ isolado após a catálise apresentou um singlete no RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ semelhante ao do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$, em 37,85 ppm. O RMN de ^1H mostrou o aparecimento de dois sinais característicos e de grande importância, um singlete em 11,48 ppm – que foi atribuído ao hidrogênio de protonação da piridina (N-H), uma vez que acredita-se que o ligante piridínico esteja se labilizando do complexo para ativação do catalisador – e um sinal semelhante a um singlete em -2,42 ppm, bastante característico de hidreto-complexos, que foi atribuído então ao hidrogênio coordenado ao metal (Ru-H)⁷² (FIGURA 4.15).

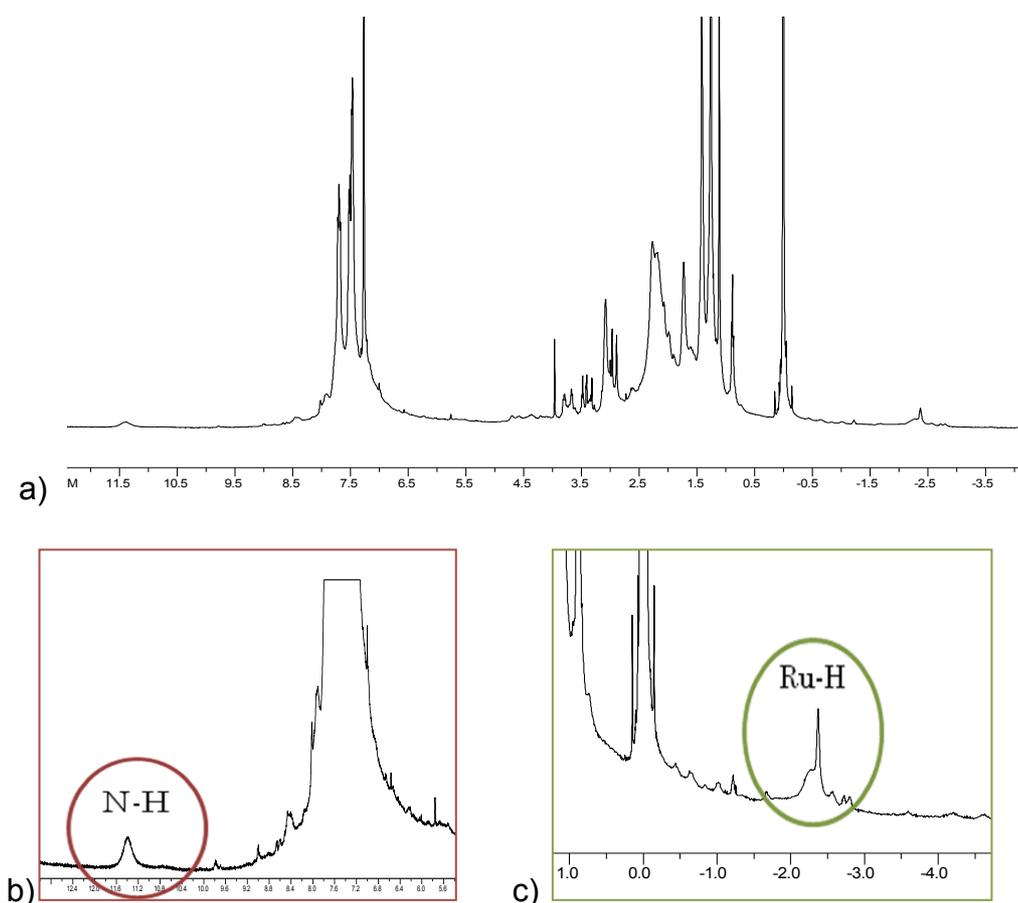


FIGURA 4.15 - RMN ^1H do composto isolado após a catálise: a) mostra o espectro inteiro; b) mostra a ampliação da região contendo o aparecimento do sinal atribuído ao N-H e c) mostra a ampliação da região contendo o aparecimento do sinal atribuído ao hidreto-metálico, Ru-H, em CDCl_3 .

A condutividade do complexo **3** inicialmente era neutra, $1,60 \mu\text{S cm}^{-1}$, em CH_2Cl_2 (eletrólito 1:1 $12\text{-}77 \mu\text{S cm}^{-1}$), mas quando foi repetida para o complexo isolado após a catálise, o valor medido foi de $11,78 \mu\text{S cm}^{-1}$. Assim, foi considerado que o complexo passou de neutro para eletrólito 1:1, confirmando a presença do ligante piridínico protonado na solução.

Também foi repetido o espectro de IV do complexo isolado após a catálise e observou-se claramente o aparecimento de uma banda de intensidade média no valor de 1945 cm^{-1} , que foi atribuída à ligação Ru-H (FIGURA 4.16).

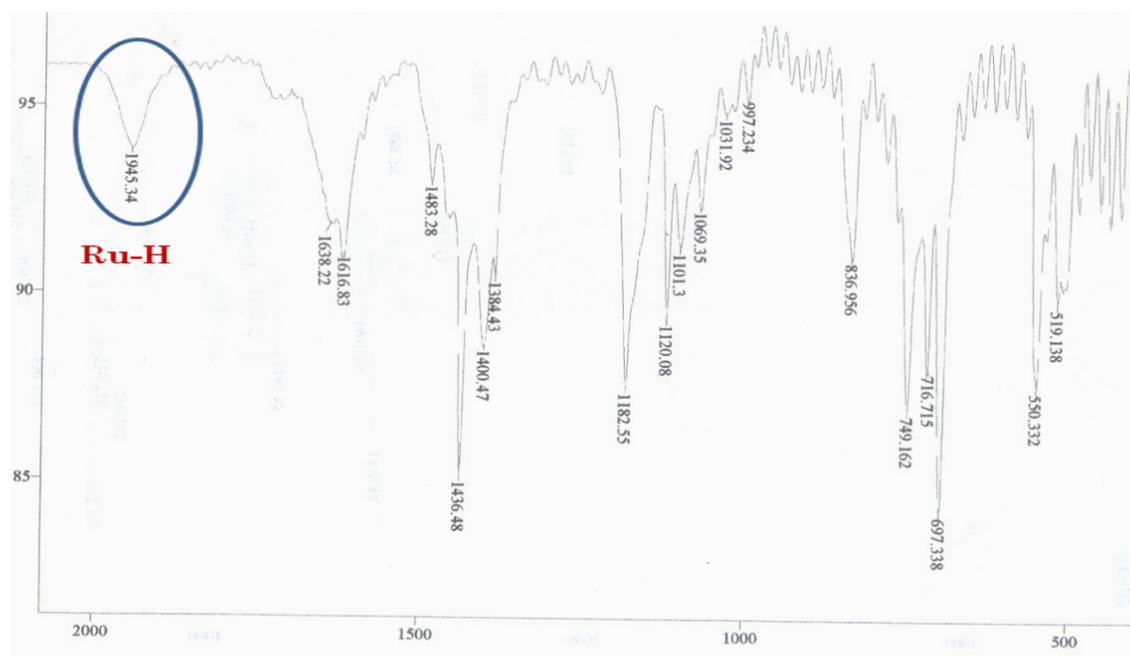


FIGURA 4.16 - Espectro de absorção na região do IV do composto isolado após a catálise, com destaque para o aparecimento da banda atribuída à ligação Ru-H.

Com base nessas análises, foi confirmada a proposta do complexo $[\text{HRuCl}(\text{cxe})_2(\text{dppb})]$ como sendo o catalisador ativo da reação.

Sabe-se, com base na literatura, que o aqua-complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ se reduz na presença de atmosfera redutora de H_2 , formando diferentes tipos de complexos binucleares, os quais foram sintetizados e caracterizados por De Araújo *et al*¹. Foi confirmada por RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ a presença *in situ* do composto binuclear $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dppb})-(\mu\text{Cl})_3-\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppb})]$, que, apesar de ter parte paramagnética devido à valência mista

(Ru^{III}-Ru^{II}), apresenta um singlete δ 49.00. A formação do composto [RuCl(dppb)-(μCl)₃-Ru(dppb)(CO)] também foi comprovada pela presença de um quarteto AB δ P_A 53.90 (dubleto) e δ P_B 53.53 (dubleto), que foi atribuído à parte (μCl)₃-RuCl(dppb)] da molécula, enquanto os sinais em δ P_C 47.71 (dubleto) e δ P_B 35.07 (dubleto) pertenceriam à região [(dppb)(CO)Ru-(μCl)₃] da mesma molécula.

A presença desses binucleares, contendo ligante CO, no meio reacional de hidrogenação deste trabalho da literatura foi comprovada por RMN ³¹P {¹H} realizado *in situ* a partir da reação do aqua-complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com atmosfera de H₂ e CO.

Com base nessas informações, o espectro de RMN ³¹P {¹H} do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Vpy)] em atmosfera de H₂ foi obtido, solubilizando a amostra em CDCl₃ (FIGURA 4.17). O espectro mostrou um singlete em 49.00 ppm, que foi atribuído à formação do complexo binuclear [Ru^{III}Cl(dppb)-(μCl)₃-Ru^{II}Cl(dppb)], mesmo deslocamento químico da literatura. Também foi possível observar quartetos AB com deslocamento químico de P_A 37.80 (dubleto) e δ P_B 36.50 (dubleto), que foram atribuídos à parte [(dppb)(4-Vpy)Ru-(μCl)₃] da molécula e δ P_C 62.08 (dubleto) e δ P_B 62.80 (dubleto), que foram atribuídos à parte (μCl)₃-RuCl(dppb)] da molécula. Assim, propôs-se a formação de dois complexos binucleares de rutênio do tipo [RuCl(dppb)-(μCl)₃-RuCl(dppb)] e [RuCl(dppb)-(μCl)₃-Ru(dppb)(N)], com N sendo qualquer ligante piridínico utilizado neste trabalho. O complexo HN_{py}⁺[RuCl(dppb)-(μCl)₃-RuCl(dppb)]⁻ teria o ligante piridínico protonado como contra-íon para estabilizar a carga (FIGURA 4.18), o que explicaria o aparecimento do pico referente ao hidrogênio N-H no espectro de RMN ¹H do composto.

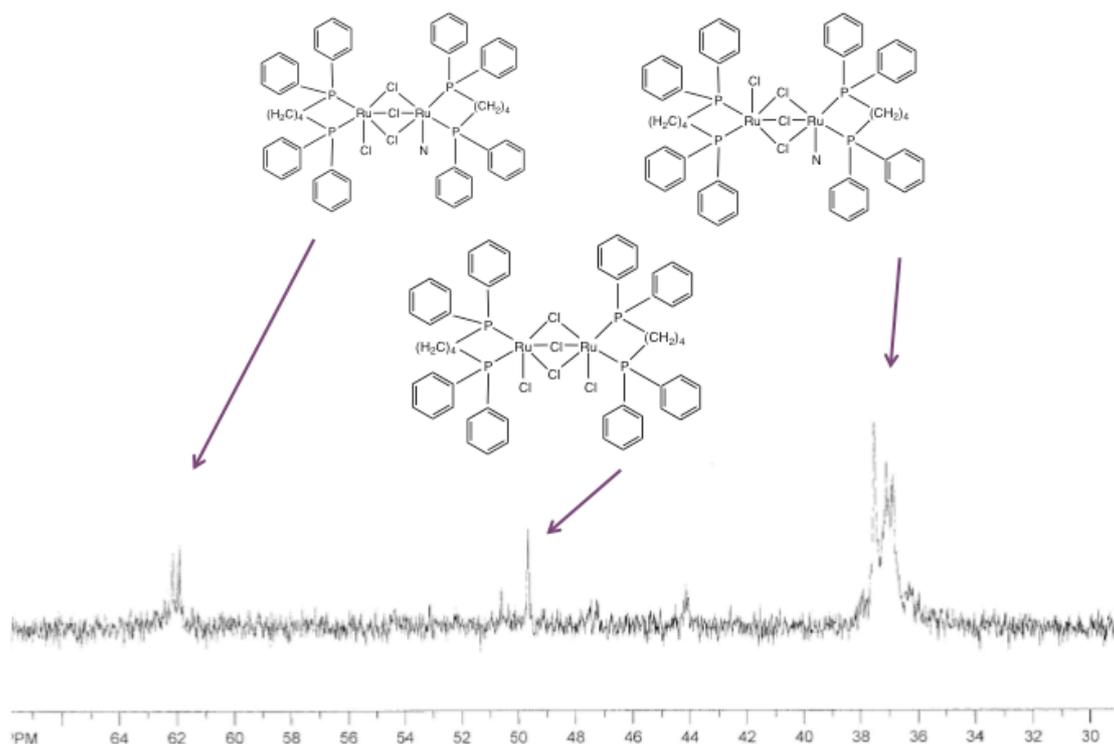


FIGURA 4.17 - Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ obtido após a redução do complexo $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Vpy})]$ em atmosfera de H_2 e estruturas propostas para os binucleares formados.

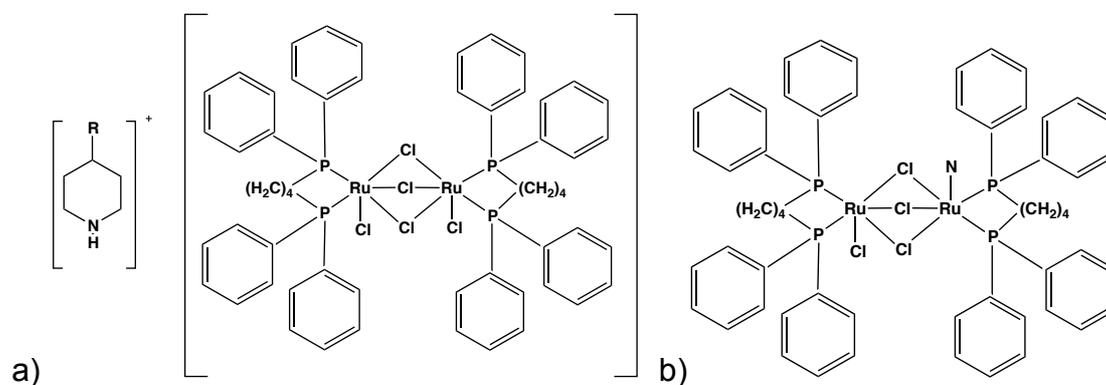


FIGURA 4.18 - Estruturas proposta dos binucleares formados durante a redução do catalisador em atmosfera de H_2 ; a) $[\text{RuCl}(\text{dppb})-(\mu\text{Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})].[\text{Hpy}]$ e b) $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{dppb})-(\mu\text{Cl})_3\text{-Ru}(\text{dppb})(\text{N})]$.

O mecanismo catalítico para a reação de hidrogenação de alcenos utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ análogo aos complexos utilizados neste trabalho foi proposto por Argüello et al⁷⁶ e também apresentou a labilização de um ligante N-heterocíclico e um ligante Cl nas etapas de ativação do catalisador (FIGURA 4.19).

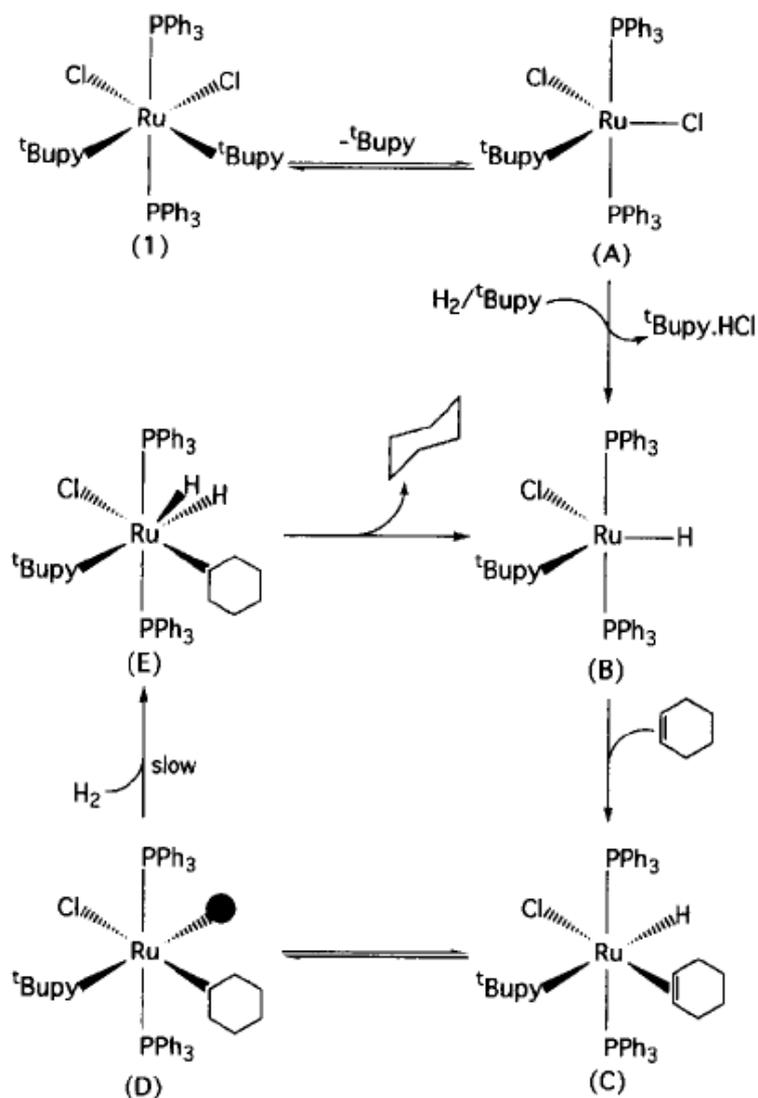


FIGURA 4.19 – Ciclo catalítico proposto para a hidrogenação do cicloexeno utilizando o complexo $\{\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-}^t\text{Bupy})_2\}$ como catalisador⁷⁶.

Com base nos resultados obtidos pela caracterização do complexo metálico isolado após a catálise e dados mecanísticos da literatura⁷⁶, foi proposto o mecanismo catalítico para essas reações de hidrogenação de cicloexeno utilizando os complexos da série de **1** a **5** como catalisadores (FIGURA 4.20).

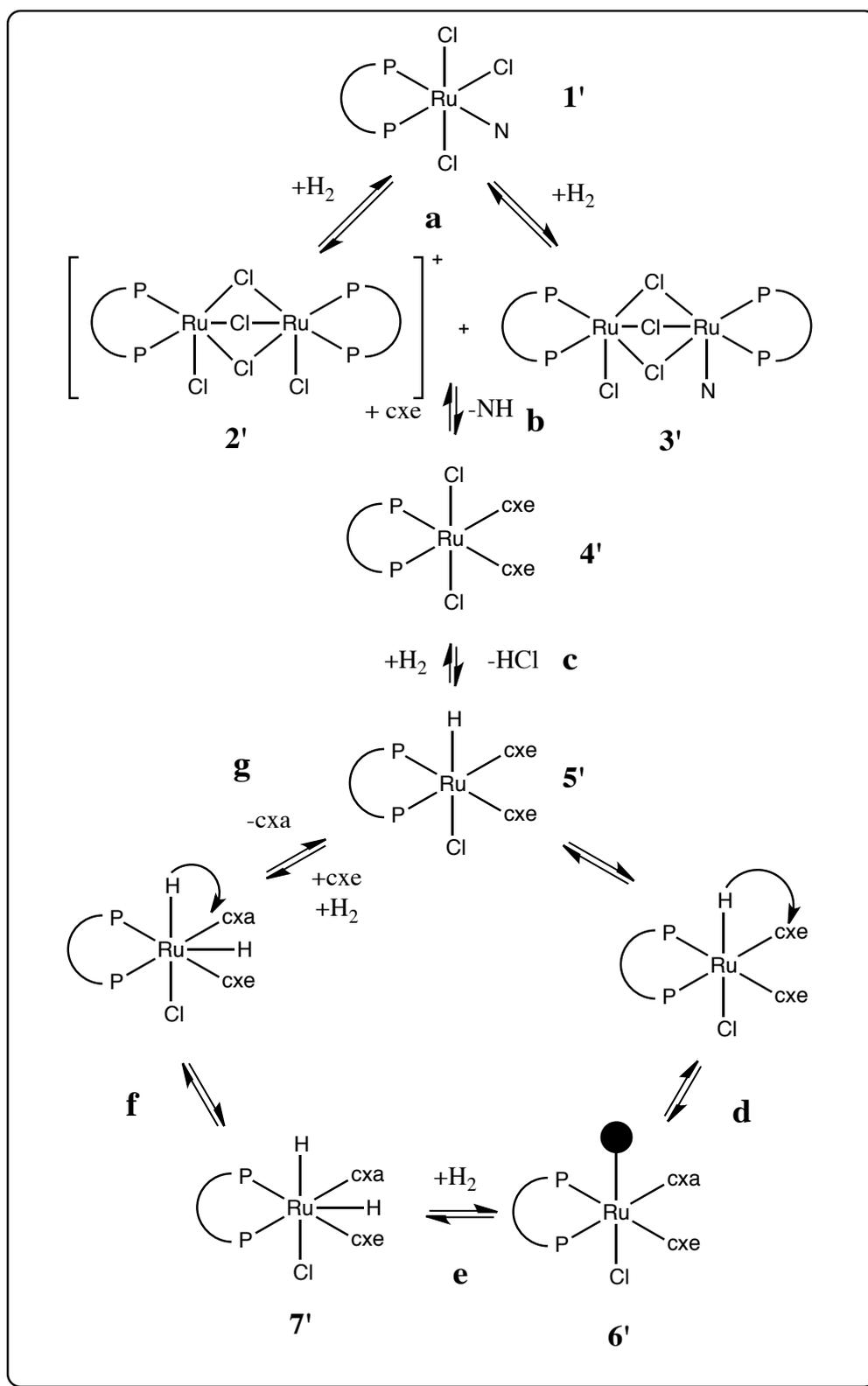


FIGURA 4.20 - Mecanismo catalítico proposto para hidrogenação de cicloexeno utilizando os complexos de **1** a **5** como catalisadores.

O complexo **1'** de 18 elétrons é o pré-catalisador da reação e as etapas de ativação (**a**, **b** e **c**) para gerar o composto **5'**, que é o catalisador ativo, ocorrem totalmente *in situ*. Os compostos **2'**, **3'**, **4'** e **5'** foram isolados e caracterizados, podendo-se então confirmar a formação desses intermediários. A etapa **a** é a etapa de redução do complexo **1'** pela atmosfera de H₂, formando os dois intermediários binucleares de rutênio **2'** e **3'**. Na etapa **b** ocorre a associação do substrato cxe, como consequência da dissociação e protonação do ligante piridínico, formando o composto organometálico **4'**. Na etapa **c** ocorre a ativação do H₂ por quebra heterolítica com consequente dissociação do ligante Cl, que reage rapidamente com o hidrogênio ativado, formando HCl. O produto **5'** formado é o catalisador ativo, um hidreto hexacoordenado (18 elétrons) contendo H e substrato em sua esfera de coordenação. Na etapa **d** ocorre a inserção migratória do hidrogênio para o substrato cicloexeno, ocasionando a quebra da dupla ligação, gerando o composto **6'** pentacoordenado (16 elétrons). Em seguida, na etapa **e**, ocorre a ativação do hidrogênio molecular por formação de dihidreto (composto **7'**, heptacoordenado de 20 elétrons), que é altamente reativo. Na etapa **f** ocorre novamente a inserção migratória do hidrogênio, ocasionando a quebra da ligação organometálica e a consequente eliminação redutiva (etapa **g**) do produto hidrogenado cicloexano (cxa). Nova associação do substrato ocorre, a fim de restabelecer o catalisador **5'**.

4.4 - Reações catalíticas heterogêneas: hidrogenação

As reações catalíticas utilizando os catalisadores sólidos, complexos polímero-suportados, foram realizadas nas mesmas condições das reações utilizando os catalisadores mássicos. Após todas as reações catalíticas, a coloração dos catalisadores mudou, de vermelho para amarelo-escuro, no caso do catalisador **6** (Ru-P4VP); de azul para verde, no caso do catalisador **7** (Ru-QT) e de marrom-clara para marrom-escuro, no caso do catalisador **8** (Ru-APS). Com isso, acredita-se estar ocorrendo a ativação do catalisador *in situ*, que, devido ao fato de estar em atmosfera de H₂, pode ser a redução do complexo-suportado.

Também foram realizados experimentos utilizando como catalisador apenas os polímeros P4VP, QT e APS (sem complexo de rutênio suportado). Essas reações apresentaram rendimentos abaixo de 40%.

O complexo de rutênio utilizado nessas sínteses foi o precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. A porcentagem de conversão em produto para este aqua-complexo sem nenhum suporte foi de 86%. A conversão para os complexos polímero-suportados foi muito boa, com valor máximo de 77% de conversão, quando utilizado o complexo **7** como catalisador (TABELA 4.11).

TABELA 4.11 - Dados de tempo de reação e conversão de cicloexeno em cicloexano, das reações catalisadas pelos complexos polímero suportados de **6 a 8**

Compostos	Tempo de reação (horas)	Conversão (%)
MeOH + substratos	12	-
P4VP	12	39
Ru-P4VP - 6	12	63
QT	12	10
Ru-QT - 7	12	77
APS	12	22
Ru-APS - 8	12	72

O rendimento das reações com os complexos polímero-suportados é mais baixo quando comparado com o rendimento das reações utilizando o precursor homogêneo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. Esse resultado já era esperado, uma vez que a ligação do polímero ao complexo é uma ligação forte e não lábil, o que faz com que o catalisador ativo tenha um ponto de coordenação vacante a menos que no complexo homogêneo. Como testado anteriormente com diferentes solventes, o complexo não é solubilizado, desligando-se do polímero.

O fato do complexo polímero-suportado ser sólido e insolúvel é uma vantagem, pois facilita a separação do produto ao final da reação. Isso torna

o processo mais “verde”, uma vez que pode ser separado por simples filtração e não requer o consumo excessivo de solvente. Assim, o fato de o rendimento da reação ter diminuído com o suporte do catalisador no polímero não foi prejudicial, pois existe a facilidade de separá-lo do produto ao final da reação. Em todos os casos, um sólido amarelo-escuro foi isolado como sendo o catalisador heterogêneo da reação. Porém, a estrutura deste, bem como o ciclo catalítico, não puderam ser sugeridos, uma vez que não se conhece a estrutura dos complexos polímero-suportados utilizados como catalisadores.

4.5 - Reações catalíticas homogêneas: hidroformilação

Os estudos de hidroformilação foram realizados durante o período de seis meses de doutorado sanduíche, no Leibniz Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock, em Rostock, na Alemanha, sob orientação do Prof. Dr. Armin Börner.

Hidroformilação é, basicamente, a reação de síntese de aldeídos a partir de olefinas. Os aldeídos são matéria-prima importante na indústria de química fina, na produção de aromas e essências. Porém, são compostos instáveis, que reagem facilmente com a umidade do ar e solventes.

Os experimentos foram realizados com o uso de um sistema Parr contendo três autoclaves conectadas em série. Também foi utilizado um sistema de autoclaves HELL contendo oito reatores individuais independentes, conectados a um computador que controla todos os parâmetros reacionais.

Como os aldeídos são compostos instáveis e reagem facilmente com solventes ou gases, sabe-se que é difícil isolar o aldeído nesse tipo de reação, uma vez que em presença de H_2 ele é facilmente reduzido à álcool (FIGURA 4.21). Esse tipo de reação é chamado de *Hydroformylation-hydrogenation tandem reactions*, pois consiste numa reação de hidroformilação seguida de uma hidrogenação *in situ*.

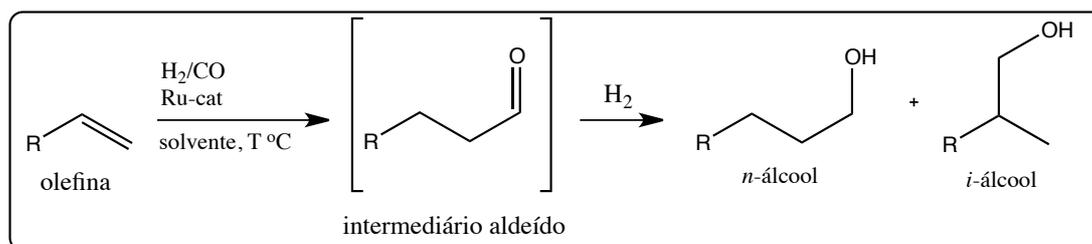


FIGURA 4.21 - Esquema geral da reação de síntese de álcoois à partir de olefinas.

O primeiro *screening* foi realizado na autoclave HELL, em que foi possível realizar oito reações diferentes, por experimento, a fim de determinar o melhor solvente reacional⁵¹. Quatro solventes foram testados: diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (MeOH), tolueno e N-metil-2-pirrolidona (NMP), utilizando 20 bar de pressão de gás de síntese (mistura de H₂ + CO [1:1]), Ru-cat 0,03 mmol, a 120 °C de temperatura, em 5 horas de reação. Para essa reação, quatro catalisadores, escolhidos de maneira aleatória, foram testados (complexos **2**, **3** e **5**), sendo que AQUO é o complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. O produto da reação tandem hidroformilação-hidrogenação desejado é o produto undecanol (**e**), porém outros produtos também podem ser gerados durante a reação. Esses subprodutos podem ser o produto da isomerização do substrato (**b**), bem como o produto da hidrogenação do substrato, decano (**c**), ou até mesmo o intermediário reativo que é o aldeído, undecanal (**d**) (FIGURA 4.22). No caso desta reação os produtos **d** e **e** são de grande interesse comercial, portanto isolá-los é importante (TABELA 4.12).

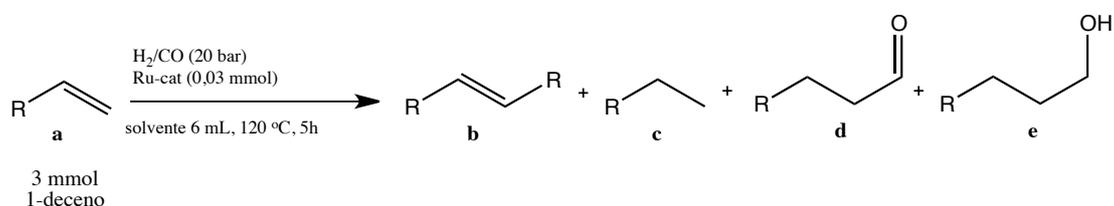


FIGURA 4.22 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos.

TABELA 4.12 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários em quatro diferentes solventes, utilizando quatro catalisadores

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ^a	b (%)^b	c (%)	d+e (%)^b	Outros (%)
3	CH ₂ Cl ₂	4	4 (3)	0	0	0
	MeOH	68	58 (37)	<1	5 (3)	0
	Tolueno	5	5 (2)	0	0	0
	NMP	8	5 (5)	0	0	0
AQUO	CH ₂ Cl ₂	30	30 (24)	0	0	0
	MeOH	86	74 (46)	<1	7 (4)	0
	Tolueno	24	24 (17)	0	0	0
	NMP	21	17 (17)	<1	2 (2)	0
2	CH ₂ Cl ₂	9	<4 (2)	0	0	2 (1)
	MeOH	54	40 (27)	<1	7 (5)	0
	Tolueno	10	9 (6)	0	0	0
	NMP	6	6 (5)	0	<1	0
5	CH ₂ Cl ₂	10	4 (3)	0	1 (1)	4 (3)
	MeOH	78	65 (46)	<1	8 (6)	1 (1)
	Tolueno	9	8 (4)	0	0	<1
	NMP	21	16 (19)	<1	2 (2)	<1

^a Rendimento do GC; ^b rendimento calculado de acordo com padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (20 bar), Ru-cat (0,03 mmol), 6 mL de solvente, 120 °C em 5 h de reação.

“Outros” são produtos com alto tempo de retenção que não foram identificados. De acordo com os dados da TABELA 4.12, é possível observar claramente que o solvente metanol (MeOH) foi o que apresentou melhor resultado nessas condições reacionais, apesar de ainda apresentar uma porcentagem baixa de formação do produto desejado (**d+e**).

A próxima etapa da otimização reacional foi testar o aumento de pressão de gás de síntese e aumento da concentração de catalisador, uma vez que os resultados obtidos com as condições anteriores não foram satisfatórios. Dois catalisadores (complexos **1** e **4**) foram utilizados neste

experimento contendo os mesmos quatro solventes testados anteriormente (FIGURA 4.23 e TABELA 4.13).

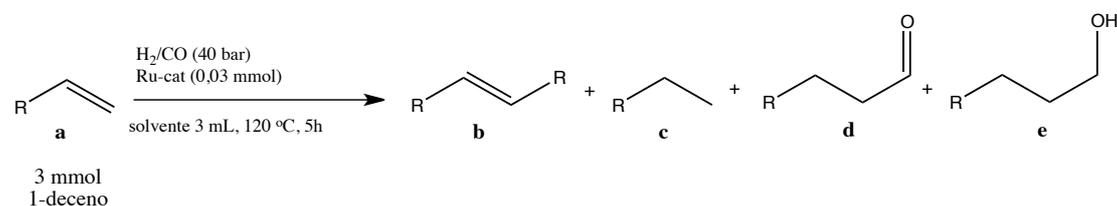


FIGURA 4.23 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos, em diferentes condições reacionais.

TABELA 4.13 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários, em quatro diferentes solventes utilizando os complexos **1** e **4** como catalisadores, em 40 bar de pressão de gás de síntese

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ^a	b (%) ^b	c (%)	d+e (%) ^b	Outros (%)
1	CH ₂ Cl ₂	13	5 (4)	0	1 (1)	<1
	MeOH	49	19 (18)	<1	20 (18)	0
	Tolueno	32	25	<1	<1	0
	NMP	32	12 (13)	1	6 (6)	0
4	CH ₂ Cl ₂	12	5 (4)	0	1 (1)	4 (3)
	MeOH	32	17 (14)	<1	14 (12)	<1
	Tolueno	18	16 (12)	0	<1	<1
	NMP	16	9 (10)	<1	5 (6)	0

^aRendimento do GC; ^brendimento calculado por padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (40 bar), Ru-cat (0,03 mmol), 3 mL de solvente, 120 °C em 5 h de reação.

Neste experimento foi avaliado o aumento da pressão de gás de síntese de 20 para 40 bar e pôde-se observar uma diminuição na formação de isômeros (**b**) e um conseqüente aumento, em valores significativos, na quantidade de produto desejado formado (**d+e**).

De acordo com a literatura^{1,32,46,51,52}, alguns compostos, chamados de aditivos, são normalmente utilizados para tentar aumentar o rendimento da

reação. Os aditivos mais comumente usados são fosfinas livres e LiCl. Os mecanismos de atuação desses aditivos não são normalmente determinados e não se sabe exatamente qual o seu papel nas reações, apenas percebe-se que eles ajudam na conversão em alguns casos.

Com base nisso foi testado o uso dos aditivos xantphos (FIGURA 4.24) e LiCl, a fim de aumentar a conversão de 1-deceno em undecanal ou undecanol para essa série de complexos de Ru(III). O solvente escolhido para este teste foi o MeOH, uma vez que este apresentou melhor resultado no *screening* de solventes (FIGURA 4.25 e TABELA 4.14).

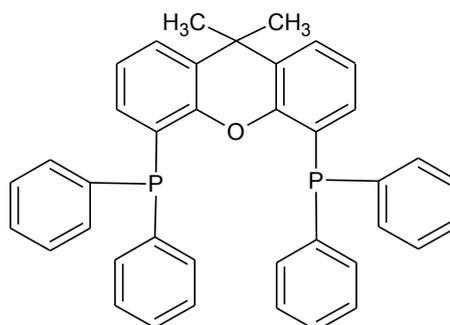


FIGURA 4.24 - Estrutura da fosfina xantphos.

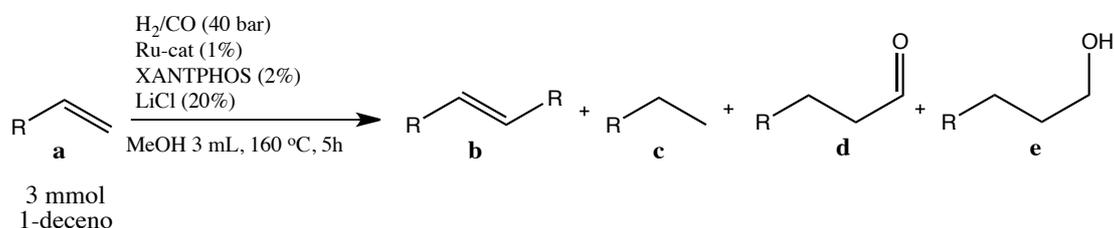


FIGURA 4.25 - Esquema geral da reação de hidroformilação do 1-deceno e seus possíveis produtos, utilizando xantphos e LiCl como aditivos.

TABELA 4.14 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de intermediários, utilizando os complexos AQUO e **3** como catalisadores, com o uso de aditivos

Catalisador	Aditivos	Conv. (%) ^a	b (%) ^b	c (%)	d+e (%) ^b	Outros (%)
AQUO	-	100	90 (71)	0	3 (2)	3
	XANTPHOS	95	87 (56)	0	4 (3)	0
	LiCl	100	92 (61)	0	2 (1)	0
	XANTPHOS+LiCl	96	86	0	5	2
3	-	100	97 (64)	0	2 (1)	<1
	LiCl	100	94 (58)	0	4 (2)	<1
	XANTPHOS+LiCl	95	82 (49)	0	6 (4)	0

^aRendimento do GC; ^brendimento calculado por padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (40 bar), Ru-cat (1%), xantphos (2%), LiCl (20%), 3 mL de solvente, 160 °C em 5 h de reação.

Foi observado que nas condições reacionais utilizadas ambos os aditivos testados não foram eficientes para aumentar o rendimento reacional. Acredita-se que os aditivos podem estar competindo com o substrato, impedindo que ele se coordene ao centro metálico e, conseqüentemente, parando a reação.

Uma vez que foi observado que o uso de aditivos não ajuda essa reação, foi realizado um novo experimento utilizando um aumento de pressão de gás de síntese (para 100 bar) e aumento de temperatura (para 160 °C). O produto da reação foi isolado por destilação “bulb-to-bulb” e analisado por GC-FID e GC-MS, a fim de descobrir qual produto estaria sendo formado nessa reação, o aldeído ou o álcool. Porém, segundo as análises realizadas, percebeu-se que o produto formado nesta reação tandem hidroformilação-hidrogenação é um acetal, undecanal dimetil acetal, em vez do aldeído ou do álcool.

A fim de confirmar o produto formado, sintetizou-se undecanal dimetil acetal. A mistura de undecanal com HCl (0,2%) foi constantemente agitada sob refluxo, em MeOH, por 5 horas. A reação foi filtrada com celite e o

produto isolado foi secado em um rota-evaporador. O produto foi caracterizado por GC-FID, GC-MS, RMN de ^1H e ^{13}C . Os resultados das análises mostraram que o produto da hidroformilação era realmente undecanal dimetil acetal.

É conhecido na literatura que reações de hidroformilação na presença de alguns tipos de álcool podem produzir hemiacetal ou acetal, devido à reação do intermediário aldeído com o solvente (FIGURA 4.26). A reação que está realmente ocorrendo, neste caso, é *hydroformylation-acetalisation tandem*, em vez de *hydroformylation-hydrogenation tandem*⁴⁷.

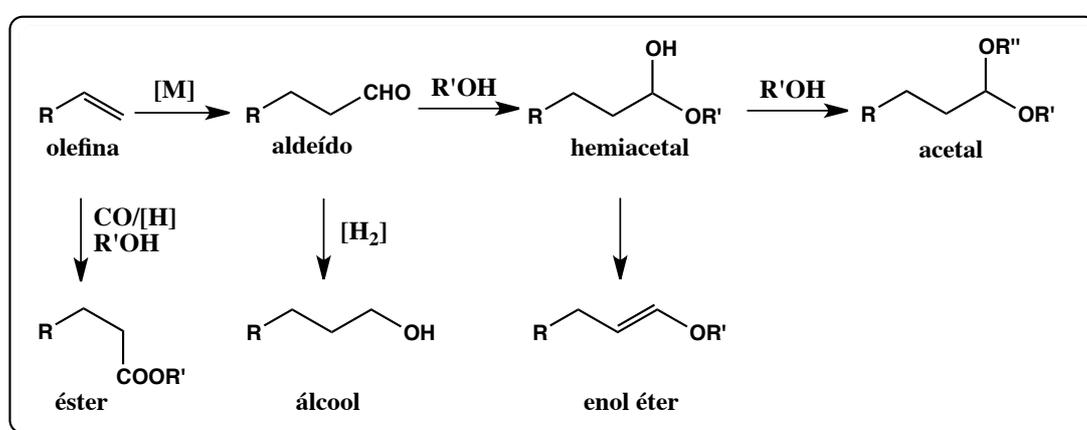


FIGURA 4.26 - Esquema de reações possíveis de ocorrerem durante um processo de hidroformilação, quando se utiliza álcool como solvente.

Uma vez isolado e caracterizado o produto da reação como sendo undecanal dimetil acetal (produto **f**), novos experimentos foram realizados, utilizando alta pressão de gás de síntese (100 bar) e alta temperatura (160 °C) em 24 horas de reação, com 14 diferentes complexos como catalisadores (FIGURA 4.27 e TABELA 4.15).

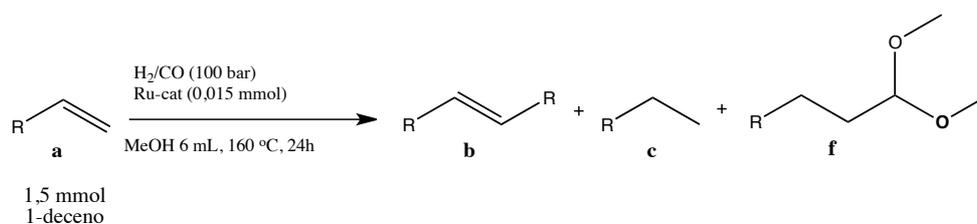


FIGURA 4.27 - Esquema geral da reação tandem hidroformilação-acetalização do 1-deceno, na presença de MeOH como solvente, com os possíveis subprodutos.

TABELA 4.15 - Dados de porcentagem de conversão e de formação de subprodutos e do produto undecanal dimetil acetal

Catalisador	Conversão (%) ^a	b (%) ^b	c (%)	f (%) ^b	Outros (%)
AQUO	93	37 (30)	1	38 (31)	5
3	100	12 (13)	<1	64 (61)	<1
4	99	38 (33)	<1	44 (38)	6
1	97	39 (45)	<1	50 (57)	3
5	99	34 (33)	<1	52 (51)	4
2	93	46 (49)	0	41 (44)	<1
9	98	35 (30)	0	49 (38)	<2
10	91	42 (30)	<1	35 (25)	3
11	100	43 (36)	0	35 (30)	3
12	99	12 (14)	4	65 (65)	6
13	98	16 (15)	1	55 (54)	7

^aRendimento do GC; ^brendimento calculado por padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (100 bar), Ru-cat (0,015 mmol), 6 mL de solvente, 160 °C em 24 h de reação.

Os complexos **9** e **10** (*ct*-[RuCl₂(CO)₂(dppb)] e *tc*-[RuCl₂(CO)₂(dppb)], respectivamente – FIGURA 4.28) foram sintetizados⁷⁰ e testados a fim de tentar aumentar o rendimento reacional, uma vez que é sabido que uma das etapas do mecanismo de hidroformilação é a coordenação do CO ao centro metálico e sua conseqüente transferência para o substrato a ser hidroformilado. Assim, acreditava-se que, partindo de um complexo contendo ligantes CO e pulando a etapa de ativação do catalisador, os rendimentos da reação pudessem ser melhores. Porém, pode-se observar na TABELA 4.15, que os dados de conversão para esses dois complexos foram semelhantes aos de todos os outros.

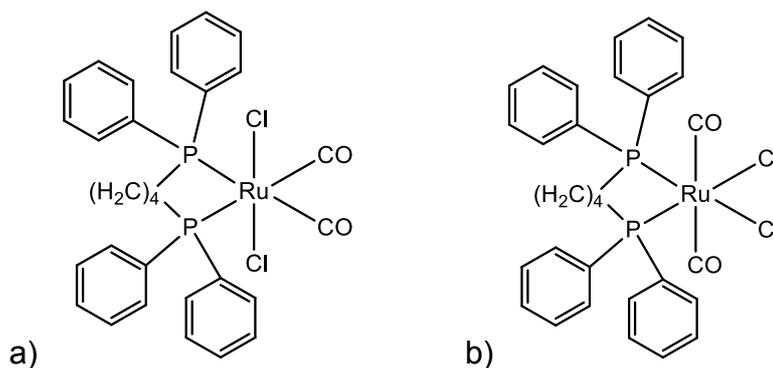


FIGURA 4.28 - Estruturas dos complexos a) *cis*-[RuCl₂(CO)₂(dppb)] (**9**) e b) *trans*-[RuCl₂(CO)₂(dppb)] (**10**).

Também foram testados outros três compostos, o sal de rutênio RuCl₃.XH₂O (composto **11**), o análogo do catalisador de Wilkinson [RuCl₂(PPh₃)₃] (composto **12**) e o complexo de rutênio(II) [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (composto **13**) (FIGURA 4.29).

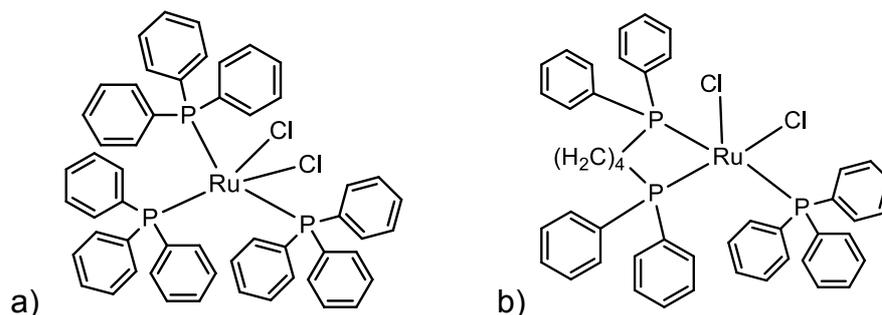


FIGURA 4.29 - Estruturas dos complexos a) [RuCl₂(PPh₃)₃] (**12**) e b) [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (**13**).

Para todas as reações, observou-se uma alta conversão (acima de 91%), com baixa formação do sub-produto **c** (abaixo de 4%) e de outros (abaixo de 7%). A porcentagem de formação do produto desejado **f** foi satisfatória, apresentando como melhores resultados 61% de rendimento para o composto **3** e 65% de rendimento para o composto **12** com 100% de conversão. A porcentagem de formação de isômeros ainda é alta, porém, nas melhores reações apresentou apenas 13% e 14% de isomerização do substrato.

Uma vez isolado e caracterizado o produto da reação de hidroformilação como sendo um dimetil acetal, surgiu a dúvida de que essa série de catalisadores pudesse não ser apta a catalisar a hidrogenação do aldeído, uma vez que sabia-se que o aldeído estava sendo formado, porém não estava sendo hidrogenado para a formação de álcool.

Com base nessa suspeita, foram realizados dois experimentos de hidrogenação de aldeídos, a fim de testar a habilidade dos catalisadores nesse tipo de reação. Para isso, os substratos utilizados foram undecanal (substrato **1b** – FIGURA 4.30) e o cicloexanocarboxaldeído (substrato **1c** – FIGURA 4.30).

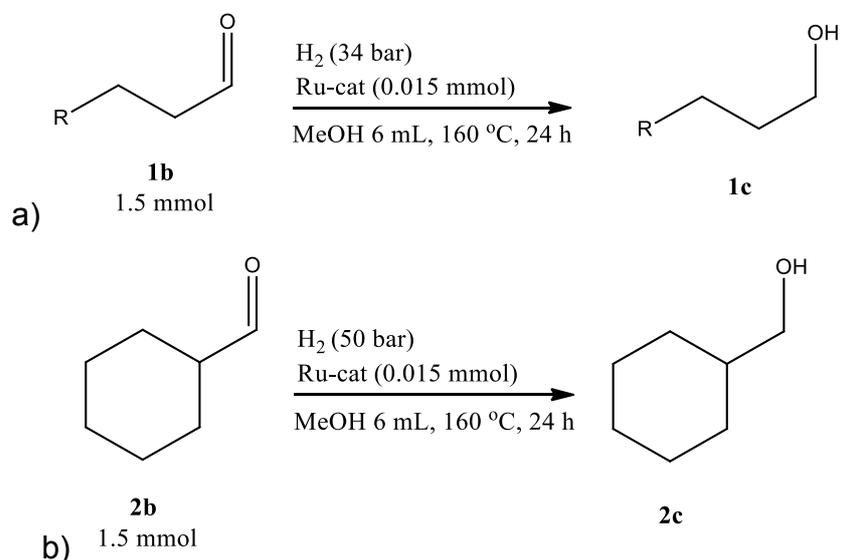


FIGURA 4.30 - Esquema da hidrogenação dos aldeídos a) undecanal (**1b**) e b) cicloexanocarboxaldeído (**1c**).

TABELA 4.16 - Dados de % de conversão e produto **c** na reação de hidrogenação dos aldeídos undecanal (**1b**) e cicloexanocarboxaldeído (**1c**)

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ^a	c (%) ^b	Outros (%)
1	MeOH	98	93 (86)	<5
		84	73 (72)	10

^aRendimento do GC; ^brendimento calculado por padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (34 ou 50 bar), Ru-cat (0,015 mmol), 6 mL de solvente, 160 °C em 24 h de reação.

Uma vez que foi possível catalisar a reação de hidrogenação dos aldeídos testados, utilizando o catalisador **1**, sugeriu-se que o motivo da formação de acetais nas reações anteriores foi o uso de metanol como solvente. Uma vez que essas reações de hidrogenação não formam subprodutos, o rendimento reacional foi bastante alto (acima de 70% de conversão) (TABELA 4.16).

Em seguida, a fim de confirmar que a produção de acetais ocorria devido ao uso de metanol como solvente e pressão de gás de síntese, foi realizado um teste utilizando as mesmas condições reacionais, porém com solventes que não fossem álcoois (tetraidrofurano - THF e carbonato de propileno - PC) (FIGURA 4.31 e TABELA 4.17).

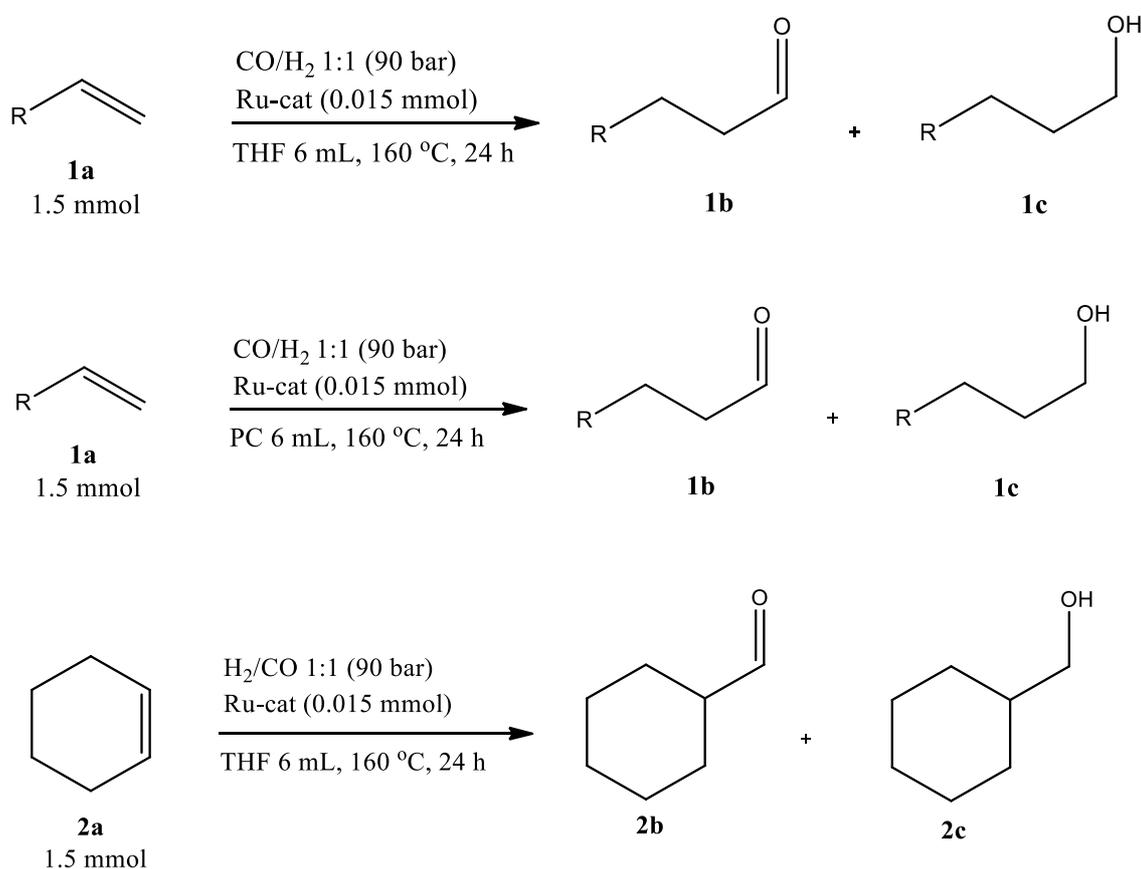


FIGURA 4.31 - Esquemas das reações de hidroformilação utilizando os solventes THF e PC, com 1-deceno e cicloexeno como substratos.

TABELA 4.17 - Dados de % de conversão e produto **b+c** em reação de hidroformilação de 1-deceno e cicloexeno, utilizando os catalisadores **1** e **5**

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ^a	b+c (%) ^b	Outros (%)
5	THF	99	24 (23)	<3
	PC	100	18 (16)	<4
1	THF	100	91 (92)	0

^a Rendimento CG; ^b rendimento calculado com padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (90 bar), Ru-cat (0,015 mmol), 6 mL de solvente, 160 °C em 24 h de reação.

Após a análise dos produtos utilizando GC-MS e RMN ¹H e ¹³C, foi possível atribuí-los a misturas de aldeído e álcool. Confirmou-se, assim, a suspeita de que o motivo da produção de acetais a partir de olefinas é o solvente metanol.

Acetais também são produtos de grande interesse comercial, devido ao fato de serem bastante utilizados na indústria de aromas e fragrâncias^{47,49,50,77,78}. Assim, o fato de se produzir dimetil acetal utilizando metanol como solvente fez com que novas reações fossem testadas, afim de produzir diferentes tipos de acetais. Acetais cíclicos foram sintetizados, devido ao fato de serem mais estáveis, e assim acreditou-se que o rendimento reacional pudesse aumentar (FIGURA 4.32 e TABELA 4.18).

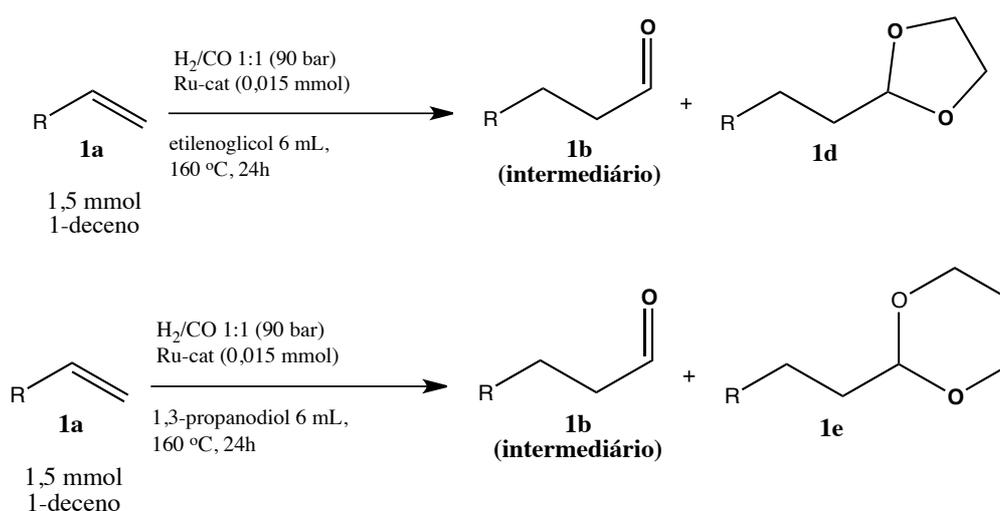


FIGURA 4.32 - Esquemas das reações de acetalização, utilizando os solventes etilenoglicol e 1,3-propanodiol, com 1-deceno como substrato.

TABELA 4.18 - Dados de % de conversão e produto **c** em reação de hidroformilação de 1-deceno, utilizando os etilenoglicol e 1,3-propanodiol como solventes

Catalisador	Solvente	Conversão (%) ^a	c (%) ^b	Outros (%)
5	Etilenoglicol	45	25 (24)	0
	1,3-propanodiol	70	60 (59)	0

^a Rendimento CG; ^b rendimento calculado com padronização interna entre parênteses; condições reacionais: H₂/CO (90 bar), Ru-cat (0,015 mmol), 6 mL de solvente, 160 °C em 24 h de reação.

Após as reações, os produtos foram isolados por extração, utilizando uma mistura de pentano:Et₂O (1:1) e NaHCO₃. Em seguida, o produto foi seco com Na₂SO₄ e o solvente foi evaporado no rota-evaporador. Os produtos, após serem isolados, foram caracterizados por GC-FID, GC-MS e RMN de ¹H e, apesar de rendimentos relativamente baixos, os produtos isolados eram acetais cíclicos de anéis de 5 e 6 membros, puros.

Por fim, utilizou-se o composto 4-Vinilpiridina (4-Vpy) como substrato em reações de hidrogenação, hidroformilação e acetalização utilizando metanol, etilenoglicol e 1,3-propanodiol, com o objetivo de investigar se este composto seria um competidor do substrato, uma vez que acredita-se na labilização do mesmo durante as reações. O resultado se mostrou negativo em todas as reações, ou seja, o composto 4-Vpy não é um bom substrato e não compete com o substrato nas reações e condições avaliadas.

4.5.1 - Estudo do mecanismo catalítico: hidroformilação

Após a realização dos experimentos de hidroformilação, utilizando o complexo **3** como catalisador, a solução produto da catálise foi rota-evaporada até secar completamente, lavada com vários solventes a fim de lavar os produtos orgânicos e o pó obtido foi analisado por IV e RMN de ³¹P, ¹H e ¹³C.

O composto isolado após a catálise mostrou três bandas significativas no IV, nos valores de 2051, 1988 e 1968 cm⁻¹, as quais foram atribuídas às

vibrações das ligações $\nu_{\text{Ru-CO}}$, $\nu_{\text{Ru-CO}}$ e $\nu_{\text{Ru-H}}$, respectivamente (FIGURA 4.33).

As caracterizações do complexo $ct\text{-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ mostram bandas de IV nos valores 2065 e 2008 cm^{-1} referentes às duas ligações $\nu_{\text{Ru-CO}}$, que por estarem em posição *cis*, apresentam duas bandas em vez de uma. A designação *ct* quer dizer que os ligantes CO estão em *cis* e os ligantes Cl estão em posição *trans*.

Foi sintetizado o complexo $[\text{HRuCl}(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ a partir da reação do complexo $ct\text{-[RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ com $\text{H}_{2(\text{g})}$ e o espectro de IV deste composto mostra três bandas nas regiões de 2066 , 2008 e 1952 cm^{-1} , que foram atribuídas às ligações $\nu_{\text{Ru-CO}}$, $\nu_{\text{Ru-CO}}$ e $\nu_{\text{Ru-H}}$, respectivamente (FIGURA 4.34). A presença do hidreto de rutênio Ru-H também foi comprovada por RMN de ^1H , em que foi observada a presença de um sinal em $-10,8\text{ ppm}$, característico de hidreto-complexos (FIGURA 4.35). A presença do sinal referente à N-H $11,8\text{ ppm}$ também foi observada, sugerindo a labilização do ligante N-heterocíclico e a consequente protonação do mesmo. Assim, o complexo **4'** do ciclo catalítico abaixo (FIGURA 4.36) foi proposto como sendo o catalisador ativo da reação.

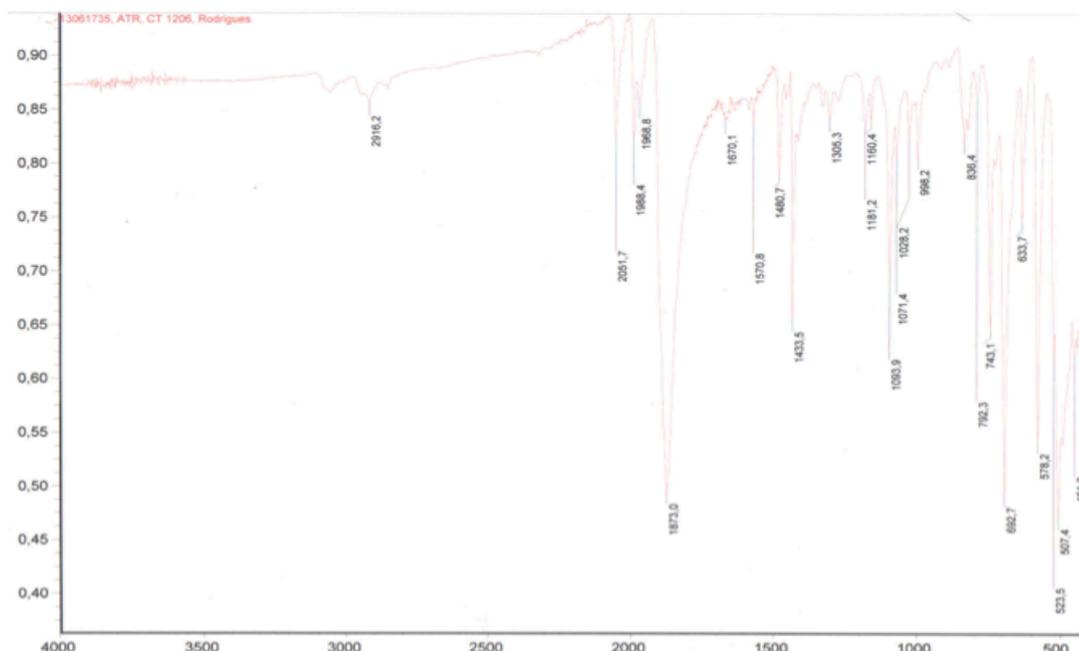


FIGURA 4.33 - Espectro de absorção na região do IV do composto isolado após reação de hidroformilação, em KBr.

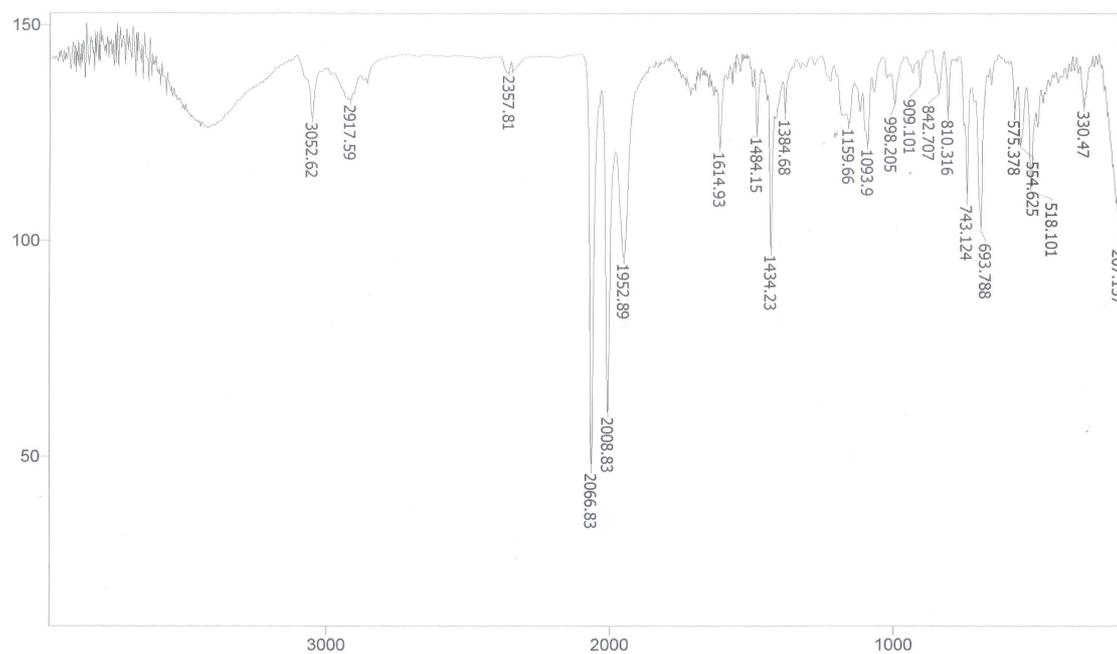


FIGURA 4.34 - Espectro de absorção na região do IV do composto $[\text{HRuCl}(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ sintetizado, em KBr.

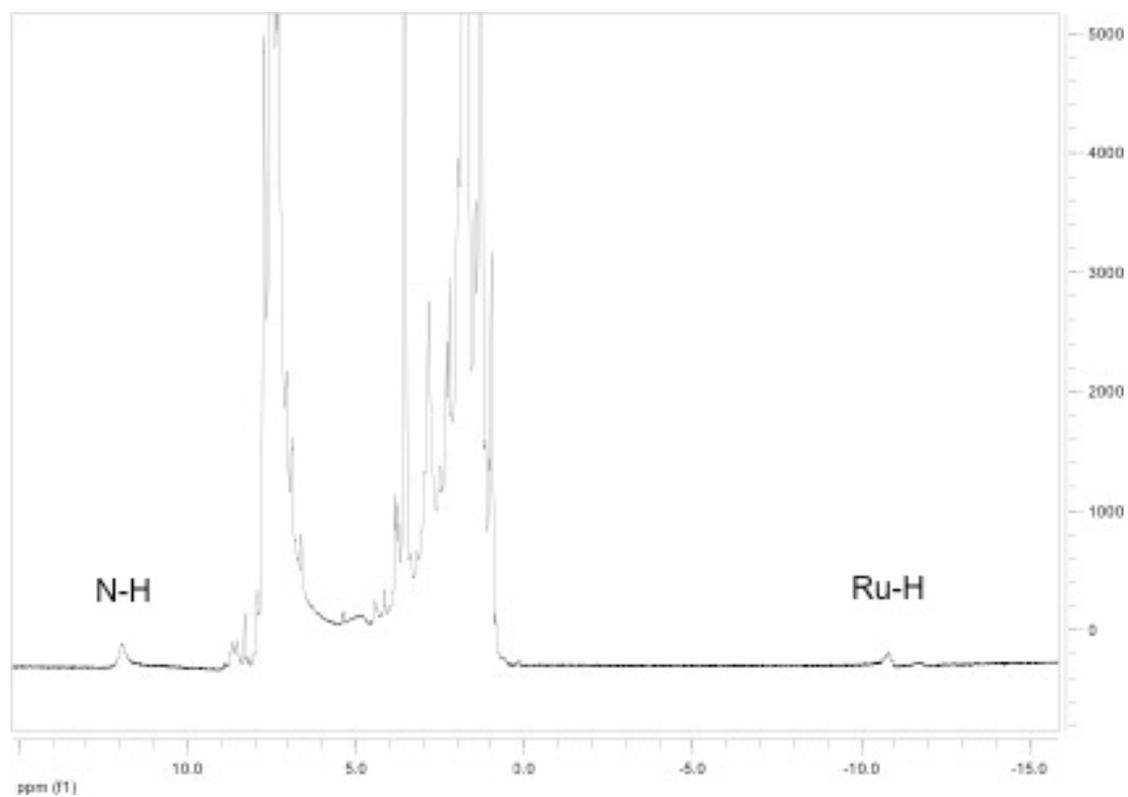


FIGURA 4.35 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ para o composto isolado após a catálise, em CDCl_3 .

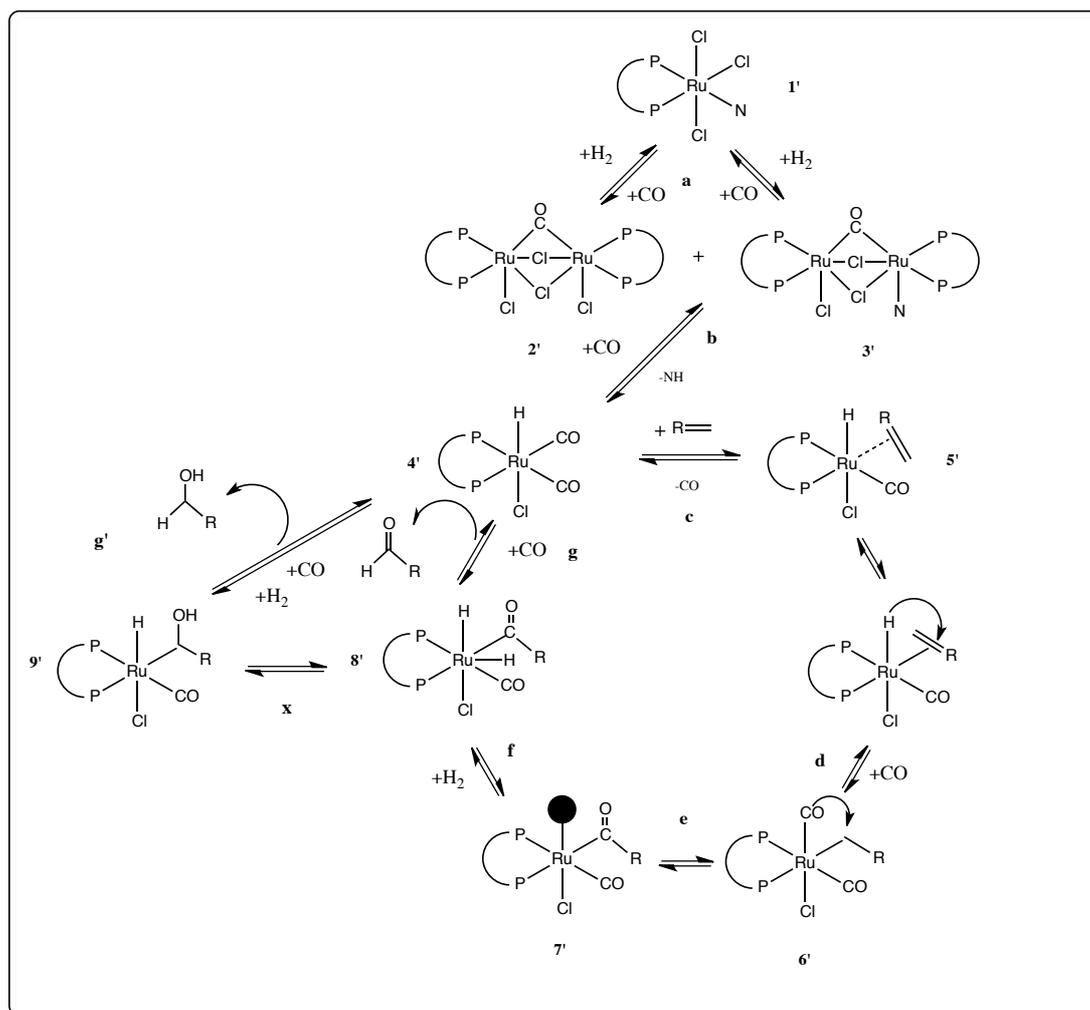


FIGURA 4.36 - Mecanismo catalítico proposto para a reação tandem hidroformilação-hidrogenação de alcenos, utilizando os complexos de rutênio como catalisadores em solventes não alcoólicos.

Como explicado anteriormente, sabe-se que essa série de complexos de Ru(III), na presença de atmosfera redutora de H₂, forma complexos binucleares, os quais já foram caracterizados como sendo [Hpy].[RuCl(dppb)-(μCl)₃-RuCl(dppb)] e [RuCl(dppb)-(μCl)₃-Ru(dppb)(N)]. Durante as caracterizações do complexo isolado após a reação de hidroformilação, observou-se a presença de uma banda intensa no IV, na região de 1873 cm⁻¹ característica de complexos binucleares (FIGURA 4.33), contendo CO em ponte. Devido a isso, os complexos 2' e 3' foram sugeridos neste ciclo, formados na etapa a. É na etapa b que se sugere a ativação do catalisador (complexo 4'), devido à associação de CO e a consequente dissociação do ligante N-heterocíclico. Na etapa c foi sugerida a associação do substrato a

ser hidroformilado, e para que isso ocorra, um ligante CO foi dissociado, formando o complexo organometálico **5'**. Após inserção migratória do H para quebra da insaturação do substrato, sugere-se, na etapa **d**, associação de outra molécula de CO (complexo **6'**), seguida de sua inserção migratória para formar então o composto carbonílico ligado ao centro metálico (complexo **7'**) na etapa **e**. Nova associação de H₂ é sugerida na etapa **f**, a fim de formar o complexo **8'** heptacoordenado que rapidamente sofre nova inserção migratória de H para quebrar a ligação organometálica, liberando o produto da reação, aldeído, etapa **g**. A etapa **x** foi sugerida devido ao fato de ser uma reação tandem. Nessa etapa ocorre a inserção migratória do hidrogênio para a formação do grupo hidroxila do composto **9'**. Assim como a etapa **g**, a etapa **g'** consiste na última inserção migratória de hidrogênio para quebrar a ligação organometálica, liberando o produto álcool, bem como uma nova associação de CO e H₂ para restabelecer o catalisador **4'**.

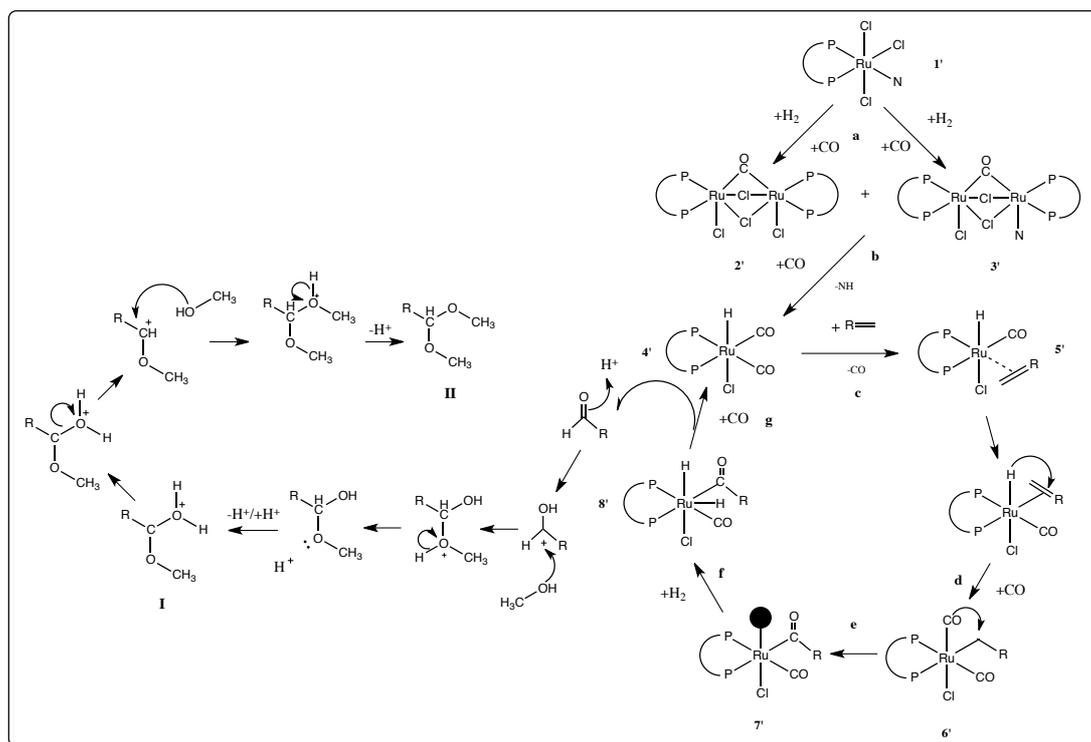


FIGURA 4.37 - Mecanismo catalítico proposto para a reação tandem hidroformilação-acetalização de alcenos, utilizando os complexos de rutênio como catalisadores em metanol como solvente.

O mecanismo catalítico proposto para as reações de hidroformilação-acetalização de síntese de acetais (FIGURA 4.37) é semelhante ao mecanismo proposto para a reação de síntese de álcool (FIGURA 4.36). Na realidade os ciclos propostos são idênticos até a etapa **g**. Após a eliminação do produto hidroformilado, o aldeído é protonado e em seguida o carbono da carbonila (protonada), que está positivo, sofre um ataque nucleofílico do metanol formando um hemiacetal (I). Em seguida, ocorre a eliminação de uma molécula de água com conseqüente ataque nucleofílico de uma nova molécula de metanol, formando assim um dimetil acetal (II).

4.6 - Eletrodo modificado

Em pesquisa bibliográfica sobre como sintetizar e caracterizar os complexos polímero-suportados, observou-se que a quitosana livre, e também a modificada, são muito utilizadas na produção de filmes eletroquímicos para modificar eletrodos. Com base nisso, o complexo **7** (Ru-QT) foi utilizado como modificador de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) e este foi testado na detecção e quantificação de dois fármacos: acetaminofeno (paracetamol - Tylenol[®]) e citrato de sildenafil (Viagra[®]).

Os dados deste capítulo foram publicados no *Journal of The Brazilian Chemical Society* (JBACS) em edição especial de trabalhos apresentados no XIX SIBEE (Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica)⁷⁹.

4.6.1 - Síntese e caracterização do eletrodo modificado

O complexo **7** foi totalmente solubilizado em ácido acético diluído após 1 hora de agitação constante obtendo-se uma solução homogênea viscosa azul claro. Pingou-se 5 µL do líquido azul claro viscoso que foi formado, com o auxílio de uma micro pipeta, na superfície do GCE, que foi mantido em descanso até secar a gota. Esse procedimento foi realizado duas vezes. Obteve-se, então, um filme formado com 10 µL de polímero modificado.

O eletrodo modificado foi caracterizado por RPE e MFA, apenas para confirmar a formação do filme na superfície do eletrodo. A presença de Ru(III) foi comprovada pelo RPE (FIGURA 4.38).

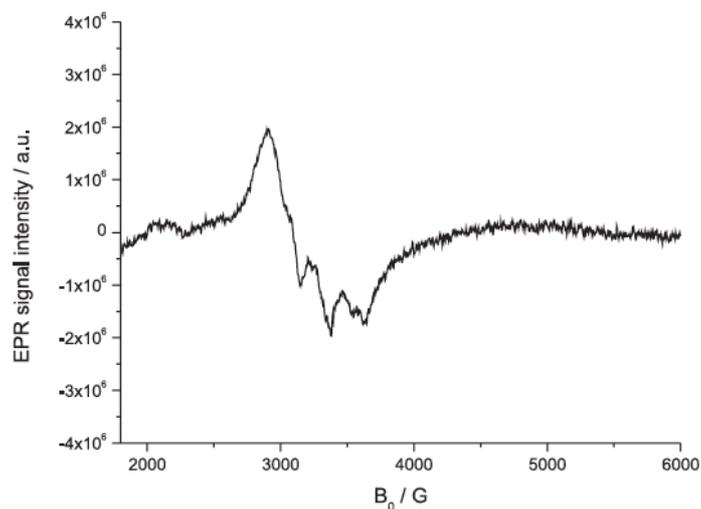


FIGURA 4.38 - Espectro de RPE para o complexo **7**, em estado sólido, a 77K.

A análise de MFA mostrou um filme com superfície bastante irregular, devido ao processo de formação do mesmo (*dropping and drying*), com 31,8 nm de espessura (FIGURA 4.39).

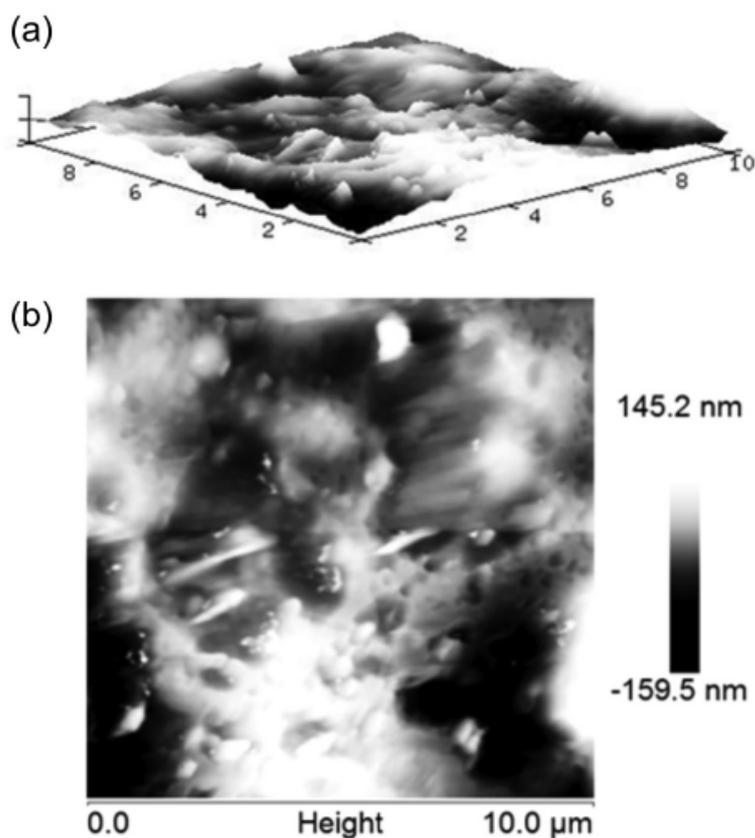


FIGURA 4.39 - Fotos da superfície do filme por MFA: a) em 3D e b) em 2D, $10 \mu\text{m}^2$ de área.

4.6.2 - Detecção e quantificação dos fármacos

Como citado na sessão 3 – Parte experimental, as análises eletroquímicas foram realizadas em dois diferentes valores de pH, 1,0 e 6,5. A detecção dos fármacos foi realizada na faixa de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (adicionando alíquotas de 25 a 1025 μL de uma solução com concentração igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Citrato de sildenafil

As análises para o citrato de sildenafil foram realizadas apenas em pH 1,0, pois em pH 6,5 não foi observada resposta eletroquímica para este fármaco. A FIGURA 4.40 a) mostra a DPV de 15 análises (na faixa de concentração citada acima) e a FIGURA 4.40 b) mostra a curva analítica, que

apresenta dois intervalos de linearidade (de $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, com o valor de R = 0,990 e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4}$, com valor de R= 0,999).

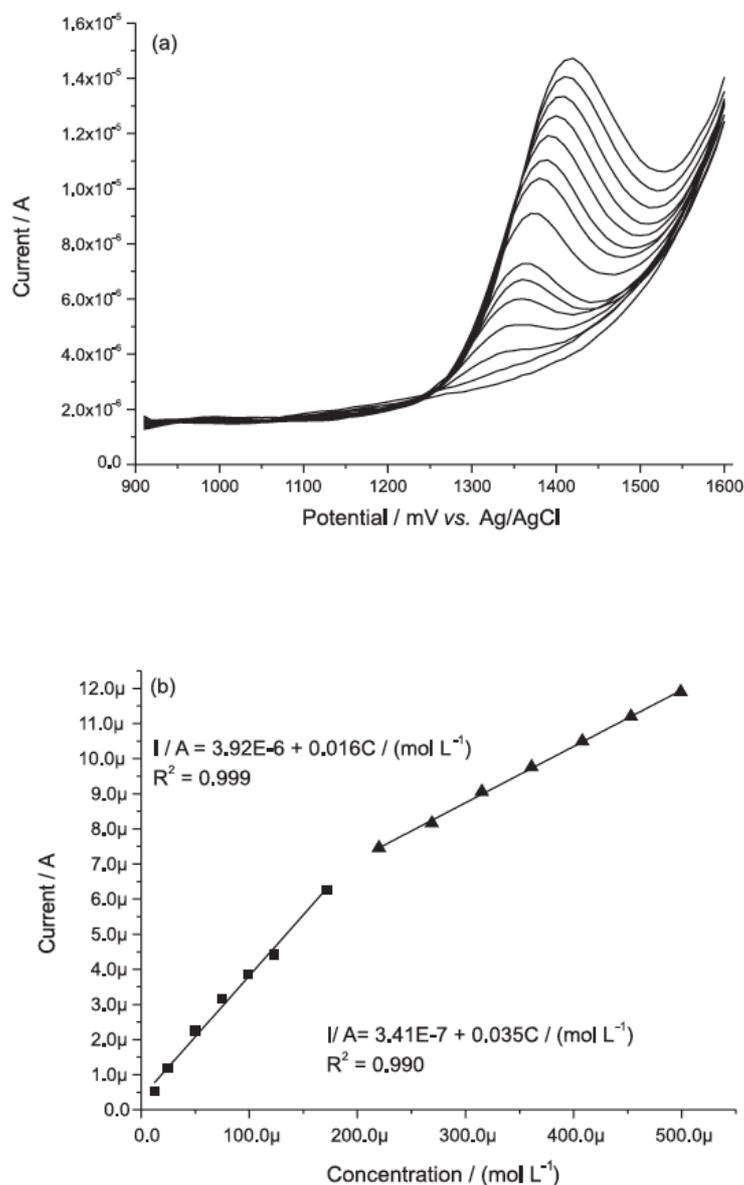


FIGURA 4.40 - a) DPV do citrato de sildenafil, pH 1,0 ($1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹); b) curva analítica em dois intervalos de linearidade: $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4}$.

Também foi sintetizado um eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana pura, sem complexo suportado (QT). Comparando-se as performances do eletrodo modificado com o complexo **7** (Ru-QT), do eletrodo de carbono vítreo não modificado e do eletrodo modificado com quitosana

livre, percebe-se claramente a melhor resposta do eletrodo modificado com o complexo de rutênio (FIGURA 4.41).

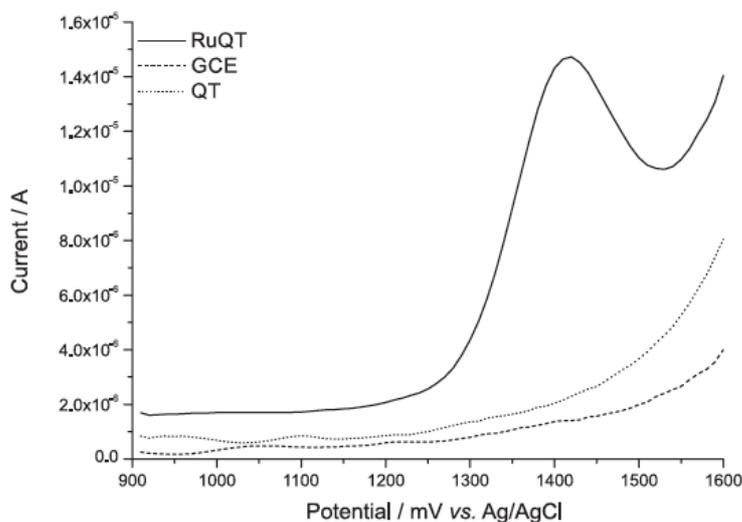


FIGURA 4.41 - Comparação do DPV dos eletrodos Ru-QT, QT e GCE, para análise do citrato de sildenafil em concentração de $4,99 \times 10^{-4}$ em pH 1,0.

Apenas o eletrodo modificado com o filme de complexo de rutênio suportado em quitosana teve a habilidade de detectar o fármaco em análise.

O mecanismo de oxidação do citrato de sildenafil foi reportado por Ozkan et al⁸⁰, sugerindo que a oxidação ocorre no anel piperazínico, como mostra a equação abaixo.



A fim de comprovar o mecanismo de oxidação do fármaco, foram realizados estudos eletroquímicos utilizando diferentes compostos com estrutura semelhante a cada parte da molécula do citrato de sildenafil (FIGURA 4.42).

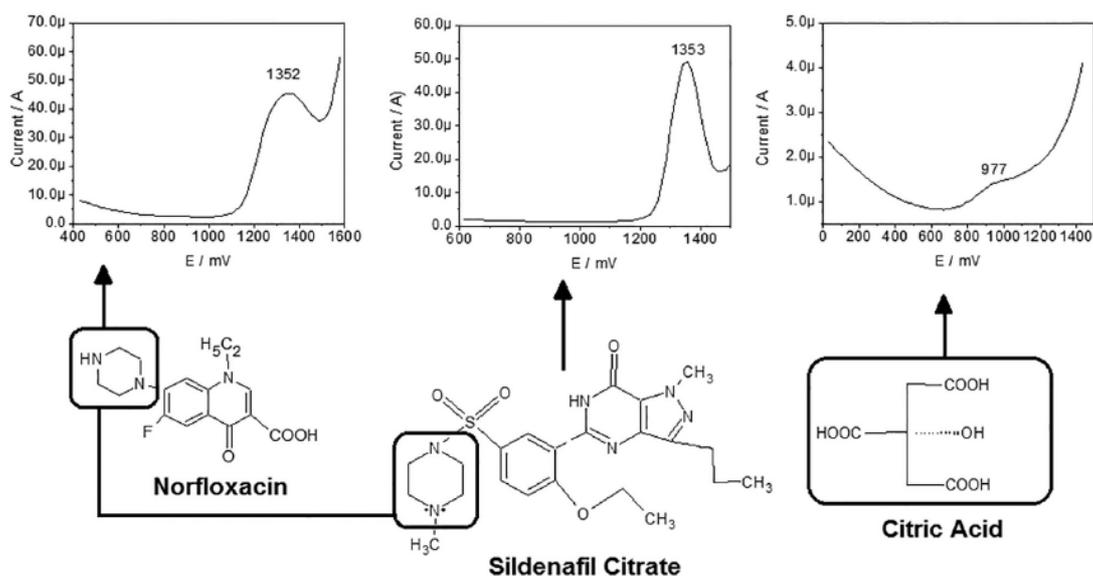


FIGURA 4.42 - Oxidação eletroquímica de três diferentes compostos: Norfloxacin, citrato de sildenafil e ácido cítrico, em $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como eletrólito.

Com isso, foi possível confirmar que a oxidação do citrato de sildenafil realmente ocorre no anel piperazínico da molécula e o mecanismo de oxidação proposto é apresentado na FIGURA 4.43.

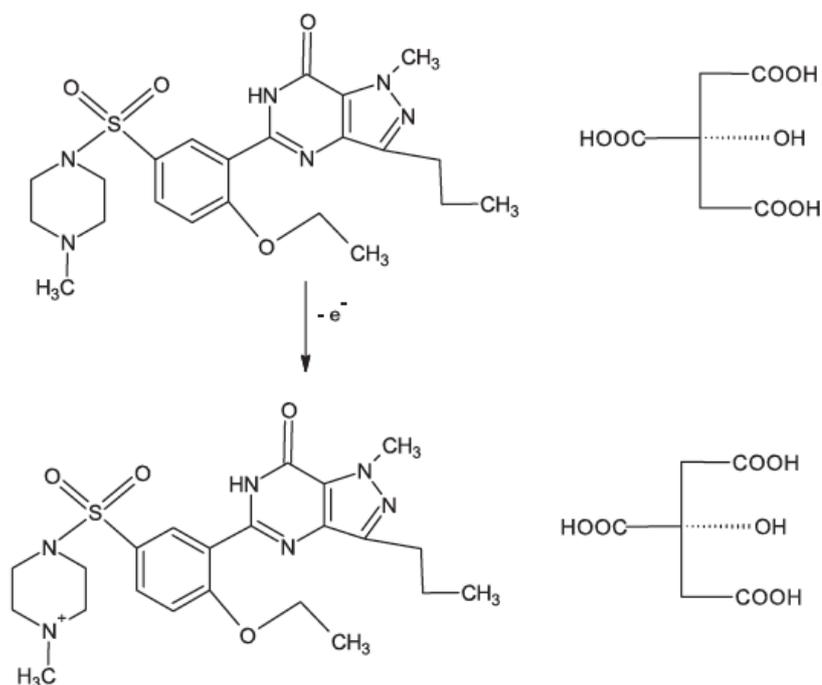


FIGURA 4.43 - Mecanismo de oxidação proposto para o citrato de sildenafil.

Acetaminofeno

Os mesmos experimentos foram realizados para detecção do fármaco acetaminofeno. Neste caso, o eletrodo modificado foi capaz de fazer a detecção nos dois pHs estudados 1,0 (H_2SO_4) e 6,5 (CH_3COOK). A FIGURA 4.44 a) mostra os gráficos da análise em DPV, bem como a curva analítica em intervalo de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, com valor de $R = 0,988$ (FIGURA 4.44 b).

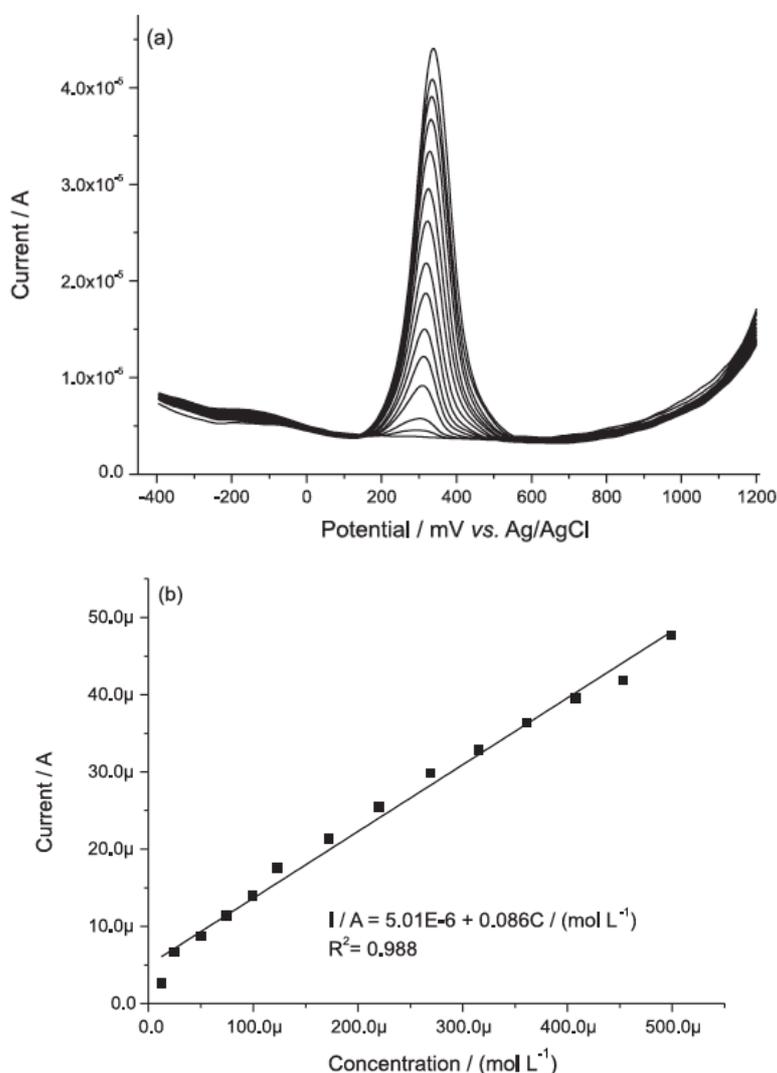


FIGURA 4.44 - a) Análises em DPV do fármaco acetaminofeno, em pH 1,0; b) curva analítica no intervalo de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Assim como foi realizado para o citrato de sildenafil, foi feita a análise comparativa entre os três eletrodos (Ru-QT, QT e GCE) também para o acetaminofeno, em pH 1,0 (FIGURA 4.45).

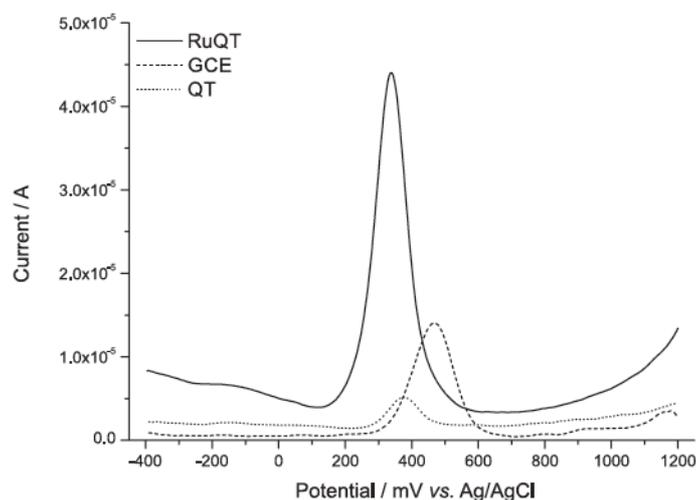


FIGURA 4.45 - Comparação da detecção eletroquímica do acetaminofeno, em pH 1,0, com os eletrodos Ru-QT, QT e GCE.

Como esperado, a detecção do fármaco foi muito melhor quando utilizado o eletrodo modificado com o complexo de rutênio suportado na quitosana. Diferentemente da análise do citrato de sildenafil, os eletrodos QT e GCE foram capazes de detectar o fármaco, porém a sensibilidade do eletrodo Ru-QT foi muito maior.

As mesmas análises foram realizadas utilizando como eletrólito uma solução de CH_3COOK em pH 6,5. A FIGURA 4.46 a) mostra o gráfico com as 15 análises realizadas nas concentrações de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A curva analítica apresentou dois intervalos de linearidade para o acetaminofeno em pH 6,5, de $1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, com valor de $R = 0,984$ e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, com valor de $R = 0,987$ (FIGURA 4.46 b)).

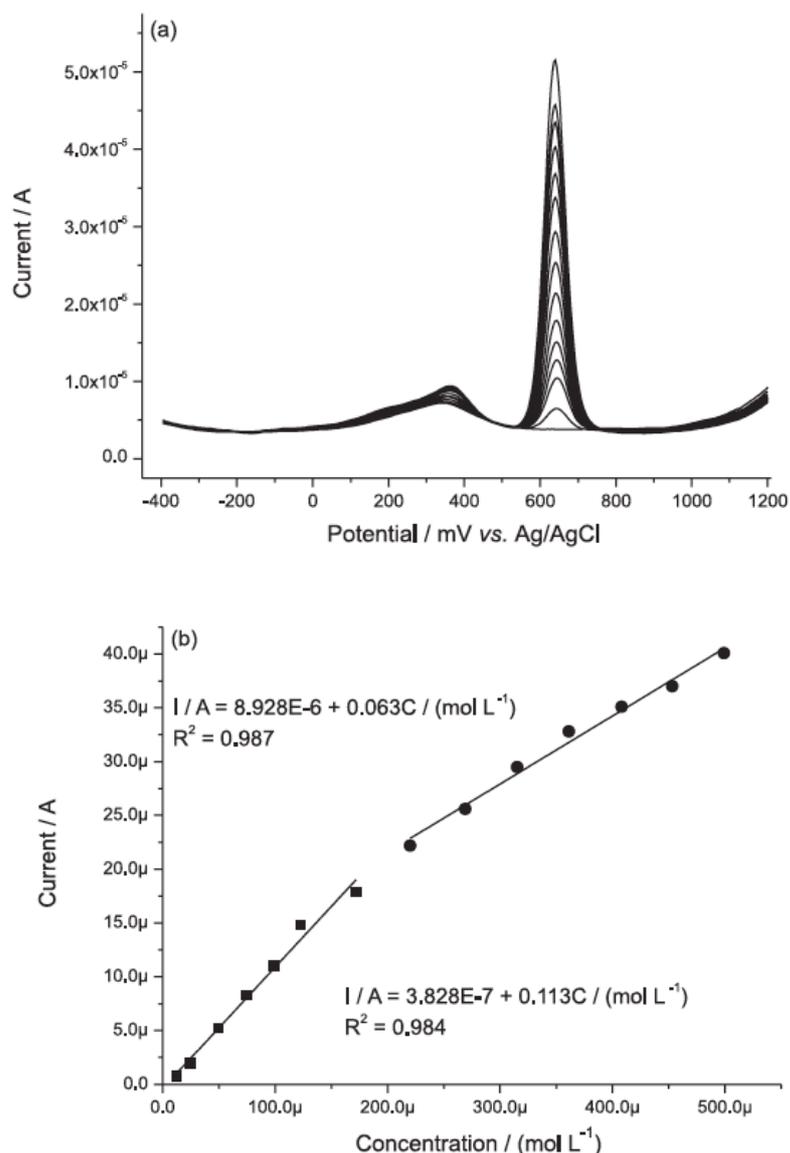


FIGURA 4.46 - a) DPV para acetaminofeno, pH 6,5 (concentração $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$); b) curva analítica em dois intervalos de linearidade ($1,25 \times 10^{-5}$ a $1,72 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,20 \times 10^{-4}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Também foi feita a comparação entre os eletrodos Ru-QT, QT e GCE em eletrólito de CH_3COOK pH 6,5. O resultado obtido foi semelhante ao das análises em pH 1,0, em que o eletrodo modificado com o complexo de Ru suportado em quitosana apresentou uma maior sensibilidade para detectar o fármaco do que os outros dois eletrodos avaliados (FIGURA 4.47).

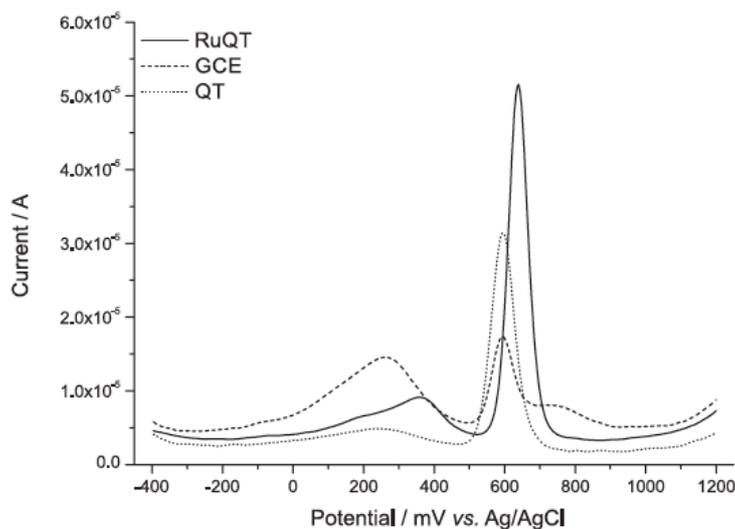


FIGURA 4.47 - Comparação da detecção de acetaminofeno, em pH 6,5, com os eletrodos Ru-QT, QT e GCE.

O mecanismo de oxidação do paracetamol já é bem conhecido e estudado na literatura⁸¹, portanto, este foi considerado como sendo o mecanismo deste fármaco nessas análises eletroquímicas (FIGURA 4.48).

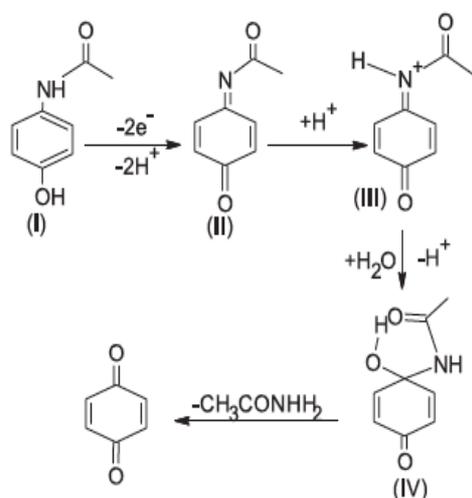


FIGURA 4.48 - Mecanismo da oxidação do acetaminofeno⁸¹.

Após todas as análises de detecção e construção da curva analítica para ambos os fármacos, foi realizada a detecção e quantificação das drogas nos fármacos comerciais. Os fármacos comerciais utilizados foram Tylenol® e Viagra®. Foram preparadas soluções de cada fármaco nas concentrações de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e os valores obtidos das curvas de regressão linear

foram: citrato de sildenafil, pH 1,0, $1,96 \times 10^{-4} \pm 0,20 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; acetaminofeno, pH1,0, $1,89 \times 10^{-4} \pm 0,20 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e em pH 6,5, $1,85 \times 10^{-4} \pm 0,18 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Esses resultados atestam que o eletrodo modificado se mostrou eficiente para a detecção quantitativa de ambos os fármacos analisados. A TABELA 4.19 apresenta os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os dois fármacos nos diferentes valores de pH analisados.

TABELA 4.19 - Valores de LoD e LoQ para os fármacos citrato de sildenafil e acetaminofeno, em pH 1,0 e 6,5

Fármacos	pH	LD ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
citrato de sildenafil	1.0	10.7	35.6
	6.5	-	-
acetaminofeno	1.0	0.07	0.23
	6.5	0.66	2.20

Os dados obtidos por esse método de DPV foram comparados com dados obtidos por um método mais preciso, o de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Este foi desenvolvido e analisado pela aluna Monize M. da Silva durante seu trabalho de mestrado em nosso grupo. A determinação dos fármacos no método de HPLC foi realizada por injeções em triplicata (1:100 v/v) de uma solução previamente preparada contendo os fármacos comerciais. A concentração de Tylenol® encontrada foi de $(2,00 \pm 0,15) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($30,23 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e para o Viagra®, de $(2,01 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($95,37 \mu\text{g.mL}^{-1}$) (FIGURA 4.49 e FIGURA 4.50, respectivamente).

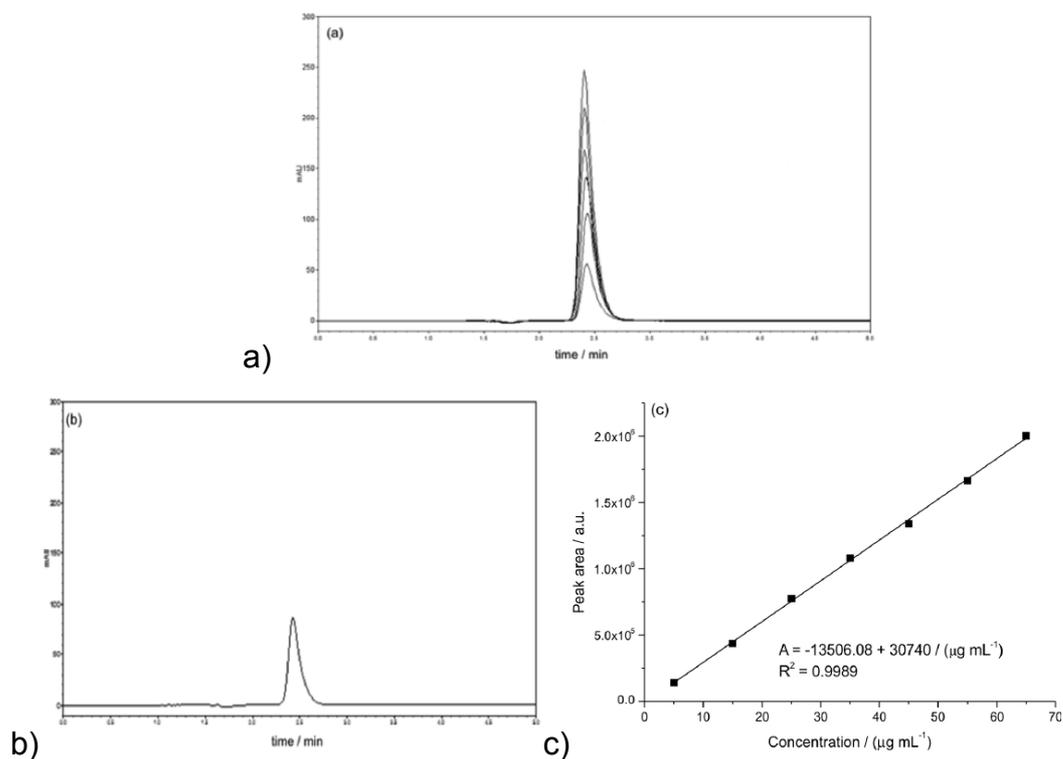


FIGURA 4.49 - a) Cromatogramas do acetaminofeno; b) análise do fármaco comercial; c) curva de calibração, em HPLC.

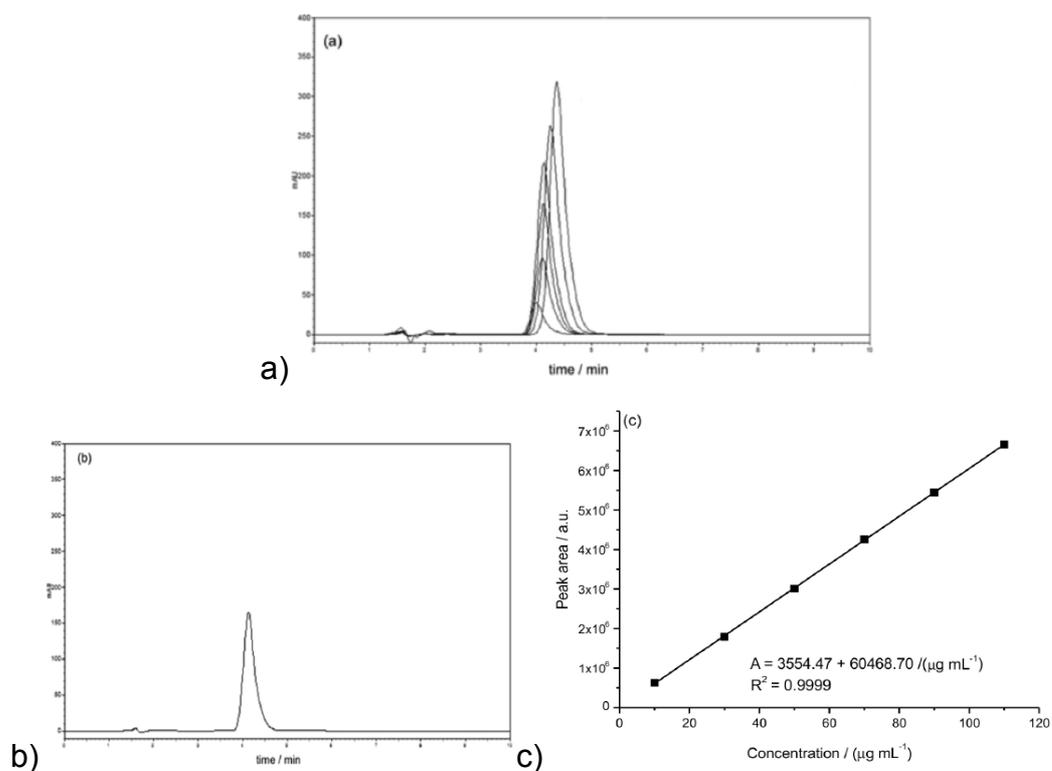


FIGURA 4.50 - a) Cromatogramas do citrato de sildenafil; b) análise do fármaco comercial e c) curva de calibração, em HPLC.

Sabe-se que a quitosana é solúvel em pHs ácidos, devido à protonação dos grupos amino. Assim, a fim de avaliar a estabilidade do eletrodo, alguns estudos de CV foram realizados. Foram realizados experimentos “branco” (contendo apenas eletrólito, sem adicionar analito) de 30 ciclos de CV com os dois eletrólitos utilizados neste trabalho (H_2SO_4 – pH 1,0 e CH_3COOK – pH 6,5) (FIGURA 4.51). Também foram realizados os mesmos experimentos de CV, porém contendo os analitos (acetaminofeno - FIGURA 4.52 e citrato de sildenafil - FIGURA 4.52).

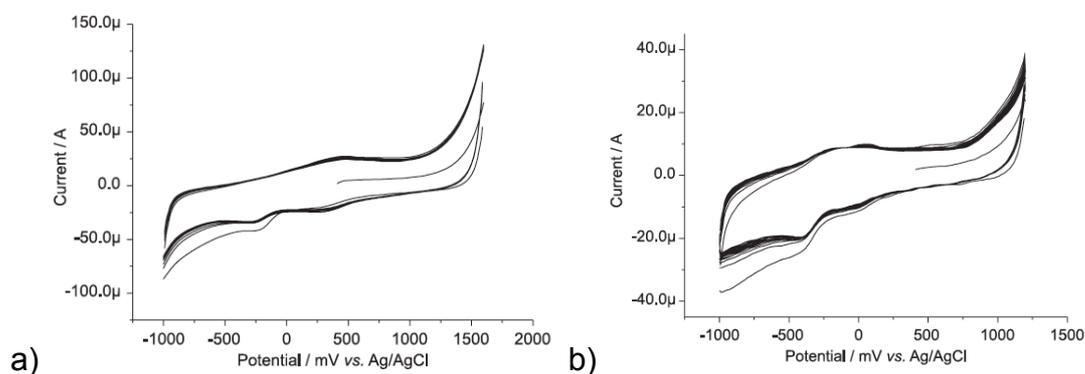


FIGURA 4.51 - CV em 30 ciclos de experimento “branco”: a) pH 1,0 e b) pH 6.5.

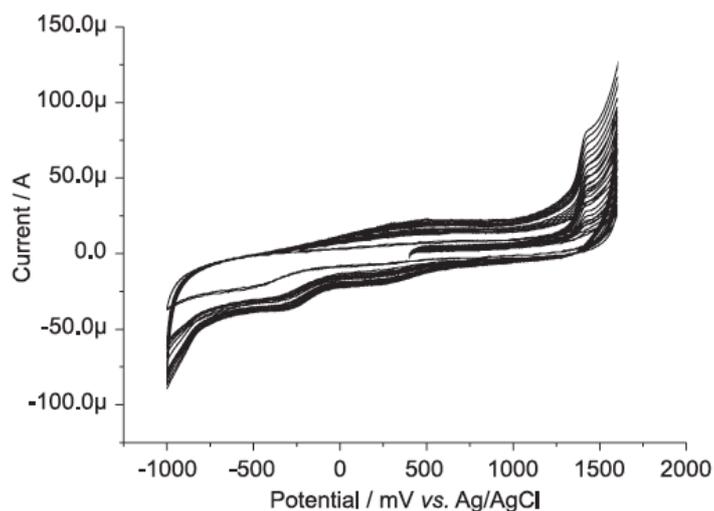


FIGURA 4.52 - Análises de CV, de citrato de sildenafil em pH 1,0, na faixa de analito de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

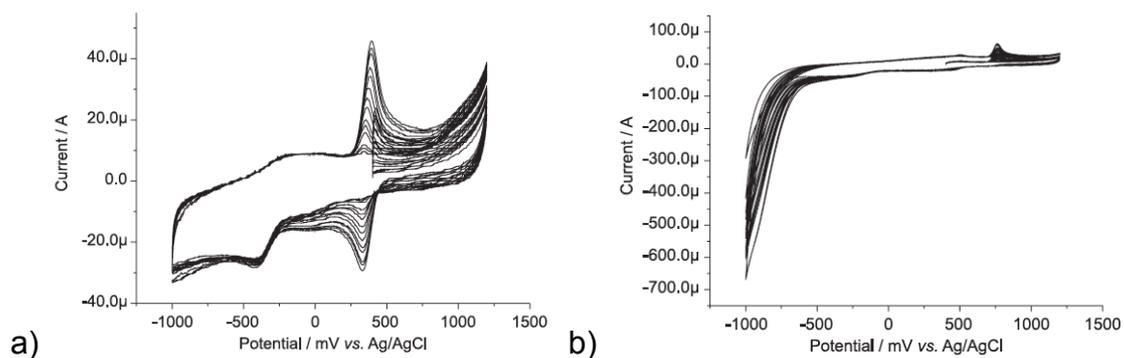


FIGURA 4.53 - Análises em CV, de acetaminofeno, na faixa de analito de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: a) pH 1,0 e b) pH 6,5.

Os estudos de estabilidade mostraram resultados satisfatórios de resistência do eletrodo nos pHs utilizados. A estabilidade do eletrodo se mostrou a mesma na primeira e na última análise, sem perder linearidade nem reprodutibilidade. É importante ressaltar que todos os experimentos de DPV e de CV foram realizados com o mesmo eletrodo e não só os resultados eletroquímicos mostraram que o filme se manteve estável, sem solubilizar, bem como visualmente era possível ver que o filme polimérico continuava na superfície do eletrodo.

5 - Conclusões

Foram sintetizados seis complexos de rutênio(III), um aquo-complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e cinco complexos de fórmula geral *mer*-[RuCl₃(dppb)(N)], onde N = piridina e derivados substituídos na posição 4 do anel, sendo três desses complexos inéditos. Esses complexos foram caracterizados e testados como catalisadores em reações catalíticas homogêneas.

A versatilidade desses complexos permitiu sintetizar alcanos, aldeídos, álcoois e acetais cíclicos e alifáticos, a partir de alcenos, com simples troca de solvente e gases.

- Sob atmosfera de hidrogênio, a hidrogenação de alcenos e aldeídos para síntese de alcanos e álcoois é facilmente obtida em condições brandas de temperatura e pressão.
- Sob atmosfera de gás de síntese, a reação tandem hidroformilação-hidrogenação para síntese de aldeídos e álcoois, é facilmente obtida quando realizada em solventes não alcoólicos.
- Sob atmosfera de gás de síntese, a reação tandem hidroformilação-acetalisação para síntese de acetais é facilmente obtida quando realizada utilizando solventes alcoólicos.

Os resultados de conversão das reações de hidrogenação do cicloexeno foram muito bons, apresentando valores acima de 70%. Para as reações de hidrogenação de aldeídos, os valores foram ainda melhores, chegando a 93%.

As reações de hidroformilação não apresentaram resultados de conversão tão altos quanto os da hidrogenação, uma vez que essas reações produzem subprodutos além do produto de interesse. Porém, em alguns casos foi possível obter valores de até 61% de produto isolado, resultados considerados muito satisfatórios, uma vez que esses complexos não necessitam o uso de aditivos durante a reação.

Os mecanismos catalíticos de hidrogenação e tandem hidroformilação-hidrogenação foram propostos com base na literatura e na obtenção e

caracterização, com o uso de IV, RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , ^{13}C e condutividade, dos compostos após as reações catalíticas.

Também foram sintetizados e parcialmente caracterizados três complexos de rutênio polímero-suportados, reagindo o aquo-complexo de rutênio(III) com os polímeros poli-4-vinilpiridina, quitosana e aminopropilsílica. Estes foram testados como catalisadores heterogêneos em reação de hidrogenação de cicloexeno e, apesar de apresentarem uma queda no rendimento da reação, quando comparados com o complexo mássico, apresentam a vantagem de serem isolados facilmente por filtração. Isso faz com que a reação seja vantajosa devido ao fato de gastar menos solventes e energia para tentar isolar o produto.

Um dos complexos polímero-suportados foi utilizado para a construção de um filme polimérico empregado na modificação de um eletrodo de carbono vítreo. Esse eletrodo modificado foi utilizado na detecção e quantificação de dois fármacos: acetaminofeno (Tylenol®) e citrato de sildenafil (Viagra®). O eletrodo contendo o filme de complexo de rutênio suportado em quitosana apresentou ótima resposta analítica e boa sensibilidade quando comparado com o mesmo eletrodo de carbono vítreo não-modificado e com o eletrodo modificado com um filme de quitosana pura. O filme polimérico se mostrou estável à degradação devido ao uso de eletrólitos ácidos, apresentando uma boa resposta linear avaliada num intervalo de concentração de $1,25 \times 10^{-5}$ a $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

6 - Referências bibliográficas

1. DE ARAUJO, M.P.; VALLE, E.M.A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DOS SANTOS, E.N. & BATISTA, A.A., "mer-[RuCl₃(P-P)H₂O] (P-P=dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of [(dppb)ClRu-μ(Cl)₃-RuCl(dppb)] and [(η⁶-C₆H₆)Ru-μ(Cl)₃-RuCl(dppb)]". *Polyhedron*. **23**(18): 3163, 2004.
2. TOMINAGA, K.-I. & SASAKI, Y., "Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **220**(2): 159, 2004.
3. BOGADO, A.L.; BARBOSA, M.I.F.; DE SOUZA, G.D.; TRAPPI, M.A.; FILHO, E.R.; UENO, L.T.; MACHADO, A.E.H. & BATISTA, A.A., "On the ROMP of 2-norbornene with an in situ ruthenium carbene complex: ESI-MS, NMR and DFT analyses". *Journal of Organometallic Chemistry*. **695**(12-13): 1708, 2010.
4. WOHNATH, K.; GARCIA, J.R.; NART, F.C.; BATISTA, A.A. & OLIVEIRA JR, O.N., "Electrochemical characterization of Langmuir-Blodgett films from the ruthenium complex mer-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]". *Thin Solid Films*. **402**(1-2): 272, 2002.
5. CECCANTI, A.; DIVERSI, P.; INGROSSO, G.; LASCHI, F.; LUCHERINI, A.; MAGAGNA, S. & ZANELLO, P., "Electron transfer catalysis in the activation of C-H bonds by ruthenium complexes". *Journal of Organometallic Chemistry*. **526**(2): 251, 1996.
6. TOLMAN, C.A., "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Chemical Reviews*. **77**(3): 313, 1977.
7. BROWN, T.L. & LEE, K.J., "Ligand steric properties". *Coordination Chemistry Reviews*. **128**(1-2): 89, 1993.
8. CHIN, M.; DURST, G.L.; HEAD, S.R.; BOCK, P.L. & MOSBO, J.A., "Molecular mechanics (MM2) calculations and cone angles of phosphine ligands". *Journal of Organometallic Chemistry*. **470**(1-2): 73, 1994.
9. CHAPLIN, A.B. & WELLER, A.S., "The influence of phosphine cone angle on the synthesis and structures of [Rh(PR₃)(Binor-S)]⁺ complexes that show C-C sigma interactions". *Journal of Organometallic Chemistry*. **730**(0): 90, 2013.
10. LINDNER, E.; WARAD, I.; EICHELE, K. & MAYER, H.A., "Supported organometallic complexes Part 34: synthesis and structures of an array of diamine(ether-phosphine)ruthenium(II) complexes and their application in the catalytic hydrogenation of trans-4-phenyl-3-butene-2-one". *Inorganica Chimica Acta*. **350**: 49, 2003.
11. BATISTA, A.A.; POLATO, E.A.; QUEIROZ, S.L.; NASCIMENTO, O.R.; JAMES, B.R. & RETTIG, S.J., "Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands". *Inorganica Chimica Acta*. **230**(1-2): 111, 1995.

12. MCAULIFFE, C.A. & MACKIE, A.G., in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 1994, King, R. B.: New York.
13. FRANCO, D.W. & TAUBE, H., "Triethyl phosphite as a ligand on ruthenium(II)". *Inorganic Chemistry*. **17**(3): 571, 1978.
14. BOGADO, A.L.; DE SOUZA, R.F.; SCHUCHARDT, U. & BATISTA, A.A., "On the kinetics of epoxidation of olefins by cis and trans-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] complexes". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **203**(1-2): 129, 2003.
15. TAKAHASHI, K.; YAMASHITA, M.; TANAKA, Y. & NOZAKI, K., "Ruthenium/C₅Me₅/Bisphosphine- or Bisphosphite-Based Catalysts for normal-Selective Hydroformylation". *Angewandte Chemie International Edition*. **51**(18): 4383, 2012.
16. NA, K.-I.; HUH, S.; SUNG, K.-M. & JUN, M.-J., "Homogeneous catalytic hydrogenation with ruthenium(II) complexes containing phosphine or arsine chelating ligands". *Polyhedron*. **15**(11): 1841, 1996.
17. SUNG, K.-M.; HUH, S. & JUN, M.-J., "Syntheses of ruthenium(II) complexes containing polyphosphine ligands and their applications in the homogeneous hydrogenation". *Polyhedron*. **18**(3-4): 469, 1998.
18. LEE, C.-C.; LIU, Y.-H.; PENG, S.-M.; CHOU, P.-T.; CHEN, J.-T. & LIU, S.-T., "Coordination study of ruthenium(II) complexes containing a mixed donor (P-N) ligand". *Polyhedron*. **35**(1): 23, 2012.
19. ALLEN, R.J. & FORD, P.C., "Kinetics of ruthenium(II) substitution reactions. Reaction of aquopentaammineruthenium(II) with various pyridines and organonitriles". *Inorganic Chemistry*. **11**(4): 679, 1972.
20. HAUKKA, M.; ALVILA, L. & PAKKANEN, T.A., "Catalytic activity of ruthenium 2,2'-bipyridine derived catalysts in 1-hexene hydroformylation and 1-heptanal hydrogenation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **102**(2): 79, 1995.
21. BATISTA, A.A.; SANTIAGO, M.O.; DONNICI, C.L.; MOREIRA, I.S.; HEALY, P.C.; BERNERS-PRICE, S.J. & QUEIROZ, S.L., "Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂ and RuCl₂(PPh₃)₂(N-N) complexes (N=pyridine derivatives and N-N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of RuCl₂(PPh₃)₂(phen)". *Polyhedron*. **20**(17): 2123, 2001.
22. KAES, C.; KATZ, A. & HOSSEINI, M.W., "Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units". *Chemical Reviews*. **100**(10): 3553, 2000.
23. EL-KHATEEB, M.; DAMER, K.; GÖRLS, H. & WEIGAND, W., "Pyridine- and pyrimidine-2-thiolate complexes of ruthenium". *Journal of Organometallic Chemistry*. **692**(11): 2227, 2007.
24. BIRCHALL, J.D.; O'DONOGHUE, T.D. & WOOD, J.R., "The nature of Ru(bipy)₂Cl₂ in dimethylsulphoxide solutions". *Inorganica Chimica Acta*. **37**(0): L461, 1979.

25. BASOLO, F. & PEARSON, R.G., *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution*. 5 ed. 1968, New York: John Wiley and Sons.
26. BOWSER, J.R., *Inorganic Chemistry*. 1993, California: Brooks/Cole Publishing Company.
27. VALLE, E.M.A.; LIMA, B.A.V.; FERREIRA, A.G.; DO NASCIMENTO, F.B.; DEFLON, V.M.; DIÓGENES, I.C.N.; ABRAM, U.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E. & BATISTA, A.A., "Driving forces in substitution reactions of octahedral complexes: The influence of the competitive effect". *Polyhedron*. **28**(16): 3473, 2009.
28. DO NASCIMENTO, F.B.; VON POELHSITZ, G.; PAVAN, F.R.; SATO, D.N.; LEITE, C.Q.F.; SELISTRE-DE-ARAÚJO, H.S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DEFLON, V.M. & BATISTA, A.A., "Synthesis, characterization, X-ray structure and in vitro antimycobacterial and antitumoral activities of Ru(II) phosphine/diimine complexes containing the "SpymMe2" ligand, SpymMe2 = 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine". *Journal of Inorganic Biochemistry*. **102**(9): 1783, 2008.
29. LI, C.J. & TROST, B.M., "Green chemistry for chemical synthesis". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **105**(36): 13197, 2008.
30. MÄGERLEIN, W.; DREISBACH, C.; HUGL, H.; TSE, M.K.; KLAWONN, M.; BHOR, S. & BELLER, M., "Homogeneous and heterogeneous ruthenium catalysts in the synthesis of fine chemicals". *Catalysis Today*. **121**(1-2): 140, 2007.
31. FREDERICO, D.; BROCKSOM, U. & BROCKSOM, T.J., "A reação de metátese de olefinas: reorganização e ciclização de compostos orgânicos". *Química Nova*. **28**: 692, 2005.
32. FLEISCHER, I.; DYBALLA, K.M.; JENNERJAHN, R.; JACKSTELL, R.; FRANKE, R.; SPANNENBERG, A. & BELLER, M., "From Olefins to Alcohols: Efficient and Regioselective Ruthenium-Catalyzed Domino Hydroformylation/Reduction Sequence". *Angewandte Chemie International Edition*. **52**(10): 2949, 2013.
33. PARKHOMENKO, K.; BARLOY, L.; SORTAIS, J.-B.; DJUKIC, J.-P. & PFEFFER, M., "Cycloruthenated complexes as homogeneous catalysts for atom-transfer radical additions". *Tetrahedron Letters*. **51**(5): 822, 2010.
34. AYDEMIR, M.; MERIC, N.; BAYSAL, A.; TURGUT, Y.; KAYAN, C.; ŞEKER, S.; TOĞRUL, M. & GÜMGÜM, B., "Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone derivatives with novel chiral phosphinite based η^6 -p-cymene/ruthenium(II) catalysts". *Journal of Organometallic Chemistry*. **696**(8): 1541, 2011.
35. SCHMITT, D.C.; LEE, J.; DECHERT-SCHMITT, A.-M.R.; YAMAGUCHI, E. & KRISCHE, M.J., "Ruthenium catalyzed hydroaminoalkylation of isoprene via transfer hydrogenation: byproduct-free prenylation of hydantoins". *Chemical Communications*. **49**(54): 6096, 2013.

36. HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A. & KEITER, R.L., *Inorganica Chemistry: Principles of Structure and reactivity*. 4 ed. 1993: HarperCollins College Publishers.
37. SHRIVER, D.F. & ATKINS, P.W., *Química Inorgânica*. 4 ed. 2008: Bookman.
38. WANG, X.; QI, G.-W.; TAN, C.-H.; LI, Y.-P.; GUO, J.; PANG, X.-J. & ZHANG, S.-Y., "Pd/C nanocatalyst with high turnover frequency for hydrogen generation from the formic acid-formate mixtures". *International Journal of Hydrogen Energy*. **39**(2): 837, 2014.
39. UDAYAKUMAR, V.; ALEXANDER, S.; GAYATHRI, V.; SHIVAKUMARAIHAH; PATIL, K.R. & VISWANATHAN, B., "Polymer-supported palladium-imidazole complex catalyst for hydrogenation of substituted benzylideneanilines". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **317**(1-2): 111, 2010.
40. VELU, U.; STANISLAUS, A.; VIRUPAIAH, G.; SHIVAKUMARAIHAH & BALASUBRAMANIAN, V., "Hydrogenation of Olefins Catalyzed by Polymer-Supported Palladium-Imidazole". *Chinese Journal of Catalysis*. **32**(1): 280, 2011.
41. FUJITA, S.; AKIHARA, S.; ZHAO, F.; LIU, R.; HASEGAWA, M. & ARAI, M., "Selective hydrogenation of cinnamaldehyde using ruthenium–phosphine complex catalysts with multiphase reaction systems in and under pressurized carbon dioxide: Significance of pressurization and interfaces for the control of selectivity". *Journal of Catalysis*. **236**(1): 101, 2005.
42. SALVI, L.; SALVINI, A.; MICOLI, F.; BIANCHINI, C. & OBERHAUSER, W., "Mononuclear ruthenium complexes containing two different phosphines in trans position: II. Catalytic hydrogenation of CC and CO bonds". *Journal of Organometallic Chemistry*. **692**(7): 1442, 2007.
43. STEPHENSON, T.A. & WILKINSON, G., "New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands". *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **28**(4): 945, 1966.
44. ZGOLICZ, P.D.; CABRERA, M.I. & GRAU, R.J., "Kinetics of the homogeneous hydrogenation of avermectins catalyzed by RhCl(Ph₃P)₃ complexes". *Applied Catalysis A: General*. **283**(1-2): 99, 2005.
45. CRABTREE, R.H. & MINGOS, D.M.P., *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. 2007: Elsevier.
46. TOMINAGA, K.-I., "An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids". *Catalysis Today*. **115**(1-4): 70, 2006.
47. EL ALI, B.; TIJANI, J. & FETTOUHI, M., "Selective hydroformylation–acetalization of aryl alkenes in methanol catalyzed by RhCl₃·3H₂O–P(OPh)₃ system". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **230**(1-2): 9, 2005.
48. CESAROTTI, E.; ARANEO, S.; RIMOLDI, I. & TASSI, S., "Aminophosphonite-phosphite and aminophosphonite-phosphinite ligands with mixed chirality: preparation and catalytic applications in asymmetric

- hydrogenation and hydroformylation". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **204-205**(0): 211, 2003.
49. BENOHOUD, M.; TUOKKO, S. & PIHKO, P.M., "Stereoselective Hydrosilylation of Enals and Enones Catalysed by Palladium Nanoparticles". *Chemistry - A European Journal*. **17**(30): 8404, 2011.
50. KARAMÉ, I.; ALAMÉ, M.; KANJ, A.; BAYDOUN, G.N.; HAZIMEH, H.; EL MASRI, M. & CHRIST, L., "Mild and efficient protection of diol and carbonyls as cyclic acetals catalysed by iron (III) chloride". *Comptes Rendus Chimie*. **14**(6): 525, 2011.
51. TAKAHASHI, K.; YAMASHITA, M. & NOZAKI, K., "Tandem Hydroformylation/Hydrogenation of Alkenes to Normal Alcohols Using Rh/Ru Dual Catalyst or Ru Single Component Catalyst". *Journal of the American Chemical Society*. **134**(45): 18746, 2012.
52. POSPECH, J.; FLEISCHER, I.; FRANKE, R.; BUCHHOLZ, S. & BELLER, M., "Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions". *Angewandte Chemie International Edition*. **52**(10): 2852, 2013.
53. SRIVASTAVA, V.K.; SHUKLA, R.S.; BAJAJ, H.C. & JASRA, R.V., "RuCl₂(PPh₃)₃ catalyzed liquid phase hydroformylation of propene under mild pressure conditions in alcoholic media: isolation and characterization of species separated out during the reaction". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **202**(1-2): 65, 2003.
54. ABE, T. & KANEKO, M., "Reduction catalysis by metal complexes confined in a polymer matrix". *Progress in Polymer Science*. **28**(10): 1441, 2003.
55. SIZOVA, O.V.; IVANOVA, N.V.; ERSHOV, A.Y. & SHASHKO, A.D., "Chemistry of Ruthenium Polypyridine Complexes: VIII. Electronic Structure and Reactivity of cis-[Ru(2,2'-Bpy)₂(L)Cl]⁺ Complexes in Excited States". *Russian Journal of General Chemistry*. **73**(12): 1846, 2003.
56. MAGDALENE, R.M.; LEELAMANI, E.G. & NANJE GOWDA, N.M., "Hydrogenation of nitroarenes using polybenzimidazole-supported rhodium catalyst". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **223**(1-2): 17, 2004.
57. EVANGELISTI, C.; PANZIERA, N.; PERTICI, P.; VITULLI, G.; SALVADORI, P.; BATTOCCHIO, C. & POLZONETTI, G., "Palladium nanoparticles supported on polyvinylpyridine: Catalytic activity in Heck-type reactions and XPS structural studies". *Journal of Catalysis*. **262**(2): 287, 2009.
58. PEIRANO, F.; VINCENT, T.; QUIGNARD, F.; ROBITZER, M. & GUIBAL, E., "Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation". *Journal of Membrane Science*. **329**(1-2): 30, 2009.
59. BARUWATI, B.; POLSHETTIWAR, V. & VARMA, R.S., "Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds". *Tetrahedron Letters*. **50**(11): 1215, 2009.
60. GUPTA, K.C.; KUMAR SUTAR, A. & LIN, C.-C., "Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions". *Coordination Chemistry Reviews*. **253**(13-14): 1926, 2009.

61. MAC LEOD, T.C.O.; PALARETTI, V.; BARROS, V.P.; FARIA, A.L.; SILVA, T.A. & ASSIS, M.D., "Jacobsen catalyst immobilized on chitosan membrane as interface catalyst in organic/aqueous system for alkene oxidation". *Applied Catalysis A: General*. **361**(1-2): 152, 2009.
62. KUCHEROV, A.V.; KRAMAREVA, N.V.; FINASHINA, E.D.; KOKLIN, A.E. & KUSTOV, L.M., "Heterogenized redox catalysts on the basis of the chitosan matrix". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **198**(1-2): 377, 2003.
63. GUIBAL, E., "Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review". *Progress in Polymer Science*. **30**(1): 71, 2005.
64. FATIBELLO-FILHO, O.; DOCKAL, E.R.; MARCOLINO-JUNIOR, L.H. & TEIXEIRA, M.F.S., "Electrochemical Modified Electrodes Based on Metal-Salen Complexes". *Analytical Letters*. **40**(10): 1825, 2007.
65. HIGAZY, A.; HASHEM, M.; ELSHAFEI, A.; SHAKER, N. & HADY, M.A., "Development of antimicrobial jute packaging using chitosan and chitosan-metal complex". *Carbohydrate Polymers*. **79**(4): 867, 2010.
66. LEONHARDT, S.E.S.; STOLLE, A.; ONDRUSCHKA, B.; CRAVOTTO, G.; LEO, C.D.; JANDT, K.D. & KELLER, T.F., "Chitosan as a support for heterogeneous Pd catalysts in liquid phase catalysis". *Applied Catalysis A: General*. **379**(1-2): 30, 2010.
67. KAŠPAR, O.; TOKÁROVÁ, V.; NYANHONGO, G.S.; GÜBITZ, G. & ŠTĚPÁNEK, F., "Effect of cross-linking method on the activity of spray-dried chitosan microparticles with immobilized laccase". *Food and Bioproducts Processing*. **91**(4): 525, 2013.
68. JUNG, C.W.; GARROU, P.E.; HOFFMAN, P.R. & CAULTON, K.G., "Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ". *Inorganic Chemistry*. **23**(6): 726, 1984.
69. DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S. & JAMES, B.R., "Synthesis and Characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$ Complexes; P-P = Achiral or Chiral, Chelating Ditertiary Phosphine Ligands". *Inorganic Chemistry*. **38**(23): 5341, 1999.
70. BARBOSA, M.I.F.; SANTOS, E.R.D.; GRAMINHA, A.E.; BOGADO, A.L.; TEIXEIRA, L.R.; BERALDO, H.; TREVISAN, M.T.S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; RODRIGUES, B.L.; DE ARAUJO, M.P. & BATISTA, A.A., "The mer- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ complex: A versatile tool for synthesis of RuII compounds". *Polyhedron*. **30**(1): 41, 2011.
71. WOHNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; DE SOUSA MOREIRA, I.; CASTELLANO, E.E. & ELLENA, J., "Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ precursors [L = pyridine, 4-methylpyridine or dimethyl sulfoxide; dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane]". *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (19): 3383, 2000.
72. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5 ed. Vol. 2. 1997: Wiley Inter-Science.

73. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. & KIEMLE, D.J., Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7 ed. 2005: John Wiley & Sons.
74. BÉLANGER, S.; KEEFE, M.H.; WELCH, J.L. & HUPP, J.T., "Rapid derivatization of mesoporous thin-film materials based on Re(I) zinc-porphyrin "molecular squares": selective modification of mesopore size and shape by binding of aromatic nitrogen donor ligands". Coordination Chemistry Reviews. **190-192**(0): 29, 1999.
75. KAPINOS, L.E. & SIGEL, H., "Acid-base and metal ion binding properties of pyridine-type ligands in aqueous solution.: Effect of ortho substituents and interrelation between complex stability and ligand basicity". Inorganica Chimica Acta. **337**(0): 131, 2002.
76. ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS, A.; CUENU, F.; NAVARRO, M.; HERRERA, V.; FUENTES, A. & SANCHEZ-DELGADO, R.A., "Synthesis, characterization and some catalytic properties of ruthenium complexes Ru(PPh₃)₂Cl₂(L)₂ [L = 4-But-py, 4-vinyl-py, 4-CN-py, 4-Me-py, 3-Me-py, L₂ = 4,4'-bipy]. Kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by Ru(PPh₃)₂Cl₂(4-But-py)₂". Polyhedron. **15**(5-6): 909, 1996.
77. READ, R.W. & ZHANG, C., "Synthesis of fluorous acetal derivatives of aldehydes and ketones". Tetrahedron Letters. **44**(37): 7045, 2003.
78. BARBERO, M.; BAZZI, S.; CADAMURO, S.; DUGHERA, S.; MAGISTRIS, C.; SMARRA, A. & VENTURELLO, P., "An environmentally friendly Mukaiyama aldol reaction catalyzed by a strong Brønsted acid in solvent-free conditions". Organic & Biomolecular Chemistry. **9**(7): 2192, 2011.
79. DELOLO, F.G.; RODRIGUES, C.; DA SILVA, M.M.; DINELLI, L.R.; DELLING, F.N.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & BATISTA, A.A., "A New Electrochemical Sensor Containing a Film of Chitosan-Supported Ruthenium: Detection and Quantification of Sildenafil Citrate and Acetaminophen". Journal of the Brazilian Chemical Society. **25**(3): 550, 2014.
80. ÖZKAN, S.A.; USLU, B. & ZUMAN, P., "Electrochemical oxidation of sildenafil citrate (Viagra) on carbon electrodes". Analytica Chimica Acta. **501**(2): 227, 2004.
81. VAN BENSCHOTEN, J.J.; LEWIS, J.Y.; HEINEMAN, W.R.; ROSTON, D.A. & KISSINGER, P.T., "Cyclic voltammetry experiment". Journal of Chemical Education. **60**(9): 772, 1983.