

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GABRIELA INÊS MATIELLO

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO SISTEMAS
CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS CONTENDO UM NOVO COMPLEXO DE
RUTÊNIO COM LIGANTE IONOFÍLICO SULFURADO**

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, maio de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GABRIELA INÊS MATIELLO

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO SISTEMAS
CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS CONTENDO UM NOVO COMPLEXO DE
RUTÊNIO COM LIGANTE IONOFÍLICO SULFURADO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
Orientador

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen
Co-orientador

Porto Alegre, maio de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Matiello, Gabriela Inês
HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO
SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS CONTENDO UM NOVO
COMPLEXO DE RUTÊNIO COM LIGANTE IONOFÍLICO SULFURADO /
Gabriela Inês Matiello. -- 2022.
188 f.
Orientador: Jackson Damiani Scholten.

Coorientador: Hubert Karl Stassen.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Hidrogenação de CO₂. 2. Catálise. 3. Complexos
metálicos ionofílicos. 4. Líquidos iônicos. 5.
Ligantes sulfurados. I. Scholten, Jackson Damiani,
orient. II. Stassen, Hubert Karl, coorient. III.
Título.

“Se a educação sozinha não transformar a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

Dedico este trabalho a todas as trabalhadoras e trabalhadores do Brasil e da UFRGS que pagam seus impostos e fazem a Universidade Federal gratuita e de qualidade ser realidade, mas que nunca tiveram a oportunidade de sentarem-se em seus bancos como discentes.

Agradecimentos

A parte necessária e que pessoaliza o trabalho é a dos agradecimentos. Quero agradecer a CAPES pela bolsa de doutorado que permitiu que em grande parte do tempo, tivesse dedicação exclusiva para o trabalho de pesquisa. Quero agradecer ao Prof. Jackson Scholten que fez parte também de toda a minha jornada acadêmico-científica, desde a época da iniciação científica e nestes últimos anos como meu orientador de doutorado. Ao Prof. Hubert Stassen, meu co-orientador, que sempre esteve disponível.

Quero agradecer ao Prof. Günter Ebeling e ao Prof. Jairton Dupont por todo o aprendizado ao longo destes anos de trabalho no LAMOCA da UFRGS.

Também é necessário meu agradecimento aos que me auxiliaram nas diferentes etapas do doutorado: Dr. Gustavo Chacón que me iniciou no mundo das altas pressões e ajudou com as reações de hidrogenação, ao Prof. Rafael Stieler pelo trabalho com os cristais e com o DRX e pelas discussões sobre as reações de hidrogenação que foram muito fortuitas. Agradeço também a Profa. Dra Nathália Simon e à Dra. Marci Zanatta, pelo auxílio com as reações em tubo de RMN em altas pressões. Agradeço também ao Dr. Pedro Pimenta pelo auxílio nas análises e experimentos de ESI-MS.

Aos professores Paulo Schneider, Fabiano Rodembush e Diogo S. Lüdtke, coordenadores do PPGQ sempre dispostos e atentos às necessidades dos alunos e alunas.

Aos membros da banca Profa. Dra. Juliana Maria Forain Miolo Schneider, Profa. Dra. Adriana Castro Pinheiro, Profa. Dra Katia Bernardo Gusmão e Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro pela leitura atenta e contribuições ao trabalho.

Aos meus alunos e alunas da graduação da UFRGS nos anos de 2015 e 2019, que contribuíram para o meu crescimento como pessoa e como profissional, aumentando a certeza de que o que mais desejo na vida para minha profissão é a de ser Professora. Aos meus estudantes do ensino básico que trazem a beleza da esperança e fazem a luta pela educação fazer sentido.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Luciana Kray, Nathália Galdino, Pedro Pimenta, Eduardo e tantos outros que passaram pelo laboratório, e que sabem o quanto pode ser difícil e ao mesmo tempo boa a convivência e o desenrolar da pós-graduação. À Dona Zê, sempre disposta a ajudar,

coordenando o LAMOCA como ninguém, sendo a mãezona de sempre. Também ao seu Zé e suas milhares de viagens cheias de risadas e galões de reagentes.

Aos amigos da Química que ficarão pra vida: Lucielle Dresh, Graciane Marin, Virgínia Souza, Maria Eduarda Contreira, Deonildo Faggion Jr., Marci Zanatta, Brunno Lange, Gustavo Bolzan, Janine Viscardi, Zahid Hussein, Rafaela Raupp da Rosa, Thiago Claudino, Guilherme Machado, Edu Trindade.

Às minhas queridas companheiras e companheiros do Curso Popular Carolina de Jesus, um respiro de resistência: Alice, Natália, Eduardo, João, Rafa, Carol, Lucas, Lucca, Will, Lisi, Luiza, Patrick, Afonso, Babi, Nicolas, Jaderson, Rochele e todos que passaram por esse projeto que mantém os pés no chão mesmo que sonhando as utopias.

Aos meus pais Ivete Matiello e Flávio Matiello, e à minha irmã Janaína Matiello e ao Chico, que sempre apoiaram e fizeram todo o possível e o impossível para a realização deste trabalho. À Léa por todo apoio e carinho. À minha família Odete Dalla Vecchia, Joanete Sangalli, Irce Dalla Vecchia, Terezinha Dalla Vecchia, Marisa Dalla Vecchia, Mariana Dalla Vecchia e todas que tanto apoiaram em tudo, sempre. À minha avó Elsa Dalla Vecchia que poderá ver a primeira MULHER DOUTORA da família. Aos meus primos Rodrigo Dalla Vecchia e Felipe Dalla Vecchia que foram meu espelho para a escolha da carreira acadêmica e que sempre me incentivaram.

Aos amigos e amigas que acompanharam esse trabalho de alguma forma: Brunah, Deleon, Carol Oliveira, Pati Furtado, Fabi Mancilha, Felipe Esteves, Stalin Braga, Laíse Borba, Lauro Jackle, Fernanda Hesse, Jorge, Cristofer e tantos outros que compartilharam essa jornada.

Ao meu companheiro de vida e lutas William Dutra Stradolini, amigo, amor, professor, colega, por ainda conseguir enxergar junto comigo a beleza do mundo, e por acreditar na Educação e na Ciência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À minha psicóloga Manu, que me auxilia à desatar os nós da cabeça e poder passar por essa vida de uma forma mais leve. A saúde mental na pós-graduação ainda é pouco valorizada e em tempos como estes é necessário não estar só.

Produção Científica

Artigos publicados em periódicos

SOUZA, VIRGÍNIA S. ; CORRÊA, JOSÉ R. ; CARVALHO, PEDRO H.P.R. ; ZANOTTO, GABRIEL M. ; **MATIELLO, GABRIELA I.** ; GUIDO, BRUNA C. ; GATTO, CLAUDIA C. ; EBELING, GUNTER ; GONÇALVES, PAULO F.B. ; DUPONT, JAIRTON ; NETO, BRENNO A.D. . Appending ionic liquids to fluorescent benzothiadiazole derivatives: Light up and selective lysosome staining. SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, v. 321, p. 128530, 2020.

MATIELLO, GABRIELA I.; PAZINI, ALESSANDRA ; DA SILVA, KÁCRIS I.M. ; DA COSTA, RAFAELA G.M. ; EBELING, GÜNTER ; DUPONT, JAIRTON ; LIMBERGER, JONES ; SCHOLTEN, JACKSON D. . Isothiouonium salts as useful and odorless intermediates for the synthesis of thiaalkylimidazolium ionic liquids. TETRAHEDRON LETTERS, v. 60, p. 780-784, 2019.

Participação em congressos com apresentação de trabalhos

MATIELLO, G. I.; SCHOLTEN, J. D. . New ionophilic ruthenium complex containing SNS ligands: homogeneous catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide. 2018. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

MATIELLO, GABRIELA I.; SCHOLTEN, J. D. . Ionophilic ruthenium complexes containing SNS imidazolium-based ionic liquid ligands: homogeneous catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide. 2017. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. CO ₂ : de rejeito à matéria-prima para a indústria	3
2.2. Reações de hidrogenação de CO ₂	7
2.2.1. Hidrogenação de CO ₂ a ácido fórmico, formiatos e derivados.....	8
2.2.2. Ligantes sulfurados em reações de hidrogenação de CO ₂ : uma lacuna sintética	11
2.3. Transformando o CO ₂ : catálise em líquidos iônicos	14
2.3.1. Reações de hidrogenação em líquidos iônicos.....	14
2.3.2. Complexos e ligantes ionofílicos: reações catalíticas em líquidos iônicos	18
3. OBJETIVOS	22
3.1. Objetivo Geral	22
3.2. Objetivos Específicos	22
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
4.1. Informações gerais.....	23
4.2. Síntese dos ligantes SNS.....	24
4.2.1. Síntese do cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina.....	24
4.2.2. Síntese dos sais de tialquilimidazólio com ânion brometo (Br ⁻) -1a e 2a	25
4.2.3. Síntese dos sais de tialquilimidazólio com ânion tetrafenilborato (BPh ₄ ⁻) – 1b e 2b.....	26
4.3. Síntese do complexo ionofílico SNS de rutênio.....	27
4.3.1. Síntese do complexo de rutênio precursor.....	27
4.3.2. Síntese do complexo ionofílico SNS de rutênio [RuSNSCl ₂ PPh ₃]....	27
4.4. Reações de hidrogenação.....	28
4.4.1. Reações de hidrogenação de CO ₂	28
4.4.2. Quantificação por análise de RMN de ¹ H.....	28
4.4.3. Reações de hidratação de acetonitrila	30
4.4.4. Reação de hidrogenação com MeOH como aditivo em quantidade estequiométrica.....	30
4.4.5. Reações de Hidrogenação em tubo de RMN de alta pressão	31
4.5. Procedimento computacional	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1. Preparação dos ligantes SNS: síntese dos sais de tialquilimidazólio	33
5.1.1. Síntese dos sais de isotiourônio precursores e estratégia de síntese dos sais de tialquilimidazólio SNS.....	33
5.1.2. Síntese dos sais de tialquilimidazólio 1 (a) e 2 (a): ligantes SNS com ânion brometo	37
5.1.3. Síntese dos ligantes SNS com ânion BPh ₄ ⁻	40
5.1.1. Comparação entre ligantes SNS convencionais e SNS ionofílicos: cálculos quânticos.....	43
5.2. Síntese e caracterização do complexo de rutênio ionofílico com ligante SNS: [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)]	54

5.2.1. Análises de RMN do complexo metálico de rutênio [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)]	56
5.2.2. Análises de ESI-MS do complexo metálico de rutênio com o ligante 2a	64
5.3.1. Reações de hidrogenação de CO ₂ a formiato e sua quantificação ..	69
5.3.2. Reações de hidrogenação em líquidos iônicos.....	82
5.3.3. Produtos e subprodutos das reações de hidrogenação de CO ₂ utilizando o complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)].....	86
5.3.4. Hidrogenação em tubo de RMN de alta pressão	98
5.3.5. Ciclo catalítico da reação de hidrogenação de CO ₂ a formiato de DBU	103
5.3.1. Quantificação por análise de RMN de ¹ H.....	105
6. CONCLUSÃO.....	114
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
8. ANEXOS	126
8.1. Análises utilizadas na caracterização dos compostos obtidos	126
8.2. Tabelas da análise de difração de raios-X de monocristal do sal de isotiourônio 2.....	134
8.3. Reações de Hidrogenação: análises e quantificação	139
8.3.1. Reação de Hidrogenação 01	139
8.3.2. Reação de Hidrogenação 02	140
8.3.3. Reação de Hidrogenação 03	142
8.3.4. Reação de Hidrogenação 04	143
8.3.5. Reação de Hidrogenação 05	145
8.3.6. Reação de Hidrogenação 06	146
8.3.7. Reação de Hidrogenação 07	148
8.3.8. Reação de Hidrogenação 08	149
8.3.9. Reação de Hidrogenação 09	151
8.3.10. Reação de Hidrogenação 10	152
8.3.11. Reação de Hidrogenação 11	154
8.3.12. Reação de Hidrogenação 12	155
8.3.13. Reação de Hidrogenação 13	157
8.3.14. Reação de Hidrogenação 14	159
8.3.15. Reação de Hidrogenação 15: envenenamento com Hg	160
8.3.16. Reação de Hidrogenação 16	161
8.3.17. Reação de hidrogenação de CO ₂ controle: RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ como pré- catalisador.....	162
8.4. Tabelas de Quantificação.....	163

Lista de figuras

Figura 1. Energia livre de Gibbs de formação de CO ₂ e de H ₂ e dos produtos de hidrogenação catalítica do CO ₂ . O perfil energético mostra reações catalisadas e não catalisadas da hidrogenação de CO ₂ . (Adaptado da referência 26).....	8
Figura 2. Catalisador Ru-PNP utilizado no trabalho de Filonenko e colaboradores.....	11
Figura 3. Paladaciclos 1 – 6: complexos metálicos organossulfurados utilizados em reações de acoplamento Heck. (Adaptado da referência 57).....	12
Figura 4. Exemplos de LIs utilizados em reações de hidrogenação de CO ₂ . (Adaptado da referência 67).....	16
Figura 5. A) Comparação entre o sistema bifásico com líquido iônico e tolueno utilizando um catalisador de Grubbs ionofílico (esquerda) e um catalisador de Grubbs convencional (direita). (Adaptado da Ref. ⁸⁰) B) Reação de isomerização do estragol utilizando um precursor metálico convencional com adição de ligante ionofílico, com ancoragem do catalisador formado in situ na fase inferior do LI (Adaptado da Ref. 76).	20
Figura 6. Visão geral dos sais de tialquilimidazólio sintetizados neste trabalho e do complexo metálico de rutênio sintetizado com o sal 2b como ligante.	23
Figura 7. Estrutura do sal de tialquilimidazólio 2b utilizado como ligante SNS ionofílico neste trabalho.	32
Figura 8. Representação molecular do ORTEP do sal de isotiourônio 2.	35
Figura 9. Sais de tialquilimidazólio 1a e 2a: ligantes SNS com ânion brometo.	37
Figura 10. Análise de RMN de ¹ H do sal de tialquilimidazólio 1a em D ₂ O.	39
Figura 11. Sais de tialquilimidazólio 1b – 2b: ligantes SNS com ânion BPh ₄ ⁻	40
Figura 12. Análise de RMN de ¹ H do sal de tialquilimidazólio 2b em CD ₃ CN.	42
Figura 13. Análise de RMN de ¹ H do sal de tialquilimidazólio 2b em DMSO- <i>d</i> ₆	42
Figura 14. Análise de infravermelho do sal de tialquilimidazólio 2b: ligante SNS.	43
Figura 15. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,04); C) LUMO (isosurface 0,04).	44
Figura 16. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,04); C) LUMO (isosurface 0,04).	45
Figura 17. Representação dos orbitais moleculares A) Geometria molecular otimizada. B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMO (isosurface 0,02); D) LUMO+1 (isosurface 0,02).....	46
Figura 18. Representação dos orbitais moleculares A) Geometria molecular otimizada. B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMO (isosurface 0,02); D) LUMO+1 (isosurface 0,02).....	46
Figura 19. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMOs (isosurface 0,02): verde/vermelho LUMO e amarelo/azul LUMO+1.	47
Figura 20. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMOs (isosurface 0,02): LUMO em verde/vermelho e LUMO+1 em amarelo/azul.	47

Figura 21. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMO (isosurface 0,02).	48
Figura 22. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (isosurface 0,02); C) LUMO (isosurface 0,02).	48
Figura 23. Análise de infravermelho do complexo metálico de rutênio.	56
Figura 24. Isômeros do complexo de rutênio com o ligante SNS coordenado ao centro metálico de forma meridional: mer-[RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)]; e de forma facial: fac-[RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)].	58
Figura 25. Comparação estrutural entre o complexo metálico [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] sintetizado neste trabalho e o complexo metálico desenvolvido por Page et. al.	58
Figura 26. Análise de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] obtida em CD ₃ CN, a 25 °C em equipamento de 400 MHz (frequência para o H).	59
Figura 27. Ampliação na região dos sinais aromáticos da análise de RMN de ¹ H do complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] obtida em CD ₃ CN, a 25 °C em equipamento de 400 MHz (frequência para o H)	59
Figura 28. Análise de RMN ³¹ P { ¹ H} do complexo metálico [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] em DMSO-d ₆	61
Figura 29. Análise de RMN ³¹ P { ¹ H} do complexo metálico de [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] em CD ₃ CN.	61
Figura 30. Isômeros do complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)(CD ₃ CN)] com o ligante SNS coordenado bidentado ao centro metálico.	63
Figura 31. Análise de RMN ³¹ P { ¹ H} do complexo metálico de Rutênio em CD ₃ CN com adição de 2 eq. de PPh ₃ em relação ao complexo.	64
Figura 32. Análise de massas do complexo de rutênio obtido.	66
Figura 33. Análise de massas (MS-MS) do pico m/z = 1164,3240.	67
Figura 34. a) Padrão isotópico simulado da estrutura proposta e b) pico experimental do análise de massas do complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)].	67
Figura 35. Imagens da mistura reacional utilizando acetonitrila como solvente a) antes da adição de gases e aumento de temperatura e b) depois de terminada a reação.	87
Figura 36. Análise de RMN de ¹ H do sal bicarbonato de DBU em DMSO-d ₆	88
Figura 37. Análise de RMN de ¹³ C do sal bicarbonato de DBU em DMSO-d ₆	88
Figura 38. Análise de RMN de ¹ H da reação de hidrogenação em mistura de solvente MeCN e água em DMSO-d ₆	91
Figura 39. Análise de RMN de ¹³ C da reação de hidrogenação em mistura de solvente MeCN e água em DMSO-d ₆	91
Figura 40. Análise de RMN de ¹³ C de uma reação de hidrogenação com 50% de rendimento em formiato de DBU, com DMF como padrão interno em DMSO-d ₆	92
Figura 41. Análise de RMN de ¹³ C da reação de hidratação de acetonitrila utilizando DBU como base.	94
Figura 42. Análise de RMN de ¹³ C da fase superior da reação de hidratação da acetonitrila com NaOH, majoritariamente composta por acetonitrila e acetamida.	94

Figura 43. Análise de RMN de ^{13}C da fase inferior aquosa da reação de hidratação da acetonitrila com NaOH, majoritariamente composta por acetonitrila e acetamida.....	95
Figura 44. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação de CO_2 utilizando MeOH em quantidade estequiométrica em relação à base.....	96
Figura 45. Análise de RMN de ^{13}C overnight da reação hidrogenação de CO_2 utilizando MeOH em quantidade estequiométrica em relação à base.....	96
Figura 46. Possíveis produtos obtidos a partir da reação de hidrogenação de CO_2 utilizando MeOH como aditivo.....	97
Figura 47. Análise de RMN de ^1H da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão.	99
Figura 48. Análise de RMN de ^{13}C overnight da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão.	100
Figura 49. Estrutura do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ para comparação nas análises de RMN, com alguns valores de deslocamento assinalados. ...	101
Figura 50. Análise de RMN de ^{13}C da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão, zoom entre 180 ppm e 110 ppm.	101
Figura 51. Análise de RMN de ^{13}C overnight da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão, zoom entre 80 ppm e 24 ppm.	102
Figura 52. Análise de RMN de ^1H da base DBU e do padrão interno DMF em CD_3CN	107
Figura 53. Análise de RMN de ^1H de uma mistura entre a base DBU e ácido fórmico, e o padrão interno DMF em CD_3CN	107
Figura 54. Comparação entre o hidrogênio do DMF e o hidrogênio do formiato utilizados na quantificação de RMN de ^1H	109
Figura 55. Análise de RMN de ^1H típico obtido depois da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU utilizando DMF como padrão interno para quantificação.	110
Figura 56. Análise de RMN de ^1H da mistura DBU, HCOOH e BMI.NTf_2 em CD_3CN utilizado como padrão para localização dos picos do analito.	110
Figura 57. Comparação entre o hidrogênio do líquido iônico e o hidrogênio do formiato utilizados na quantificação através de RMN de ^1H	111
Figura 58. Análise de RMN de ^1H típico obtido depois da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU realizada em líquido iônico, utilizado como padrão interno para quantificação.	112

Lista de esquemas

Esquema 1. Energia livre de Gibbs (Δ_rG , em kcal/mol) e entalpia (Δ_rH em kcal/mol) para a reação de CO_2 e H_2 a ácido fórmico [Eq. (1)]. A reação é endergônica, entretanto, a energia livre de Gibbs, Δ_rG , pode ser exergônica ao se adicionar base [Eq. (2)] ou um solvente que estabilize o ácido fórmico [Eq. (3)]. (Adaptado Ref. 36).....	9
Esquema 2. Equilíbrio entre ácido fórmico e a base diisopropiletilamina. (Adaptado da Ref.70)	16
Esquema 3. Esquema do sistema investigado por Leitner e colaboradores. (Adaptado da Ref. 71)	17
Esquema 4. Esquema do processo integrado em fluxo contínuo de obtenção de ácido fórmico a partir de CO_2 . Fase móvel: CO_2 supercrítico ($scCO_2$); fase estacionária: Líquido iônico. (Adaptado da referência 72)	18
Esquema 5. Síntese dos sais de tialquilimidazólio 1a e 2a.	25
Esquema 6. Síntese dos sais de tialquilimidazólio 1b e 2b.	26
Esquema 7. Esquema geral da síntese dos sais de isotiourônio 1 e 2.	33
Esquema 8. Mecanismo geral S_N2 para a reação de obtenção dos sais de isotiourônio.	34
Esquema 9. Esquema geral da síntese dos sais de tialquilimidazólio obtidos neste trabalho.....	35
Esquema 10. Esquema do mecanismo geral de síntese dos sais de tialquilimidazólio obtidos neste trabalho: 1a – 2b.	38
Esquema 11. Síntese do complexo metálico ionofílico de rutênio SNS com o sal de tialquilimidazólio 2b: $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$	54
Esquema 12. Diferentes isômeros A, B, C, D e E, que surgem em solução pela inversão do substituinte Im e do par isolado do enxofre entre as posições axial e equatorial. São três isômeros sendo que E, C e A são confômeros, magneticamente equivalentes.	57
Esquema 13. Esquema geral das reações de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU.....	68
Esquema 14. Equilíbrio em solução entre o zwitterion carbâmico DBU- CO_2 e o sal de bicarbonato de DBU. (Adaptado da Ref. 48)	89
Esquema 15. Reação de hidratação da acetonitrila em amida seguida de hidrólise da amida em ácido acético ou acetato.....	93
Esquema 16. Estruturas de ressonância da DBU protonada. (Adaptado da Ref. 50)	102
Esquema 17. Ciclo catalítico proposto para o mecanismo da reação de hidrogenação de CO_2 utilizando o complexo ionofílico $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ como pré-catalisador.....	104

Lista de tabelas

Tabela 1. Tabela de transformações possíveis do CO ₂ para obtenção de produtos com importância sintética. (Tabela adaptada da referência 8)	4
Tabela 2. Produtos químicos considerados <i>comodities</i> que utilizam CO ₂ como matéria-prima. (Adaptado da referência 7).....	6
Tabela 3. Visão geral dos pré-catalisadores de metais de transição utilizados em reações de hidrogenação de CO ₂ a ácido fórmico ou formiato. (Adaptado da referência 42)	10
Tabela 4. Complexos metálicos utilizados como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO ₂ contendo ligantes SNS.....	14
Tabela 5. Parâmetros estruturais: comprimentos de ligação das moléculas e sais SNS e ângulo de ligação S-N-S*	50
Tabela 6. Propriedades eletrostáticas de compostos SNS.	52
Tabela 7. Condições reacionais das reações de hidrogenação de CO ₂ a formiato utilizando o complexo [RuCl ₂ (SNS)(PPh ₃)] como pré-catalisador	72
Tabela 8. Reações de hidrogenação de CO ₂ em líquidos iônicos.....	84

Lista de Anexos

Anexo 1. Análise de RMN de ^1H do cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina em D_2O	126
Anexo 2. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio 1a em D_2O	126
Anexo 3. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquilimidazólio 1a em D_2O	127
Anexo 4. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio 2a em D_2O	127
Anexo 5. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquilimidazólio 2a em $\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$	128
Anexo 6. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio 1b em Acetona- d_6	128
Anexo 7. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquilimidazólio 1b em Acetona- d_6	129
Anexo 8. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio 2b em $\text{DMSO}-d_6$	129
Anexo 9. Análise de RMN ^{13}C do sal de tialquilimidazólio 2b em $\text{DMSO}-d_6$.	130
Anexo 10. Análise de RMN de ^{13}C (APT) do sal de tialquilimidazólio 2b em $\text{DMSO}-d_6$	130
Anexo 11. Análise de RMN de ^{31}P do precursor de rutênio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ em CDCl_3	131
Anexo 12. Análise de RMN de ^{13}C da base DBU em CD_3CN	131
Anexo 13. Análise de RMN de ^{13}C da base DBU e do padrão interno DMF em CD_3CN	132
Anexo 14. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação de CO_2 com mistura de solvente MeCN e água, em $\text{DMSO}-d_6$	132
Anexo 15. Análise de RMN de ^1H da reação de hidratação da acetonitrila com DBU como base em CD_3CN	133
Anexo 16. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidratação da acetonitrila com DBU como base em CD_3CN	133
Anexo 17. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 01. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	139
Anexo 18. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 01 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	139
Anexo 19. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 01. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	140
Anexo 20. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 02. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	140
Anexo 21. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 02 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	141
Anexo 22. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 02. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	141
Anexo 23. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 03. $\text{DMSO}-d_6$ utilizado para lock do equipamento.	142

Anexo 24. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 03 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	142
Anexo 25. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 03. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	143
Anexo 26. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 04. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	143
Anexo 27. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 04 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	144
Anexo 28. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 04. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	144
Anexo 29. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 05. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	145
Anexo 30. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 05 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	145
Anexo 31. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 05. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	146
Anexo 32. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 06. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	146
Anexo 33. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 06 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	147
Anexo 34. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 06. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	147
Anexo 35. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	148
Anexo 36. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	148
Anexo 37. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	149
Anexo 38. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 08. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	149
Anexo 39. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 08 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	150
Anexo 40. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 08 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	150
Anexo 41. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 09. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	151
Anexo 42. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 09 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	151

Anexo 43. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 09. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	152
Anexo 44. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 10. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	152
Anexo 45. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 10 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	153
Anexo 46. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 10. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	153
Anexo 47. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 11. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	154
Anexo 48. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 11 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	154
Anexo 49. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 11. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	155
Anexo 50. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	155
Anexo 51. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	156
Anexo 52. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. Água adicionada antes da quantificação. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	156
Anexo 53. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 12. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	157
Anexo 54. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 13. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	157
Anexo 55. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 13 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	158
Anexo 56. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 13. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	158
Anexo 57. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 14. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	159
Anexo 58. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 14 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	159
Anexo 59. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 15 com envenenamento de Hg. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	160
Anexo 60. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 15 de envenenamento de Hg, com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	160
Anexo 61. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 16. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.	161

Anexo 62. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 16 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	161
Anexo 63. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação.de CO_2 controle utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como pré-catalisador. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	162
Anexo 64. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação.de CO_2 controle utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como pré-catalisador, com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para lock do equipamento.....	162

Lista de Símbolos e abreviaturas

CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COP 26	26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difração de raios-X
ESI-MS	análise de massas com ionização por spray de elétrons (<i>Electrospray Ionization</i>)
GC-FID	<i>gas chromatography with flame ionization detector</i> . cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama
LI	líquido iônico
Mt CO ₂ -eq	milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente
ONU	Organização das Nações Unidas
OMI.NTf ₂	Líquido iônico – <i>N</i> -triflato de Octilmetilimidazólio
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program</i>
PDE	Plano Decenal de Expansão de Energia
PEHA	pentaetileno-hexamina
Ph	grupamento fenila
RMN	análise de ressonância magnética nuclear
RMN de ¹ H	análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ¹³ C	análise de ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN de ³¹ P	análise de ressonância magnética nuclear de fósforo 31
scCO ₂	CO ₂ supercrítico

SNS	abreviação de ligante que contem átomos de enxofre e nitrogênio que se coordenam ao metal
TCD	<i>thermal conductivity detection</i> : detecção por condutividade térmica
TOF	<i>turnover frequency</i> : frequência de rotação do catalisador
TON	<i>turnover number</i> , número de ciclos do catalisador

Resumo

Neste trabalho foram obtidos quatro novos sais dicatiônicos de tialquilimidazólio, com as funcionalidades amina e tioéter em sua estrutura, possibilitando a sua aplicação como ligantes ionofílicos SNS. A partir do ligante SNS **2b**, com ânion BPh_4^- , foi obtido e caracterizado o complexo metálico ionofílico de rutênio $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ que foi aplicado em reações de hidrogenação de CO_2 . Nas reações de hidrogenação de CO_2 em solvente acetonitrila o produto majoritário obtido foi bicarbonato de DBU. Nas reações de hidrogenação de CO_2 com mistura de solventes MeCN/THF foram obtidos excelentes resultados na obtenção de formiato de DBU: em reação à 80 °C, por 16 horas, em uma pressão de 20 bar de CO_2 e 20 bar de H_2 é possível obter um rendimento de 100% em formiato de DBU; em reação nas mesmas condições por 5 horas, obtém-se um rendimento de 98% de formiato de DBU; em reação à 90 °C em uma pressão de 20 bar de CO_2 e 20 bar de H_2 é possível obter 90% de rendimento de formiato de DBU em apenas 2 horas. A partir disso foi realizada a transposição da reação em solventes orgânicos convencionais para líquidos iônicos onde foram obtidos resultados promissores: a partir da reação à 80 °C em 5 mL de BMI.NTf₂ em uma pressão de 20 bar de CO_2 e 20 bar de H_2 se obtém em 5 horas de reação 87% de rendimento em formiato de DBU; já para a reação em OMI.NTf₂ nas mesmas condições é possível obter 100% de rendimento em formiato de DBU em 2 horas de reação. Além dos resultados favoráveis para a obtenção de formiato de DBU, foi possível observar que o complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ não é sensível ao ar e à água, mostrando-se um precursor catalítico versátil que pode ser aplicado em outras reações de hidrogenação.

Abstract

In this work the synthesis of four new dicationic thiaalkylimidazolium salts with a SNS moiety is reported. One of these salts (**2b**, BPh₄⁻ anion) had been employed as ligand to obtain a new air and moisture stable ionophilic SNS ruthenium complex **[RuCl₂(SNS)(PPh₃)]**. The ruthenium complex was applied as catalyst in CO₂ hydrogenation reactions. For the CO₂ hydrogenation reactions using acetonitrile as solvent had produced DBU bicarbonate as the majority product. For the CO₂ hydrogenation reactions using MeCN/THF mixtures as solvent, good results were achieved: a reaction at 80 °C with 20 bar of CO₂ and 20 bar of H₂ pressure yielded 100% in DBU formate after 16 hours; another reaction in the same conditions for 5 hours yielded 98% in DBU formate; the reaction at 90 °C using 20 bar of CO₂ and 20 bar of H₂ yielded 90% in DBU formate after only 2 hours. The mixture of volatile organic conventional solvents was replaced by ionic liquids and good results were obtained: a reaction in 5 mL of BMI.NTf₂ at 80 °C using 20 bar of CO₂ and 20 bar of H₂ yielded 87% in DBU formate after 5 hours; a reaction in 5 mL of OMI.NTf₂ under the same conditions yielded 100% in DBU formate after only 2 hours. Besides their use in CO₂ hydrogenation, the **[RuCl₂(SNS)(PPh₃)]** shows remarkably activity and versatility, which can be applied in other hydrogenation reactions.

1. Introdução

A 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática, a COP 26, realizada em novembro de 2021, em Glasgow na Escócia, com participação de cerca de 200 países, é um importante marco para reafirmar os compromissos da sociedade industrializada com a redução de emissão de gases do efeito estufa e do uso de motores à combustão, principalmente visando as mudanças climáticas no Planeta Terra. As emissões de gases do efeito estufa tiveram um aumento maior do que o dobro, quando comparadas à década de 70, sendo que o setor de transportes gera quase 25% dessas emissões.

Apesar das propostas de redução de emissão de gases do efeito estufa, sendo o dióxido de carbono (CO₂) um dos gases principais, apenas pensar a redução da emissão não oferece uma solução para o CO₂ que já foi, e ainda vem sendo liberado, em quantidades exorbitantes. Ao observar o CO₂ a partir da perspectiva de matéria-prima, podemos destacar as vantagens de ser abundante e não tóxica, com grande disponibilidade, fechando o ciclo do carbono ao introduzir um rejeito como matéria-prima na indústria.

Também é necessário destacar os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU), com 17 objetivos para o e apelo à ação global para a proteção do meio ambiente e recursos naturais, bem como ações necessárias ao enfrentamento das mudanças climáticas. Dentre os objetivos, podemos destacar o papel da química especialmente no Objetivo 9: *“Indústria, inovação e infraestrutura - Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação”*. Faz-se necessária a pesquisa e a inovação, tornando os processos industriais mais ecológicos, com reutilização de catalisadores, escolha por solventes verdes tais como água ou líquidos iônicos, e redução drástica da contaminação de produtos e rejeitos com metais pesados.

A fim de aumentar a capacidade industrial de utilização de CO₂, o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos é emergente, sistemas esses que demandem menos tempo reacional, menor gasto energético, menores pressões e manipulação simplificada dos ligantes e catalisadores, diminuindo a quantidade de processos em atmosfera inerte. Para uma utilização efetiva, que

possa ser transposta para plantas piloto e escala industrial, ainda se faz necessário o desenvolvimento de novos catalisadores e rotas sintéticas.

Para a reutilização de complexos metálicos, diminuindo custos dos processos e descarte de resíduos, uma alternativa que vem sendo utilizada é a de introdução de porções ionofílicas nos ligantes e complexos metálicos. Em reações realizadas em meios polares, tais como líquidos iônicos, essa estratégia impede a contaminação de produtos com metais pesados, além de possibilitar a reutilização do sistema reacional, já que esse tipo de complexo metálico fica ancorado ao meio polar, não sendo extraído com os produtos. Outra vantagem é o estudo dos intermediários de reação, utilizando técnicas de espectrometria de massas, já que os complexos formados são originalmente carregados, podendo fornecer informações importantes sobre os ciclos catalíticos, para a otimização dos sistemas reacionais.

Os ligantes sulfurados do tipo SNS têm se mostrado uma alternativa viável, e seu desempenho pode ser comparado ao de fosfinas tridentadas, em diversos tipos de hidrogenação. Sua síntese é simplificada comparativamente aos ligantes fosforados, e na maior parte das vezes não se faz necessário o uso de atmosfera inerte. Outra vantagem é a de que os catalisadores obtidos a partir desses ligantes, muitas vezes são estáveis ao ar e à umidade. Ainda não existem trabalhos que descrevam o uso de complexos de rutênio com ligantes sulfurados ionofílicos, sendo aplicados como catalisadores para hidrogenação de CO₂, especificamente na obtenção de ácido fórmico e seus derivados.

Com o intuito de converter o CO₂ em produtos de maior valor agregado, bem como de desenvolver novos sistemas catalíticos com potencial de reciclagem, neste trabalho foram obtidos novos sais de tialquilimidazólio com ânions Br⁻ e BPh₄⁻, que têm sua síntese em água, que posteriormente foram utilizados como ligantes ionofílicos na síntese de um complexo metálico de rutênio ionofílico, com subsequente aplicação em reações de hidrogenação de CO₂ a formiato, em solventes orgânicos e em líquidos iônicos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. CO₂: de rejeito à matéria-prima para a indústria

No Brasil, a participação de combustíveis e energias renováveis na matriz energética é de cerca de 48,4%, segundo o relatório do Balanço Energético Nacional de 2021, ano base 2020.¹ Segundo o mesmo relatório, a intensidade de carbono na economia brasileira é equivalente à 33% da economia chinesa, também à 50% da economia estadunidense e 85% da economia da União Europeia.

Apesar dos dados promissores, e que indicam aumento gradativo da participação de renováveis, mesmo no ano de 2020, em que os setores industrial e de transportes foram afetados pela pandemia de Covid-19, o total de emissões antrópicas que estão associadas à matriz energética brasileira, atingiu a marca de 398,3 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO_{2-eq}), sendo que a maior parte das emissões (179,8 Mt CO_{2-eq}) é gerada pelo setor de transportes.¹ A partir de projeções realizadas pelo Plano Decenal de Expansão de Energia – 2030 (PDE 2030),² as emissões de CO₂ associadas à matriz energética do Brasil podem atingir a marca de 484,0 Mt CO_{2-eq}. Dessa forma, não se pode menosprezar o impacto das emissões de gases causadores do efeito estufa no meio ambiente, mesmo no Brasil que é vanguarda em renováveis.

Além da emissão de CO₂ advinda da matriz energética, a fermentação de açúcares na produção de etanol também gera grandes quantidades de CO₂, mesmo tendo sua origem na biomassa. Na safra de 2020/2021 o Brasil produziu 29,22 bilhões de litros desse combustível, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab).³ É fácil perceber que se tem grande quantidade de uma fonte de carbono, que poderia ser introduzida, na indústria, sendo desprezada como rejeito. Além disso, a utilização do CO₂ vai ao encontro ao desenvolvimento sustentável da indústria química.⁴

Com o desenvolvimento de sistemas de captura de CO₂ cada vez mais refinados,⁵ a utilização desse gás como matéria prima se torna viável, com grande potencial de ser uma fonte abundante de carbono para a indústria, de baixo custo e não tóxica. E ainda assim, apenas uma pequena porção, cerca de 0,1%, da abundância total do CO₂ é consumida pela indústria química.⁶

Atualmente, são poucos os processos industriais de síntese de moléculas orgânicas, utilizadas como matéria-prima em grande escala, que são obtidas a partir do CO₂. Mesmo nesses processos, uma pequena parte do CO₂ utilizado advém da captura de emissões. Com uma produção de 150 milhões de toneladas por ano, a síntese da ureia segue liderando a utilização de CO₂ como matéria-prima, seguida de 4,4 milhões de toneladas por ano de metanol, e em terceiro a produção de ácido salicílico, bem menos expressiva quando comparada aos citados anteriormente, com 0,17 milhões de toneladas por ano.⁷

As transformações do CO₂, e sua utilização como matéria-prima, podem ser categorizadas tanto em relação ao tipo de reação, quanto ao tipo de produto obtido. Dessa forma, alguns exemplos podem ser observados na Tabela 1.⁸ Essa grande variedade tem justificativa na necessidade de utilização de diversos tipos de catalisadores e condições reacionais para ativação de molécula de CO₂, já que o carbono desta molécula está na forma mais oxidada possível,⁹ o que diminui drasticamente a sua reatividade frente às transformações químicas. As reações de conversão de CO₂ em outros produtos são, em sua maioria, termodinamicamente desfavoráveis.¹⁰

Tabela 1. Tabela de transformações possíveis do CO₂ para obtenção de produtos com importância sintética. (Tabela adaptada da referência 8)

Transformações do CO₂	
Categoria	Produtos
Química	Hidrogenativa Hidrocarbonetos, metanol, ácido fórmico, etanol, ácido oxálico, formaldeído
	Não-hidrogenativa Ureia, ácido acético, ácido salicílico, estireno, carbonatos como dimetilcarbonato, carbamatos
Fotoquímica	CO, CH ₄ , formaldeído
Eletroquímica	CO, formaldeído, metanol
Biológica	Etanol, açúcares, ácido acético
Reforma	CO + H ₂
Inorgânica	Carbonatos do tipo M ₂ CO ₃

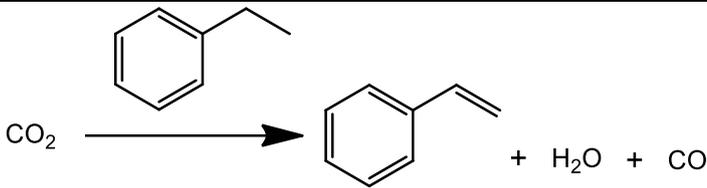
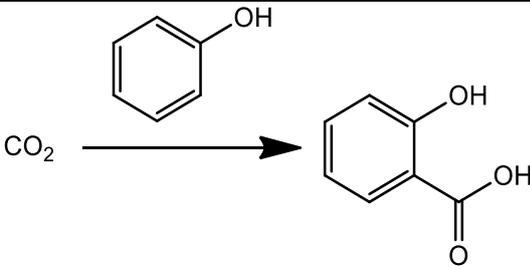
Com o intuito de realizar um levantamento aprofundado de produtos químicos obtidos industrialmente, com a potencialidade de utilização do CO₂ como matéria-prima, Otto e colaboradores⁷ categorizam diversas reações, divididas em produtos químicos *comodities* e produtos de química fina. Para trazer um panorama mais abrangente da indústria química, são abordados nessa revisão apenas as categorias e os produtos químicos considerados *comodities*.

Como categorias escolhidas para avaliar a utilização de CO₂ como matéria-prima, nos processos de síntese de produtos químicos *comodities*, são destacadas: 1. A massa de CO₂ necessária para produzir 1 kg do produto; 2. Potencial de evitar o CO₂ (produto da massa específica de CO₂ por massa de produto); 3. Valor agregado; 4. Independência de reagentes de origem fóssil.

Na Tabela 2 podem ser observadas as reações de síntese de alguns dos produtos químicos considerados *comodities*, para exemplificar a variedade de aplicações da molécula de CO₂ como matéria-prima. Eles foram selecionados pela sua importância sintética para a indústria química, farmacêutica e de fertilizantes, bem como por alcançar uma pontuação alta dentro da categorização proposta por Otto e colaboradores,⁷ levando em consideração as quatro categorias descritas acima.

A partir desses dados é possível perceber a potencialidade de utilização do CO₂ como matéria-prima, tanto de produtos químicos considerados *comodities*, como de produtos da química fina e até mesmo de combustíveis. Além de possibilitar o enfrentamento de dois grandes desafios das sociedades contemporâneas: o aumento da demanda energética e a redução da emissão de gases do efeito estufa, primando por sustentabilidade nos processos industriais.¹¹ Para uma utilização efetiva, que possa ser transposta para plantas piloto e escala industrial, ainda se faz necessário o desenvolvimento de novos catalisadores e rotas sintéticas.

Tabela 2. Produtos químicos considerados *comodities* que utilizam CO₂ como matéria-prima. (Adaptado da referência 7).

Produto	Reação	Ref.
Ácido Fórmico	$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	12
Formaldeído	$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	13
Metanol	$\text{CO}_2 \xrightarrow{3 \text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14
Estireno	 $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Ethylbenzene}} \text{Styrene} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	15
Ácido oxálico	$2 \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	16
Ácido salicílico	 $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Phenol}} \text{Salicylic Acid}$	17
Ureia	$\text{CO}_2 \xrightarrow{2\text{NH}_3} \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	18
Ácido acético	$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{CH}_4} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	19

2.2. Reações de hidrogenação de CO₂

A transformação do CO₂ em produtos de maior valor agregado pode ser realizada a partir de diferentes rotas, como discutido na seção 2.1, mas as reações que envolvem a hidrogenação do CO₂ são as mais exploradas, tendo em vista a necessidade de menos reagentes. O principal deles é o gás hidrogênio (H₂), um reagente com bastante disponibilidade industrial, podendo ser obtido a partir de fontes não-renováveis, como na reforma a vapor de hidrocarbonetos,²⁰ e também a partir de fontes renováveis, como biomassa.²¹

Essas transformações podem ser realizadas via catálise heterogênea,^{22,23} via catálise homogênea²⁴ e também via catálise bifásica líquido-líquido ou líquido-gás, utilizando uma fase polar e outra fase apolar. Desta última mencionada, podemos destacar a utilização de líquidos iônicos como fase polar.²⁵ Tendo em vista o escopo do trabalho desenvolvido, nesta revisão são abordadas as reações de transformação do CO₂ a partir da catálise homogênea e da catálise bifásica.

Dentre os produtos obtidos a partir das reações de hidrogenação do CO₂, é possível perceber que recebem destaque na literatura: o metanol, o ácido fórmico e formiatos, hidrocarbonetos, carbonatos e hidrogenocarbonatos.²⁶ A partir da Figura 1, é possível perceber que os produtos de maior interesse para a indústria do ponto de vista termodinâmico, e que podem implicar em um menor uso de energia na sua obtenção a partir do CO₂, são os carbonatos metálicos, o metanol e o ácido fórmico. Apesar disso, o desenvolvimento de sistemas catalíticos permite que produtos como formiatos, metano e hidrocarbonetos leves possam ser obtidos.

A captura de CO₂ e sua transformação em bicarbonato utilizando líquidos iônicos,⁵ pode ser aplicada em plataformas marítimas, nas correntes de gás natural oriundas da extração de petróleo,²⁷ principalmente por se tratar de uma via prática para o transporte do subproduto para a plataforma continental. Apesar disso, produtos de maior valor agregado na indústria, tais como o metanol e mesmo o ácido fórmico, têm um apelo maior quando se trata de transformações industriais. Na obtenção do metanol é necessária uma etapa a mais, envolvendo a desproporção do ácido fórmico,²⁸ o que pode influenciar o rendimento e a seletividade dos produtos, de acordo com cada catalisador.

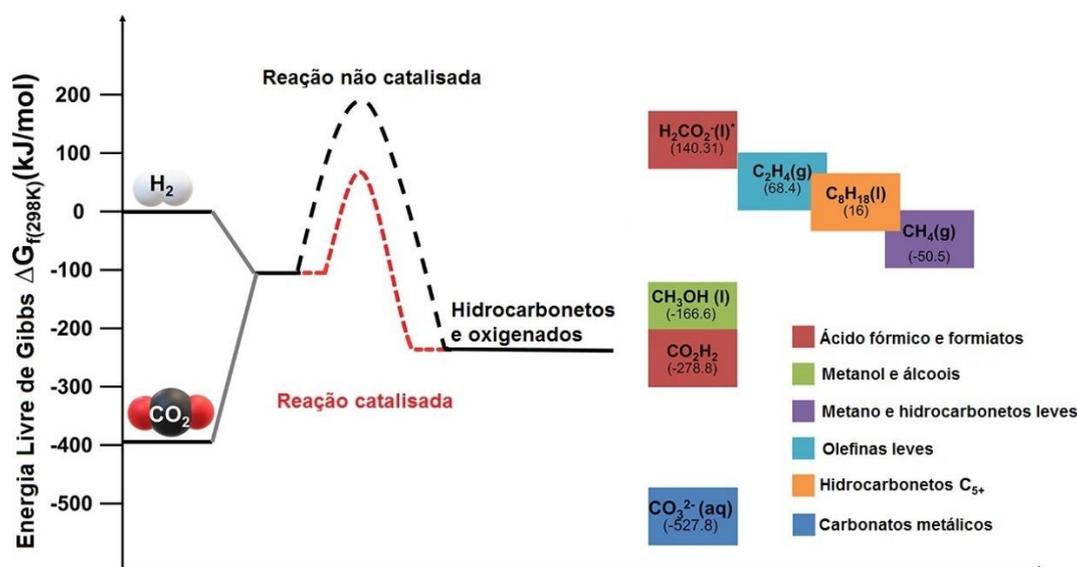
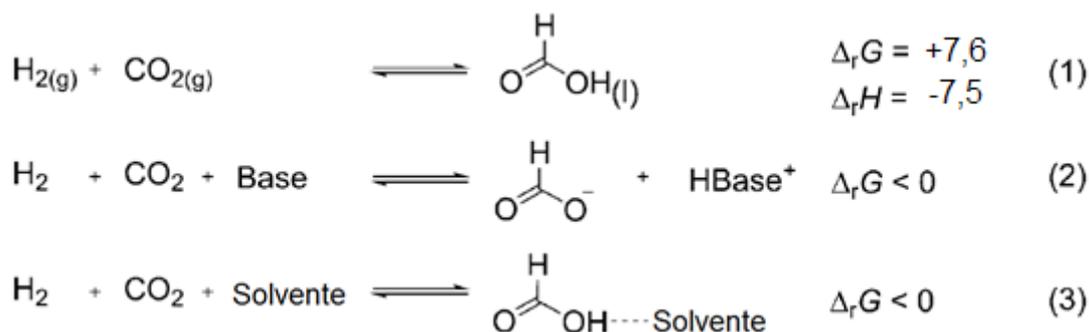


Figura 1. Energia livre de Gibbs de formação de CO₂ e de H₂ e dos produtos de hidrogenação catalítica do CO₂. O perfil energético mostra reações catalisadas e não catalisadas da hidrogenação de CO₂. (Adaptado da referência 26)

Já uma desvantagem da obtenção do ácido fórmico é a utilização de grandes pressões, tendo em vista que a maior parte das reações onde ele é obtido na ausência de base, envolvem a utilização de correntes de CO₂ supercrítico (scCO₂).^{29,30} No presente trabalho, vamos aprofundar a hidrogenação de CO₂ em ácido fórmico e formiatos, tendo em vista a vasta aplicação industrial do ácido fórmico como agente anti-congelante, na indústria de couro para a etapa de curtimento, como fluido de perfuração dentre outras,³¹ além de sua utilização como fonte de hidrogênio.^{32,33}

2.2.1. Hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico, formiatos e derivados

A hidrogenação de CO₂ para obtenção de ácido fórmico e seus derivados, utilizando complexos de metais de transição como catalisadores, vem sendo explorada desde 1976³⁴ e mais amplamente aplicada nas últimas décadas.^{4, 12} Muito já foi discutido sobre quais os catalisadores, aditivos, solventes e bases são eficientes para tornar possível a obtenção de ácido fórmico a partir do CO₂, um gás termodinamicamente estável e cineticamente inativo.³⁵ Na maior parte dos sistemas catalíticos de reações de hidrogenação de CO₂ à ácido fórmico, se faz necessário o uso de uma base, que leva à formação do formiato correspondente, para garantir a estabilidade do produto formado e favorecer a reação termodinamicamente em direção à obtenção de ácido fórmico, e não no sentido contrário (Esquema 1).¹²



Esquema 1. Energia livre de Gibbs ($\Delta_r G$, em kcal/mol) e entalpia ($\Delta_r H$ em kcal/mol) para a reação de CO_2 e H_2 a ácido fórmico [Eq. (1)]. A reação é endergônica, entretanto, a energia livre de Gibbs, $\Delta_r G$, pode ser exergônica ao se adicionar base [Eq. (2)] ou um solvente que estabilize o ácido fórmico [Eq. (3)]. (Adaptado Ref. 36)

Na maior parte dos sistemas catalíticos descritos na literatura, a utilização da base facilita a reação de hidrogenação de CO_2 por dois mecanismos principais: 1. A base consome o ácido fórmico gerado, deslocando termodinamicamente para a produção de ácido fórmico; 2. Foi observado que a base é capaz de acelerar a heterólise do H_2 , favorecendo cineticamente a reação de hidrogenação do CO_2 aumentando a atividade catalítica.³⁷

Para comparar as atividades catalíticas de diferentes catalisadores metálicos, comumente são utilizados como indicadores os valores de *TON* (*Turnover number* – frequência de rotação do catalisador), que é calculado a partir de número de moléculas de um dado produto dividido pelo número de sítios ativos do catalisador ($TON = \text{mol de produto/mol de catalisador}$; adimensional). Outro indicador utilizado é o *TOF* (*Turnover frequency* – frequência de rotação) que é calculado a partir da razão entre o *TON* e o tempo, que pode ser em horas ou segundos ($TOF = TON/\text{tempo}$; unidade de frequência em h^{-1} ou s^{-1}).³⁸

Um dos metais bastante utilizado nessas reações é o rutênio e, coordenadas a ele, geralmente são utilizadas fosfinas como ligantes.³⁹ A maior parte dos catalisadores mais ativos e promissores para aplicação industrial, em reações de hidrogenação de CO_2 a ácido fórmico, são complexos metálicos de rutênio com ligantes fosforados ou fosfinas tridentadas em sua estrutura. Esse tipo de catalisador apresenta valores de *TOF* (*Turnover Frequency*) que podem chegar até $1.500.000 \text{ h}^{-1}$,⁴⁰ como o catalisador *Ru-PNP* (Figura 2) apresentado no trabalho de Filonenko e colaboradores. Esse tipo de catalisador é empregado tanto em sistemas catalíticos convencionais quanto em reações sem adição de base¹⁷ ou em fluxo de CO_2 supercrítico.⁴¹

Tabela 3. Visão geral dos pré-catalisadores de metais de transição utilizados em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico ou formiato. (Adaptado da referência ⁴²)

Nº	Pré-catalisador	Solvente	Aditivos	$p_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ (bar)	T (°C)	t (h)	TOF (h ⁻¹)	TON	Ref.
1	[{(cod)RhCl} ₂] ^[a]	DMSO	NEt ₃ , dppb ^[b]	20/20	25	22	52	1150	43
2	[{(cod)RhH} ₄]	DMSO	NEt ₃ , dppb	40	25	18	122	2200	43
3	[{(cod)RhCl} ₂]	DMSO	NEt ₃ , dppe ^[c]	40	25	18	11	205	43
4	[(Me ₃ P) ₄ RuH ₂]	scCO ₂ ^[d]	NEt ₃ , H ₂ O	85/120	50	1	1400	1400	44
5	[(Me ₃ P) ₄ RuCl ₂]	scCO ₂	NEt ₃ , H ₂ O	85/120	50	47	150	7200	44
6	[(Me ₃ P) ₄ (OAc)RuCl]	scCO ₂	NEt ₃ , C ₆ F ₅ OH	70/120	50	-	95000	-	39
7	[(Cl ₂ bipy) ₂ Ru(OH ₂) ₂][OTf ₂]	EtOH	NEt ₃	30/30	150	8	-	5000	45
8	[{(tppms) ₂ RuCl} ₂] ^[e]	H ₂ O	NaHCO ₃	35/5	25	2	262	524	46
9	[{(tppms) ₂ RuCl} ₂]	H ₂ O	NaHCO ₃	60/35	80	-	9600	-	47
10	[(C ₆ Me ₆)Ru(dhbipy)] ^[f]	H ₂ O	KOH	30/30	120	8	4400	13620	48
11	[(NHC) ₂ RuCl][PF ₆] ^[g]	H ₂ O	KOH	20/20	200	75	-	-	49
12	[(dppm)Ru(H)(Cl)]	H ₂ O	dppm, NaHCO ₃ ^[h]	50/0	70	2	687	687	50

[a] cod: ciclooctadieno; [b] dppb: 1,4-Bis(difenilfosfino)butano; [c] dppe: 1,2-Bis(difenilfosfino)etano; [d] scCO₂: CO₂ supercrítico; [e] tppms: P(Ph)₂(*m*-C₆H₄SO₃⁻); [f] dhbipy: 4,4'-di-*n*-heptil-2,2'-bipiridina; [g] NHC: *N,N*-(metil)(propanosulfonato)imidazólio; [h] dppm: Bis(difenilfosfino)metano.

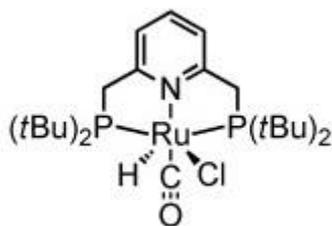


Figura 2. Catalisador Ru-PNP utilizado no trabalho de Filonenko e colaboradores.

Na Tabela 3 é trazida uma visão geral de diferentes pré-catalisadores de metais de transição, utilizados em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico ou formiato, com metais como Rutênio e Ródio, para exemplificar a diversidade de condições iniciais como solvente, bases, temperatura, tempo reacional e ligantes. Outros metais também são investigados como paládio, irídio, diferentes complexos de ródio, já citado na Tabela 3, além de metais não-nobres como manganês, níquel e até mesmo o ferro. Para maiores detalhes em todos os tipos de catalisadores homogêneos utilizados, pode ser consultada a literatura de revisão.⁵¹

2.2.2. Ligantes sulfurados em reações de hidrogenação de CO₂: uma lacuna sintética

Como pode ser observado na seção anterior, evidenciado pelos dados dispostos na Tabela 3, é possível perceber que fosfinas e difosfinas do tipo *PNP* (onde o ligante se coordena pelos átomos de fósforo e nitrogênio) ou *PNN*, são muito utilizadas como ligantes em complexos metálicos, ou como aditivos na obtenção dos catalisadores *in situ*, nas reações de hidrogenação de CO₂. Apesar de serem bastante efetivas para o propósito, e amplamente aplicadas em diferentes rotas sintéticas, muitas vezes as difosfinas do tipo *PNP* têm sínteses mais elaboradas, além de envolver a manipulação destes compostos em atmosfera inerte.^{52, 53} Geralmente, os complexos metálicos contendo difosfinas, como ligantes *PNP*, são sensíveis ao ar e à umidade, além de não ser possível aplicá-los em reações realizadas em meios aquosos, o que pode ser apontado como desvantagem ao partir para escalabilidade industrial.⁵⁴

Como uma possível alternativa ao uso das difosfinas, McGuinness e colaboradores⁵⁵ foram pioneiros na obtenção de ligantes análogos sulfurados do tipo *SNS*, que são ligantes tridentados que se coordenam ao metal através de

átomos de enxofre e de nitrogênio,⁵⁶ além de comprovar a eficiência dos ligantes sulfurados em reações de trimerização de etileno.

Complexos organometálicos contendo ligantes organossulfurados, com uma arquitetura molecular específica tal como os paladaciclos, já são aplicados com sucesso em reações de acoplamento Heck há duas décadas em nosso grupo de pesquisa.⁵⁷ Destaca-se o complexo organometálico **6** (Figura 3) que possui em sua estrutura um ligante-pinça do tipo **SCS**.

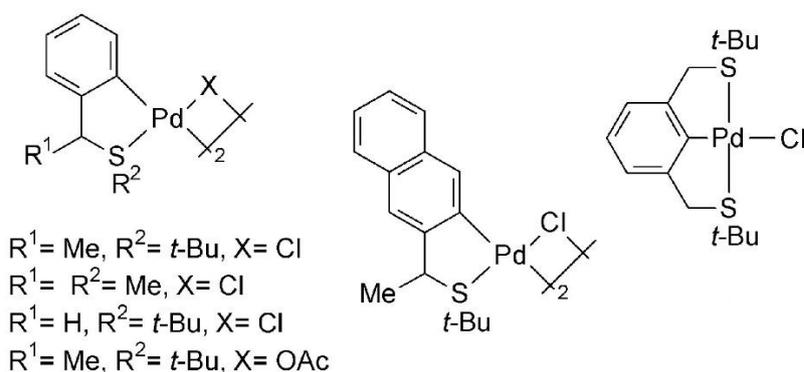


Figura 3. Paladaciclos 1 – 6: complexos metálicos organossulfurados utilizados em reações de acoplamento Heck. (Adaptado da referência 57)

Os ligantes organossulfurados podem ser classificados em tioéteres, ligantes derivados de tiouréia, carbenos *N*-heterocíclicos sulfurados, tiosemicarbazonas, bases de Schiff sulfuradas e ligantes-pinça assimétricos e simétricos.⁵⁸ Essa grande variedade de arquiteturas moleculares desperta o interesse pelo desenvolvimento de novos ligantes sulfurados, utilizando as propriedades do enxofre de átomo doador de elétrons.⁵⁴

Em reações de hidrogenação no geral, a utilização de ligantes sulfurados é bem menos expressiva do que a de difosfinas, mas podem ser destacados os trabalhos de Page e colaboradores⁵⁹ e mais recentemente o de Spasyuk e colaboradores, que utilizam catalisadores de Rutênio com ligantes *SNS* para reações de hidrogenação de ésteres.⁶⁰ Por ser muito semelhante à ativação da molécula de CO₂, a ativação de compostos carbonilados abre precedentes para a utilização de ligantes sulfurados na síntese de catalisadores para reações de hidrogenação do CO₂.

Apesar das vantagens frente ao uso de difosfinas, tais como serem estáveis ao ar e umidade além da possível utilização em meios aquosos, a

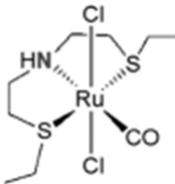
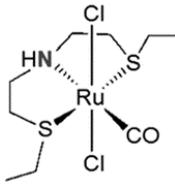
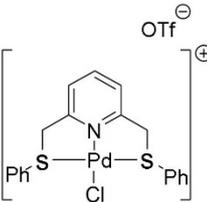
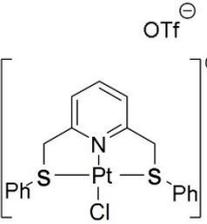
aplicação de complexos metálicos com ligantes sulfurados não é muito explorada em sistemas catalíticos de hidrogenação de CO₂ a produtos de maior valor agregado. O grupo de pesquisa de Olah e colaboradores aplicou um dos complexos metálicos com ligante SNS obtido pelo grupo de Spasyuk⁶⁰ na hidrogenação de CO₂ a formiato⁶¹ e também à metanol,⁶² mas o mesmo não se mostrou ativo na redução da molécula de CO₂. Informações sobre ambos os trabalhos podem ser observadas na Tabela 4.

No trabalho de Makhubela e colaboradores,⁶³ na Tabela 4 (Entradas 1 e 2) complexos metálicos de paládio e platina com ligantes-pinça do tipo SNS, foram utilizados com sucesso em reações de hidrogenação de CO₂ a formiato e também em reações de *N*-formilação. Como descrito na pesquisa,⁶³ a escolha do metal tem grande efeito na atividade dos pré-catalisadores, principalmente quando se compara o melhor desempenho do pré-catalisador de platina (Entrada 4, Tabela 4) com o pré-catalisador com a mesma estrutura, mas com o centro metálico de paládio (Entrada 3, Tabela 4). Os autores atribuem o melhor desempenho dos pré-catalisadores de platina em relação aos de paládio à possível formação de espécies heterogêneas de platina durante a catálise.

A partir desses estudos é possível confirmar que complexos com ligantes SNS do tipo pinça podem ser utilizados em reações de hidrogenação de CO₂, mas é preciso pontuar que os metais paládio e platina são bastante ativos para muitas reações catalíticas, e têm grande contribuição para o sucesso da aplicação. Além disso, ao comparar o desempenho dos complexos com paládio e platina com as reações das Entradas 1 e 2 (Tabela 4), com ligantes muito parecidos, mas com o centro metálico de rutênio, este último não apresenta nenhuma atividade para a hidrogenação de CO₂.

Se faz ainda o destaque de que os metais paládio e platina são bem mais caros em comparação ao rutênio, tornando impraticável a sua aplicação em escala industrial. Isso enfatiza a existência da lacuna sintética e experimental de desenvolvimento e aplicação de complexos com ligantes SNS que sejam ativos para reações de hidrogenação de CO₂.

Tabela 4. Complexos metálicos utilizados como pré-catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂ contendo ligantes SNS.

Nº	Pré-catalisador	Produto	Base/ Aditivo	T (°C)	t (h)	Rendimento (mmol)/TON	Ref.
1		HCOO ⁻	PEHA ^[a]	50	10	0	61
2		CH ₃ OH	PEHA/ K ₃ PO ₄	95 155	18 18	0	62
3		HCOO ⁻	KOH	160	24	0,9/489	63
4		HCOO ⁻	KOH	160	24	1,13/547	63

[a] PEHA: pentaetileno-hexamina.

2.3. Transformando o CO₂ : catálise em líquidos iônicos

2.3.1. Reações de hidrogenação em líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C, formados geralmente por um cátion orgânico, tais como fosfônio ou amônio quaternário, piridínio, pirrolidínio e imidazólio, e ânions fracamente coordenantes como haletos, acetatos, tetrafluoroboratos e hexafluorofosfatos.⁶⁴ Essa vasta gama de combinações permite que os líquidos iônicos sejam versáteis e moduláveis conforme a sua aplicação. Como propriedades físico-químicas destaca-se alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, boa condutividade

elétrica além de serem, em sua maior parte, não inflamáveis, o que os rotula como solventes verdes.

Devido aos líquidos iônicos possuírem pressão de vapor negligenciável, poderem ser reutilizados mais facilmente que outros solventes, e auxiliarem na estabilização de intermediários carregados e de nanopartículas metálicas,⁶⁵ a sua utilização como meio reacional na catálise já é bastante difundida, inclusive como uma alternativa ecológica aos solventes orgânicos convencionais. Já existe vasta literatura sobre a utilização de líquidos iônicos na transformação do CO₂, com destaque para o trabalho de revisão bastante completo de Mu e Chen,²⁵ sobre as reações de transformação do CO₂ em produtos de maior valor agregado, publicado na revista *Green Chemistry*, que aborda reações termoquímicas, eletroquímicas e fotocatalíticas para obtenção de diversos produtos.

Seguindo esta tendência, a utilização de LIs como meio reacional em reações de hidrogenação de CO₂ vem sendo bastante explorada, onde o ácido fórmico ainda é o principal produto obtido.²⁵ Além de meio reacional, o LI pode desempenhar o papel de tampão do meio reacional⁶⁶ na obtenção do ácido fórmico. Na Figura 4 são destacados alguns exemplos de estruturas de líquidos iônicos já empregados em reações de hidrogenação de CO₂ utilizando catalisadores de metais de transição, como sistematizado por Dupont e colaboradores.⁶⁷

Assim como a utilização de bases na reação de hidrogenação do CO₂, o emprego de solventes polares como etanol, água ou líquidos iônicos também é capaz de estabilizar o ácido fórmico e formiato, tornando a reação exergônica. A utilização de solventes polares segue a seguinte ordem de estabilização: líquidos iônicos > água > álcoois, ésteres⁶⁸ mostrando a importância da aplicação dos LIs como meio reacional, tendo em vista que muitos dos catalisadores metálicos são sensíveis à água e umidade.

Outra característica importante dos LIs é a de que, mesmo os convencionais, sem modificações prévias em sua estrutura, são bastante utilizados na absorção de CO₂,⁵ tornando-os solventes atrativos pois proporcionam um aumento considerável na quantidade de gás disponível no meio reacional para a hidrogenação do CO₂.

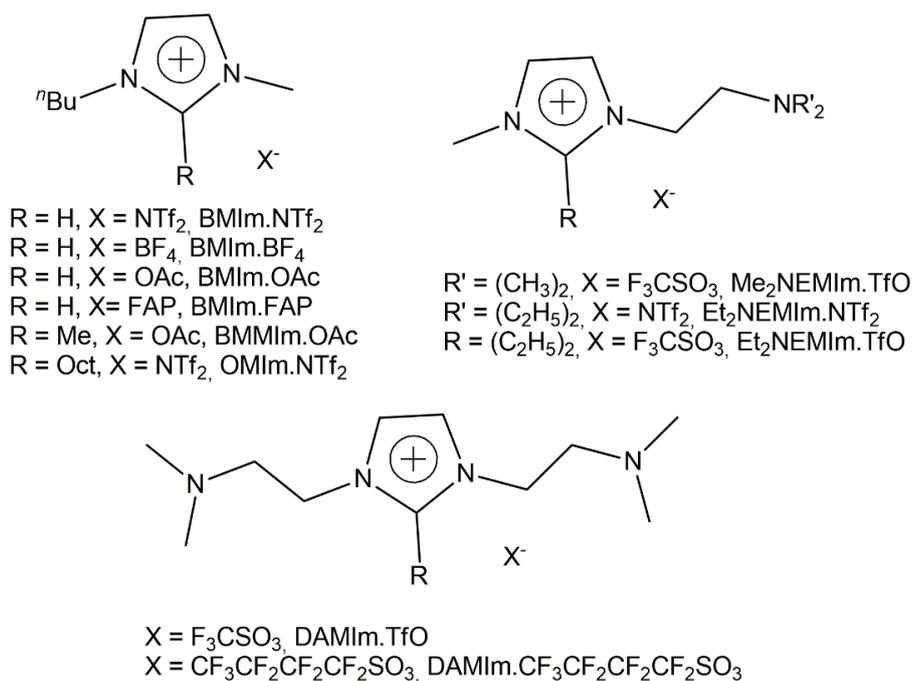
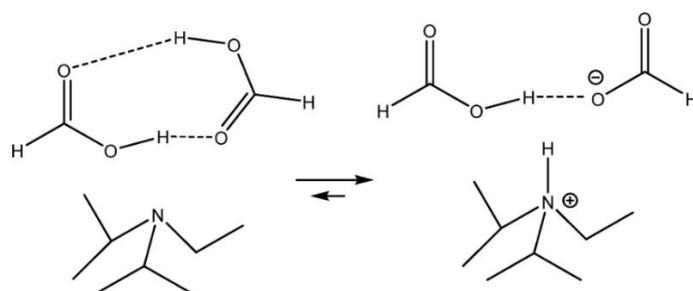


Figura 4. Exemplos de LIs utilizados em reações de hidrogenação de CO_2 . (Adaptado da referência 67)

Como já observado, a base desempenha função principal na termodinâmica das reações de hidrogenação de CO_2 , sendo adicionada em quantidade estequiométrica equivalente à quantidade máxima de formiato/ácido fórmico possível de ser obtida. Uma das vantagens é que em algumas das reações realizadas em líquidos iônicos,⁶⁹ pode-se observar a obtenção de formiato em quantidade maior do que 1 equivalente em relação à base.



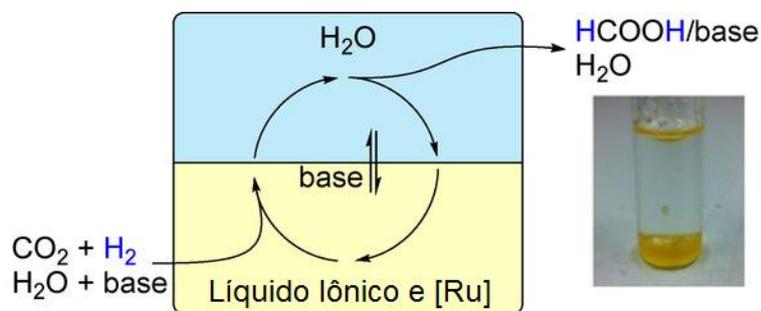
Esquema 2. Equilíbrio entre ácido fórmico e a base diisopropiletilamina. (Adaptado da Ref.70)

Isso pode ser explicado pelo fato de existir a formação de dímeros de ácido fórmico, como é comum em ácidos carboxílicos, permitindo a estabilização termodinâmica do formiato/ácido fórmico em relação ao CO_2 e possibilitando a obtenção de até 2 equivalentes de ácido fórmico para cada equivalente de base. No Esquema 2 pode ser observado o caso já relatado na literatura⁷⁰ onde foi

detectada a formação do aduto entre o ácido fórmico/formiato e a base diisopropiletilamina, que também pode ser classificado como um líquido iônico.

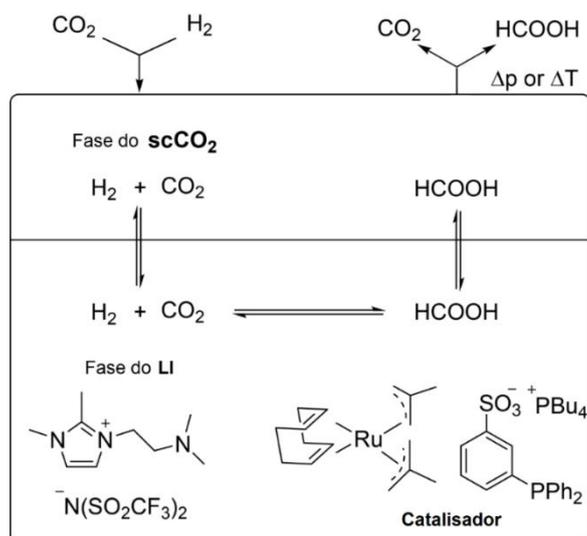
Ainda para o caso das reações em líquidos iônicos derivados do imidazólio, é possível observar a formação de aduto entre o cátion imidazólio e o ácido fórmico. Esse tipo de aduto já foi relatado pelo grupo de Leitner e colaboradores,⁷¹ que realizaram investigações em sistemas bifásicos de hidrogenação do CO₂ em catálise bifásica LI/água, como pode ser observado no Esquema 3. Neste estudo, para líquidos iônicos hidrofílicos como *N*-triflato de etilmetilimidazólio [EMI][NTf₂], foi possível observar a solubilização do aduto, formiato de etilmetilimidazólio [EMI][HCOO⁻], na fase aquosa, lixiviando cátions do líquido iônico para esta fase.

No mesmo trabalho, para líquidos iônicos com uma maior cadeia alquílica lateral, como o caso de *N*-triflato de octil-metil-imidazólio [OMI][NTf₂], a lixiviação de cátions imidazólio do LI para a fase aquosa diminui, pois está relacionada ao tamanho da parte apolar do cátion do líquido iônico, o que aumenta a sua recuperação na etapa de extração do produto. O sistema catalítico bifásico OMI.NTf₂/H₂O chega a apresentar um TON=690 e TOF_{ini} = 1080 h⁻¹ com razão ácido fórmico/amina de 91/100 para a base HN/Pr₂.



Esquema 3. Esquema do sistema investigado por Leitner e colaboradores. (Adaptado da Ref. 71)

Além da sua utilização na catálise bifásica, o líquido iônico pode desempenhar o papel de fase estacionária em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico, com CO₂ supercrítico (scCO₂) como fase móvel. Como um bom exemplo desse tipo de aplicação pode ser destacado o trabalho de Wesselbaum e colaboradores,⁷² no detalhe esquemático do sistema catalítico no Esquema 4. Para reações em fluxo contínuo, a remoção constante do produto ácido fórmico, torna-se um direcionador entrópico para o sistema, que desloca o equilíbrio no sentido dos produtos.



Esquema 4. Esquema do processo integrado em fluxo contínuo de obtenção de ácido fórmico a partir de CO₂. Fase móvel: CO₂ supercrítico (scCO₂); fase estacionária: Líquido iônico. (Adaptado da referência 72)

Tendo em vista as vantagens da utilização de líquidos iônicos, como solvente ou meio reacional, em reações de hidrogenação de CO₂, neste trabalho são realizadas investigações em solventes orgânicos voláteis convencionais e é realizada a transposição do sistema catalítico para líquidos iônicos.

2.3.2. Complexos e ligantes ionofílicos: reações catalíticas em líquidos iônicos

Por sua versatilidade, os líquidos iônicos podem ser empregados de diversas formas em reações de hidrogenação de CO₂, inclusive como fase para a ancoragem do catalisador metálico, diminuindo a sua lixiviação e a contaminação dos produtos com metais pesados.⁷³ Dessa forma é possível encontrar aplicações dos LI em combinação com catalisadores metálicos que contenham ligantes ionofílicos.⁷⁴

Os ligantes ionofílicos (*Ionophilic Ligands* em inglês) que também podem ser chamados de ligantes marcados ionicamente (*Ionic-Tagged* ou *Charge-Tagged Ligands* em inglês), são ligantes que possuem em sua estrutura uma unidade catiônica, ou também aniônica, que conferem carga à estrutura do catalisador metálico.⁷⁵ Eles podem ser utilizados como ligantes em sistemas reacionais, sem a prévia síntese do complexo metálico utilizado como pré-catalisador.⁷⁶ Podem ser também aplicados como aditivos na síntese de nanopartículas metálicas, atuando na sua estabilização, utilizadas na catálise de reações de hidrogenação em líquidos iônicos.⁷⁷

A utilização de ligantes ionofílicos em complexos metálicos tem duas aplicações bastante atrativas, uma delas é a imobilização do catalisador metálico na fase polar ou iônica da reação, diminuindo a contaminação de produtos com resquícios metálicos e ainda proporcionando a reutilização do catalisador. Outra é a aplicação como sondas iônicas, a fim de identificar espécies iônicas intermediárias de reação, auxiliando a elucidação de ciclos catalíticos através de técnicas de espectroscopia de massas⁷⁸ por ESI (*Electrospray Ionisation*), nas quais apenas estruturas carregadas podem ser detectadas.⁷⁵

Os complexos metálicos ionofílicos são muito utilizados como catalisadores em sistemas bifásicos líquido-líquido, onde uma das fases é um líquido iônico.⁷⁴ O complexo ionofílico pode ser imobilizado na fase do líquido iônico, o que facilita a extração dos produtos obtidos e permite, em muitas das vezes, a reciclagem do sistema catalítico. Além disso, diminui consideravelmente a lixiviação do metal para a fase orgânica, reduzindo a contaminação dos produtos com metais pesados.⁷⁹

A obtenção de novos catalisadores com ligantes ionofílicos geralmente é guiada pela síntese de catalisadores bastante conhecidos, e com atividade catalítica já comprovada para a reação desejada, modificando a estrutura do ligante utilizado ao adicionar sinteticamente a parte iônica na molécula. Um exemplo é o catalisador desenvolvido por Consorti e colaboradores,⁸⁰ a partir da estrutura de um catalisador de Grubbs de segunda geração, que foi aplicado em um sistema bifásico LI/tolueno e se mostrou ativo para reações de metátese por fechamento de anel. Além disso, o sistema manteve a mesma atividade por até oito ciclos de reciclagem.

Como é possível observar na Figura 5 – A, a partir da imagem dos sistemas catalíticos, pode-se perceber pela cor vermelha característica, que o complexo ionofílico fica ancorado na fase do líquido iônico. Já no sistema catalítico com o ligante convencional, a coloração da fase superior, que corresponde ao tolueno, apresenta a coloração vermelha, indicando que o complexo metálico com o ligante convencional tem uma afinidade maior pela fase apolar, e que é lixiviado da fase do líquido iônico, contaminando produtos e aumentando a perda de catalisador.

Também em reações como a de isomerização do estragol (Figura 5 – B),⁷⁶ utilizando um precursor metálico convencional, com adição de ligante ionofílico

para formação do catalisador *in situ*, é possível observar que há a formação da espécie metálica ionofílica, também indicada pela coloração amarela na fase inferior, com ancoragem do catalisador formado *in situ* na fase do líquido iônico.

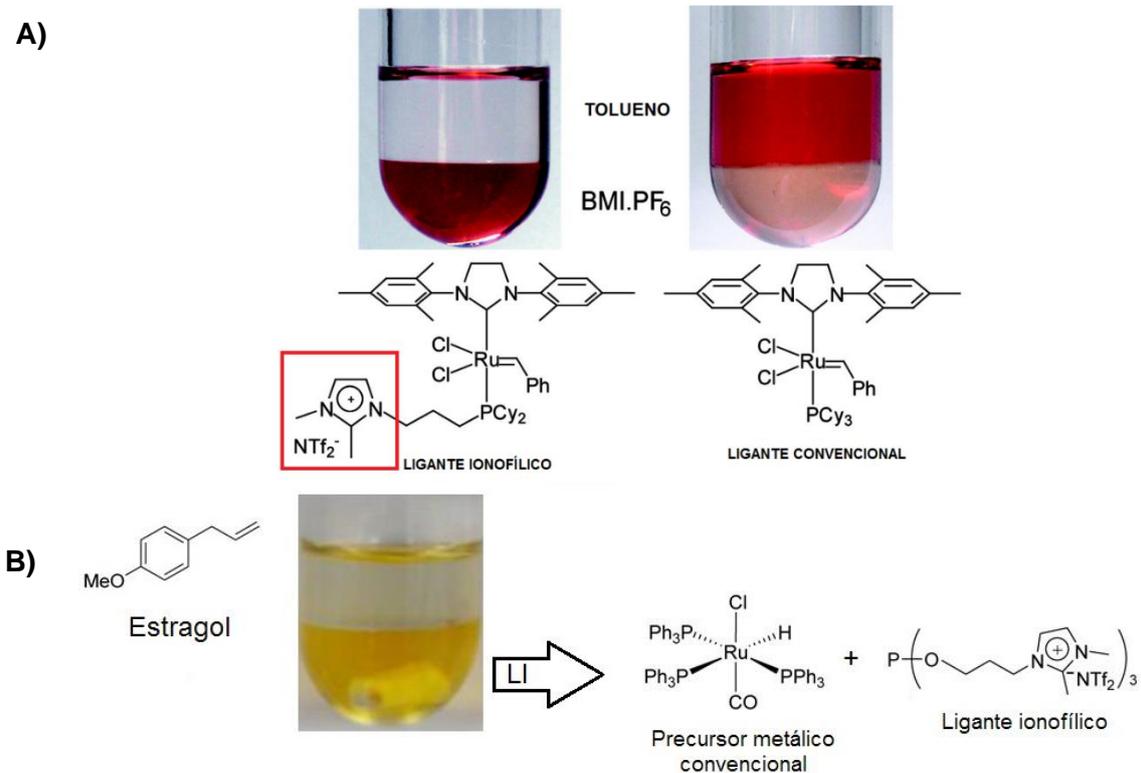


Figura 5. A) Comparação entre o sistema bifásico com líquido iônico e tolueno utilizando um catalisador de Grubbs ionofílico (esquerda) e um catalisador de Grubbs convencional (direita). (Adaptado da Ref. 80) **B)** Reação de isomerização do estragol utilizando um precursor metálico convencional com adição de ligante ionofílico, com ancoragem do catalisador formado *in situ* na fase inferior do LI (Adaptado da Ref. 76).

Uma das aplicações mais bem explorada para os ligantes ionofílicos é em reações de metátese e isomerização de olefinas, devido às suas propriedades de seletividade e ancoragem do catalisador na fase polar, existindo extensa bibliografia e artigos de revisão, muitos deles utilizando o cátion imidazólio.⁸¹ A remoção do catalisador metálico de rutênio dos produtos obtidos nas reações de metátese de olefinas também é um dos grandes motivos para a escolha de ligantes ionofílicos, diminuindo a necessidade de uma etapa de purificação dos produtos.⁸² Mesmo que a grande maioria dos catalisadores metálicos com ligantes ionofílicos descritos são utilizados em sistemas reacionais envolvendo olefinas, eles podem ser encontrados em trabalhos onde são aplicados em reações de hidrogenação bem como de hidroformilação.⁸³

Apesar dos diversos trabalhos na literatura que aplicam líquidos iônicos na transformação do CO₂ em produtos de maior valor agregado, poucos são os que utilizam complexos metálicos com ligantes ionofílicos. Para a reação contrária, de desidrogenação de ácido fórmico em CO₂ e H₂, a maior parte dos catalisadores utilizados apresentam ligantes ionofílicos em sua estrutura.⁸⁴ A maior parte dos catalisadores contendo ligantes derivados do imidazol, aplicados em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico, formiatos e outro produtos, são os que utilizam ligantes do tipo carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs),^{49,85} o que não caracteriza o complexo metálico como ionofílico.

Com o intuito de aprimorar os sistemas catalíticos de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico e seus derivados, e tendo em vista o campo sintético de ligantes e catalisadores que ainda pode ser explorado, é de grande importância a síntese e investigação de novos catalisadores ionofílicos, que tenham potencial de ser aplicados em meios reacionais em líquidos iônicos ou em catálise bifásica, com catalisadores imobilizados na fase do líquido iônico, e que possibilitem a recuperação do sistema catalítico, em busca da sustentabilidade.

Além disso, utilizar complexos ionofílicos como sonda em análises de espectrometria de massas, mesmo nas reações em solventes orgânicos convencionais, poderá auxiliar na investigação dos intermediários ativos nas reações de hidrogenação de CO₂, possibilitando a síntese de catalisadores cada vez mais eficientes e o desenvolvimento de sistemas direcionados às necessidades da indústria.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Obter novos ligantes ionofílicos sulfurados para síntese de complexo de rutênio SNS e aplicá-lo em reações de hidrogenação de CO₂ para obtenção de ácido fórmico e seus derivados.

3.2. Objetivos Específicos

- Síntese, purificação e caracterização de novos sais de tialquilimidazólio com ânions Br⁻ e BPh₄⁻, que podem ser utilizados como ligantes SNS.
- Síntese, purificação e caracterização de pelo menos um complexo de Rutênio inédito utilizando os novos sais de tialquilimidazólio sintetizados como ligantes.
- Aplicação de um complexo de Rutênio SNS ionofílico como catalisador em reações de hidrogenação de CO₂ para obtenção de ácido fórmico e seus derivados.
- Otimização do sistema catalítico de hidrogenação de CO₂ em ácido fórmico desenvolvido em solventes orgânicos.
- Transposição do sistema catalítico de hidrogenação de CO₂ em solventes orgânicos para sistemas com líquidos iônicos como solvente.
- Realizar estudos e cálculos quânticos, para os novos sais de tialquilimidazólio, sobre a densidade eletrônica dos orbitais de fronteira HOMO (em inglês *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), além de comparar aos ligantes SNS já aplicados em reações de hidrogenação de CO₂.

4. Parte experimental

Na figura abaixo (Figura 6), em uma visão geral do trabalho, podem ser observados os compostos sintetizados, bem como o complexo de rutênio contendo o ligante ionofílico SNS **2b**, o qual foi aplicado como pré-catalisador nas reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico e seus derivados.

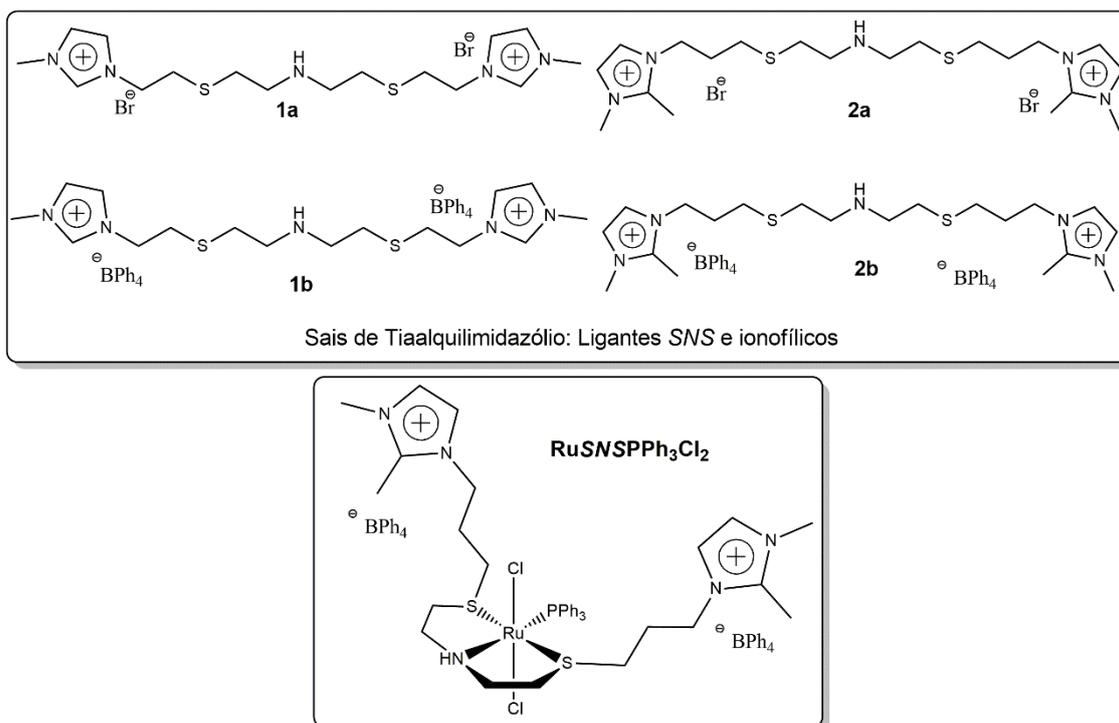


Figura 6. Visão geral dos sais de tialquilimidazólio sintetizados neste trabalho e do complexo metálico de rutênio sintetizado com o sal **2b** como ligante.

4.1. Informações gerais

O brometo de 3-(2-bromoetil)-1-metilimidazólio, brometo de 3-(3-bromopropil)-1,2-dimetilimidazólio,⁸⁶ os sais de isotiourônio 1 e 2,⁸⁷ o precursor metálico Ru(PPh₃)₃Cl₂, o cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina,⁸⁸ [RuCl(PPh₃)₂(CH₃CN)₃][BPh₄]⁸⁹ foram obtidos de acordo com procedimentos já descritos na literatura. Acetonitrila comercial foi destilada sob P₂O₅ e armazenada sob argônio. THF comercial foi destilado em máquina destiladora multi-solventes. Os demais reagentes e solventes foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação.

As análises de RMN de ¹H, ¹³C e ³¹P foram realizadas em espectrômetros Varian Inova 300, Varian VNMRs 300, Bruker Avance 400 (Instituto de Química - UFRGS) ou Varian MR400 (CNANO - UFRGS). Os deslocamentos químicos

(δ) são reportados em parte por milhão (ppm) em relação à trifetilfosfina (PPh₃) nas análises de ³¹P, e em relação ao pico residual do solvente deuterado utilizado no preparo da amostra nas análises de ¹H e ¹³C, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = sinal largo, d = dubleto, t = tripleto, m = multipletto), o número de hidrogênios obtidos da integral relativa e a constante de acoplamento (*J*) expressa em Hertz (Hz). Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos utilizando o equipamento Micromass Q-Tof Micro™ (ESI, *Electrospray Ionization*).

As análises de infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrômetro FTIR Bruker Alpha T, utilizando o método de reflectância atenuada (ATR), operando em modo de transmissão com a amostra no estado sólido, e os espectros foram obtidos na faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

As reações de hidrogenação de CO₂ foram realizadas em um Reator Parr de 100 mL (Parr Micro-reactor 4590). As reações catalíticas de hidrogenação foram analisadas por análises de RMN de ¹H usando amostras de 700 μ L com adição de 100 μ L de DMSO-*d*₆ para efetuar o *lock* do deutério ²H e 10 μ L de DMF como padrão interno para calcular o rendimento em formiato de DBU. Nas reações em líquidos iônicos foi utilizado o sinal do *H* do C² do imidazólio como padrão interno.

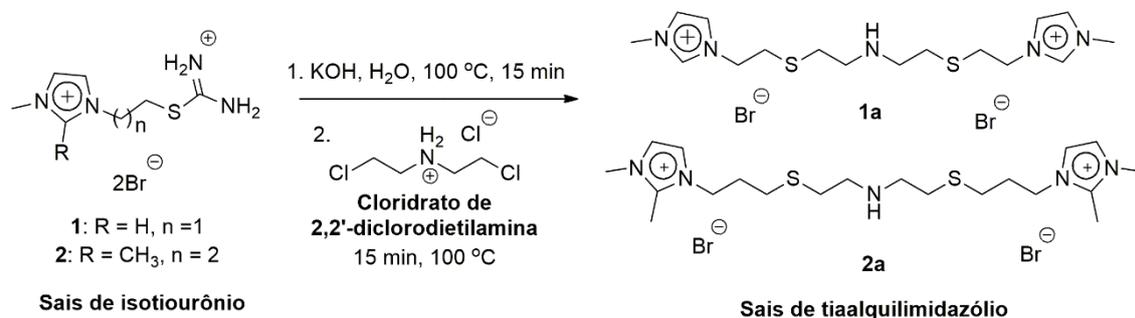
4.2. Síntese dos ligantes SNS

4.2.1. Síntese do cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina

À uma solução de cloreto de tionila (SOCl₂, 130 mL, 213,2 g, 1,79 mol, 3,6 eq.) em 130 mL de clorofórmio é adicionada aos poucos uma solução de dietanolamina (50 g, 0,476 mol, 1 eq.) em 150 mL de clorofórmio, sob agitação. A velocidade da adição é aumentada e dura em torno de 10 minutos. Após a adição completa, a mistura é aquecida vigorosamente, durante cerca de 20 minutos, com agitação, até que uma solução translúcida seja obtida, geralmente amarelada. Logo após, há cristalização do produto e o balão contendo a solução é imerso em banho de gelo por uma hora para completa cristalização. O produto, que é um sólido branco cristalino na forma de finas agulhas, é filtrado, lavado três vezes com clorofórmio, três vezes com éter etílico e seco sob vácuo. É indicado armazenar o produto em um frasco de Schlenk, por se tratar de um sal higroscópico.

Cristais brancos na forma de agulha. **RMN de ^1H** (400 MHz, D_2O) δ 3,78 – 3,81 (m, 4 H); 3,41 – 3,44 (m, 4 H).

4.2.2. Síntese dos sais de tialquilimidazólio com ânion brometo (Br^-) -1a e 2a



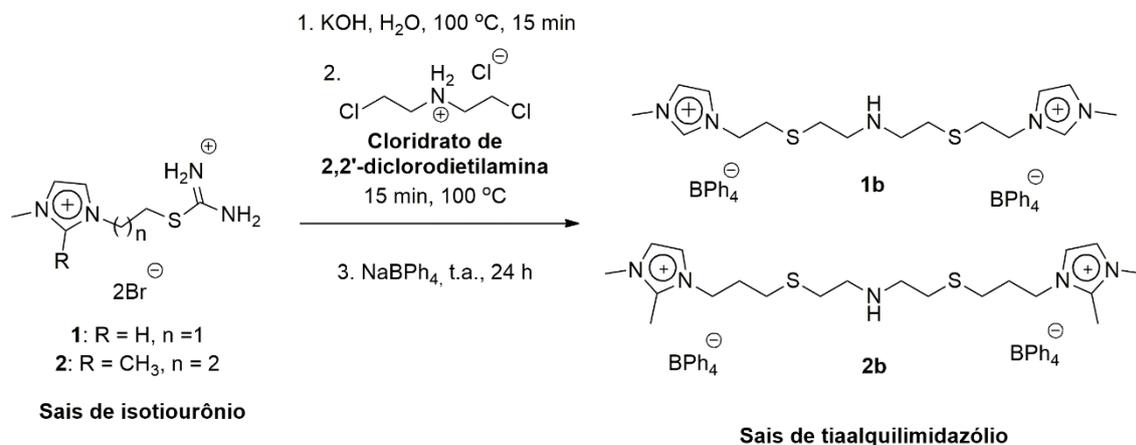
Esquema 5. Síntese dos sais de tialquilimidazólio 1a e 2a.

Um balão contendo uma solução do sal de isotiourônio desejado (2 mmol) e KOH (5 mmol) em 10 mL de água é mantido em banho de silicone a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. O balão é então removido do aquecimento e depois de a solução ser resfriada até a temperatura ambiente, o cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina (1 mmol) é adicionado a mistura reacional, e então o sistema é aquecido a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 15 minutos. A solução final é resfriada até temperatura ambiente e então o pH é levado entre 5 e 6 com adição de solução diluída de HBr . A água é removida sob vácuo e aquecimento, resultando em uma mistura pastosa e bastante higroscópica. Ambos os produtos são extraídos com adição de três vezes de 15 mL de metanol, que é seco e evaporado sob vácuo. Tanto 1a quanto 2a são solúveis em água e metanol.

1a: Óleo incolor. **RMN de ^1H** (300 MHz, D_2O) δ 8,73 (s, 2H); 7,45 (s, 2H); 7,35 (s, 2H); 4,34 (t, $J = 6,4\text{ Hz}$, 4H); 3,80 (s, 6H); 3,23 (t, $J = 6,9\text{ Hz}$, 3H); 2,98 (t, $J = 6,4\text{ Hz}$, 4H); 2,80 (t, $J = 6,8\text{ Hz}$, 4H). **RMN de ^{13}C** (101 MHz, D_2O) δ 136,29; 123,65; 122,27; 48,29; 46,19; 35,79; 30,85; 26,58.

2a: Óleo incolor. **RMN de ^1H** (400 MHz, D_2O) δ 7,25 (d, $J = 2,2\text{ Hz}$, 2H); 7,20 (d, $J = 2,1\text{ Hz}$, 2H); 4,11 (t, $J = 7,0\text{ Hz}$, 4H); 3,64 (s, 6H); 3,20 (t, $J = 6,9\text{ Hz}$, 4H); 2,78 (t, $J = 6,9\text{ Hz}$, 4H); 2,51 (t, $J = 7,1\text{ Hz}$, 4H); 2,48 (s, 6H); 2,0 (m, 4H). **RMN de ^{13}C** (101 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$) δ 144,36; 122,32; 120,63; 46,51; 46,12; 34,67; 28,31; 27,15; 26,58; 9,06. **ESI-MS:** m/z calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{S}_2$ ($\text{M}^{2+}-2\text{Br}^-$): 191,6089; experimental: 191,6075.

4.2.3. Síntese dos sais de tialquilimidazólio com ânion tetrafenilborato (BPh_4^-)
– 1b e 2b



Esquema 6. Síntese dos sais de tialquilimidazólio 1b e 2b.

Em um balão, uma solução do sal de isotiourônio desejado (2,9 mmol) e KOH (7,25 mmol) em 10 mL de água é mantida a 100 °C durante 15 minutos. Depois de resfriada até a temperatura ambiente, o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina (0,259 g; 1,45 mmol) foi adicionado a mistura reacional, e então foi aquecido a 100 °C por mais 15 minutos. A solução final é resfriada até a temperatura ambiente e então é gotejada uma solução de NaBPh₄ (1,240 g; 6,625 mmol) em 10 mL de água com precipitação imediata do produto. O sólido é filtrado, lavado três vezes com 10 mL de água, três vezes com éter etílico e seco sob vácuo. Tanto 1b quanto 2b são solúveis em acetona, acetonitrila e DMSO.

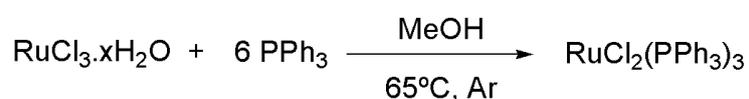
1b: RMN de ¹H (400 MHz, Acetona-*d*₆) δ 7,85 (sl, 2H); 7,38 (m, BPh₄⁻); 7,29 (t, *J* = 1,7 Hz, 2H); 6,96 (t, *J* = 7,42 Hz, BPh₄⁻); 6,81 (t, *J* = 7,42 Hz, BPh₄⁻); 4,18 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 3,63 (s, 6H); 2,90 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 2,80 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 2,65 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H). RMN de ¹³C (101 MHz, Acetona-*d*₆) δ 164,86 (q, *J* = 49,5 Hz, CB, BPh₄⁻), 137,04; 136,90 (BPh₄⁻); 136,89 (BPh₄⁻); 126,12 (BPh₄⁻); 126,10 (BPh₄⁻); 124,43; 123,24; 122,33 (BPh₄⁻); 49,67; 49,33; 36,46; 32,40; 32,27.

2b: 1,324 g (1,26 mmol, 87 %). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,59 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H); 7,56 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H); 7,19 (m, BPh₄⁻); 6,93 (t, *J* = 7,4 Hz, BPh₄⁻); 6,80 (t, *J* = 7,2 Hz, BPh₄⁻); 4,11 (t, *J* = 7,1 Hz, 4H); 3,67 (s, 6H); 2,71 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H); 2,59 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H); 2,51 (s, 6H); 2,01 – 1,88 (m, 4H). RMN de ¹³C

(101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 163,81 (q, *J* = 49,5 Hz, CB, BPh₄⁻); 144,82; 136,00 (BPh₄⁻); 135,99 (BPh₄⁻); 125,82 (BPh₄⁻), 125,80 (BPh₄⁻); 125,77 (BPh₄⁻); 122,86; 121,99 (BPh₄⁻); 121,19; 48,74; 46,79; 35,10; 29,57; 27,82; 9,63. **RMN de ¹³C (APT)** (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ 163,82 (q, *J* = 49,9 Hz, BPh₄⁻); 144,86, 136,01 (BPh₄⁻); 125,82 (BPh₄⁻); 125,79 (BPh₄⁻); 125,77 (BPh₄⁻); 125,74 (BPh₄⁻); 122,88; 121,99 (BPh₄⁻); 121,21; 48,87; 46,82; 35,13; 31,72; 29,62; 27,86; 9,67. **IV** (FTIR-ATR) (cm⁻¹): 3128 (NH); 3000 – 2950; 1476; 1426; 1153; 740,88; 706,46; 600,03 (CS).

4.3. Síntese do complexo ionofílico SNS de rutênio

4.3.1. Síntese do complexo de rutênio precursor



Em um balão de Schlenk RuCl₃.xH₂O (0,50 g, 1,91 mmol) dissolvido em 125 mL de metanol é refluxado sob argônio durante 15 minutos para remoção do oxigênio, então a PPh₃ é adicionada (3,0 g, 11,44 mmol) sob argônio. A mistura reacional é deixada em refluxo sob argônio durante 3 horas e após esse período o aquecimento é desligado. É realizada filtração com cânula e o sólido castanho avermelhado é lavado diversas vezes com éter etílico desaerado e seco sob vácuo. Quando sólido é estável ao ar mas quando dissolvido é instável ao ar e a solução fica de coloração esverdeada. Pouco solúvel em metanol, solúvel em acetonitrila. Os ligantes trifenilfosfina são bastante lábeis em solução.

Sólido castanho avermelhado. **RMN de ³¹P** (162 MHz, CDCl₃) δ 49,14 (d, *J* = 37,2 Hz); 46,83 (d, *J* = 36,6 Hz); 41,16 (sl); 41,15 (d, *J* = 24,6 Hz); 39,11 (d, *J* = 24,2 Hz); 29,78; -5,44 (PPh₃).

4.3.2. Síntese do complexo ionofílico SNS de rutênio [RuSNSCl₂PPh₃]

Todas as manipulações são realizadas utilizando técnicas de atmosfera inerte. Uma solução de RuCl₂(PPh₃)₃ (0,4523 g; 0,44 mmol) e do ligante SNS (0,5241 g; 0,5 mmol) em 10 mL de acetonitrila foi mantida em 80 °C por 24 horas em tubo selado. Depois de resfriada até a temperatura ambiente, a solução de cor amarela brilhante é reduzida e o sólido amarelo claro é filtrado e lavado 6 x 15 mL de hexano à quente e 6 x 15 mL de éter etílico e seco sob vácuo. O

complexo é solúvel em acetona, acetonitrila e DMSO. O composto é isolado como uma mistura de isômeros.

Sólido amarelo. **RMN ^{31}P { ^1H }** (162 MHz, CD_3CN) δ 44,51; 42,64; 28,65; 27,69; -5,88. **RMN ^{31}P { ^1H }** (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 45,96; 45,07; 42,28; 28,23; 25,53; -6,88. **IV** (FTIR-ATR) (cm^{-1}): 3135 (NH); 1579, 1477; 1430; 1069; 730; 696; 610 (CS); 529; 513. **ESI-MS**: m/z calculado para $\text{C}_{86}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{ClN}_5\text{PRuS}_2$ ($\text{M}^+\text{-Cl}$) 1448,5455; experimental: 1448,5574.

4.4. Reações de hidrogenação

4.4.1. Reações de hidrogenação de CO_2

Numa reação de hidrogenação típica, o pré-catalisador ($[\text{RuSN}(\text{Cl})_2\text{PPh}_3]$ 0,015 g ou 10 μmol), a base (DBU 0,240 g ou 1,57 mmol), e o solvente desejado (10 mL de água; ou 10 mL de MeCN seca; ou mistura de 5 mL de MeCN seca e 5 mL de THF seco; ou 5 mL para líquidos iônicos) são adicionados nessa ordem no copo de vidro interno do reator Parr de altas pressões, ao ar e sem utilizar técnicas de atmosfera inerte, e o reator é então fechado. O sistema é purgado por três vezes com CO_2 e então é adicionada a quantidade desejada de gás CO_2 e H_2 (20 bar de CO_2 ; 20 bar de H_2) à temperatura ambiente. O reator é então aquecido até a temperatura desejada e a mistura reacional é agitada mecanicamente (150 rpm) durante o tempo de reação desejado. Após a reação finalizada, o sistema é resfriado até temperatura ambiente, e a análise qualitativa da formação de produtos e subprodutos e o rendimento em formiato de DBU é obtido através de análises quantitativas de RMN de ^1H .

4.4.2. Quantificação por análise de RMN de ^1H

A quantificação dos produtos obtidos nas reações de hidrogenação de CO_2 foi realizada através de análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H). Após terminada a reação de hidrogenação, o reator Parr é resfriado em banho de gelo e, ao atingir a temperatura ambiente, é despressurizado. Após a despressurização, o copo de vidro onde está contida a mistura reacional é deixado em repouso de 15 a 20 minutos e então a amostra é preparada.

As reações catalíticas de hidrogenação foram analisadas por análises de RMN de ^1H usando amostras de 700 μL . É realizada a adição de 500 μL de água deionizada antes da retirada de alíquota das reações realizadas em MeCN, a fim de homogeneizar a mistura reacional e obter uma amostra representativa da solução para quantificação. Para as reações com mistura de solventes orgânicos MeCN/THF, em MeCN/ H_2O ou em líquidos iônicos, não há necessidade da adição de água pelo fato de não haver precipitado ao final da reação.

Foram utilizados solventes deuterados para realizar o *lock* do equipamento. Nas reações em solventes orgânicos foram utilizados 100 μL de DMSO- d_6 , e nas reações em líquido iônico 100 μL de CD_3CN . Todas as amostras foram analisadas no mesmo equipamento (Varian MR400). As análises de RMN de ^1H foram feitas com 32 *scans* e tempo de relaxação de 25 s e ângulo de pulso de 90° .

Para as reações realizadas em solventes orgânicos e mistura de solventes, a massa total da mistura reacional e a massa da alíquota no tubo de RMN precisam ser pesadas em balança analítica, a fim de realizar a quantificação de formiato de DBU na mistura reacional total. Dentro do tubo de RMN são então adicionados 10 μL de dimetilformamida (DMF), que é utilizada como padrão interno, que também é pesada na balança analítica. O cálculo da obtenção da quantidade de formiato de DBU obtido nas reações é feito com base na área absoluta dos picos obtida das análises de RMN de ^1H do formiato e do padrão DMF, utilizando a Equação (1) abaixo:

$$mmol_{\text{FORMIATO}} = \frac{\text{Área}_{\text{FORMIATO}} \cdot mmol_{\text{DMF}}}{\text{Área}_{\text{DMF}}} \quad (1)$$

É preciso transpor o cálculo da quantidade dentro do tubo de RMN para a quantidade presente na solução total da mistura reacional, por isso é necessário que tanto a mistura reacional, quanto a alíquota da mistura reacional inserida no tubo de RMN sejam pesadas.

Para o preparo do tubo de RMN para quantificação nas reações utilizando líquidos iônicos como solventes, é adicionada uma quantidade da mistura reacional que vai de 0,150 g até 0,200 g, e são adicionados 300 μL do solvente CD_3CN . O próprio líquido iônico é utilizado como padrão interno, a partir da área associada ao pico do hidrogênio ligado ao carbono 2 do cátion imidazólio (C^2H).

A relação obtida é direta, tendo em vista que não existe adição de um padrão no tubo de RMN, mas que o padrão está na mistura reacional. A quantidade de formiato de DBU obtida é calculada a partir da Equação 2 que segue:

$$mmol_{FORMIATO} = \frac{\text{Área}_{FORMIATO} \cdot mmol_{LI}}{\text{Área}_{LI}} \quad (2)$$

Em todas as reações em que são utilizados, os líquidos iônicos são também pesados, a fim de serem obtidos valores de rendimento em formiato em relação a quantidade de líquido iônico adicionado (razão formiato/LI), além de obter em relação a base DBU utilizada (razão formiato/DBU).

4.4.3. Reações de hidratação de acetonitrila

Em um tubo selado são adicionados a base escolhida (DBU 0,240 g; NaOH suficiente para pH = 10), o complexo metálico [RuSN₂Cl₂PPh₃] (15 mg, 10 μmol) dissolvido em MeCN (5,22 mL; 100 mmol) e por último H₂O (1,8 mL; 100 mmol). O sistema é borbulhado com argônio a fim de desaerar a mistura. Quando a base utilizada é DBU, ela é dissolvida em acetonitrila, e quando é NaOH, ela é dissolvida na água. A reação é deixada por 24 horas em 80 °C e após as fases da mistura reacional foram analisadas por RMN de ¹H e ¹³C. Como produtos da hidratação de acetonitrila foram observados: acetamida e acetato de sódio.

4.4.4. Reação de hidrogenação com MeOH como aditivo em quantidade estequiométrica

Foram adicionados o pré-catalisador [RuSN₂Cl₂PPh₃] (0,0182 g; 12,2 μmol), a base DBU (0,456 g; 3,0 mmol), o aditivo MeOH (0,1107 g; 3,5 mmol) e a acetonitrila (1,238 g; 30 mmol) nessa ordem no copo de vidro interno do reator Parr de altas pressões, ao ar e sem utilizar técnicas de atmosfera inerte. O reator é então fechado e o sistema é purgado por três vezes com CO₂ e então são adicionados 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ à temperatura ambiente. O reator é então aquecido até a temperatura de 50 °C e a mistura reacional é agitada mecanicamente (150 rpm) durante o tempo de reação desejado. Após a reação finalizada, o sistema é resfriado até temperatura ambiente e a análise da formação de produtos e subprodutos foi realizada através de análises de RMN de ¹H e de ¹³C.

4.4.5. Reações de Hidrogenação em tubo de RMN de alta pressão

Para a realização da reação de hidrogenação em tubo de RMN de altas pressões, o pré-catalisador [RuSNCl₂PPh₃] (0,0125 g; ou 8,3 μmol), a base DBU (0,0555 g; 0,36 mmol), a mistura de solventes (150 μL de CD₃CN; 150 μL de THF) são adicionados nessa ordem em um frasco *ependorf*. A mistura foi feita e houve precipitação de um sólido branco amarelado e que foi centrifugado. O líquido sobrenadante foi recolhido e adicionado ao tubo de RMN de safira de altas pressões, ao ar e sem utilizar técnicas de atmosfera inerte, e o tubo é então fechado e pressurizado. São adicionados 40 bar de uma mistura 1:1 de CO₂:H₂. A temperatura reacional é mantida em 50 °C por cerca de 3 horas. Nessa concentração, o pré-catalisador é parcialmente solúvel na mistura reacional, e os pequenos cristais que não se dissolvem nem com o aumento da temperatura do sistema até 50 °C, acabam servindo como germens para cristalização do bicarbonato de DBU, que cristaliza na forma de agulhas na reação em tubo de RMN. O tubo de RMN é então introduzido no instrumento para a aquisição das análises de RMN de ¹H e RMN de ¹³C.

4.5. Procedimento computacional

Todos os cálculos quânticos foram desenvolvidos com o pacote Gaussian 16.⁹⁰ Empregou-se o nível de cálculo DFT B3LYP//6-311++G(d,p) para a otimização geométrica em todos os casos. Esse procedimento é bem conhecido como metodologia fornecendo geometrias confiáveis a um custo computacional razoável.⁹¹ Tendo interesse também em orbitais de fronteira e considerando que métodos DFT, baseados na densidade eletrônica, em geral possuem problemas com coeficientes de LUMOs,⁹² desenvolveu-se cálculos *single-point* em nível HF 6-31(d) para obter propriedades de interesse, partindo das geometrias otimizadas. Esse nível de cálculo foi escolhido visando parametrizações futuras de campo de força para simulações clássicas.⁹³ Computou-se cargas pontuais através do potencial eletrostático molecular fornecido pelo algoritmo CHELPG⁹⁴ utilizando para o bromo o raio de Bondi de 1,85 Å.⁹⁵

5. Resultados e discussão

O início deste trabalho se deu com a síntese de quatro novos sais derivados do cátion imidazólio contendo enxofre em sua estrutura, que também são chamados de sais de tialquilimidazólio. Esses sais foram sintetizados com o intuito de utilizá-los como ligantes do tipo SNS em complexos metálicos de rutênio, onde os dois átomos de enxofre e o átomo de nitrogênio central se coordenam ao metal, transformando-os em ligantes tridentados.

As cargas localizadas nos anéis imidazólio, pendentes da estrutura desses sais, também os configuram como ligantes ionofílicos. A partir disso, eles podem ser utilizados para imobilização do catalisador metálico na fase iônica das reações nas quais serão aplicados. O intuito é utilizar essa propriedade para posteriores detecções de espécies cataliticamente ativas, proposição de ciclos catalíticos e mecanismos das reações. As duas características selecionadas para a estrutura do ligante, SNS e ionofílicos, estão destacadas na estrutura de um dos compostos sintetizados neste trabalho na Figura 7.

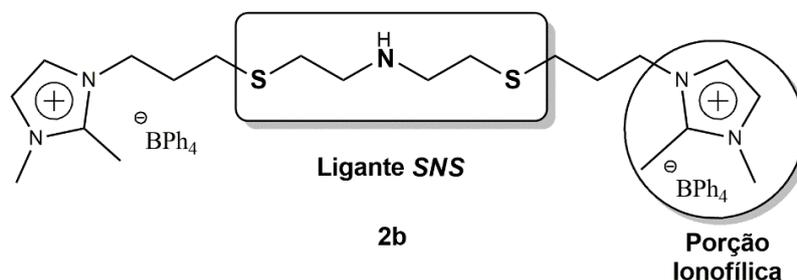


Figura 7. Estrutura do sal de tialquilimidazólio **2b** utilizado como ligante SNS ionofílico neste trabalho.

A partir do sal de tialquilimidazólio **2b** foi obtido um complexo metálico de rutênio (**RuSNSPPh₃Cl₂**, Figura 6) que foi aplicado em reações de hidrogenação de CO₂. As reações de hidrogenação de CO₂ foram realizadas em alta pressão, pelo fato de utilizar tanto CO₂ quanto H₂ gasosos, e favorecer termodinamicamente a reação de obtenção dos produtos desejados: ácido fórmico e seus derivados formiato. A quantificação das reações de hidrogenação foi realizada através de análises de RMN de ¹H, tendo em vista que a obtenção de sais tais quais formiato, dificulta a utilização de outras técnicas, como cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência.

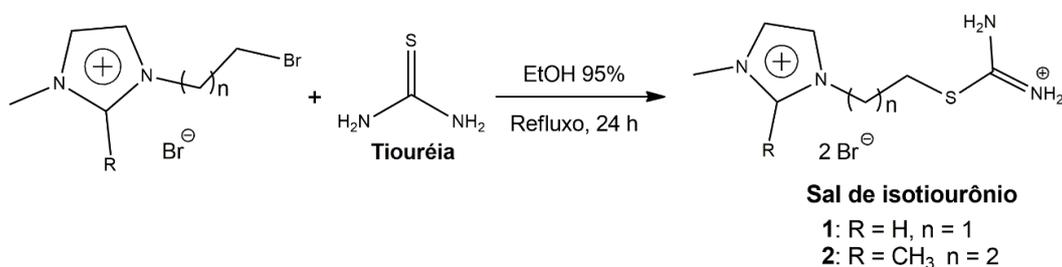
Ao longo das próximas seções serão discutidas as sínteses e caracterizações dos novos sais de tialquilimidazólio, do complexo ionofílico SNS de rutênio e a sua aplicação em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico e formiato. Nas reações de hidrogenação serão discutidos o desenvolvimento do sistema de hidrogenação a altas pressões, os aspectos que envolvem a quantificação de produtos por RMN de ¹H e a transposição do sistema em solventes orgânicos para reações em líquidos iônicos.

5.1. Preparação dos ligantes SNS: síntese dos sais de tialquilimidazólio

5.1.1. Síntese dos sais de isotiourônio precursores e estratégia de síntese dos sais de tialquilimidazólio SNS

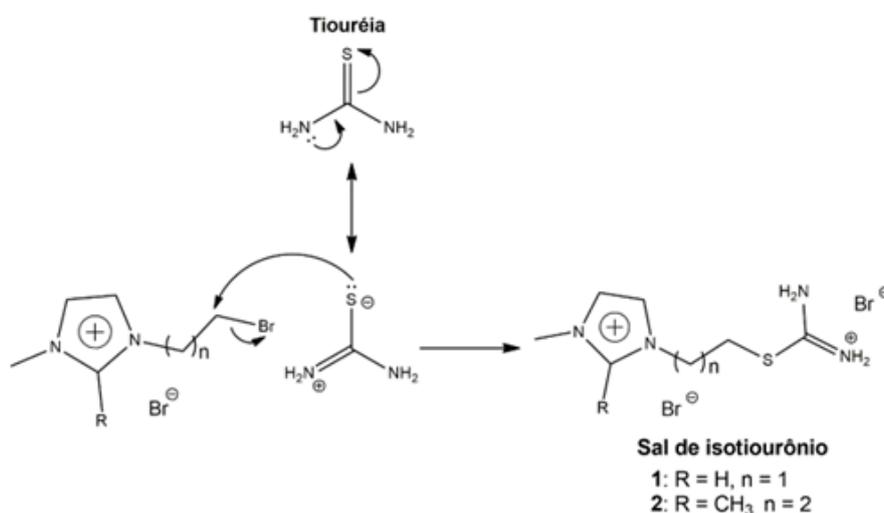
O enxofre é normalmente inserido na estrutura de líquidos iônicos sulfurados e de ligantes SNS na forma de tior, tioéter ou através do tiolato, os dois últimos já isolados em etapa anterior, trazendo desvantagens para a síntese por serem, muitas vezes, compostos tóxicos e de odor extremamente desagradável.⁹⁶ Com a estratégia adotada, o enxofre é introduzido na estrutura do sal de tialquilimidazólio através do intermediário sal de isotiourônio (Esquema 7), que confere baixa pressão de vapor aos intermediários de reação, evitando os inconvenientes citados.

A síntese do sal de isotiourônio desejado é realizada a partir da reação entre um sal de brometo de imidazólio e tiouréia sob refluxo em etanol 95% durante 24 horas, descrita no Esquema 7. A síntese dos sais de isotiourônio contendo a unidade estrutural imidazólio ainda não é uma estratégia comum na literatura e será abordada nesta seção.



Esquema 7. Esquema geral da síntese dos sais de isotiourônio 1 e 2.

A síntese dos sais de isotiourônio é uma reação bastante simples, tanto de forma operacional quanto pelo seu mecanismo de reação. A purificação dos produtos é realizada por cristalização do produto desejado da mistura reacional com éter etílico e, caso necessário, recristalização em EtOH 95%. Pode-se observar no Esquema 8 o mecanismo geral da síntese dos sais de isotiourônio **1** e **2**, em que o nucleófilo é uma dos híbridos de ressonância da tiouréia, e que o enxofre carregado negativamente ataca o carbono adjacente ao grupo de saída Br do substrato. O mecanismo de reação se dá através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), já que ambos os substratos brometo de 3-(2-bromoetil)-1-metilimidazólio ($R = H, n = 1$) e brometo de 3-(3-bromopropil)-1,2-dimetilimidazólio ($R = CH_3, n = 2$) são haletos primários.



Esquema 8. Mecanismo geral S_N2 para a reação de obtenção dos sais de isotiourônio.

Apesar desses sais serem bastante higroscópicos, quando estão puros e na forma cristalina, não apresentam essa característica de maneira acentuada. A partir dos sais de isotiourônio **1** e **2** são obtidos monocristais de tamanho relativamente grande e com bastante facilidade, através da recristalização em etanol 95%. A partir disso, o sal de isotiourônio **2** foi analisado em difração de raios X de monocristal, a fim de elucidar a sua estrutura, tendo em vista que esse dado ainda não foi reportado na literatura. Na Figura 8 pode ser observado o diagrama de ORTEP para o sal de isotiourônio **2**, obtido através dos dados de raios X de monocristal.

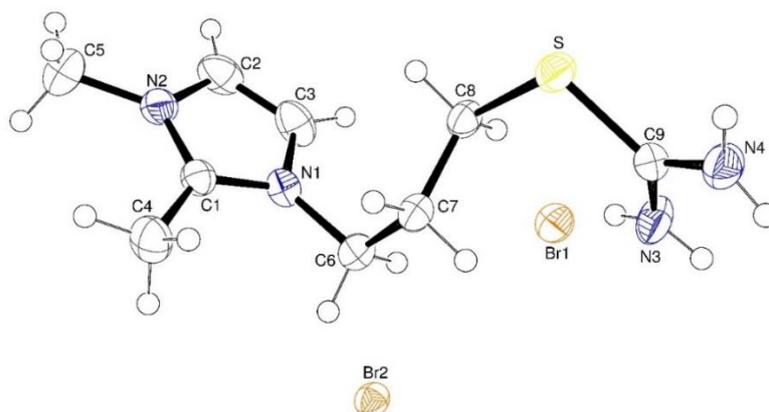
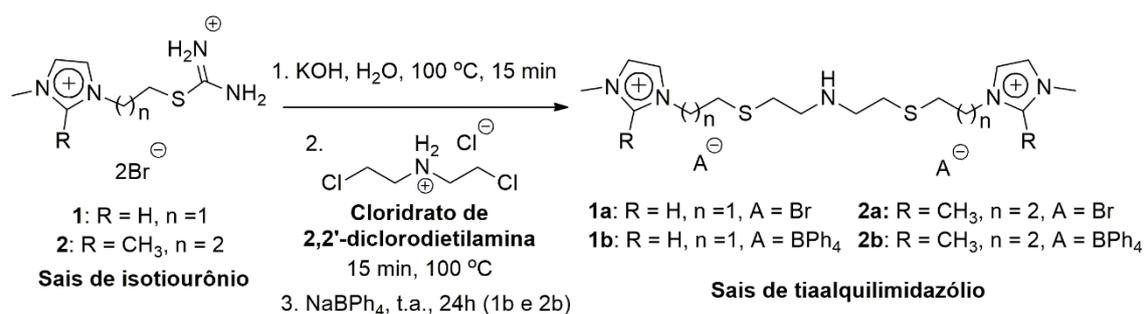


Figura 8. Representação molecular do ORTEP do sal de isotiourônio **2**.

No Esquema 9 está ilustrada a reação geral de síntese dos sais de tialquilimidazólio **1 (a, b)** e **2 (a, b)** todos inéditos. Como já foi discutido anteriormente, é possível observar que o enxofre da estrutura dos compostos **1 (a, b)** e **2 (a, b)**, foi inserido utilizando o sal de isotiourônio como precursor. Outro papel importante dos compostos **1** e **2** é a introdução do cátion imidazólio à estrutura dos tialquilimidazólios, a porção iônica que os caracteriza como ligantes ionofílicos. É importante destacar também que a parte central da estrutura dos compostos **1 (a, b)** e **2 (a, b)**, onde está localizada a funcionalidade amina secundária ($-NH$), que é peça chave para a obtenção de um ligante SNS, é introduzida na estrutura a partir do cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina.



Esquema 9. Esquema geral da síntese dos sais de tialquilimidazólio obtidos neste trabalho.

A obtenção dos compostos **1 (a, b)** e **2 (a, b)** é realizada através de uma rota sintética *one-pot*, de forma que todas as etapas de síntese apresentadas no Esquema 9 são realizadas no mesmo recipiente, sem a necessidade de isolar e purificar as espécies intermediárias. A fim de discutir as etapas desta síntese

com maior detalhamento, o seu mecanismo geral pode ser observado no Esquema 10.

A primeira etapa da síntese dos sais de tialquilimidazólio **1 (a, b)** e **2 (a, b)**, demonstrada na Etapa 1 (Esquema 10), é dada pela hidrólise em meio básico do sal de isotiourônio em tiolato, que não é isolado do sistema reacional. Esse intermediário é inodoro por ser derivado do cátion imidazólio, conferindo à molécula, baixa pressão de vapor. Um dos subprodutos dessa etapa é a uréia, que fica dissolvida na solução-mãe quando da precipitação dos produtos **1b** e **2b** (ânion BPh_4^-), e que precipita quando metanol é adicionado na etapa de purificação dos compostos **1a** e **2a** (ânion Br^-). Esses dois processos de obtenção dos produtos estão descritos com detalhes na Parte Experimental nas seções 4.2.2 e 4.2.3.

Na etapa seguinte, numerada no Esquema 10 como Etapa 2, o eletrófilo cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina é adicionado à reação em uma relação de um equivalente para cada dois equivalentes do sal de isotiourônio, para a obtenção de uma molécula simétrica. Ocorre o ataque ao eletrófilo de duas unidades tiolato e, tem-se então, a estrutura final desejada para o ligante ionofílico *SNS*, restando apenas a etapa de isolamento do produto desejado.

Para o caso do ânion brometo, produtos **1a** e **2a**, é adicionada solução de HBr para levar o meio a pH 5 – 6, ácido que foi escolhido também para aumentar a chance de que os ânions associados a estrutura catiônica sejam brometos, e não cloretos vindos do eletrófilo. O ajuste do pH do meio reacional é necessário devido à adição de KOH em excesso. A base KOH participa em mais de uma etapa do mecanismo, sendo necessário adicionar pelo menos 2 equivalentes em relação à cada tiolato e no mínimo 1 equivalente em relação ao cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina. Para os produtos com ânion BPh_4^- , **1b** e **2b**, o brometo não é isolado e então segue a Etapa 3 (Esquema 10), a troca do ânion, também chamada de metátese aniônica com o sal do ânion, que neste caso é utilizado o NaBPh_4 dissolvido em água.

A utilização de um sal de isotiourônio para a inserção do enxofre em uma molécula com a funcionalidade tioéter ainda não é muito explorada, porém dentre as vantagens de se adotar esta rota sintética, está a utilização da água como solvente nas etapas de síntese. Isso facilita a solubilização de reagentes de partida, cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina e sais de isotiourônio **1** e **2**, bem

como das espécies intermediárias, como o tiolato. Até mesmo haletos primários de cadeia curta (3 e 4 carbonos) podem ser utilizados como eletrófilos,⁸⁷ tornando essa rota sintética bastante versátil.

Além disso, utilizando a água como solvente para a obtenção de ligantes, tem-se uma redução do uso de solventes orgânicos, nas etapas de síntese dos ligantes, tornando esta abordagem mais próxima da sustentabilidade e das proposições da busca pela química verde.

5.1.2. Síntese dos sais de tialquilimidazólio **1 (a)** e **2 (a)**: ligantes SNS com ânion brometo

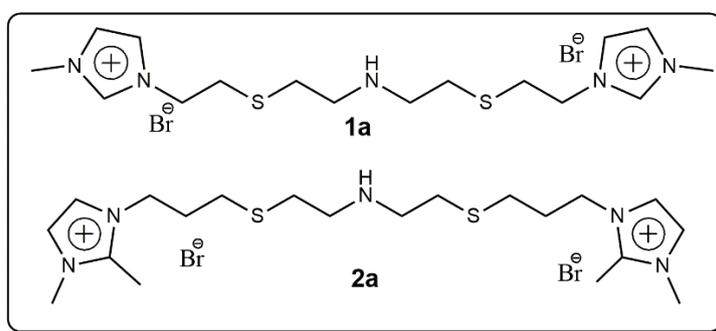
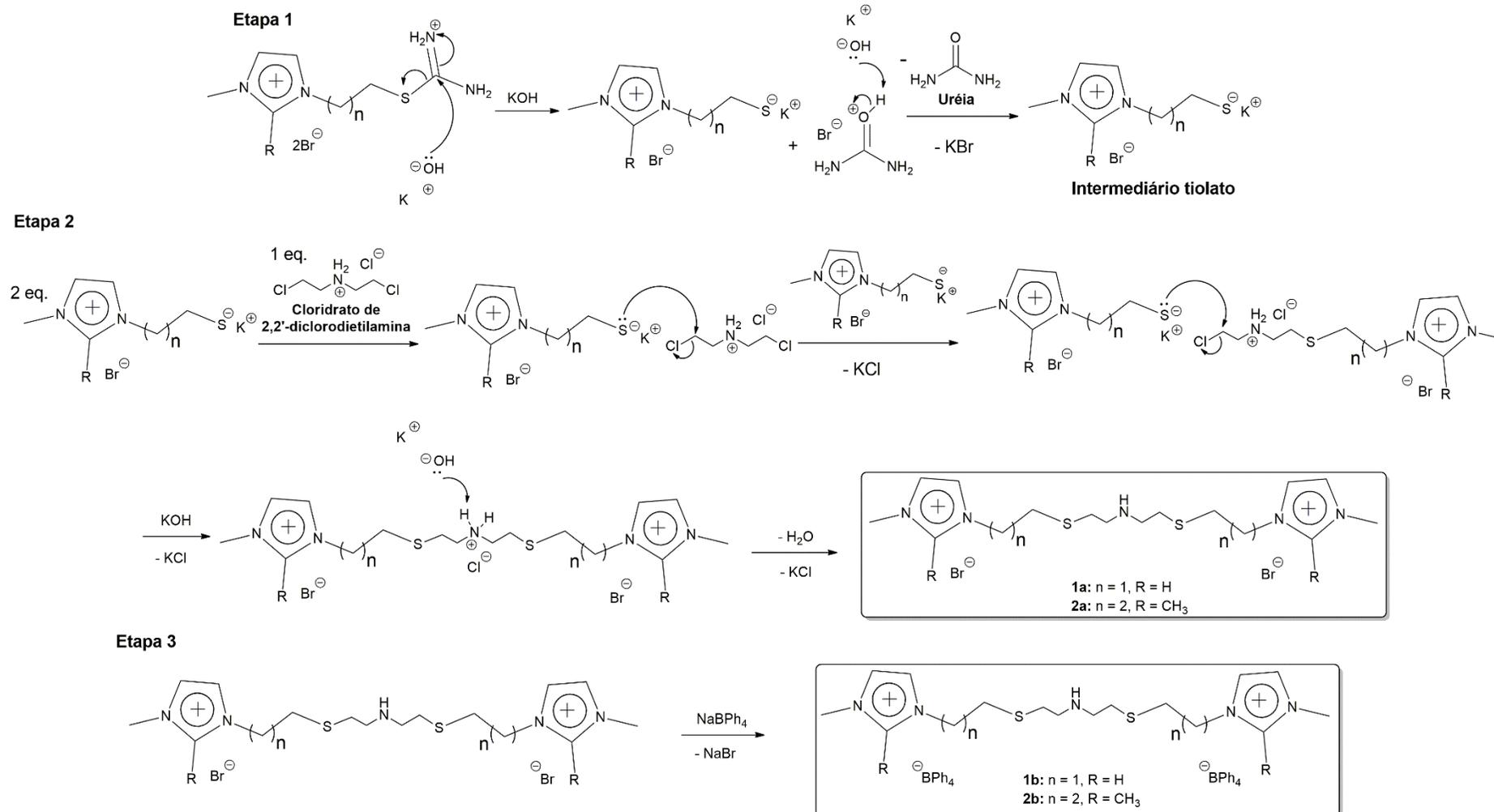


Figura 9. Sais de tialquilimidazólio **1a** e **2a**: ligantes SNS com ânion brometo.

A metátese aniônica, através da adição do sal do ânion desejado, é parte importante na obtenção de líquidos iônicos e sais de imidazólio. A partir disso, é possível modular suas propriedades, pois o ânion associado a estrutura define muitas das características destes compostos tais como: solubilidade, hidrofobicidade e ponto de fusão. Além disso, a natureza do ânion é determinante para a escolha do processo de purificação do produto final.

Utilizando a rota sintética padrão, os líquidos iônicos obtidos necessitam ser insolúveis ou pouco solúveis em água, para que a extração do produto seja realizada com um solvente orgânico como acetato de etila. Isso ocorre para LIs com ânions como NTf₂⁻ e PF₆⁻. Uma alternativa é a de que o sal de imidazólio precipite como sólido, a fim de ser recuperado em um processo de filtração, como no caso dos compostos que contêm o ânion BPh₄⁻.



Esquema 10. Esquema do mecanismo geral de síntese dos sais de tialquylimidazólio obtidos neste trabalho: **1a – 2b**.

Neste trabalho, foi então desenvolvida uma rota alternativa que possibilita o isolamento dos intermediários brometo de tialquilimidazólio, sem que a etapa de metátese aniônica fosse procedimento mandatório do processo de síntese. Para isolar o brometo do sal de isotiourônio é necessário o ajuste de pH entre 5 - 6, seguido da remoção da água do meio reacional sob pressão reduzida para uma maior recuperação do produto solúvel em água. Após essa etapa, os produtos **1a** e **2a** são dissolvidos em metanol e os subprodutos como uréia e KCl precipitam. Foi possível obter produtos de alta pureza como se pode observar na Figura 10, no RMN de ^1H do composto **1a**, onde os deslocamentos dos picos estão associados à estrutura do líquido iônico obtido.

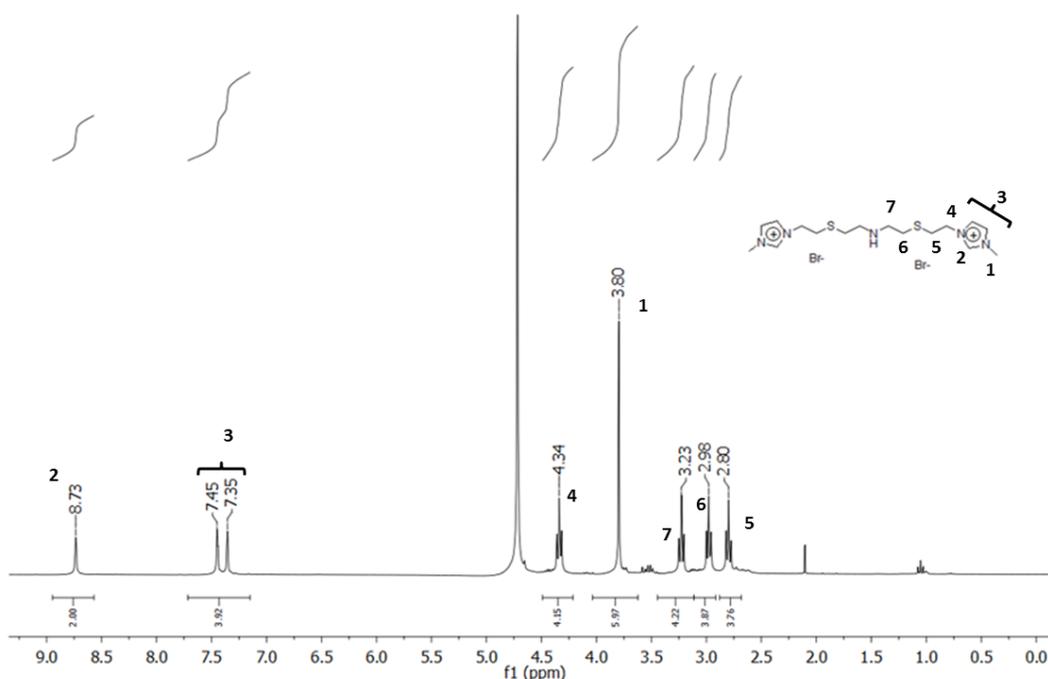


Figura 10. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio **1a** em D_2O .

A obtenção dos sais de tialquilimidazólio com ânion brometo é de extrema importância sintética, tornando possível realizar a metátese aniônica de forma simples e eficaz. A partir dessa adaptação, é possível obter diversos sais de tialquilimidazólio solúveis em água e com alta pureza, através de metátese aniônica utilizando sais como AgBF_4 . Ainda é possível o emprego de resinas de troca iônica, onde soluções com ânions como acetato (AcO^-), imidazolato (Im^-), ou ainda ânions anfífilos como $[\text{C}_{12}\text{SO}_4]^-$ ⁹⁷ possam ser incorporados na estrutura do líquido iônico. Além disso, diversos outros ânions desenvolvidos e

sintetizados com funções específicas, como quiralidade e atividade biológica podem ser adicionados à estrutura do cátion SNS.

5.1.3. Síntese dos ligantes SNS com ânion BPh_4^-

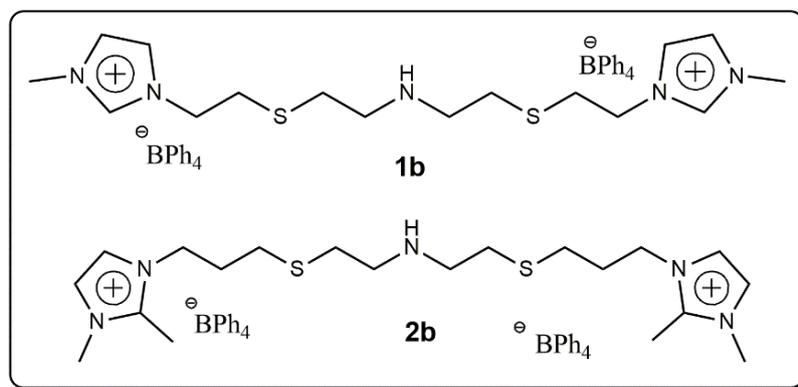


Figura 11. Sais de tialquilimidazólio **1b** – **2b**: ligantes SNS com ânion BPh_4^- .

O ânion BPh_4^- foi selecionado por ser capaz de conferir cristalinidade e alta organização à estrutura molecular dos sais de imidazólio, a fim de que, quando utilizados como ligantes, possam transferir essa cristalinidade aos complexos metálicos. A síntese de dois novos sais de tialquilimidazólio com ânion BPh_4^- , utilizando a rota sintética já bem estabelecida, foi realizada com sucesso. Algumas modificações precisaram ser realizadas nessa rota ao longo da obtenção dos compostos **1b** e **2b**, a fim de recuperar e isolar os produtos, e para aumentar a sua pureza.

O sal NaBPh_4 utilizado na metátese aniônica foi adicionado dissolvido em água, na proporção de 1,5 equivalentes em relação ao sal de isotiourônio, por apresentar menor solubilidade em solução aquosa quando comparada aos sais como LiNTf_2 e KPF_6 . Isso pode evitar a precipitação simultânea do sal de tialquilimidazólio desejado e do NaBPh_4 .

Na obtenção dos sais de tialquilimidazólio **1b** e **2b**, observa-se em ambas as sínteses, a precipitação de um sólido floculado de aparência muito semelhante à do sal NaBPh_4 , utilizado na metátese aniônica. Na síntese do sal de tialquilimidazólio **2b**, duas estratégias foram utilizadas a fim de encontrar um método eficaz de purificação do produto obtido. A primeira foi extração líquido-líquido com acetato de etila, como realizado na obtenção dos produtos **1a** e **2a**, através da qual não foi possível isolar o produto esperado.

Foi então realizada nova síntese e o segundo método de purificação testado foi o de filtração do sólido precipitado. A partir de caracterização, foi confirmado ser o produto desejado. Essa foi a estratégia utilizada para purificação de ambos os produtos. Tanto o sal **1b** quanto o sal **2b** são solúveis em acetona, acetonitrila e DMSO, e ambos foram purificados em uma etapa de recristalização em acetona. Os dois sais de tialquilimidazólio foram caracterizados por análises de RMN de ^1H e de ^{13}C , e infravermelho, descritos na seção de parte experimental.

Foram obtidos espectros de RMN de ^1H para o sal de tialquilimidazólio **2b** em dois solventes, CD_3CN (Figura 12) e $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 13), para melhor observação do sinal do quintupletto com deslocamento em 1,96 ppm, para ambos os solventes, e que em CD_3CN fica sobreposto ao sinal residual do solvente deuterado.

Ao comparar os dois espectros do composto **2b**, é possível observar que há um deslocamento dos sinais dos hidrogênios dos carbonos C^4 e C^5 do anel do cátion imidazólio (identificados como 3 na Figura 13), que no espectro em CD_3CN aparece entre os sinais do BPh_4 , em 7,16 ppm e 7,13 ppm, e que na análise realizada em $\text{DMSO-}d_6$ saem em um deslocamento de 7,60 ppm e 7,58 ppm, mais isolados dos sinais do BPh_4 .

Na Figura 14 pode ser observada a análise de infravermelho (IV) do composto **2b**, com destaque para os estiramentos da ligação C–S em 600 cm^{-1} e o sinal referente ao estiramento de amina primária N–H em 3128 cm^{-1} . Esses sinais podem ser comparados entre o ligante livre e o ligante coordenado ao centro metálico.

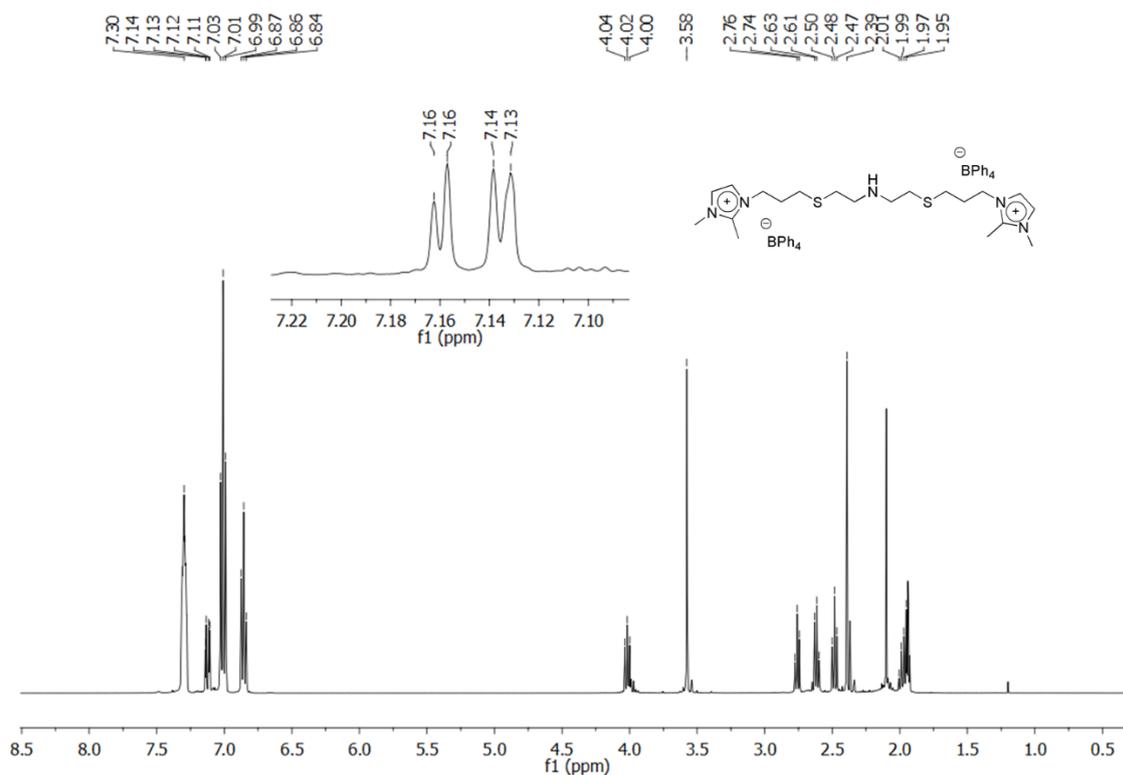


Figura 12. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquylimidazólio **2b** em CD_3CN .

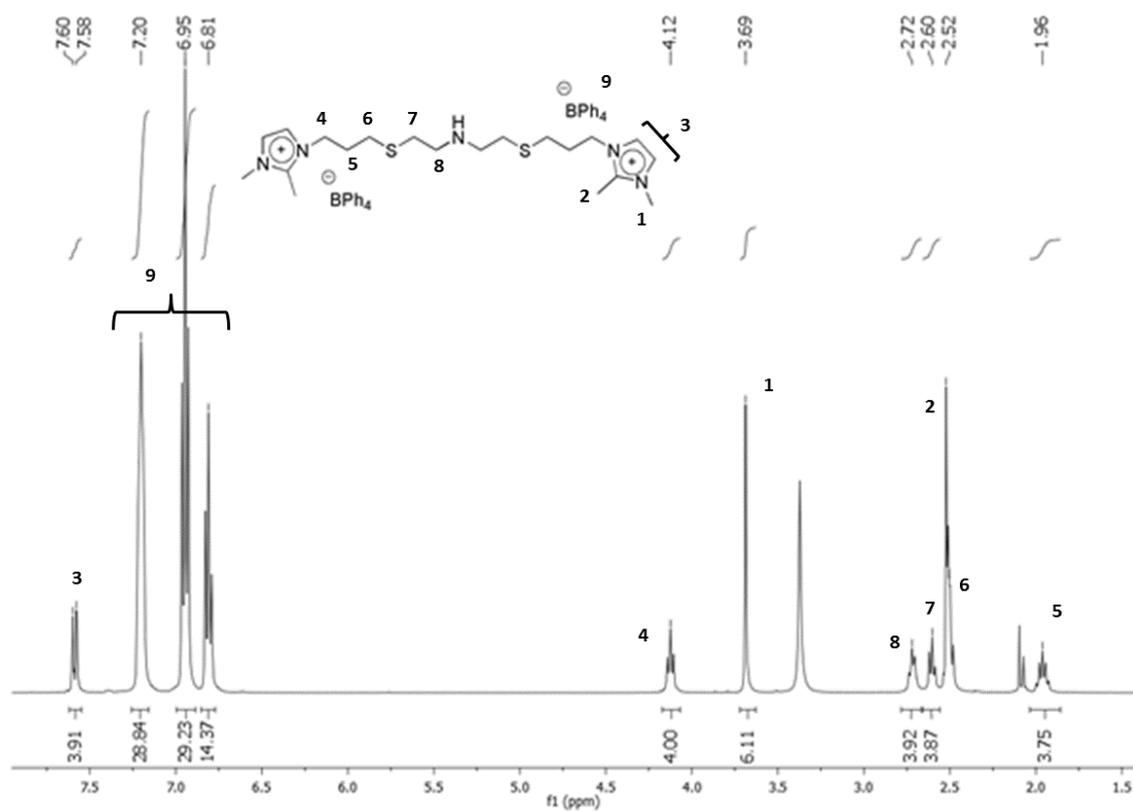


Figura 13. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquylimidazólio **2b** em $\text{DMSO-}d_6$.

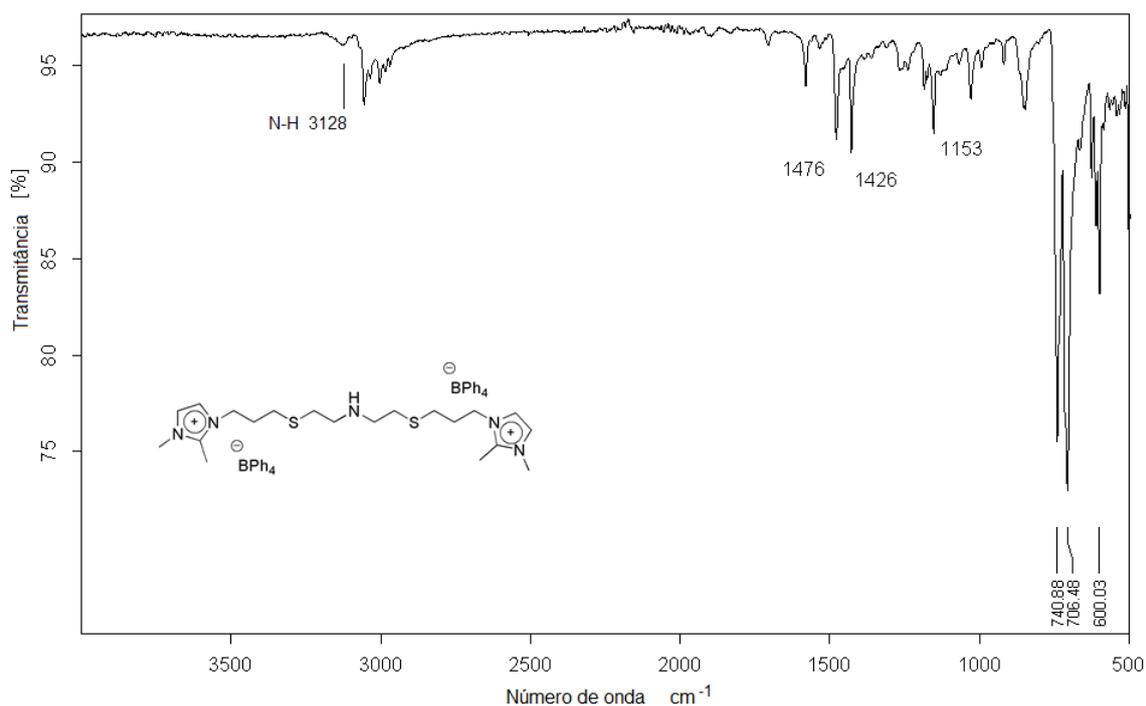


Figura 14. Análise de infravermelho do sal de tialquylimidazólio **2b**: ligante SNS.

5. 1. 1. Comparação entre ligantes SNS convencionais e SNS ionofílicos: cálculos quânticos

Os ligantes SNS ionofílicos apresentados neste trabalho são inéditos, dessa forma foram realizados estudos e cálculos quânticos sobre a densidade eletrônica dos orbitais de fronteira HOMO (em inglês *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), além de comparar aos ligantes já aplicados em reações de hidrogenação de CO₂. A partir desses estudos é possível obter informações sobre a reatividade dos ligantes, dentre outras.

Todos os cálculos quânticos foram desenvolvidos com o pacote Gaussian 16.⁹⁰ Empregou-se o nível de cálculo DFT B3LYP//6-311++G(d,p) para a otimização geométrica em todos os casos. Esse procedimento é bem conhecido como metodologia fornecendo geometrias confiáveis a um custo computacional razoável.⁹¹ Tendo interesse também em orbitais de fronteira e considerando que métodos DFT, baseados na densidade eletrônica, em geral possuem problemas com coeficientes de LUMOs,⁹² desenvolveu-se cálculos *single-point* em nível HF 6-31(d) para obter propriedades de interesse, partindo das geometrias otimizadas. Esse nível de cálculo foi escolhido visando parametrizações futuras

de campo de força para simulações clássicas.⁹³ Computou-se cargas pontuais através do potencial eletrostático molecular fornecido pelo algoritmo CHELPG⁹⁴ utilizando para o bromo o raio de Bondi de 1,85 Å.⁹⁵

Nas próximas figuras geradas com o software VMD,⁹⁸ estão representadas moléculas que podem ser considerados ligantes SNS. Para as diversas moléculas, em todas as configurações – *syn* ou *anti* - o próton do nitrogênio central do ligante SNS está para frente e os enxofres estão para cima. A escolha da molécula da Figura 15 se deu por já ser utilizada como ligante SNS em complexos de rutênio aplicados em reações de hidrogenação de CO₂,⁶¹ mas que não se mostraram efetivos. Dessa forma, é possível comparar com o ligante **2b** do complexo de rutênio sintetizado e aplicado com sucesso no presente trabalho.

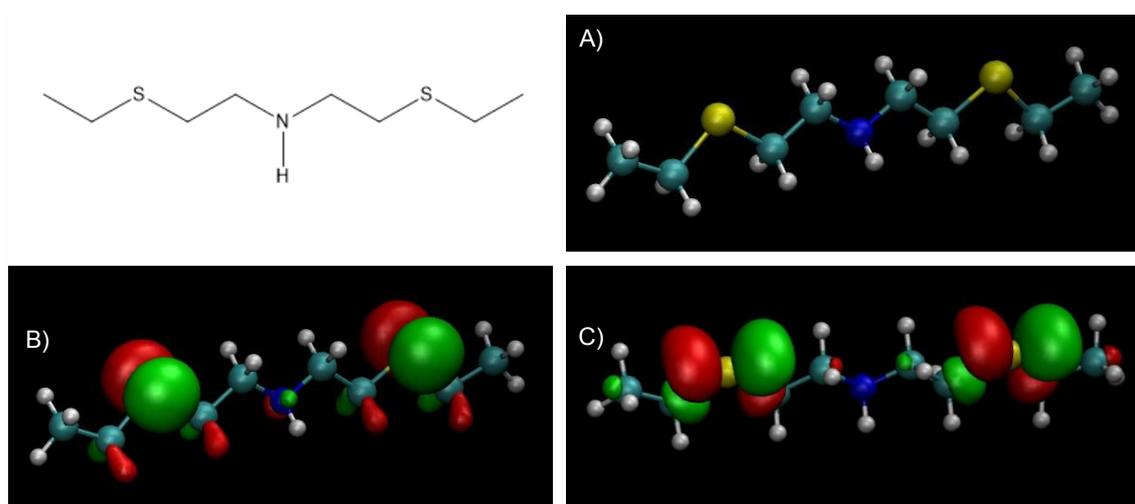


Figura 15. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,04); C) LUMO (*isosurface* 0,04).

A partir da otimização da geometria molecular das estruturas são realizados os cálculos para HOMO e LUMO. Na Figura 15 é possível observar que HOMOS e LUMOS estão localizados majoritariamente sobre os átomos de enxofre. Já a molécula da Figura 16, mesmo que ainda não se tenha registro na literatura da sua utilização como ligante SNS para reações de hidrogenação de CO₂, foi escolhida pela semelhança estrutural com a discutida anteriormente, com uma propila nas cadeias ligadas ao enxofre ao invés de uma etila. Além disso, sua escolha também se deve por ter o radical propila se assemelhando ao espaçador do ligante **2b** desenvolvido no presente trabalho, apesar de não possuir o cátion imidazólio em sua estrutura.

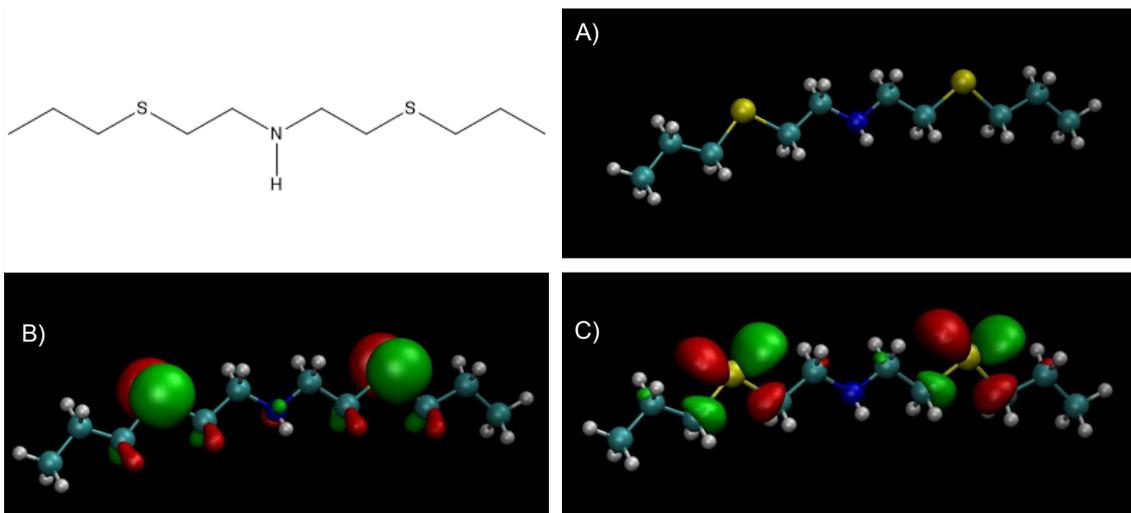


Figura 16. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,04); C) LUMO (*isosurface* 0,04).

Muito semelhante ao ligante SNS com etila (Figura 15), no ligante SNS com propila (Figura 16), os orbitais HOMOS e LUMOS estão localizados majoritariamente sobre os átomos de enxofre. Quando comparadas, as duas estruturas não apresentam diferenças entre si para orbitais HOMO e LUMO. Isso auxilia na comparação com o ligante **2b**, para observar os efeitos do anel imidazólio, já que mesmo o ligante SNS com substituinte propila não é usado na literatura, o seu comportamento provavelmente é muito semelhante ao com substituinte etila.

Ao adicionar na estrutura o anel imidazólio, que para o caso da estrutura do ligante SNS da Figura 17, tem como substituintes uma metila ($\text{CH}_3\text{-N}$) e um hidrogênio (C^2 do imidazólio), é possível observar um comportamento diferente tanto na otimização da geometria molecular quanto para os orbitais HOMO e LUMO quando comparado aos ligantes SNS convencionais.

Na Figura 17, com os anéis imidazólio em configuração *syn*, é possível observar em B que o orbital HOMO é semelhante aos obtidos para as moléculas anteriores, representados na Figura 15 e na Figura 16. Observou-se aqui uma degenerescência para os LUMOS, apresentados em C (LUMO) e em D (LUMO+1) na Figura 17, ambos estão localizados nos anéis imidazólio. Essa é uma das maiores diferenças observadas, já que nos ligantes SNS, os orbitais LUMO estão localizados na área central, nos enxofres.

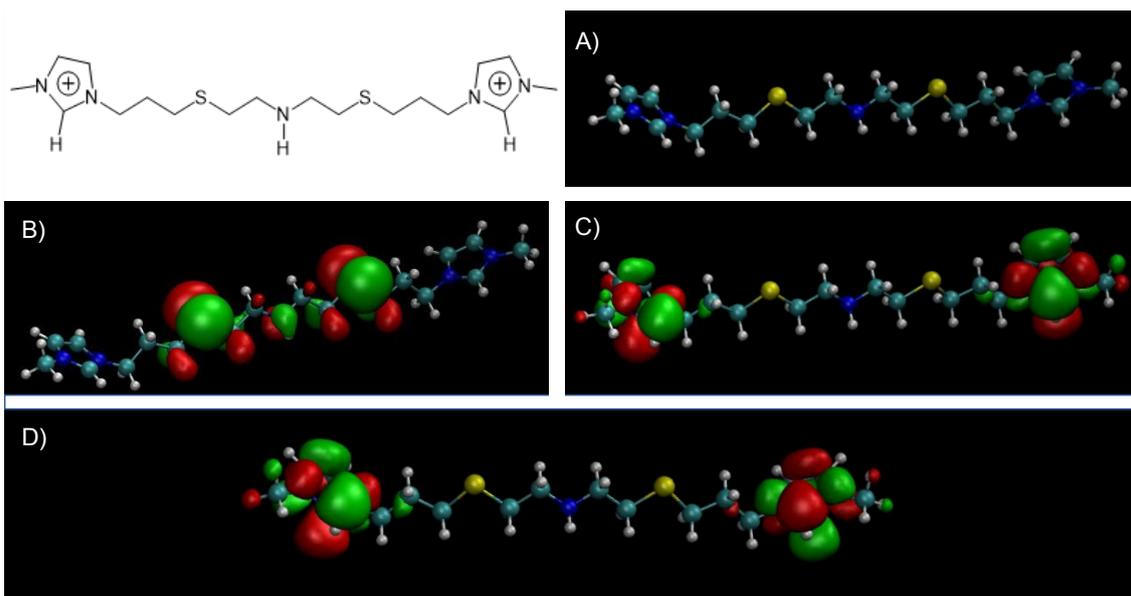


Figura 17. Representação dos orbitais moleculares A) Geometria molecular otimizada. B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMO (*isosurface* 0,02); D) LUMO+1 (*isosurface* 0,02).

Esse pode ser um forte indício de que o imidazólio, além da ancoragem do catalisador, é capaz de modificar a estrutura eletrônica do ligante e conseqüentemente do complexo ionofílico, e que o sucesso da hidrogenação de CO₂ observado no presente trabalho frente aos resultados da literatura apresentados para este tipo de ligante SNS, pode estar relacionado à presença dos anéis imidazólio. Para o ligante SNS com os imidazóis em conformação anti, na Figura 18, os cálculos para HOMO e LUMO são muito semelhantes aos já observados para a molécula em configuração *syn*.

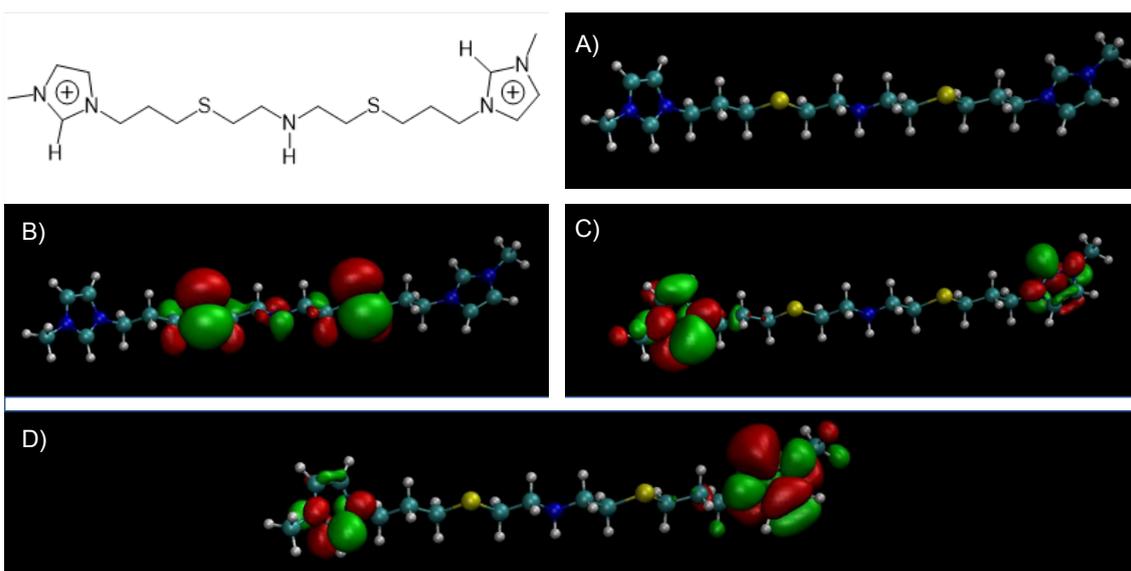


Figura 18. Representação dos orbitais moleculares A) Geometria molecular otimizada. B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMO (*isosurface* 0,02); D) LUMO+1 (*isosurface* 0,02).

Na Figura 19 estão representados os cálculos para a estrutura do cátion dos ligantes **2a** e **2b**. Ao comparar com os ligantes SNS sem a estrutura dicatiônica dos anéis imidazólio, é possível observar que os orbitais HOMO são semelhantes. Já os orbitais LUMO se encontram nos anéis imidazólio, e apresentam degenerescência, mas como cada LUMO aparece em um anel de cada vez, foram colocados ambos na mesma representação. Em destaque na Figura 19 – C, LUMOS (LUMO e LUMO+1) degenerados, mas apresentando um LUMO em cada anel. Na Figura 20 podem ser observados os dados para a mesma molécula com os anéis imidazólio em posição anti. Os dados obtidos para HOMO e LUMO são muito semelhantes aos já apresentados para a molécula *syn*.

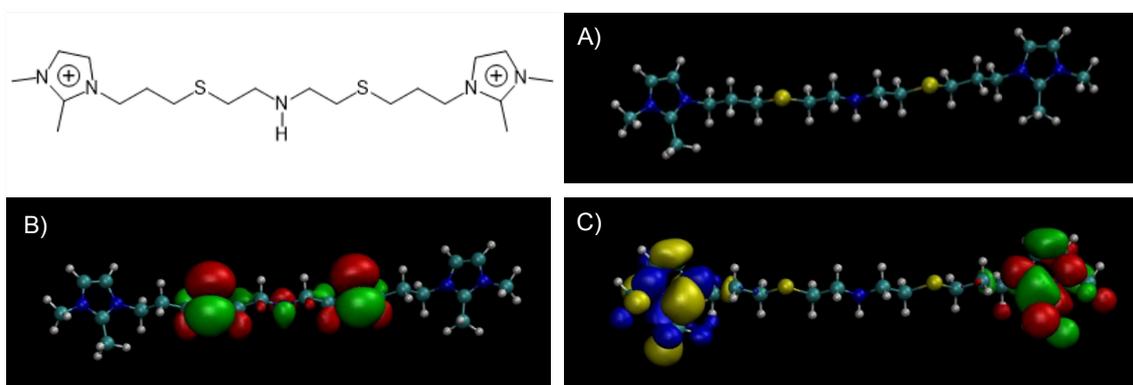


Figura 19. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMOs (*isosurface* 0,02): verde/vermelho LUMO e amarelo/azul LUMO+1.

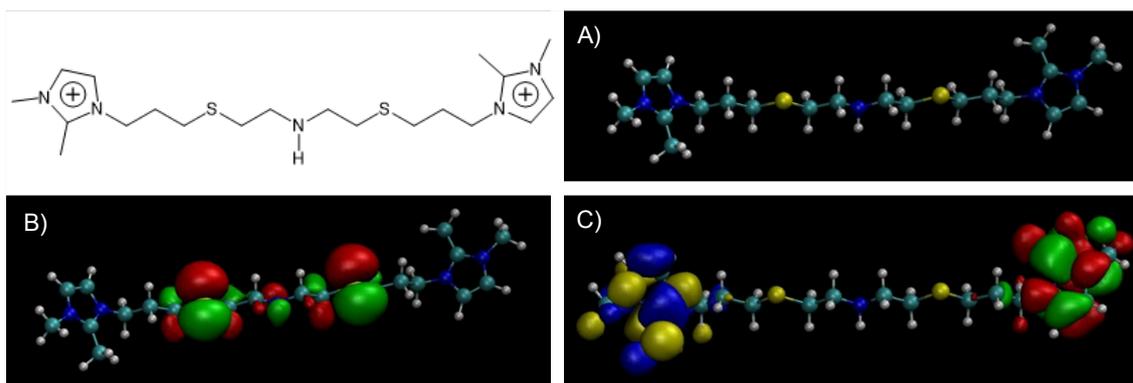


Figura 20. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMOs (*isosurface* 0,02): LUMO em verde/vermelho e LUMO+1 em amarelo/azul.

Na Figura 21, a estrutura do ligante SNS já utilizada e descrita na Figura 17, foram adicionados dois ânions brometo, para avaliar a influência do ânion na estrutura dos ligantes. Os dois brometos ficam próximos aos hidrogênios 2 (H^{β})

de ambas as unidades imidazólicas, apresentando a mesma distância H-Br (veja Tabela 5). Diferente do que foi visto para as outras moléculas, o orbital HOMO envolve essencialmente orbitais p do brometo e não a região central do ligante, próxima aos enxofres. Notou-se que o coeficiente para o orbital p é maior para o brometo à esquerda na Figura 21 – B. Consequentemente, observou-se degenerescência do HOMO com o HOMO-1, apresentando maior coeficiente para o orbital p do brometo à direita (não mostrado na Figura 21). O orbital LUMO (Figura 21 - C) está nos anéis, com coeficientes levemente diferentes nos anéis da esquerda e da direita. Consequentemente, existe degenerescência com o LUMO+1, apresentando a troca dos coeficientes (não mostrado na Figura 21).

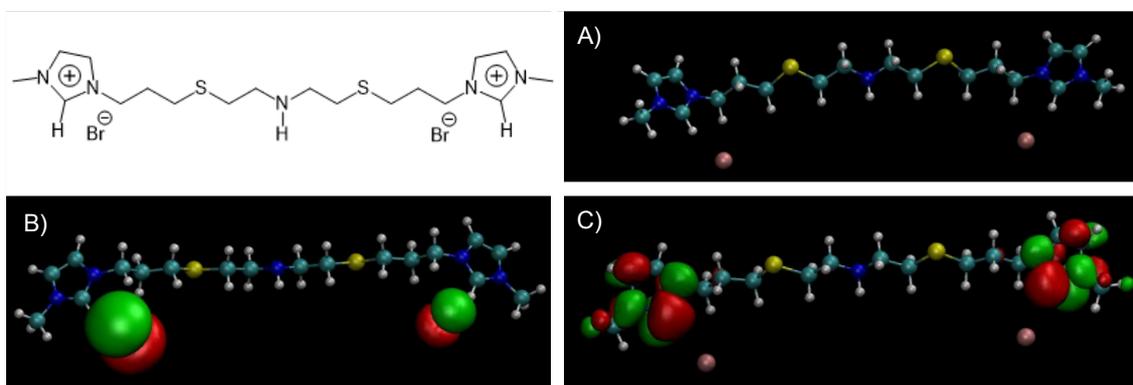


Figura 21. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMO (*isosurface* 0,02).

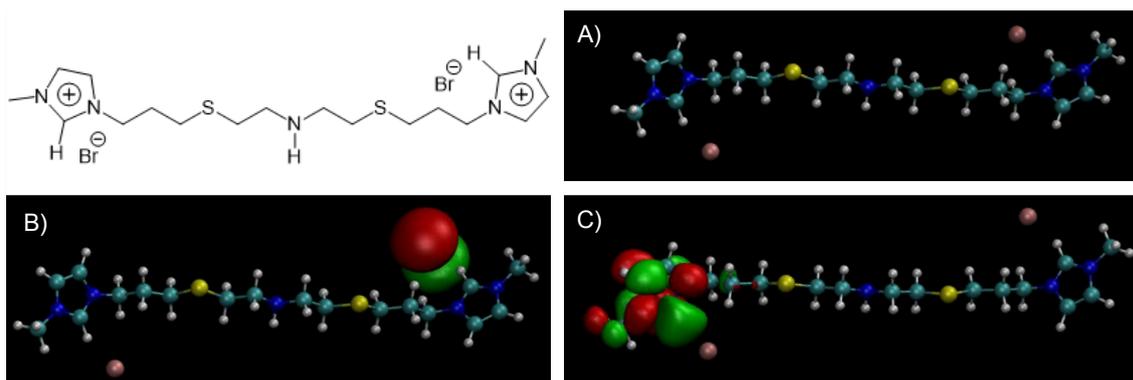


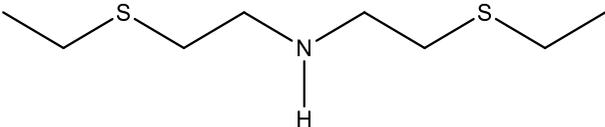
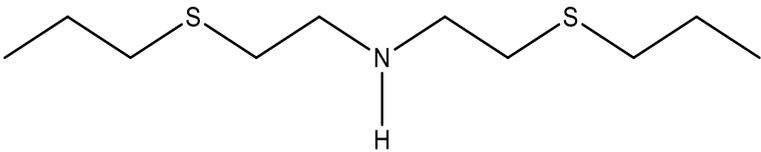
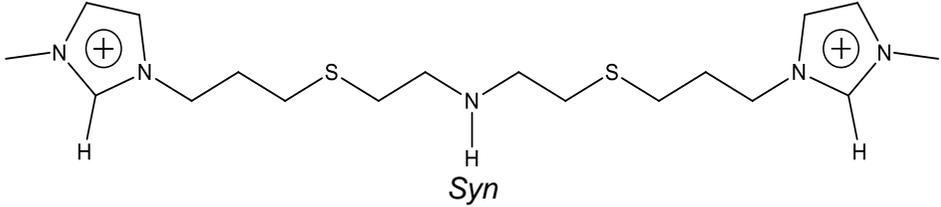
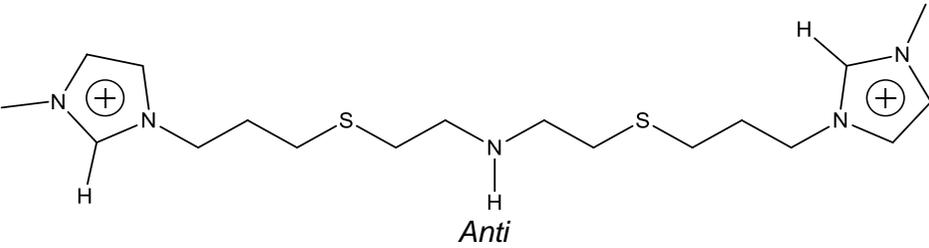
Figura 22. A) Geometria molecular otimizada. Representação dos orbitais moleculares B) HOMO (*isosurface* 0,02); C) LUMO (*isosurface* 0,02).

Na Figura 22, apresenta-se o dicátion com conformação anti das unidades imidazólicas, já apresentado na Figura 18, mas contendo dois ânions brometos. Observou-se que o brometo da direita, na Figura 22, fica mais perto do anel que o brometo da esquerda (veja Tabela 5). Em consequência, as degenerescências

para HOMO e LUMO observadas na configuração *syn* são quebradas, produzindo o HOMO no brometo mais perto e o LUMO no anel contendo o brometo mais afastado.

Dados complementares para as moléculas investigadas, podem ser observados na Tabela 5 contendo parâmetros estruturais tais como comprimentos de ligação e ângulo de ligação S-N-S. Já na Tabela 6 é possível ter acesso aos dados de propriedades eletrostáticas dos compostos SNS. Ambos, os parâmetros estruturais e cargas pontuais da unidade coordenadora (S-N-S) são essencialmente mantidos para as moléculas investigadas.

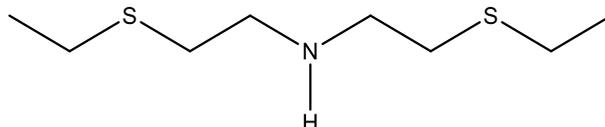
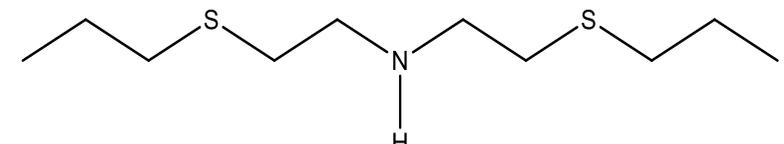
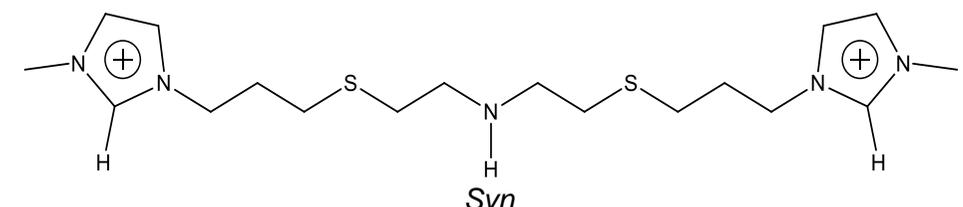
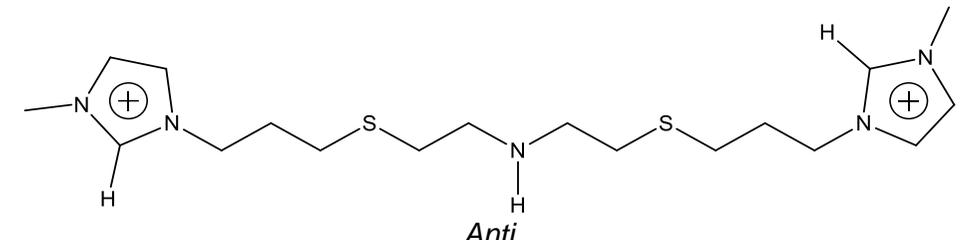
Tabela 5. Parâmetros estruturais: comprimentos de ligação das moléculas e sais SNS e ângulo de ligação S-N-S*.

Nº	Molécula	N-S (Å)	S-N-S (°)	H-Br (Å)
1		4,086	154,6	-
2		4,086	154,6	-
3	 <i>Syn</i>	4,080	153,6	-
4	 <i>Anti</i>	4,080	153,7	-

Nº	Molécula	N-S (Å)	S-N-S (°)	H-Br (Å)
5		4,080	153,7	-
6		4,080	153,8	-
7		4,084	154,1	2,215
8		4,083	154,8	2,221 e 2,209

*N-S: distância N-S em Å; S-N-S: ângulo S-N-S em graus; H-Br: distância H-Br em Å.

Tabela 6. Propriedades eletrostáticas de compostos SNS.

Nº	Molécula	μ	N	H(N)	S	H2	Br
1		3,03	-1,037	0,353	-0,413	-	-
2		2,96	-1,068	0,355	-0,436	-	-
3	 <i>Syn</i>	3,83	-1,050	0,367	-0,399	0,232	-
4	 <i>Anti</i>	3,71	-1,053	0,362	-0,400	0,234	-

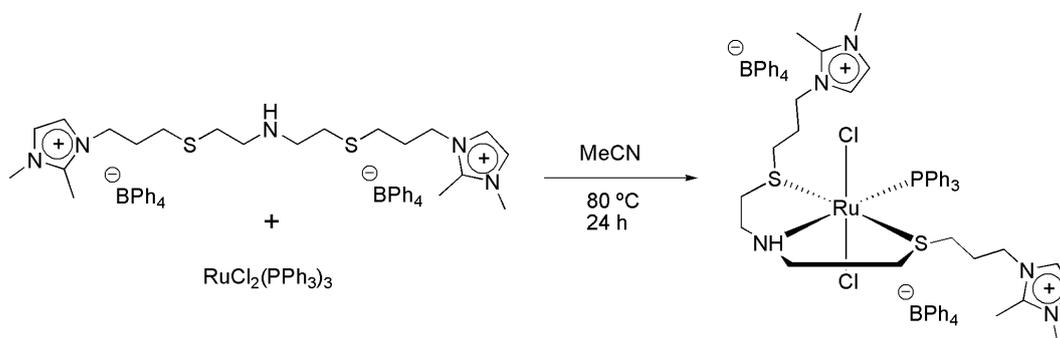
Nº	Molécula	μ	N	H(N)	S	H2	Br
5		3,01	-1,057	0,366	-0,404	0,126*	-
6		2,96	-1,061	0,367	-0,397	0,127* e 0,136*	-
7		19,94	-1,065	0,362	-0,430	0,115	-0,772
8		10,13	-1,055	0,358	-0,430	0,107	-0,769

Syn: estrutura com anéis imidazólio na mesma direção; Anti: estrutura com anéis imidazólio em direções opostas. *Soma das cargas da metila. μ : dipolo em D; cargas: em unidades de e; H(N): próton no nitrogênio; H2: próton no C2 dos anéis.

5.2. Síntese e caracterização do complexo de rutênio ionofílico com ligante SNS: $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$

Os ligantes **1a** e **2a**, com ânion brometo são solúveis em água, e foram pensados inicialmente a fim da obtenção de complexos solúveis em água. Essa característica é importante pois as reações de hidrogenação de CO_2 em água são termodinamicamente favoráveis. Apesar disso, a partir de testes iniciais, o complexo sintetizado com o ligante **2a** não é solúvel em água, também, as reações preliminares de hidrogenação de CO_2 realizadas em água não tem bons rendimentos para ácido fórmico e formiato. Dessa forma, a caracterização e investigação de novos complexos ionofílicos solúveis em água para o sistema desenvolvido não foi aprofundada.

Foram sintetizados complexos metálicos com os sais **1b** e **2b** mas o único que foi caracterizado com sucesso, e que foi o utilizado nas reações de hidrogenação, foi o complexo com o ligante **2b**, que será chamado de $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$. A síntese do complexo pode ser observada no Esquema 11.



Esquema 11. Síntese do complexo metálico ionofílico de rutênio SNS com o sal de tialquilimidazólio **2b**: $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$.

A síntese do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ é bastante simples e realizada em apenas uma etapa em acetonitrila. A reação é realizada em atmosfera inerte, por conta do precursor de rutênio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ser instável ao ar quando em solução. O complexo obtido é estável ao ar, conforme comparação de análises de infravermelho realizadas antes e depois da exposição ao ar de uma amostra. Além disso, não houve a perda da coloração amarelo-clara característica, quando uma pequena amostra do complexo metálico recém obtido, foi exposta ao ar durante 15 dias.

Ao se utilizar ligantes ionofílicos na obtenção de complexos metálicos, a purificação dos produtos obtidos, dificilmente pode ser realizada por cromatografia em sílica-gel ou alumina básica, pois o caráter iônico desse tipo de ligante aumenta a polaridade desses complexos, e a sua afinidade com a fase estacionária. Depois da síntese em acetonitrila, o solvente é reduzido e a trifenilfosfina que precipita é removida por filtração em celite ao ar, o solvente é evaporado completamente e o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ é lavado com hexano a quente e com éter etílico, para lavagem e remoção da trifenilfosfina residual. O complexo obtido é insolúvel em diclorometano, metanol, tolueno, THF, clorofórmio e acetato de etila, sendo solúvel em acetona, acetonitrila e DMSO.

Foram realizadas diversas tentativas de obtenção de monocristal do complexo metálico de rutênio obtido, $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, a fim de realizar análises de raios X de estrutura monocristalina. Diversos solventes foram testados, mas apenas foram obtidos cristais em acetonitrila e acetona. Apesar disso, grande parte dos monocristais não foi capaz de difratar o feixe de luz. A recristalização em acetona também rende cristais esverdeados, o que indica a degradação do complexo, que é amarelo.

Em um dos casos, na recristalização em acetonitrila, a estrutura desejada não foi a observada na análise, e o composto observado foi o complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_4][\text{BPh}_4]$, indicando que a acetonitrila remove o ligante SNS da esfera primária de coordenação do metal. Foram testados solventes como diclorometano e clorofórmio, porém o complexo não se mostrou solúvel ou ligeiramente solúvel.

Apesar de não ter sido possível isolar o monocristal do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, foi possível observar e confirmar a sua formação e existência em solução, através das análises de ESI-MS, que serão discutidas posteriormente. Para a caracterização com ESI-MS, a solução do complexo é preparada no momento da análise, dessa forma as espécies derivadas do $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, com o ligante SNS na esfera de coordenação do metal, podem ser observadas.

Foi realizada análise de infravermelho do complexo (Figura 23), a fim de identificar a presença dos grupos funcionais, e observar os deslocamentos em relação ao ligante **2b**. O sinal referente ao estiramento C-S, na análise de IV do

ligante **2b** aparece em torno de 600 cm^{-1} (Figura 14), já no complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, esse mesmo pico está localizado em 610 cm^{-1} , dando indícios de que o enxofre está coordenado ao centro metálico de rutênio. Já o sinal da banda de amina primária (N-H), que no ligante **2b** é observada em 3128 cm^{-1} , no complexo de rutênio pode ser observada em 3135 cm^{-1} , indicando um deslocamento do sinal quando o nitrogênio está coordenado ao rutênio.

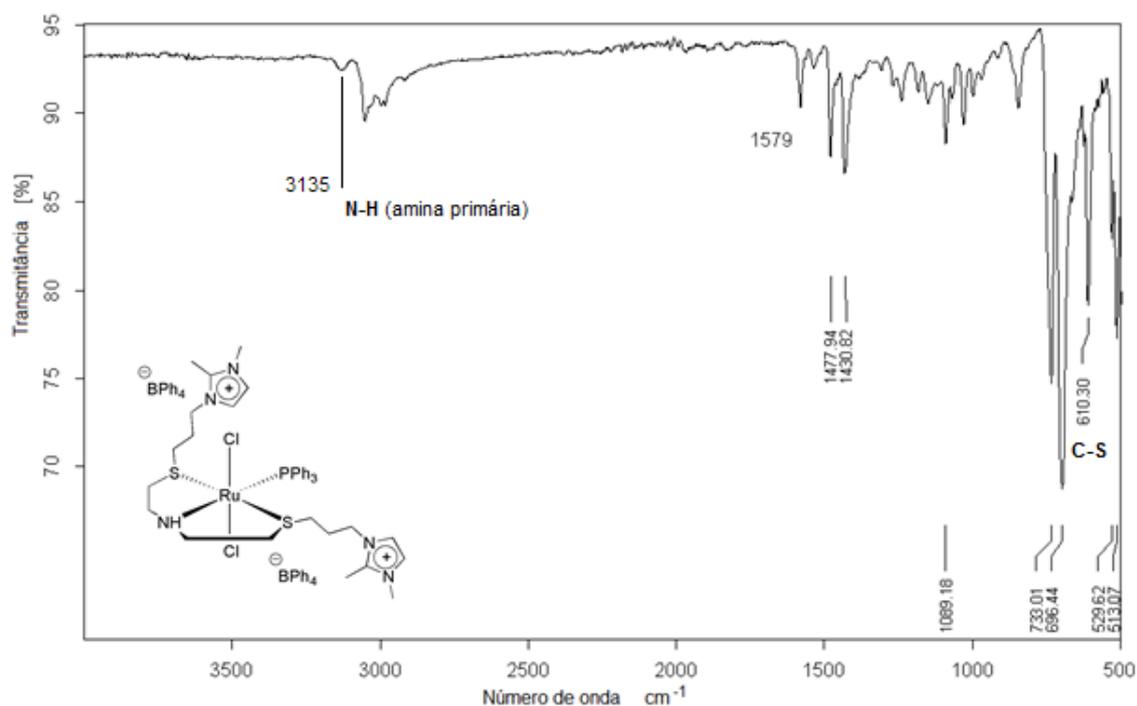
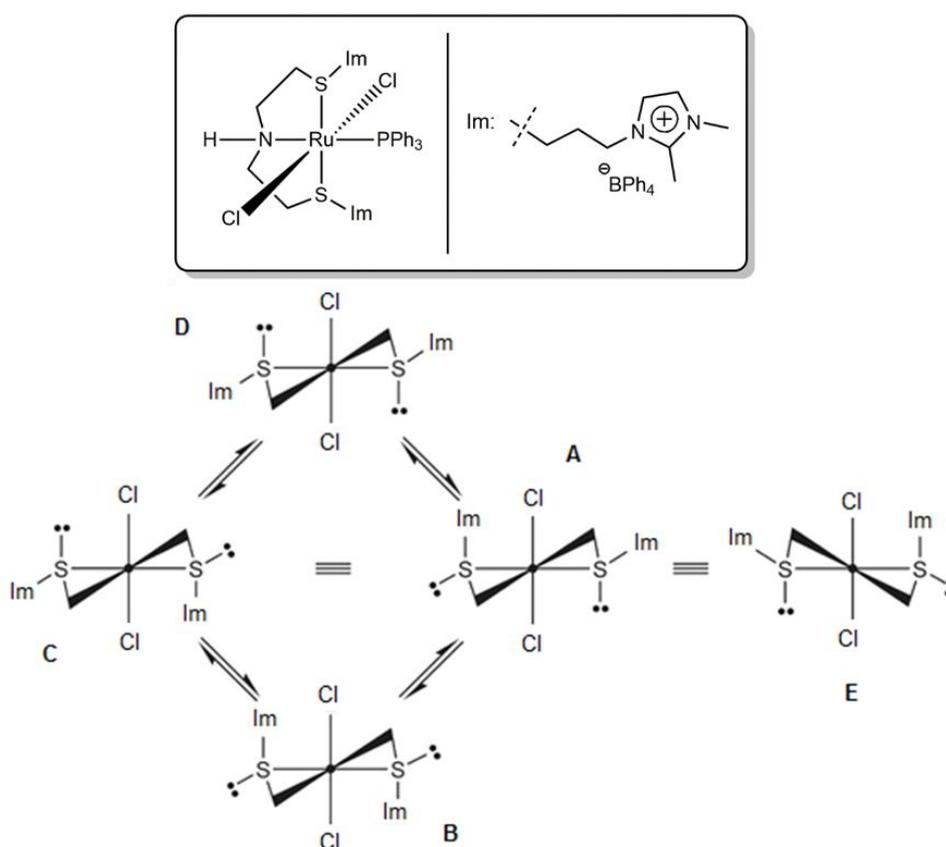


Figura 23. Análise de infravermelho do complexo metálico de rutênio.

5.2.1. Análises de RMN do complexo metálico de rutênio $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$

Como já discutido anteriormente, as análises de RMN de ^1H para complexos de rutênio contendo ligantes SNS são mais difíceis de serem obtidas com boa resolução. O principal motivo é a existência de um par de elétrons isolados no enxofre, após a sua coordenação ao metal, que se dá através da formação de uma ligação σ , acarretando a fluxionalidade entre o par de elétrons e o outro substituinte do enxofre, que no caso do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, é o substituinte alquilimidazólio, gerando a formação de diferentes isômeros em solução, diminuindo a resolução dos espectros obtidos, principalmente dos picos que estão próximos aos enxofres.

A interconversão de espécies em solução para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ pode ser observada no Esquema 12, adaptado do trabalho de Page e colaboradores⁵⁹ através das projeções de Newman, nas quais o par de elétrons isolados e o substituinte alquilimidazólio (Im) alternam entre as posições axial e equatorial. As espécies A, C e E são confômeros, dessa maneira são magneticamente equivalentes, aparecendo no RMN com um mesmo deslocamento químico. O aparecimento de três isômeros em solução também foi relatado por Spasyuk e colaboradores, para o ligante com a estrutura muito parecida com o utilizado neste trabalho.⁶⁰



Esquema 12. Diferentes isômeros A, B, C, D e E, que surgem em solução pela inversão do substituinte Im e do par isolado do enxofre entre as posições axial e equatorial. São três isômeros sendo que E, C e A são confômeros, magneticamente equivalentes.

É preciso ressaltar que a fluxionalidade entre essas espécies está associada ao complexo quando o ligante SNS está coordenado meridionalmente ao centro metálico, isso é válido para o isômero *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$. Acredita-se que a formação do isômero *fac*- $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ é pouco expressiva frente ao isômero *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, pelo grande volume dos substituintes alquilimidazólio ligados ao enxofre, o que acarreta num

impedimento estérico muito desfavorável à formação do isômero facial. Ambos os isômeros do complexo, facial e meridional, podem ser observados na Figura 24. A tensão angular do ligante SNS quando coordenado de forma facial, ainda torna mais favorável que uma das partes do ligante seja deslocada por moléculas de solvente, não sendo mais um ligante tridentado, mas sim, bidentado.

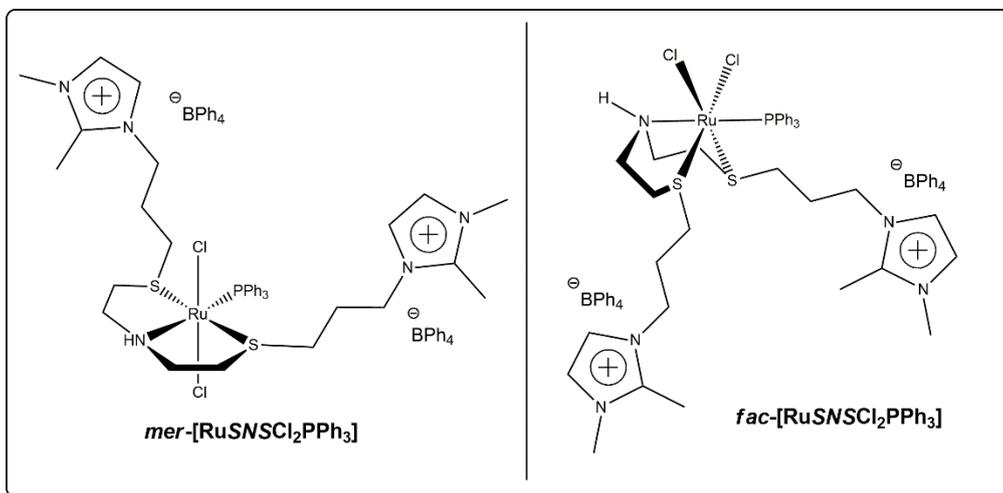


Figura 24. Isômeros do complexo de rutênio com o ligante SNS coordenado ao centro metálico de forma meridional: $mer\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$; e de forma facial: $fac\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$.

As análises de RMN com melhor resolução são obtidas para complexos com a piridina como a parte central do ligante, que comparativamente a parte central -NH do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ (Figura 25) é uma estrutura rígida, e mesmo para esses complexos, as análises são realizadas em baixas temperaturas como 273 K e com equipamentos que proporcionem uma alta resolução, com frequência para o hidrogênio de 600 MHz.

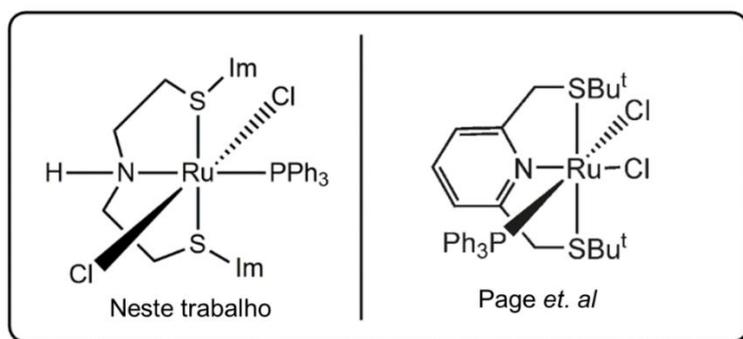


Figura 25. Comparação estrutural entre o complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ sintetizado neste trabalho e o complexo metálico desenvolvido por Page et. al.

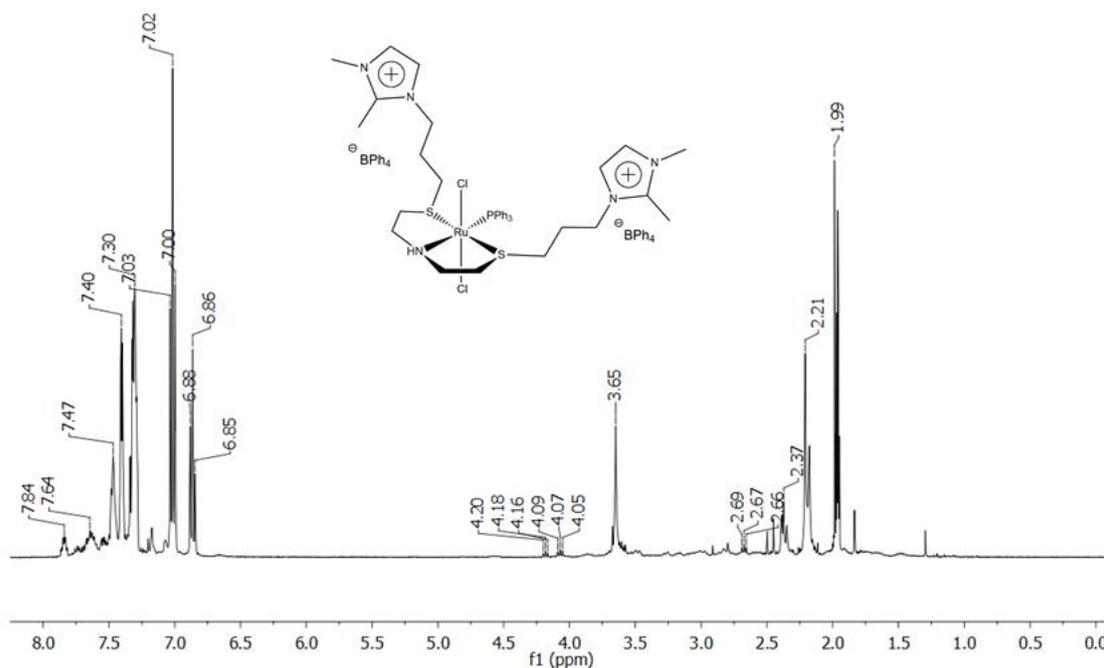


Figura 26. Análise de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ obtida em CD_3CN , a 25°C em equipamento de 400 MHz (frequência para o H).

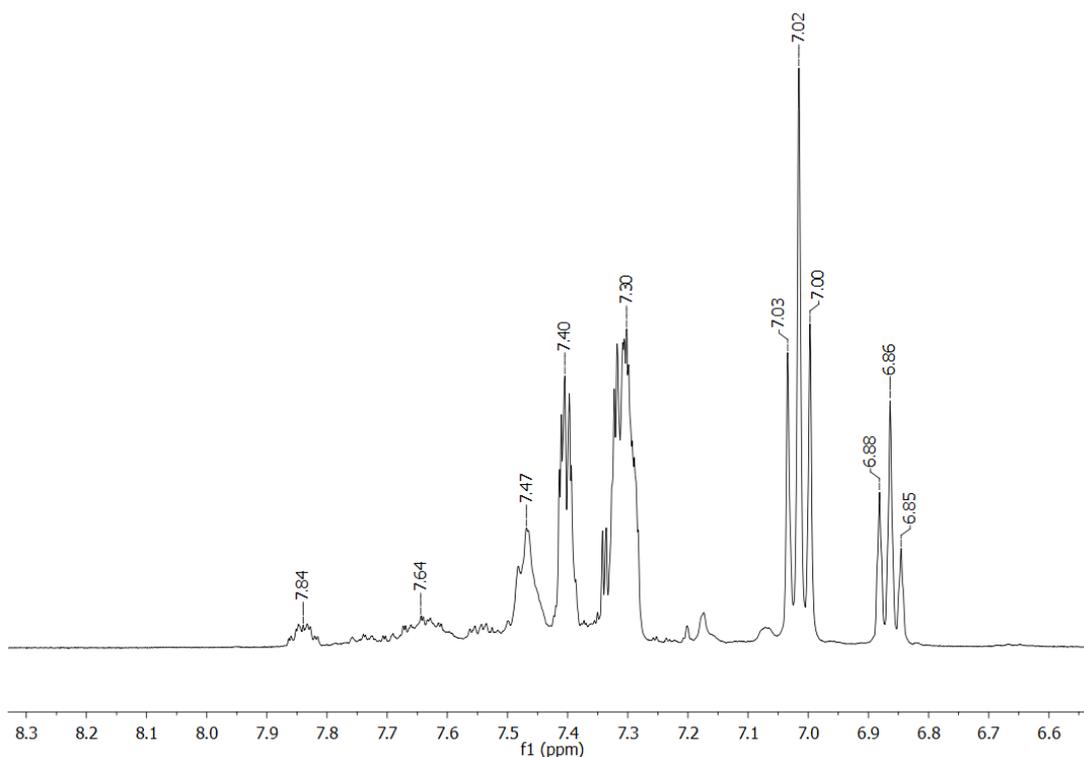


Figura 27. Ampliação na região dos sinais aromáticos da análise de RMN de ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ obtida em CD_3CN , a 25°C em equipamento de 400 MHz (frequência para o H)

Na Figura 26 pode ser observado um análise de RMN de ^1H obtido em temperatura de 25°C e em CD_3CN para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, do qual não é possível extrair muita informação. Pode-se observar que os picos têm um

deslocamento grande em relação ao RMN de ^1H do ligante SNS **2b** (Figura 12), que existem picos que são os sinais dos hidrogênios mais próximos ao enxofre que estão com baixa resolução e aparecem como sinais largos.

Também é possível observar no espectro ampliado (Figura 27), que os sinais dos hidrogênios dos carbonos C4 e C5 dos anéis imidazólio, que no espectro do ligante **2b** em CD_3CN (Figura 12) aparecem em 7,16 ppm e 7,14 ppm, aparecem deslocados na região entre 7,90 ppm e 7,50 ppm e além disso, estão bastante desdobrados, evidenciando a presença de diferentes espécies em solução com essas mesmas unidades estruturais.

É necessário ressaltar que os picos referentes a alguns dos hidrogênios do ânion BPh_4^- em 7,02 ppm e em 6,86 ppm, estão bem resolvidos, indicando que o que sofrem grandes alterações no espectro em relação ao ligante não-coordenado ao centro metálico, são as partes do ligante que estão de alguma forma conectadas por meio de ligações covalentes à unidade tioéter, coordenada ao metal.

Foram realizadas análises de RMN de ^{31}P , tendo em vista que o complexo e seus isômeros possuem pelo menos uma unidade fosfina (PPh_3) em sua estrutura. Na Figura 28, tem-se o RMN de ^{31}P em $\text{DMSO}-d_6$. Pode-se observar, a partir de uma visão geral, mais do que os três picos esperados para os três isômeros já discutidos e mostrados no Esquema 12, que aparecem entre 42,28 ppm e 45,96 ppm. O pico em - 6,88 ppm é da PPh_3 livre, e os picos em 28,23 ppm e 25,53 ppm são de outras espécies formadas em solução.

O composto pode ser isolado como uma mistura de três isômeros (Esquema 12), que diferem entre si de acordo com a orientação relativa do grupamento Im (alquilimidazólio) em relação ao plano do ligante SNS, com sinais na análise de RMN em 45,96 ppm, 45,07 ppm e 42,28 ppm (Figura 28).

Quando se observa novamente os possíveis isômeros em equilíbrio em solução, no Esquema 12, se existir um Cl em posição *trans* à PPh_3 , as estruturas A, C e E não são mais magneticamente equivalentes, e na região entre 40 ppm e 50 ppm deveriam aparecer mais sinais, relativos à esses isômeros, porém, quando a PPh_3 está *trans* ao Cl, ela se torna mais lábil pelo efeito *trans* do Cl que é bastante pronunciado, e muito provavelmente essa fosfina é substituída por uma molécula do solvente da análise ($\text{DMSO}-d_6$ ou CD_3CN) e esses isômeros já não aparecem na análise de RMN de ^{31}P .

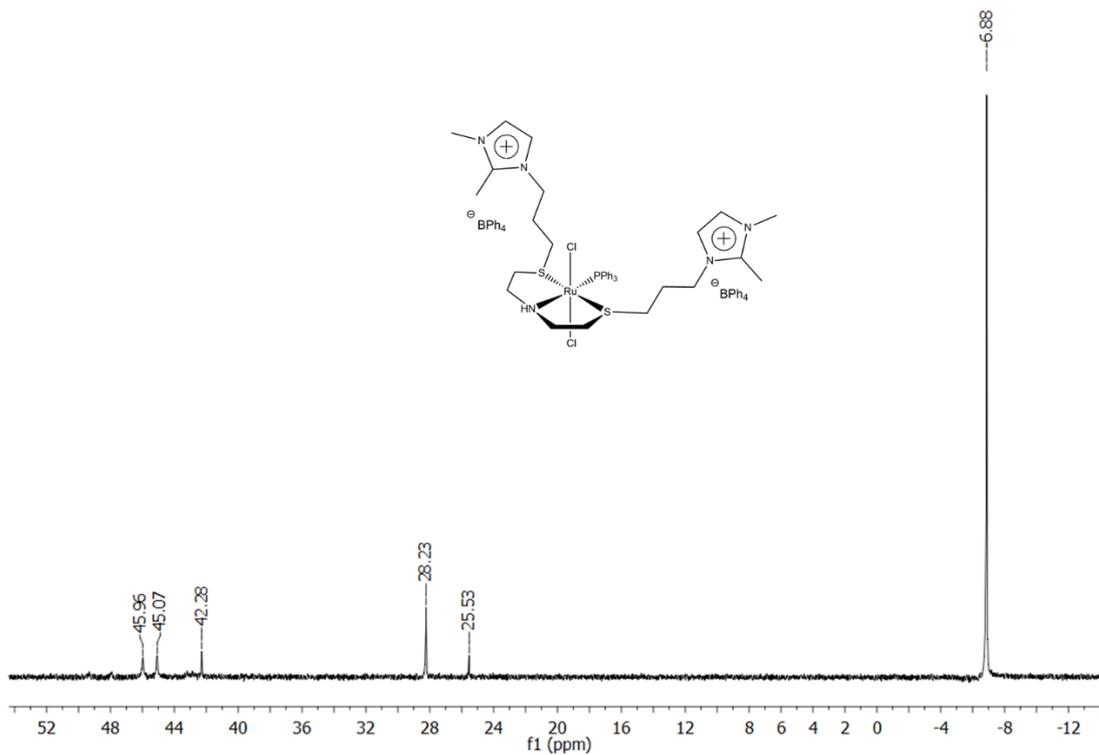


Figura 28. Análise de RMN ^{31}P $\{^1H\}$ do complexo metálico $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ em $DMSO-d_6$.

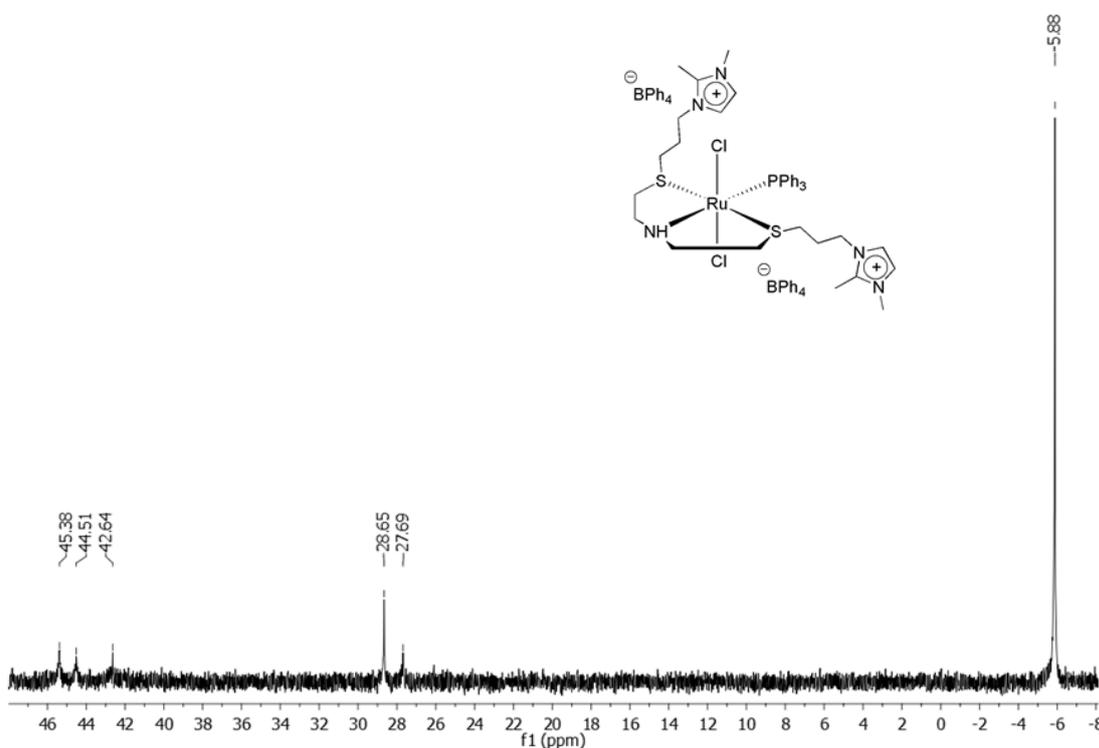


Figura 29. Análise de RMN ^{31}P $\{^1H\}$ do complexo metálico de $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ em CD_3CN .

Foram realizados experimentos de RMN de ^{31}P em CD_3CN . Como pode ser observado na Figura 29, os picos atribuídos aos isômeros do complexo

apresentam deslocamentos em 42,54 ppm, 44,51 ppm e 45,38 ppm. O sinal em -5,85 ppm é atribuído à trifenilfosfina livre. Todos os sinais são alargados, o que indica que existe um equilíbrio de espécies em solução. Além disso, os outros dois sinais estão também presentes em solução, em 28,65 ppm e em 27,69 ppm.

A partir das análises de RMN de ^{31}P foi possível inferir a existência de complexos nos quais o ligante SNS não esteja coordenado como um ligante tridentado ao centro metálico, mas sim como um ligante bidentado. Isso é possível ao utilizar solventes coordenantes, tais quais DMSO e MeCN, no preparo de amostra para análises. Isso também pode ser explicado através do conceito de acidez e basicidade de Pearson pois o enxofre é mais mole quando comparado ao fósforo dos ligantes *PNP*, se tornando um ligante mais lábil, capaz de liberar um sítio quando deslocado por algum solvente coordenante. Além disso, comparativamente aos substituintes mais comuns ligados ao enxofre, como Me, Et e *t*-Bu, o alquilimidazólio é mais volumoso, o que pode facilitar o seu deslocamento da esfera de coordenação do metal.

Como existem dois ligantes clorido coordenados ao centro metálico, dois isômeros do complexo com o ligante coordenado bidentado podem existir, e podem ser observados na Figura 30. Essas espécies podem ser oriundas tanto do isômero *mer*-[RuCl₂(SNS)(PPh₃)] quanto do isômero *fac*-[RuCl₂(SNS)(PPh₃)]. Em um dos isômeros (I), os cloridos estão dispostos em posição *trans* um ao outro, provavelmente o pico com maior intensidade no RMN de ^{31}P em 28,65 ppm (Figura 29). Outro isômero possível é aquele em que os cloridos estão em posição *cis* um ao outro (II, Figura 30), provavelmente o pico com deslocamento em 27,69 ppm no RMN de ^{31}P (Figura 29), de menor intensidade, indicando que a espécie está em menor quantidade no equilíbrio em solução.

Quando os cloridos se encontram em posição *cis* um ao outro, um deles vai estar em posição *trans* à PPh₃ coordenada ao centro metálico, o que pode aumentar a sua labilidade e promover a remoção da PPh₃ da esfera de coordenação do metal, principalmente devido ao efeito *trans* do ligante clorido, deslocando o equilíbrio em solução e diminuindo a concentração do isômero II do complexo.

O isômero do complexo onde uma PPh₃ foi deslocada por uma molécula de CD₃CN não aparece na análise de RMN de ^{31}P { ^1H }. Nas análises de RMN ^{31}P { ^1H } do complexo em solução, o pico referente a trifenilfosfina livre em -5,85

ppm sempre está presente, mesmo depois de sucessivas lavagens do complexo com hexano a quente e com éter etílico. Para confirmar que grande parte da PPh_3 é proveniente da sua labilidade e da sua remoção pelo solvente da esfera de coordenação do metal, em soluções com solventes coordenantes como acetonitrila deuterada ou DMSO deuterado, foi realizado novo experimento.

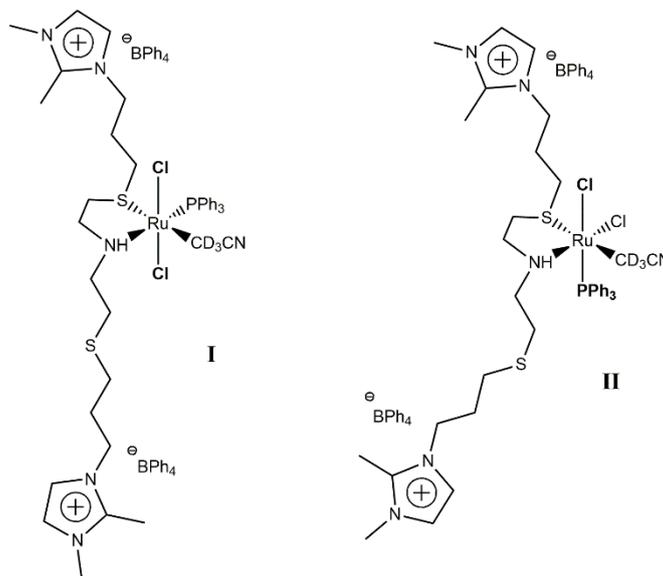


Figura 30. Isômeros do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)(\text{CD}_3\text{CN})]$ com o ligante SNS coordenado bidentado ao centro metálico.

Foi adicionado no mesmo tubo de RMN da análise realizada em acetonitrila, 2 equivalentes de trifetilfosfina em relação ao complexo. Depois da aquisição de novo análise de RMN de ^{31}P (Figura 31), pode-se observar que o sinal em 27,69 ppm da Figura 29, diminui e quase não pode ser notado no espectro, já há surgimento de um pico em 26,06 ppm na Figura 31, o que confirma que a adição de PPh_3 desloca o equilíbrio dos complexos em solução para a coordenação da trifetilfosfina ao centro metálico de rutênio, aumentando a concentração da espécie coordenada.

Apesar da existência dos picos na região de 25 ppm à 29 ppm, a possível presença do complexo de partida $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ que não tenha reagido foi descartada, devido às sucessivas lavagens do complexo realizadas com hexano e éter etílico, solventes nos quais o complexo de partida é bastante solúvel. A formação de diferentes espécies metálicas em solução, sem o ligante SNS coordenado, tais como $[\text{RuCl}(\text{CD}_3\text{CN})_x(\text{PPh}_3)_y]$ também não são descartadas, tendo em vista a labilidade que mostra o ligante SNS quando em solução de

solventes coordenantes, porém não foram realizados estudos mais aprofundados desse tipo de complexo metálico de rutênio, não sendo o foco deste trabalho.

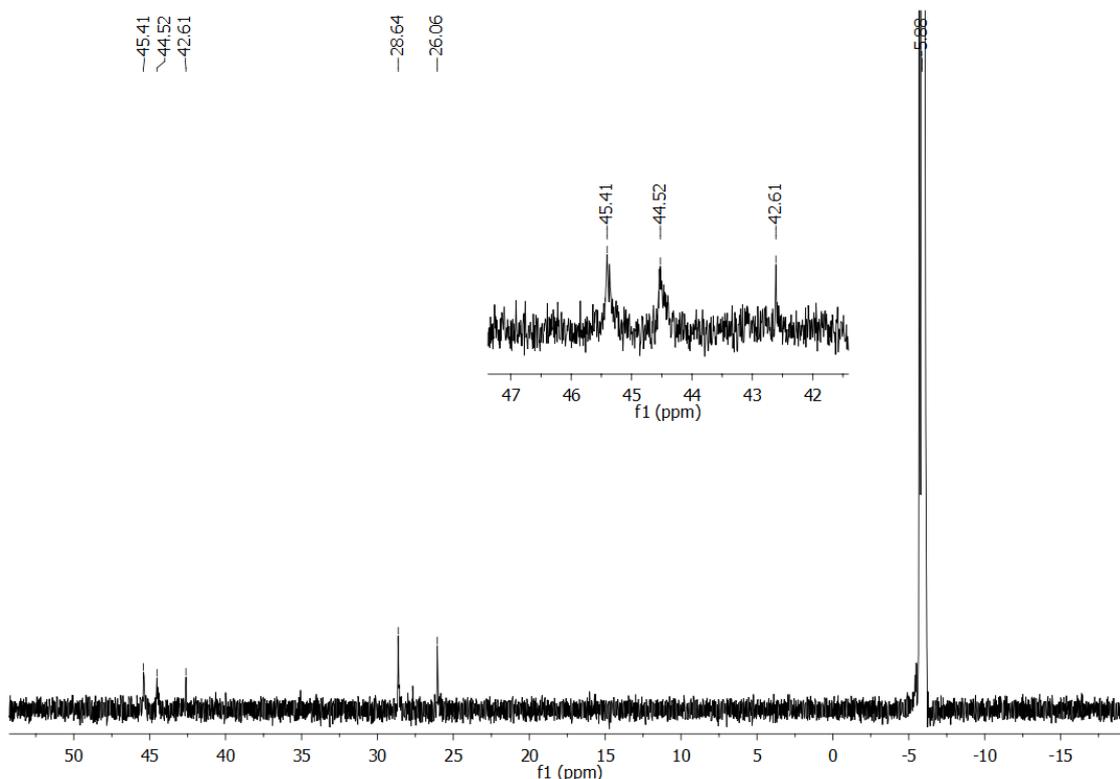


Figura 31. Análise de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do complexo metálico de Rutênio em CD_3CN com adição de 2 eq. de PPh_3 em relação ao complexo.

5.2.2. Análises de ESI-MS do complexo metálico de rutênio com o ligante **2a**

Foram realizadas análises de ESI-MS em modo positivo para observar as estruturas obtidas pela fragmentação do complexo metálico ionofílico em solução. O complexo foi dissolvido primeiramente em acetonitrila e as duas outras diluições foram realizadas em metanol, a fim de diminuir o deslocamento pelo solvente do ligante SNS da esfera de coordenação do metal, antes da obtenção do espectro.

Na Figura 32 pode ser observado um dos principais análise de massas obtido e as estruturas observadas. As principais espécies que confirmam a estrutura do complexo são a de $m/z = 1448$, referente ao complexo sem um dos ligantes clorido, resultando em uma carga total de +1 e a espécie de $m/z = 1164$ referente ao complexo sem um dos ânions do ligante, também resultando em uma espécie com carga total +1. O valor de m/z ao lado das estruturas é o valor

calculado de massa exata. O pico referente à perda do ligante da esfera de coordenação do rutênio, $m/z = 730$, é um dos mais intensos, visto que a maior parte das espécies são capazes de ter fragmentações que o gerem.

A fim de obter mais informações sobre as fragmentações das estruturas, foi realizada uma análise de massas (MS-MS) do pico $m/z = 1164,3557$, que pode ser observada na Figura 33. A maior parte das estruturas, que derivam da fragmentação do pico original de $m/z = 1164$, possuem o metal ainda em sua estrutura, pois os picos apresentam o padrão isotópico característico do Rutênio.

Os dois picos de maior intensidade, depois do pico-mãe, são o de $m/z = 902$, que pode ser associado à perda da fosfina do complexo, e o de $m/z = 866$ que resulta da perda subsequente de HCl. Esses picos são as fragmentações mais importantes visto que também podem ser observados no análise de massas da Figura 32. Foram realizados estudos dos outros picos obtidos para atribuir a outros tipos de fragmentos do complexo, porém envolvem rearranjos além das fragmentações simples, principalmente por conta da existência dos anéis imidazólio na estrutura, o que dificultou a elucidação das estruturas.

Alguns dos principais picos das análises de ESI-MS, em modo positivo, foram comparados com a simulação dos picos atribuídos à determinada estrutura, realizada no software de edição *MassLynx*, com o intuito de confirmar o padrão isotópico e os valores de massa exata, a fim de validar que as estruturas propostas são as estruturas obtidas nas análises experimentais. Na Figura 34, segue a principal comparação entre o padrão isotópico da estrutura proposta (a) e o sinal experimental (b) onde é possível constatar que os dois grupos de picos são equivalentes. A partir das análises de ESI-MS é possível confirmar a obtenção do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$.

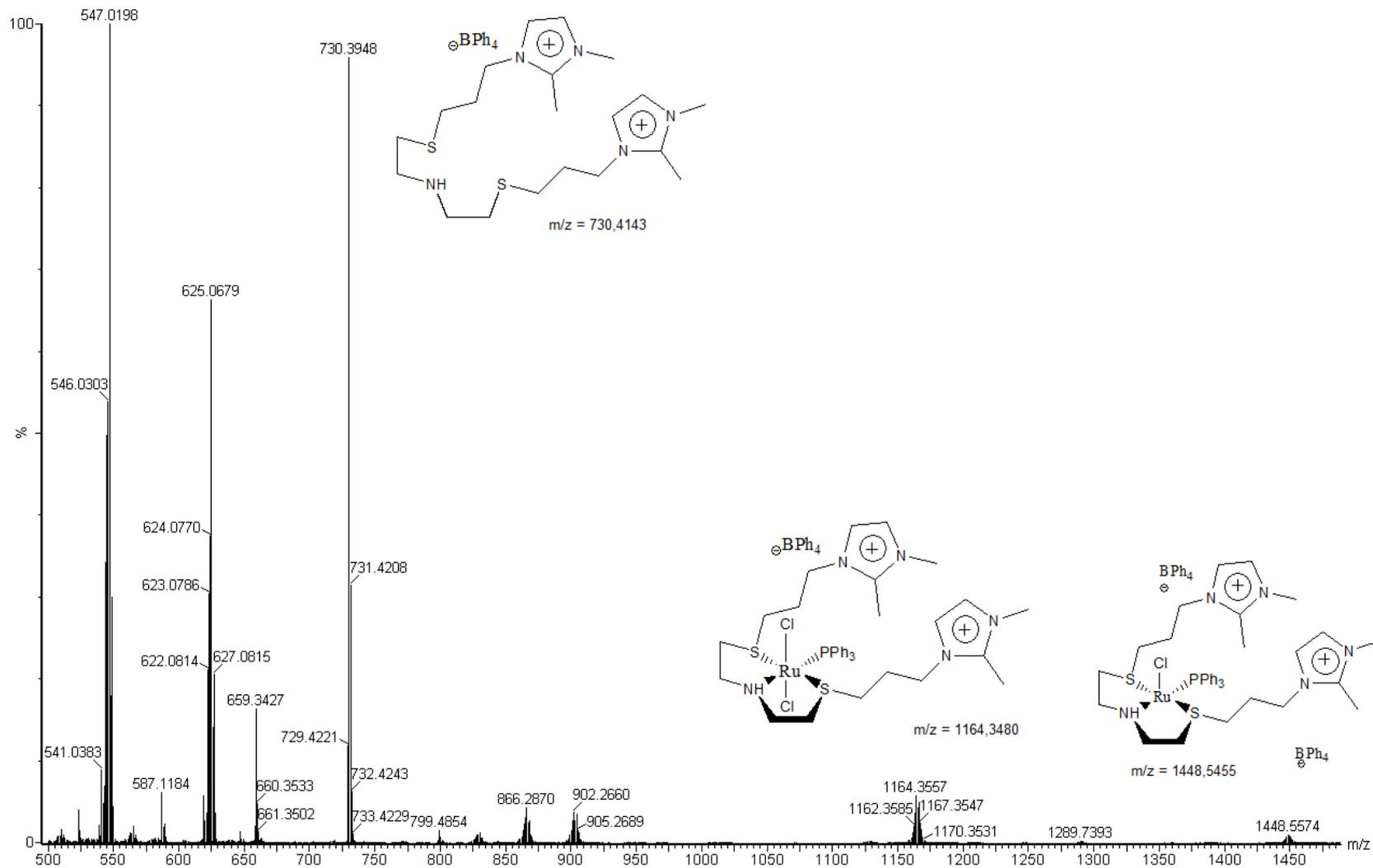


Figura 32. Análise de massas do complexo de rutênio obtido.

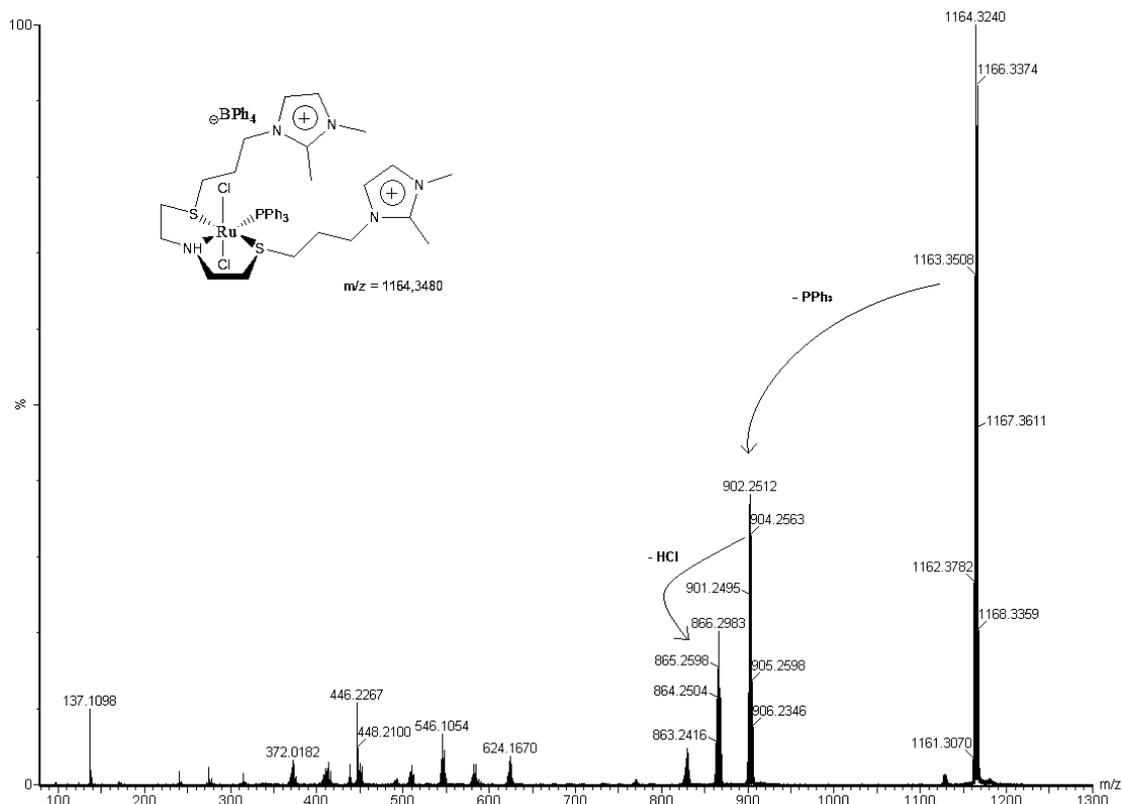


Figura 33. Análise de massas (MS-MS) do pico $m/z = 1164,3240$.

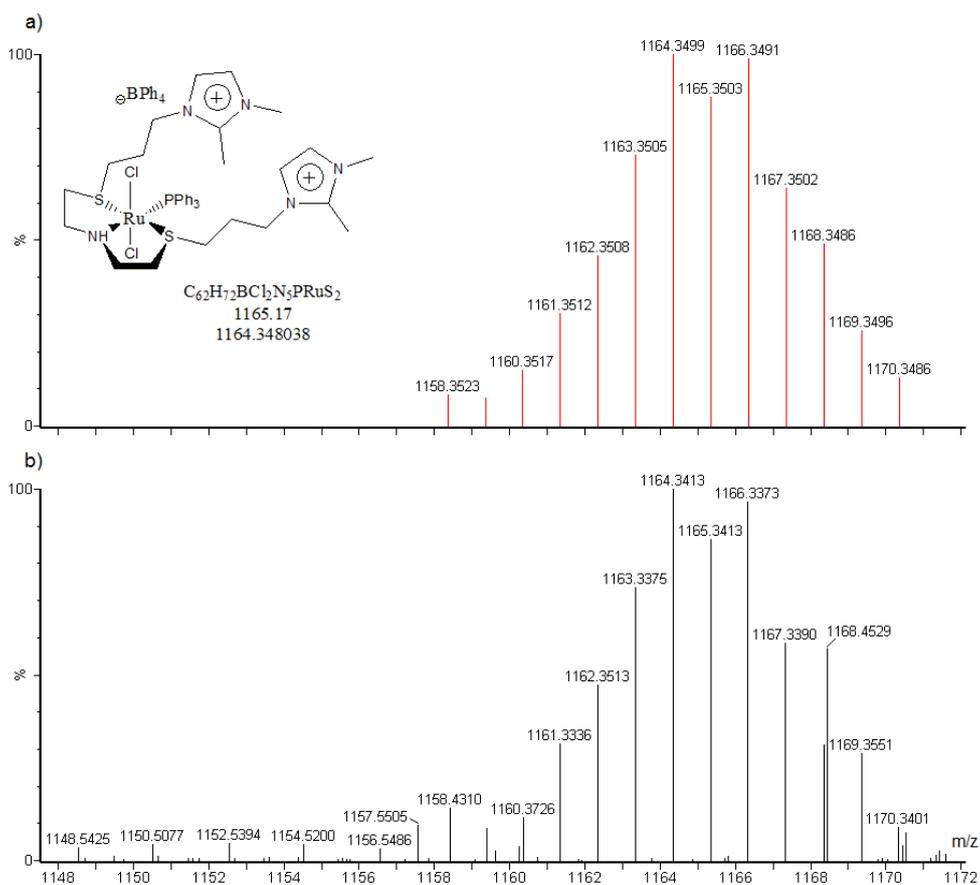
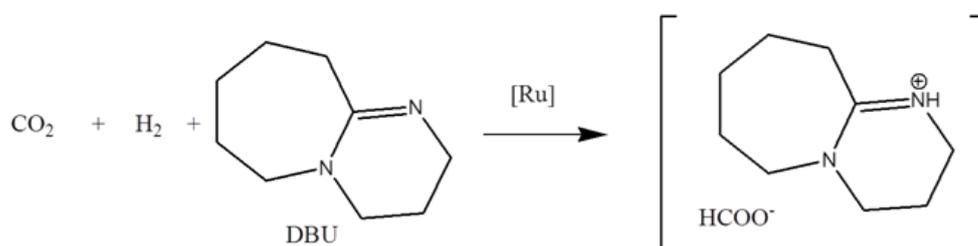


Figura 34. a) Padrão isotópico simulado da estrutura proposta e b) pico experimental do análise de massas do complexo $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$.

5.3. Reações de hidrogenação

Foram realizadas reações de hidrogenação de CO₂, como demonstrado no Esquema 13, utilizando como pré-catalisador o complexo ionofílico SNS de rutênio obtido e caracterizado [RuCl₂(SNS)(PPh₃)]. Diversas reações foram realizadas a fim de otimizar o sistema catalítico, e para elaborar uma proposta de ciclo catalítico, ao se utilizar este complexo como catalisador. O produto de interesse é o formiato, então os rendimentos e quantificações foram obtidos apenas para essa espécie. A formação de outros produtos também será discutida ao longo deste documento.



Esquema 13. Esquema geral das reações de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU.

As reações de hidrogenação são realizadas em reator Parr de alta pressão e todas as manipulações são realizadas ao ar, desde a pesagem do pré-catalisador até a quantificação de produtos. Isso apresenta uma vantagem pois diminui a complexidade de sua manipulação, uma vez que grande parte dos sistemas catalíticos descritos na literatura utilizam catalisadores sensíveis ao ar e até mesmo à umidade.

Os compostos obtidos em reações de hidrogenação podem ser voláteis ou se degradam rapidamente, gerando H₂ e CO₂. Uma forma bastante recorrente para a quantificação do formiato de DBU é a utilização de análises quantitativas de RMN de ¹H da mistura reacional. Essa foi então a abordagem utilizada para a quantificação do produto, por se tratar de uma análise rápida. A fase gasosa de algumas das reações de hidrogenação também foi analisada por cromatografia gasosa com detectores TCD-FID (TCD – *thermal conductivity detection*: detecção por condutividade térmica; FID – *flame ionization detection*: detecção por ionização de chama), com o intuito de observar se houve formação de espécies gasosas, principalmente CO (monóxido de carbono) que também é

um produto de interesse industrial, porém não foi observado nas análises, onde foram observados apenas os gases H_2 e CO_2 .

Como complexos com ligantes sulfurados são bem menos utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação, seja de CO_2 ou de outros compostos carbonilados, principalmente se comparados aos ligantes fosforados, a primeira condição reacional foi baseada em uma combinação dos sistemas descritos na literatura que já estão bem consolidados.

Além disso, a base DBU foi utilizada por já existirem diversos estudos em que ela se mostra uma base superior, quando comparada à outras bases, na captura e trapeamento do CO_2 em reações de hidrogenação.⁹⁹ Nas próximas sessões serão discutidas as particularidades do sistema catalítico empregado, os resultados de reações de hidrogenação em solventes orgânicos, em água e a transposição do sistema para líquidos iônicos.

5.3.1. Reações de hidrogenação de CO_2 a formiato e sua quantificação

Na presente seção serão discutidos os resultados quantitativos das reações de hidrogenação de CO_2 , a partir do rendimento em formiato de DBU, ou da base utilizada, obtido através das análises quantitativas de RMN de 1H , detalhadas na Seção 5.3.1.

Nas seções posteriores são discutidos, de forma qualitativa, os resultados dos testes catalíticos de hidrogenação de CO_2 com diferentes solventes, como MeCN, misturas de MeCN/THF e MeCN/ H_2O , além dos produtos e subprodutos obtidos em cada um dos solventes selecionados para aplicação no sistema catalítico.

Todas as reações foram realizadas com uma pressão total de 40 bar, dos quais 20 bar de CO_2 e 20 bar de H_2 , utilizando o complexo metálico $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ como pré-catalisador. Os parâmetros que são diferentes disso são indicados ao longo do texto e na tabela que organiza os dados das reações de hidrogenação de CO_2 (Tabela 7).

Dentre os parâmetros selecionados, é preciso frisar a escolha de utilizar 15 mg de catalisador, que se fez necessária a fim de utilizar uma quantidade fácil para manipular o catalisador em pó, com menor probabilidade de erros por diferença nas pesagens. Não foram utilizadas soluções estoque com concentrações definidas, tendo em vista que o catalisador é solúvel em MeCN,

acetona e DMSO, solventes coordenantes, que removem o ligante SNS da esfera de coordenação quando em soluções diluídas. Ao adicionar o complexo metálico na forma sólida existe a certeza de que está sendo inserido o pré-catalisador desejado com o ligante SNS na esfera de coordenação do metal.

Na Tabela 7 estão organizados os dados e parâmetros dos principais experimentos que foram quantificados, a partir dos quais foi possível obter as informações do sistema catalítico e de seu comportamento, bem como sobre a efetividade da utilização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ como pré-catalisador. Os valores utilizados para os cálculos estão todos descritos na parte de anexos deste documento. Todas as entradas as quais serão comentadas a seguir, ao longo desta seção, se referem à Tabela 7.

As primeiras reações, (Entradas 1 e 2) em condições similares, ambas em temperatura de 50 °C, durante 5 horas, utilizando MeCN como solvente, uma delas diferindo pelo MeOH utilizado como aditivo, não se mostraram muito promissoras, apresentando rendimentos em formiato de DBU em torno de 5%.

Como próximo passo, a temperatura foi mantida em 50 °C e o tempo reacional foi aumentado para 16 horas (Entrada 3), onde foi possível obter 30% de rendimento em formiato de DBU. Esse aumento foi possível principalmente, como comentado em seção anterior, pela solubilização do intermediário bicarbonato de DBU ao longo do tempo, conforme a obtenção de formiato de DBU. Mesmo assim, o rendimento ainda não se mostrou suficientemente satisfatório.

A modificação realizada ao se comparar as entradas 3 e 4 é referente à adição de H₂ antes do CO₂, com um rendimento em formiato de DBU de 3% apenas, e que mostra que a ordem de adição dos dois gases é importante para o aumento do rendimento no produto desejado. O fato da adição do CO₂ em etapa anterior à adição do H₂ aumentar o rendimento em formiato corrobora com a formação do carbamato de DBU como intermediário reacional, como já discutido em seção anterior. Dessa forma o procedimento de purga do sistema com o CO₂ e a sua adição anterior à do H₂ foi adotado como padrão para as próximas reações.

Comparando as entradas 1 e 5, a reação com aumento de 50 °C para 80 °C, em um tempo de reação de 5 horas, aumenta o rendimento em formiato de DBU de 5% para 20%, resultado esse que se mostra mais promissor, quando

comparado aos outros. E ainda, ao comparar a reação a 80 °C por 5 horas (Entrada 5) com a qual se obteve 20% de rendimento em formiato, e a reação à 50 °C por 16 horas (Entrada 3) a qual tem um rendimento de 30% em formiato, constata-se que para a reação em 80 °C se obtém um rendimento equiparável em menor tempo, indicando que a temperatura de 80 °C pode ser adequada para as próximas etapas de otimização do sistema catalítico.

Foi então realizada uma reação a 80 °C utilizando ainda a MeCN como solvente, porém em um tempo reacional mais longo, de 16 horas. Comparando a reação a 80 °C em MeCN, em tempos de 5 horas, que apresenta um rendimento de 20% (Entrada 5) com a reação realizada em 16 horas (Entrada 6), para a última condição, foi obtido um rendimento de 74% em formiato de DBU. Com esse resultado, a aplicabilidade do complexo $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ como pré-catalisador em reações de hidrogenação de CO_2 para obtenção de formiato de DBU se mostra viável, e a partir disso, outras condições reacionais puderam ser exploradas a fim de otimizar os parâmetros reacionais, tais como a redução do tempo de reação.

Como já discutido na seção anterior, apesar da MeCN ser um solvente adequado para a solubilização do complexo metálico $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ para que a reação catalítica se dê em meio homogêneo, ela não se mostrou um solvente adequado para que a reação de hidrogenação de CO_2 proceda até a obtenção de formiato de DBU, favorecendo a reação de obtenção e precipitação do bicarbonato de DBU.

Em reações em tempos maiores, como 16 horas, a formação de formiato de DBU aumenta a solubilização de bicarbonato de DBU, aumentando a disponibilidade em solução do intermediário carbamato de DBU, e assim a reação tem seu equilíbrio deslocado para a obtenção do formiato, o produto alvo. O aumento da temperatura da reação de 50 °C para 80 °C, dentre outros possíveis efeitos, também aumenta a solubilização do bicarbonato de DBU em MeCN porém, mesmo em 16 horas de reação é obtido um máximo de 74% de rendimento em formiato de DBU.

Tabela 7. Condições reacionais das reações de hidrogenação de CO₂ a formiato utilizando o complexo [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] como pré-catalisador

	T (°C)	t (h)	Solvente	Observações	Rendimento (%)
1	50	5	MeCN		5
2	50	5	MeCN	Aditivo: MeOH	4
3	50	16	MeCN		30
4	50	16	MeCN	H ₂ adicionado antes do CO ₂	3
5	80	5	MeCN		20
6	80	16	MeCN		74
7	50	5	MeCN/H ₂ O	7 mL : 3 mL	0,4
8	50	16	MeCN/THF		20
9	60	2	MeCN/THF		8
10	70	2	MeCN/THF		51
11	80	2	MeCN/THF		80
12	80	5	MeCN/THF		91
13	80	5	MeCN/THF	Aditivo: MeOH	72
14	80	16	MeCN/THF		98
15	80	16	MeCN/THF	Adição de água na solução para quantificação	100
16	80	16	MeCN/THF	Base: Et ₃ N	1
17	80	2	MeCN/THF	P _t = 60 bar 2 : 1 H ₂ : CO ₂	70
18	80	2	MeCN/THF	P _t = 60 bar 1 : 1 H ₂ : CO ₂	100
19	80	16	MeCN/THF	Envenenamento: Hg metálico	47
20	90	2	MeCN/THF		90
21	80	16	MeCN/THF	Pré-catalisador: [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	43

Base: DBU. P_{H₂} = 20 bar. P_{CO₂} = 20 bar. DBU/cat = 160. Solvente = 10 mL (MeCN/THF = 5 mL/5 mL). Rendimento em relação à base.

Com o intuito de aumentar o rendimento das reações de hidrogenação de CO₂ em formiato de DBU, se fez necessária a procura por outros solventes, principalmente com um efeito de aumento da polaridade do meio reacional. Proporcionar a existência de um meio reacional mais polar do que a MeCN é uma forma possível de impedir a precipitação do bicarbonato de DBU. Partiu-se então para a utilização de misturas de solventes, mantendo a MeCN, pois é necessária para a solubilização do pré-catalisador [RuCl₂(SNS)(PPh₃)].

Sendo a água um meio reacional mais adequado ambientalmente, por ser abundante e não ser um solvente orgânico volátil, uma mistura MeCN/H₂O foi utilizada como uma primeira abordagem, descrita na Entrada 7. No entanto, foi observado que a seletividade da reação de hidrogenação foi totalmente deslocada para a obtenção de bicarbonato de DBU, com efeito contrário ao esperado quando de sua utilização como co-solvente, fornecendo um rendimento em formiato de DBU menor do que 1%. Apesar do aumento da polaridade do meio reacional ocasionado pela introdução da água como co-solvente, a água é um solvente polar prótico, o que favorece a obtenção do ânion bicarbonato como produto da reação de hidrogenação do CO₂.

A obtenção de bicarbonato de DBU como produto da transformação do CO₂ é de grande importância sintética, e mostra também que o complexo metálico obtido neste trabalho não é sensível à água e pode ser aplicado em reações em meio aquoso. Além disso, a mistura de MeCN/H₂O proporcionou a obtenção de outros produtos que não bicarbonato, tais como amidas e acetato, como já discutido anteriormente. Apesar disso, como o produto alvo do presente trabalho se trata do formiato de DBU, a utilização da água como co-solvente nas reações de hidrogenação de CO₂ não foi mais explorada.

Um solvente muito utilizado nas reações de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU é o tetrahidrofurano (THF), um solvente polar aprótico que se mostra capaz de dissolver os compostos intermediários da reação, tais como o carbamato de DBU. Além disso, por ser aprótico não favorece a formação de bicarbonato de DBU tanto quanto a água, e mesmo quando da formação do bicarbonato, evita a sua precipitação e, dessa forma, evita o deslocamento do equilíbrio com a remoção do intermediário carbamato de DBU da fase homogênea, em que acontece a reação de hidrogenação de CO₂, processo que já foi discutido anteriormente e está representado no Esquema 14.

Os testes catalíticos utilizando a mistura de solventes MeCN/THF foram iniciados com condições de temperatura de 50 °C e tempo de reação de 16 horas (Entrada 8), que apresenta um rendimento de 20% em formiato de DBU, similar ao observado na reação utilizando apenas acetonitrila (Entrada 3). Outras condições para essa mistura de solventes foram então testadas.

Desde o início da otimização do sistema reacional, o maior interesse foi o de manter a temperatura o mais baixa possível, que fosse capaz de se mostrar eficaz com bons rendimentos em tempos menores. As primeiras tentativas realizadas foram com temperatura de 50 °C, porém mesmo com maiores tempos e mudanças de solvente, não foi possível observar um aumento considerável do rendimento em formiato de DBU, então foram realizados testes com a temperatura de 80 °C.

A reação em mistura de solventes MeCN/THF realizada em 80 °C durante 5 horas (Entrada 12) se mostrou uma das mais eficientes e com um rendimento de formiato de DBU de 91%. Se comparada à reação com as condições reacionais similares em MeCN (Entrada 5), na qual se obteve um rendimento de 20% de formiato de DBU, observa-se que a reação de hidrogenação de CO₂ em misturas de solvente MeCN/THF e em 80 °C é de fato superior.

Ainda, a fim de comparar o desempenho da mistura de solventes MeCN/THF frente à reação em MeCN, foi realizado um teste utilizando a mistura em uma temperatura de 80 °C durante o tempo de 16 horas (Entrada 14) com a qual se obteve um rendimento em formiato de DBU de 98%, superior ao obtido na reação em MeCN (Entrada 6). A partir de então, utilizou-se a mistura MeCN/THF e a temperatura de 80 °C como um dos sistemas mais estudados.

Um fato que deve ser destacado é de que, as reações realizadas em mistura de solventes MeCN/THF não apresentam o precipitado cristalino amarelado característico, que aparece quando as reações são realizadas em MeCN, o que confirma a maior capacidade de solubilização das espécies intermediárias, como o carbamato de DBU, impedindo a precipitação do bicarbonato de DBU. Isso permite que não seja necessário realizar a adição de água no meio reacional, antes da coleta da amostra, para a quantificação do formiato de DBU.

Apesar disso, foi realizado um teste com uma das reações de hidrogenação, onde foi feita a quantificação do produto com a adição de água

(Entrada 15) e sem adição de água (Entrada 14). Verificou-se uma diferença na quantificação de apenas 2% de rendimento em formiato de DBU, que pode inclusive ser atribuída ao próprio erro associado à utilização da técnica de RMN para quantificação, que se encontra na faixa de 5% de erro.

Também foi avaliada a influência de metanol, que é muito utilizado na literatura como aditivo. Nada se pôde concluir a respeito da adição de MeOH nas reações a 50 °C em MeCN (Entradas 1 e 2), tendo em vista que as duas tem um rendimento muito baixo, menor do que 5% em formiato de DBU. Comparando-se outras duas reações, em mistura MeCN/THF, ambas por cinco horas a 80 °C, a realizada com adição de metanol (Entrada 13) teve um rendimento de 72%, que é menor se comparado à reação sem a adição de metanol que teve rendimento de 91% (Entrada 12). Dessa forma, o metanol não foi mais utilizado nas reações. A influência da adição de metanol na seletividade da reação também já foi discutida anteriormente.

Para a confirmação da utilização da temperatura de 80 °C como padrão, foi também realizado um estudo comparativo dos rendimentos em formiato de DBU em diferentes temperaturas, para um tempo de 2 horas. Como para a temperatura de 50 °C, em 5 horas de reação se obtém um rendimento de 5% em formiato de DBU (Entrada 1), o comportamento nessa temperatura, para 2 horas não foi avaliado, esperando-se que seja nula ou muito próxima disso.

Para as temperaturas de 60 °C (8% de rendimento, Entrada 9), 70 °C (51%, Entrada 10), 80 °C (80%, Entrada 11) e 90 °C (90%, Entrada 20), pode-se observar uma tendência de aumento de rendimento em formiato de DBU com o aumento da temperatura. Esses dados podem ser também observados no Gráfico 1.

Como para um tempo de 2 horas, a reação em 90 °C se mostrou bastante promissora, chegando a um rendimento de 90% em formiato de DBU (Entrada 20), reações em diferentes tempos utilizando a mistura de solventes MeCN/THF, para essa mesma temperatura, foram realizadas com o intuito de acompanhar o desempenho da reação para os sistemas de hidrogenação de CO₂. No Gráfico 2, podem ser observados os valores para o rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação a 90 °C para diferentes tempos de reação.

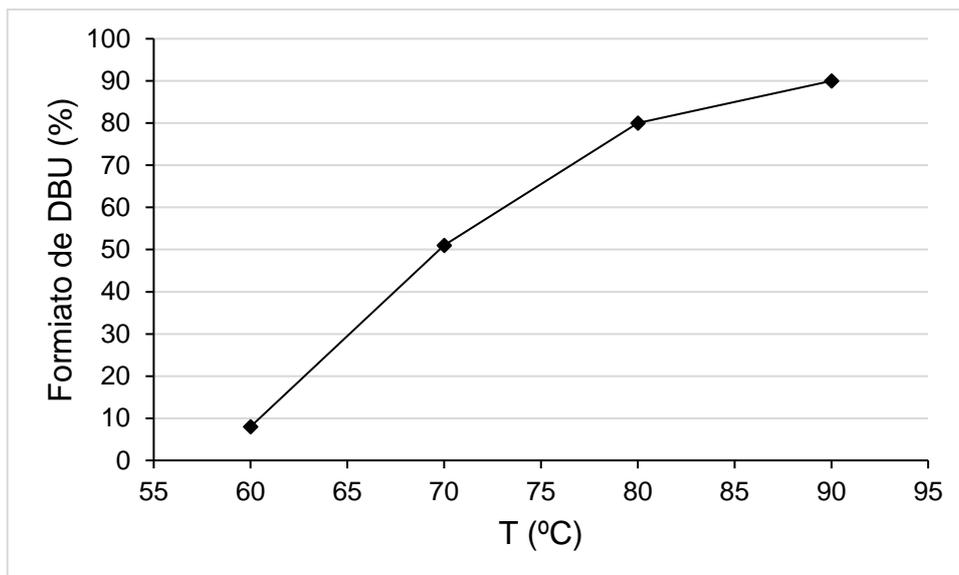


Gráfico 1. Rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação de CO₂ em 2 horas para diferentes temperaturas.

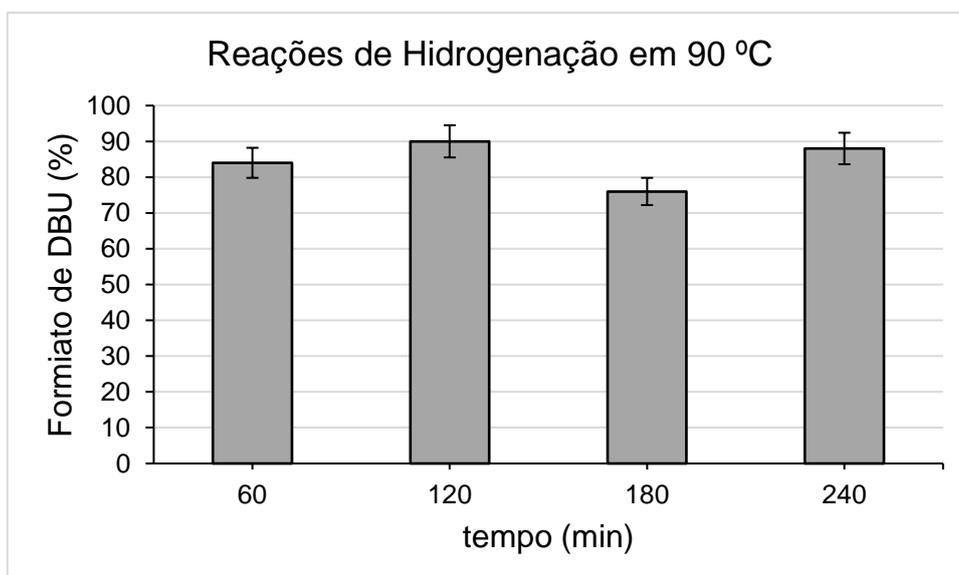


Gráfico 2. Rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação de CO₂ em diferentes tempos para a temperatura de 90 °C.

Diferente do esperado, ao se realizar o estudo das reações a 90 °C é possível constatar que a partir de 2 horas de reação, tempo no qual se obteve um rendimento de 90%, a obtenção de formiato de DBU diminuiu, com um rendimento menor de 76% para 3 horas de reação, seguido de um aumento para 88% para 4 horas de reação. A possibilidade de degradação do catalisador para temperaturas maiores foi descartada, tendo em vista que para 4 horas de reação há um novo aumento na obtenção do formiato.

Outro motivo possível para essa diminuição de rendimento em formiato é a formação de outros produtos a partir do formiato, para tempos maiores de 2 horas. Porém, uma das explicações mais plausíveis é a de que em temperaturas mais altas, existe também a decomposição do formiato de DBU ao longo do experimento.

A obtenção do formiato é favorecida cineticamente e em duas horas de reação tem o seu rendimento máximo, a partir disso, para a temperatura de 90 °C pode ser observada uma diminuição na concentração de formiato de DBU, levando à formação de produtos termodinamicamente mais favorecidos tais como CO₂ e H₂. Na literatura, a maior parte dos catalisadores do tipo *PNP* utilizados para hidrogenação de CO₂ a formiato ou ácido fórmico, costumam também promover a reação contrária, de decomposição do ácido fórmico a partir de algumas modificações dos parâmetros reacionais do sistema tais como aumento da temperatura ou da pressão total, ou ainda de uma combinação da modificação dos dois parâmetros.

Foram comparadas reações nas mesmas condições em 80 °C e 90 °C, ambas em mistura de solventes MeCN/THF, com pressão total de 40 bar (1:1 de CO₂:H₂), a fim de observar o comportamento do sistema catalítico frente às duas temperaturas e escolher a mais adequada para as reações de hidrogenação de CO₂. Os resultados podem ser observados no Gráfico 3.

Observa-se um rendimento mais baixo para uma temperatura de 90 °C frente à temperatura de 80 °C em um tempo de 3 horas. Este resultado pode indicar que em 90 °C a espécie cataliticamente ativa pode estar se degradando em temperaturas maiores do que 80 °C, ou ainda, que outros produtos podem estar sendo formados em detrimento do formiato de DBU. Além disso, para a temperatura de 80 °C, a reação parece já atingir o equilíbrio a partir de 3 horas, sem um aumento ou diminuição considerável do rendimento em formiato de DBU.

Sem dúvida, a temperatura de 90 °C se mostrou a mais atrativa para reações em tempos curtos, de até 2 horas de reação, porém em tempos maiores mostra uma maior variação em relação ao rendimento em formiato de DBU. Apesar disso, a reação a 90 °C poderia ser mais bem aplicada em sistemas reacionais em fluxo contínuo, por apresentar um rendimento rápido em menor

tempo, e na qual o produto não fica confinado por mais tempo em um recipiente, como ocorre nas reações em batelada. A temperatura de 80 °C configura o sistema como mais estável para reações em batelada, que é o caso das reações estudadas ao longo deste trabalho.

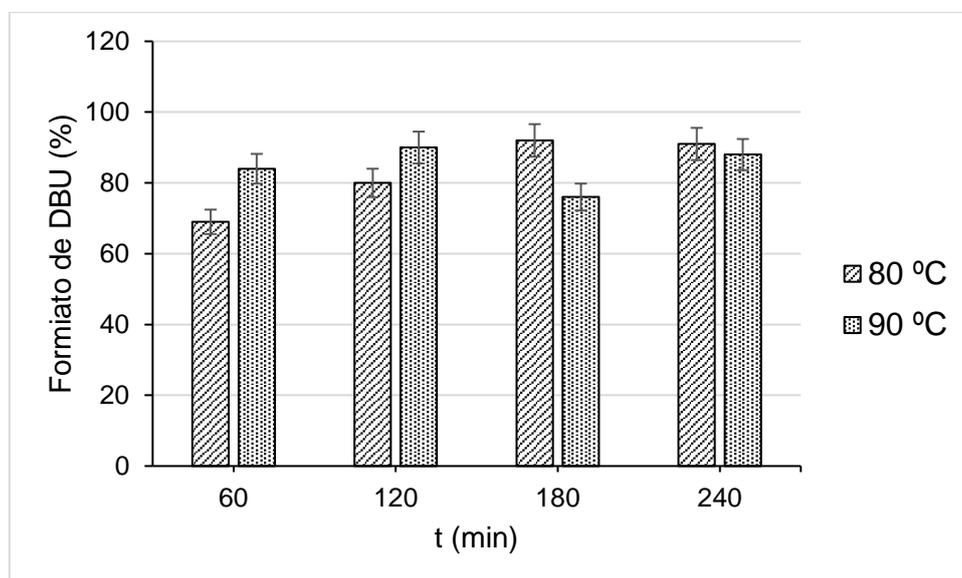


Gráfico 3. Rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação de CO₂ em diferentes tempos para as temperaturas de 80 °C e 90 °C.

Foi então desenvolvido um estudo do comportamento do sistema reacional ao longo do tempo para as reações em 80 °C, todas realizadas em mistura de solventes MeCN/THF, e pressão total do sistema de 40 bar e mistura de gases 1:1 de CO₂:H₂. O resultado obtido pode ser observado no Gráfico 4. É expressivo o rendimento em formiato de DBU para este tipo de sistema no qual já em 15 minutos de reação é obtido um rendimento de 54%, enquanto em 30 minutos se observa um rendimento de 63%.

A linha de tendência obtida para os pontos entre 60 minutos e 180 minutos inclusive tem pontos ao encontro com as outras duas linhas de tendência. Nesta série é possível notar que ainda há uma maior produção de formiato de DBU, com uma taxa menor do que a apresentada até 30 minutos de reação. A partir de 180 minutos, a produção de formiato de DBU fica praticamente estagnada, podendo-se observar que a reação atinge o equilíbrio. Aqui é importante comparar o rendimento em formiato de DBU de 91% em 5 horas de reação (Entrada 12, Tabela 7), com o de 98% em 16 horas de reação (Entrada 14, Tabela 7), onde um tempo maior de reação de 10 horas aumenta em menos de

10% o rendimento da reação, confirmando que ela atinge o equilíbrio em até 5 horas de reação.

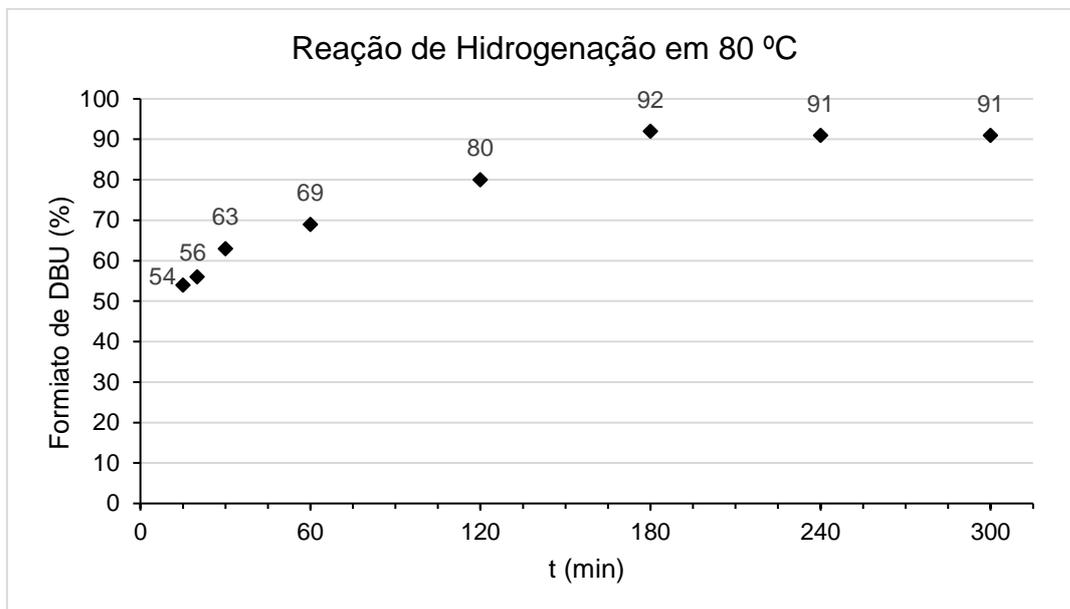


Gráfico 4. Rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação de CO₂ em diferentes tempos para a temperatura de 80 °C.

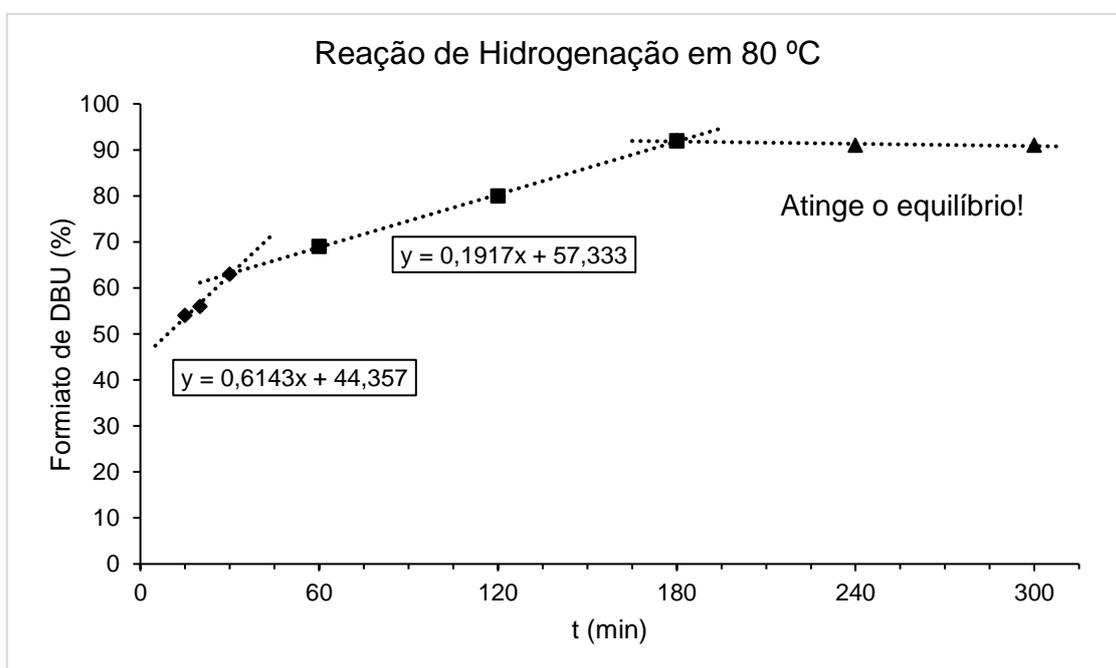


Gráfico 5. Rendimento em formiato de DBU das reações de hidrogenação de CO₂ em diferentes tempos para a temperatura de 80 °C, com linhas de tendência acompanhando as séries.

Além disso, as reações a 80 °C em MeCN/THF chegam em um rendimento maior que 50% em uma hora de reação (Gráfico 4 e Gráfico 5), e em

até 3 horas, cerca de 90% de rendimento em formiato de DBU é observado. Dessa forma, a temperatura de 80 °C foi escolhida como temperatura ótima, a fim de evitar problemas de diminuição da conversão ao longo do tempo de reação em razão de uma possível desativação do catalisador ou da formação de subprodutos.

Foram realizados experimentos comparativos, para avaliar a pressão total ideal para o sistema catalítico desenvolvido. Nas reações de hidrogenação de CO₂, geralmente são utilizadas pressões bastante altas, entre 80 bar e 120 bar, inclusive é descrita a utilização de CO₂ supercrítico, que necessita pressões acima de 150 bar.

Como pode ser observado através da comparação entre o rendimento das reações, na Entrada 11, para 80 °C, utilizando mistura de solventes MeCN/THF com uma pressão total de 40 bar é obtido um rendimento em formiato de DBU de 80%, e para uma pressão total de 60 bar (Entrada 18), é obtido 100% de rendimento, onde um aumento da pressão total em 20 bar também implica em um aumento de 20% no rendimento em formiato de DBU. Como o intuito é a obtenção de um sistema catalítico com condições reacionais bem menos drásticas do que as apresentadas na literatura, a pressão inicial de 40 bar foi mantida para a maior parte dos experimentos.

Ainda assim, foi realizada a comparação de duas reações com as mesmas condições reacionais para a pressão total do sistema de 60 bar, e variando apenas a razão entre as pressões PH₂/PCO₂. A reação com razão 1:1 entre H₂:CO₂ (Entrada 18, Tabela 7) apresentou rendimento de cerca de 100%, enquanto a reação com a razão 2:1 entre H₂:CO₂ (Entrada 17, Tabela 7) apresentou rendimento em formiato de DBU de cerca de 70%, que se mostra o contrário do que é apresentado na literatura, onde o aumento da razão H₂:CO₂ favorece o aumento da conversão em formiato de DBU.

Esse resultado também corrobora com a hipótese da formação de um intermediário carbamato de DBU, pois indica que a pressão de CO₂ e por consequência, a sua concentração no meio reacional, tem papel importante no mecanismo de reação. É possível que com uma razão H₂/CO₂ de 2:1 ocorra uma diminuição da quantidade de CO₂ dissolvida na solução, o que diminui a disponibilidade de aduto carbâmico [DBU][CO₂], e assim diminui a conversão em formiato de DBU, para um mesmo tempo reacional.

Um teste preliminar de envenenamento do sistema catalítico com mercúrio metálico foi realizado para observar se a reação ocorre via catálise homogênea ou heterogênea. Quando há formação de nanopartículas metálicas (NPs), espera-se que a formação de amálgama do metal com o mercúrio diminua a atividade catalítica, havendo diminuição da conversão. Se a reação procede via catálise homogênea, não há diminuição da atividade catalítica. Como pode ser observado na Entrada 19 da Tabela 7, o teste de envenenamento teve um rendimento em formiato de DBU de 47% que, se comparado à Entrada 14 com rendimento de 98%, observa-se uma diminuição no rendimento.

Apesar de apresentar essa diminuição no rendimento, o Hg metálico pode interferir na obtenção da espécie cataliticamente ativa, pois foi adicionado desde o início da reação. Foram também realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET - 120 kV) da mistura reacional para verificar a possibilidade de formação *in situ* de NPs de rutênio no sistema reacional, o que não foi confirmado pelas análises. Embora não tenha sido possível detectar a presença de NPs através da análise de MET, não se pode excluir a possibilidade de formação das NPs, contribuindo para a atividade catalítica observada. As imagens das análises de microscopia estão disponíveis nos anexos deste documento.

Em seguida, foi comparado o desempenho do novo complexo de rutênio ionofílico, $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, com o do complexo metálico precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ como pré-catalisador para as reações de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU. Para o sistema catalítico otimizado, ambas as reações nas mesmas condições, inclusive com adição do complexo metálico sendo realizada ao ar, ao utilizar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (Entrada 21, Tabela 7) foi obtido um rendimento de 43% em formiato de DBU, que é bastante inferior ao rendimento de 98% obtido ao se utilizar como pré-catalisador o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ (Entrada 14, Tabela 7).

Foi realizada uma tentativa de utilização da trietilamina (Et_3N) como base para a obtenção do formiato, devido à sua atratividade para o meio industrial, porém ela não se mostrou efetiva para esse propósito. Ao comparar o rendimento de formiato de 1% para a reação em que a Et_3N foi utilizada como base (Entrada 16, Tabela 7) com a utilização da DBU como base com 98% de rendimento em formiato (Entrada 14), a utilização dessa base não foi mais

explorada para esse sistema catalítico. Os possíveis motivos da diminuição da atividade do sistema para a obtenção de formiato pode ser causada pela mudança na seletividade do sistema para a obtenção de outros produtos, que não o formiato. Além disso, o pré-catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, que é solúvel na base DBU, não é solúvel na Et_3N , o que pode ter acarretado a indisponibilidade do pré-catalisador no meio reacional, ou ainda que a catálise não se deu de forma homogênea.

Os valores de TON (*turnover number*, número de ciclos do catalisador) e TOF (*turnover frequency*, frequência de rotação do catalisador) não serão discutidos, pois as reações em que a análise desse parâmetro é interessante, têm um rendimento em formiato de DBU alto em pouco tempo, o que pode resultar em valores subestimados. Apesar disso, os valores de TON e TOF para todas as reações da Tabela 7, bem como para os dados utilizados na obtenção dos gráficos comparativos, estão disponíveis em tabelas de quantificação na seção de Anexos.

5.3.2. Reações de hidrogenação em líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são muito utilizados como meio reacional e solvente em diferentes reações de catálise metálica, tanto em meio heterogêneo como homogêneo, em fase única ou catálise bifásica. Uma das grandes vantagens de aplicá-los neste trabalho como solvente é que já foram reportados diversos estudos de absorção de CO_2 em LIs, que apresentam excelentes resultados e altas absorções de CO_2 por mol de LI. Dessa forma, além de aliar a imobilização do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ que contém o ligante ionofílico SNS, é esperado que o desempenho do sistema seja aumentado em relação aos sistemas com solventes orgânicos convencionais.

Outra vantagem é a de que os LIs são capazes de solubilizar o complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ utilizado como pré-catalisador, não necessitando a adição de acetonitrila no meio reacional, evitando reações paralelas da transformação da MeCN em outros produtos. A utilização de líquidos iônicos como solvente/meio reacional favorece a dissolução dos gases e a dissolução do complexo ionofílico na fase do líquido iônico. Isso diminui a lixiviação do catalisador e a contaminação dos produtos com metal, quando utilizada catálise

bifásica, ou na extração do produto formado, em etapas posteriores à de síntese do formiato de DBU.

A quantificação de formiato nas reações foi realizada através da técnica de RMN. Nas reações com líquidos iônicos não foi necessário utilizar um padrão interno, o que facilitou a preparação de amostras para análise no RMN. Foi utilizada a área do H ligado ao C² do imidazólio como padrão, e relacionada com a quantidade de líquido iônico utilizado na reação, como já discutido em seção anterior.

Os dados da hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos podem ser observados na Tabela 8. Os dados comparados serão referentes à Tabela 8, a menos que se diga o contrário. Foram testados dois líquidos iônicos BMI·NTf₂ (BMI = 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) e OMI·NTf₂ (OMI = 1-octil-3-metilimidazólio), sendo o último o mais eficiente nas reações de hidrogenação de CO₂.

A superioridade do OMI·NTf₂ pode ser confirmada ao comparar as entradas 1 e 5 com as entradas 2 e 4. Na Entrada 1, a reação realizada em BMI·NTf₂, mostra um rendimento de 87% em formiato de DBU após 5 horas, enquanto na reação em OMI·NTf₂ (Entrada 5) se obtém um rendimento de 100% em formiato de DBU. Na Entrada 2, para uma reação em 2 horas utilizando OMI·NTf₂ como solvente, obtém-se 100% de rendimento em formiato de DBU, enquanto na Entrada 4, a reação em BMI·NTf₂ apresenta um rendimento de 67% em formiato de DBU. Essa tendência pode ser justificada principalmente pela maior absorção de CO₂ e H₂ pelo LI, por conta de uma maior cadeia alquílica apolar do líquido iônico OMI·NTf₂, contendo oito carbonos, se comparada à cadeia apolar do BMI·NTf₂, que apresenta quatro carbonos.

Ao testar a utilização de outras bases no sistema reacional em LI, como pode ser observado nas entradas 3, 6 e 7, a DBU se mostra a mais efetiva, assim como no sistema com solventes orgânicos convencionais. Enquanto ao utilizar a Et₃N (Entrada 3) em 2 horas de reação se obtém 19% de formiato, para a reação nas mesmas condições, utilizando DBU (Entrada 2), observa-se um rendimento de 100% em formiato. As reações utilizando a hexametenotetraamina (HMTA) ou o líquido iônico nitrogenado não se mostraram eficientes para a obtenção de formiato.

É sabido que a quantidade de LI utilizada influencia a quantidade de CO₂ quimissorvido/fisissorvido e além disso foi reportado que quando a reação de hidrogenação de CO₂ é realizada em líquido iônico, existe também a formação de espécies formiato de imidazólio.⁷¹ A partir disso, a razão entre formiato e líquido iônico também foi calculada, entretanto, ao comparar o desempenho do sistema na obtenção de formiato frente à utilização da base DBU, e da utilização de outras bases como Et₃N, a base LI, o HMTA, optou-se por expressar o rendimento da reação para formiato em relação à quantidade de base e não em relação à quantidade de líquido iônico. Mesmo assim, a presença do líquido iônico pode estabilizar termodinamicamente o formiato e/ou dímeros de ácido fórmico, devido à sua estrutura e natureza iônica.

Além disso, é difícil observar uma tendência de comportamento que pode ser diretamente associada à quantidade em mols de líquido iônico. Como o BMI tem uma massa molar menor do que o OMI, adicionando-se uma mesma quantidade em volume dos dois (5 mL), se tem uma quantidade de mols maior para o BMI. Isto poderia favorecer a obtenção de formiato, bem como a absorção de CO₂ caso fosse associado diretamente ao número de mols de LI nesse sistema, porém, não é isso o que é observado experimentalmente. A partir da comparação entre as reações das entradas 1 e 5, e 2 e 4, o OMI se mostra muito melhor na obtenção de formiato. Comparando-se a razão entre formiato e líquido iônico, pode-se chegar à conclusão de que a estrutura do cátion tem uma influência mais acentuada no rendimento da reação do que a quantidade em mol de líquido iônico, principalmente pela absorção de CO₂ para diferentes cátions como o OMI e o BMI.

A informação que pode ser obtida a partir da análise dos dados das reações com maiores rendimentos em formiato de DBU é de que, o máximo obtido de formiato em relação à quantidade em mols de líquido iônico é de 12% de formiato por mol de LI, como observado nas entradas 2, 5, 8 e 9 da Tabela 8. Isso significa que, independentemente da quantidade de líquido iônico utilizado, será obtido até o máximo de 12% de formiato. Esse dado também indica que o que limita a obtenção de formiato é a quantidade de base, principalmente quando da utilização da DBU.

Para fins comparativos, foi realizada reação controle utilizando um complexo metálico já descrito na literatura,⁸⁹ [RuCl(PPh₃)₂(CH₃CN)₃][BPh₄], o

qual foi sintetizado por se tratar de uma estrutura muito próxima à identificada na análise de DRX do complexo que cristaliza ao se colocar $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ em solução de acetonitrila. Ao comparar a reação da Entrada 5, em OMI.NTf_2 utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, onde se obtém um rendimento de 100% em formiato de DBU, tanto a reação com a utilização do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BPh}_4]$ e adição do ligante SNS (Entrada 8) quanto a reação apenas com o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BPh}_4]$ apresentam um rendimento de 100%, o que mostra que ambas são eficientes para a obtenção de formiato de DBU.

Apesar do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ obtido neste trabalho, não se mostrar superior à utilização do complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BPh}_4]$ em líquidos iônicos, ele se mostra tão eficiente quanto. Além disso, já é bastante descrito na literatura que complexos de Rutênio com ligantes PPh_3 são eficientes para hidrogenação de CO_2 a formiato, sendo o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ um dos primeiros complexos utilizados neste tipo de reação.

Ao comparar com a utilização de complexos de Rutênio com ligantes sulfurados, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ é o primeiro deste tipo, a que se tem notícia, que apresenta atividade em reações de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU. Além disso, outra vantagem apresentada pela utilização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ em reações em líquidos iônicos, é a da imobilização do catalisador metálico na fase do líquido iônico, que é possível por conta da porção ionofílica do ligante, o que ainda o torna atrativo para reações de hidrogenação de CO_2 .

5.3.3. *Produtos e subprodutos das reações de hidrogenação de CO_2 utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$*

Nesta subseção serão descritos os produtos e subprodutos obtidos nas reações de hidrogenação de CO_2 utilizando $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ como pré-catalisador, e as particularidades do sistema catalítico empregado. A descrição será qualitativa e os resultados de quantificação das reações serão abordados em seção específica deste documento.

Nas primeiras reações de hidrogenação, foi utilizada apenas acetonitrila como solvente, principalmente pelo fato de ser um solvente polar, além de solubilizar o pré-catalisador utilizado. O rendimento em formiato não era

satisfatório, então foram realizadas investigações da mistura reacional. Foi possível observar a formação de um sólido cristalino precipitado, como pode ser visto na comparação entre a mistura reacional antes (Figura 35, a) e depois (Figura 35, b) da reação de hidrogenação de CO_2 .

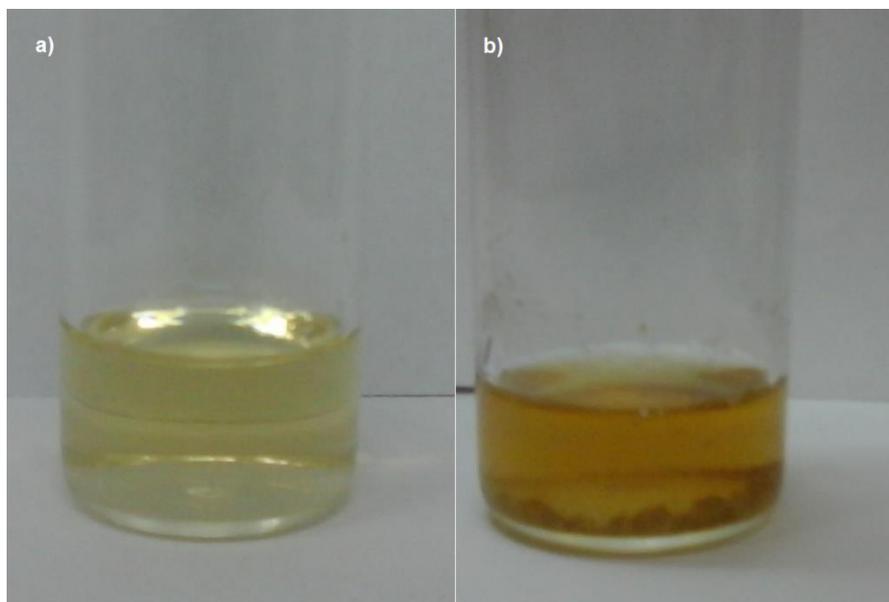


Figura 35. Imagens da mistura reacional utilizando acetonitrila como solvente a) antes da adição de gases e aumento de temperatura e b) depois de terminada a reação.

O precipitado amarelado foi isolado e foram realizadas análises de RMN de ^1H e ^{13}C e foi possível concluir, com base em diversas publicações da literatura sobre a formação de sais de DBU- CO_2 , que o sal que precipita é o bicarbonato de DBU. No análise de RMN de ^1H em $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 36) é possível observar um sinal bastante alargado em 4,29 ppm que indica que a molécula de DBU está protonada no nitrogênio amidínico, segundo Heldebrant e colaboradores.¹⁰⁰ Além disso, quando há água presente na mistura reacional, o sinal da água e do bicarbonato se sobrepõem nas análises de RMN de ^1H , não sendo possível realizar a quantificação do bicarbonato através dessa análise, necessitando de quantificação por RMN de ^{13}C , o que demanda um tempo considerável de análise (cerca de 13 horas para cada amostra).

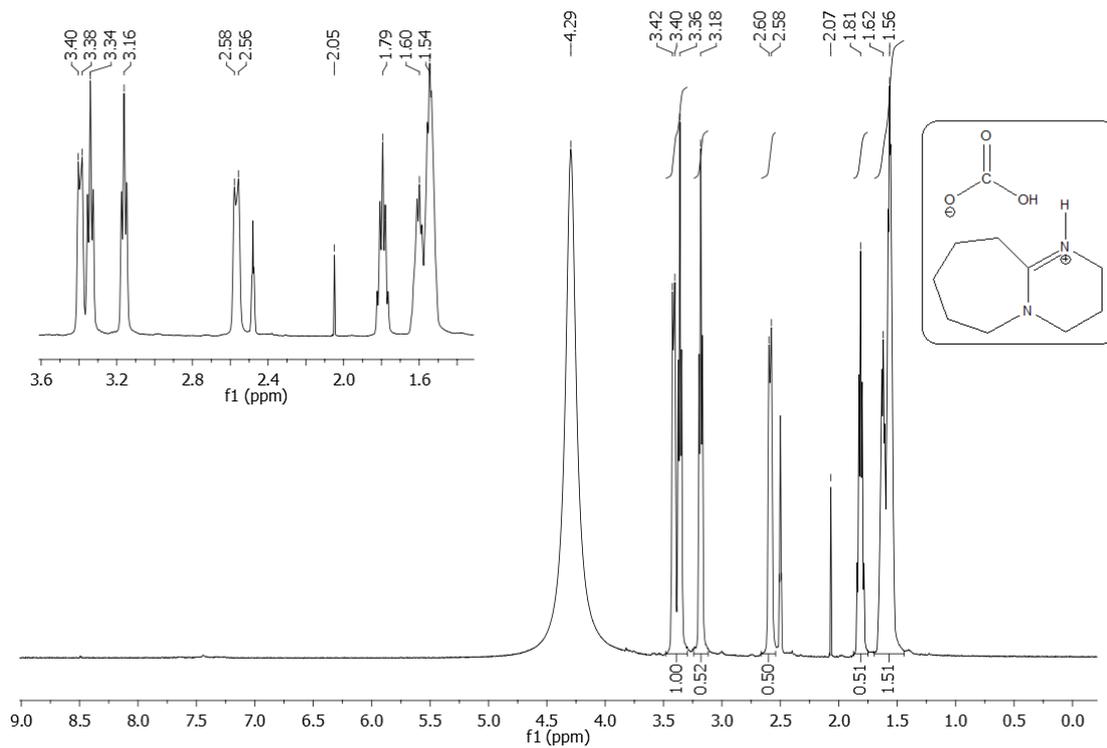


Figura 36. Análise de RMN de ^1H do sal bicarbonato de DBU em DMSO-d_6 .

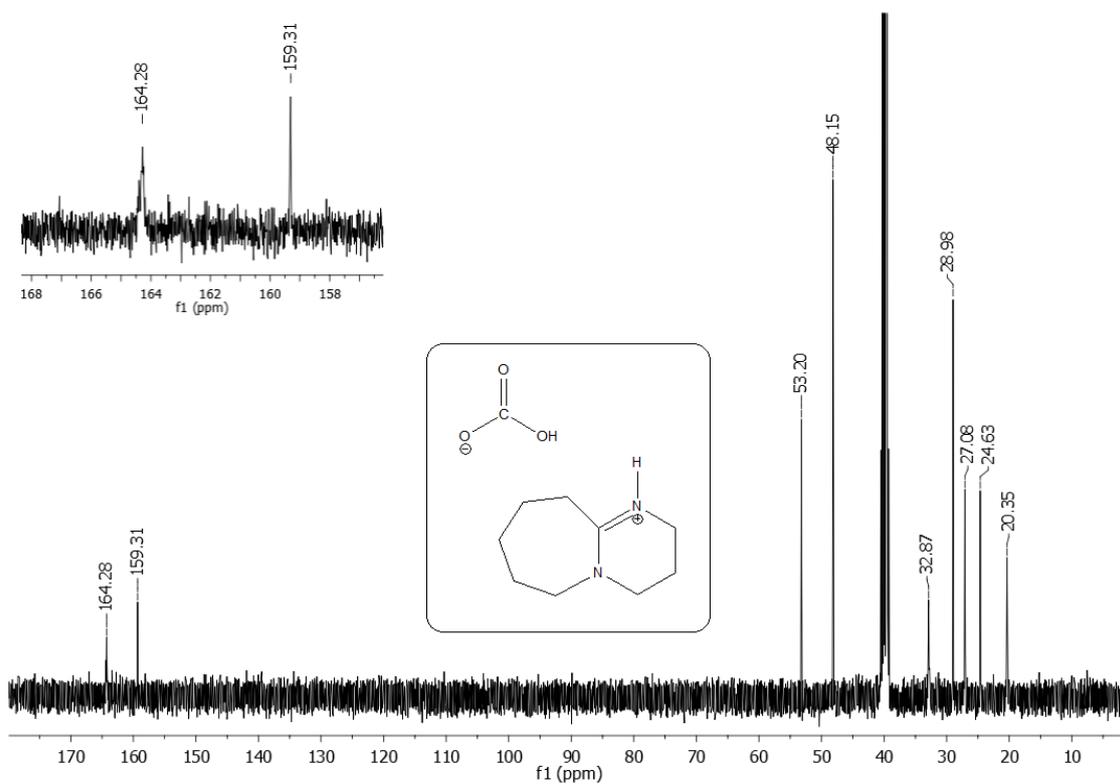
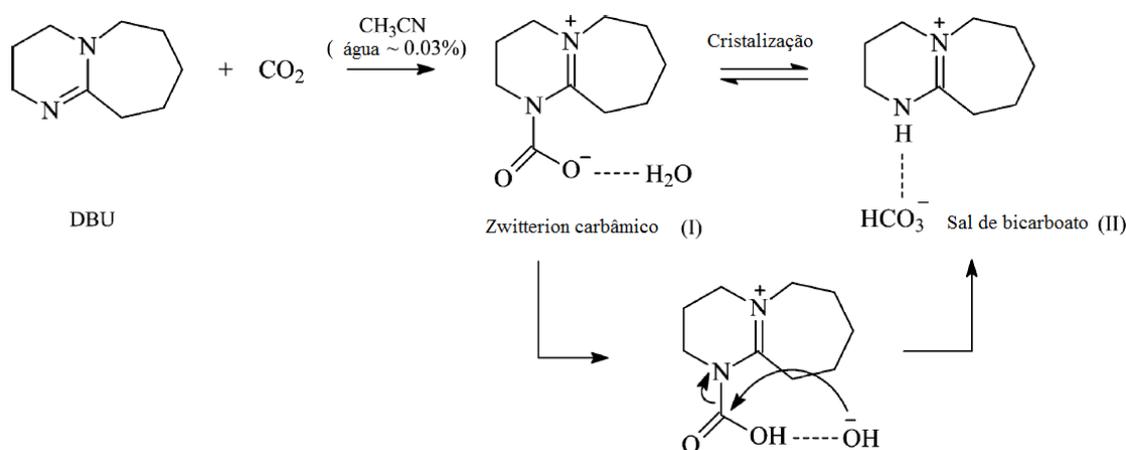


Figura 37. Análise de RMN de ^{13}C do sal bicarbonato de DBU em DMSO-d_6 .

Os sinais mais característicos do sal de bicarbonato que podem ser destacados na análise de ^{13}C (Figura 37) são em 165,80 ppm que corresponde ao carbono amidínico NCN do cátion $[\text{DBUH}]^+$ e 160,25 ppm que corresponde ao sinal do carbono do ânion bicarbonato HCO_3^- .^{100, 101}

A precipitação do bicarbonato de DBU do meio reacional afeta consideravelmente a obtenção de formiato, e nessas reações os rendimentos são menores do que 5%, dando o indicativo de que o zwitterion carbâmico (I, Esquema 14) participa do ciclo catalítico na obtenção de formiato. Isso pode ser explicado, pois com a precipitação do sal bicarbonato de DBU, pouco solúvel em acetonitrila, o equilíbrio em solução das espécies de DBU é deslocado, diminuindo drasticamente a concentração do aduto carbâmico DBU-CO_2 .

Já foi descrito na literatura por Pérez e colaboradores a formação de um zwitterion carbâmico em acetonitrila na presença de traços de água, aduto entre a base DBU e o CO_2 , porém quando há cristalização, as análises de DRX de monocristal mostram a formação de um dímero bis $[\text{DBUH}]^+[\text{HCO}_3^-]$, existindo um equilíbrio em solução entre as duas espécies, que pode ser observado detalhadamente no Esquema 14.¹⁰²



Esquema 14. Equilíbrio em solução entre o zwitterion carbâmico DBU-CO_2 e o sal de bicarbonato de DBU. (Adaptado da Ref. 48)

Seguindo a hipótese de que o zwitterion carbâmico é parte importante do ciclo catalítico para obtenção de formiato utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ como pré-catalisador, meios mais polares foram então investigados, sendo necessários para impedir a precipitação do bicarbonato de DBU, ou a sua dissolução quando de sua formação, a fim de aumentar o

rendimento da reação em formiato. Os primeiros testes foram realizados em uma mistura de acetonitrila e água. Apesar disso, quando utilizada água como solvente, a conversão em formiato de DBU continua insatisfatória, mantendo-se consideravelmente baixa, em torno de 3%. Como pode ser observada a análise de RMN de ^1H na Figura 38, em comparação ao pico do DMF, quase não aparece o sinal do pico do formiato.

Ao realizar os testes de hidrogenação utilizando misturas com água, verificou-se que a formação do produto desejado, formiato de DBU, não é favorecida, o que indica novamente que a sua formação está diretamente relacionada com a disponibilidade do aduto carbâmico (DBU-CO₂) na solução, pois quando há adição de água no meio reacional, o equilíbrio em solução entre as espécies favorece a formação do bicarbonato de DBU.¹⁰¹ Dessa forma, o aduto carbâmico DBU-CO₂ não está disponível na solução para que a reação prossiga e o formiato de DBU seja obtido. Apesar do sinal do hidrogênio do HCO₃⁻ estar sobreposto ao sinal da água, o sinal referente ao carbono pode ser observado na análise de RMN de ^{13}C , na Figura 39 com deslocamento de 160,35 ppm.

Apesar do bicarbonato de DBU não ser o produto alvo deste estudo, é importante ressaltar o bom desempenho do complexo [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] na captura de CO₂, o que o torna um pré-catalisador versátil, com promissora aplicação nesse campo que vai ao encontro a reutilização do CO₂. Através dos estudos deste trabalho é possível perceber que o produto formado é bastante estável e favorece termodinamicamente o deslocamento da reação de transformação do CO₂ em bicarbonato de DBU, que é um produto sólido e facilmente removido do sistema reacional.

Outras duas hipóteses foram levantadas para justificar a baixa atividade do sistema catalítico na obtenção de formiato de DBU, uma delas foi a de degradação do precursor catalítico [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] na presença de água, que pode ser descartada pelo fato da confirmação da obtenção de bicarbonato de DBU. A outra hipótese é a de ocorrência de reações paralelas que são favorecidas quando da presença de água, com formação de outros produtos, que não o formiato de DBU ou o bicarbonato de DBU. Ambas as hipóteses implicam também na sensibilidade do sistema catalítico à umidade do ar, em menor ou maior grau.

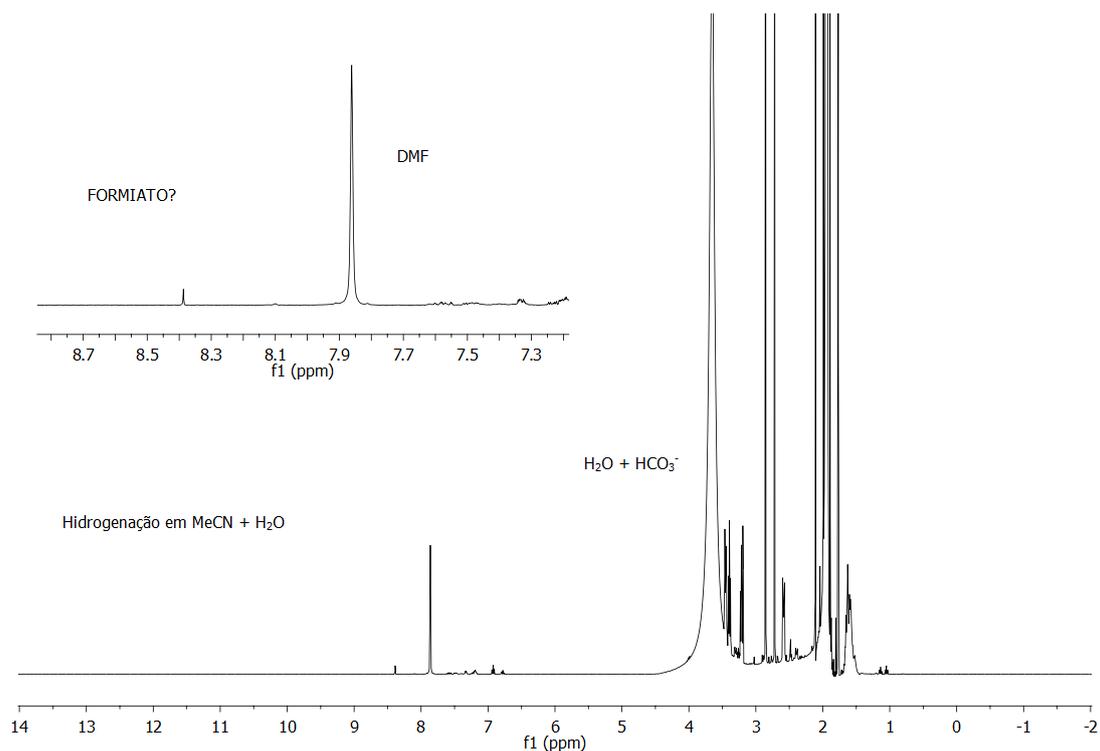


Figura 38. Análise de RMN de ¹H da reação de hidrogenação em mistura de solvente MeCN e água em DMSO-*d*₆.

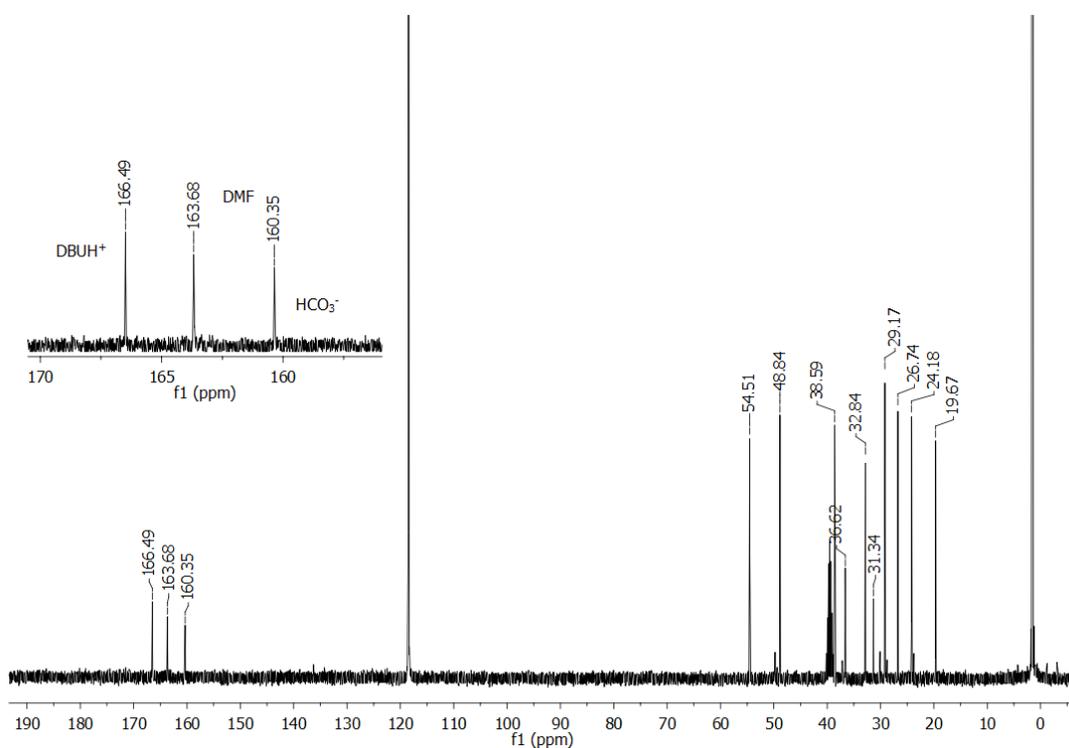


Figura 39. Análise de RMN de ¹³C da reação de hidrogenação em mistura de solvente MeCN e água em DMSO-*d*₆.

Como uma primeira abordagem para a investigação do comportamento do catalisador frente às reações em mistura de água/MeCN, e encontrar possíveis reações paralelas e rotas de formação de subprodutos, regiões diferentes das análises de RMN já obtidas, tais como as análises de RMN de ^{13}C , foram exploradas.

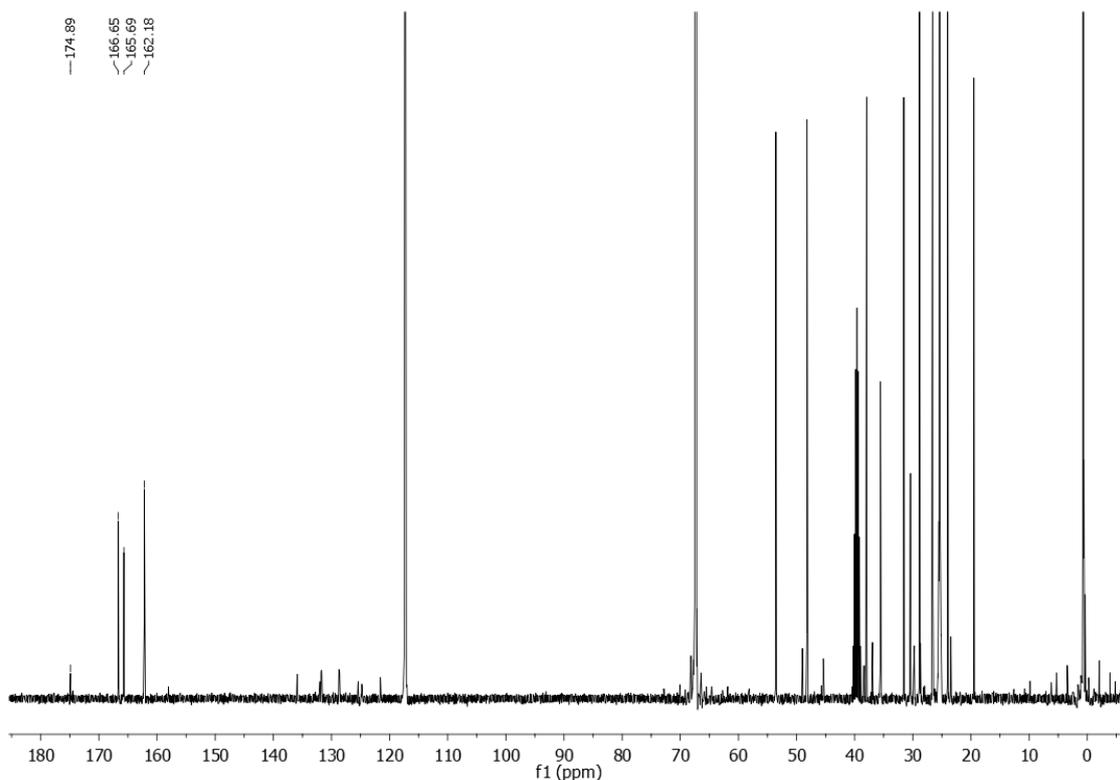
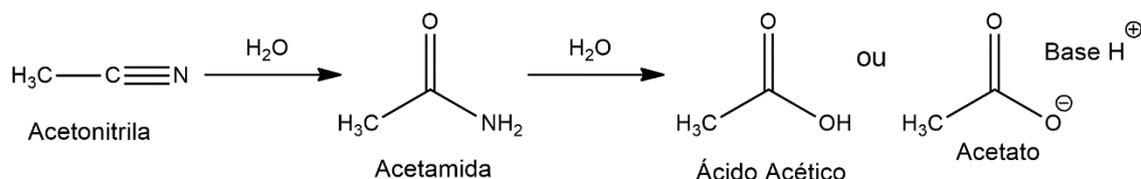


Figura 40. Análise de RMN de ^{13}C de uma reação de hidrogenação com 50% de rendimento em formiato de DBU, com DMF como padrão interno em $\text{DMSO-}d_6$.

Em algumas das análises de RMN de ^{13}C das amostras de reações de hidrogenação de CO_2 , foi possível observar um pico característico da formação de íon acetato ou amida na região entre 174 ppm e 175 ppm, como pode ser visto no exemplo da Figura 40. Em algumas das análises, o pico aparece com maior intensidade, em outras com menor intensidade, indicando diferentes concentrações da espécie.

A formação do íon acetato ou de amida indica a existência de uma reação paralela que ocorre quando da utilização de acetonitrila em presença de água, que é a hidratação da acetonitrila (Esquema 15). Esta reação leva à formação de acetamida que, a partir da sua subsequente hidrólise, produz a formação de ácido acético,¹⁰³ e que em meio básico, devido à presença da base DBU, tem-se a formação do aduto acetato de DBU, $[\text{DBU}][\text{OAc}]$.



Esquema 15. Reação de hidratação da acetonitrila em amida seguida de hidrólise da amida em ácido acético ou acetato.

Para a confirmação dessa hipótese, foram realizados dois testes que confirmaram a existência dessa reação paralela: ambas as reações com água/acetonitrila na proporção de 1:1, o catalisador $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$, sem utilização de CO_2 e H_2 ou altas pressões, uma com a base DBU a fim de reproduzir o meio reacional das reações de hidrogenação de CO_2 , e outra com base NaOH , a fim de confirmar que a reação ocorre em meio básico, independente da base utilizada.

Através dos testes realizados foi possível então afirmar que o catalisador não é sensível à água, mas que ele é ativo para reações de hidratação de nitrilas, ocorrendo então uma reação concorrente à reação de hidrogenação do CO_2 , obtendo como subprodutos, possivelmente a dimetilamida e o ácido acético na forma de aduto $[\text{DBUH}^+][\text{AcO}^-]$.

Na reação utilizando NaOH como base, a mistura reacional apresentou duas fases bem definidas, sendo a fase superior composta majoritariamente de acetonitrila (Figura 42) e a fase inferior de água (Figura 43), confirmado através de análises de RMN das duas fases. Isso já era esperado, tendo em vista a maior solubilidade do NaOH , uma base inorgânica, em água. É possível observar também, pelo tamanho relativo dos picos, que a acetamida, com deslocamentos de 21,48 ppm e 176,96 ppm está em maior concentração na fase superior (da acetonitrila), e que o íon acetato, com deslocamentos de 180,88 ppm e 23,64 ppm, está em maior concentração na fase aquosa.

Apesar das reações de hidrogenação de CO_2 em água levarem à formação de subprodutos diferentes do formiato desejado, essas reações também mostram que o complexo metálico em questão não é sensível à água e que pode ser aplicado em sistemas aquosos, além de não necessitar da utilização de atmosfera inerte.

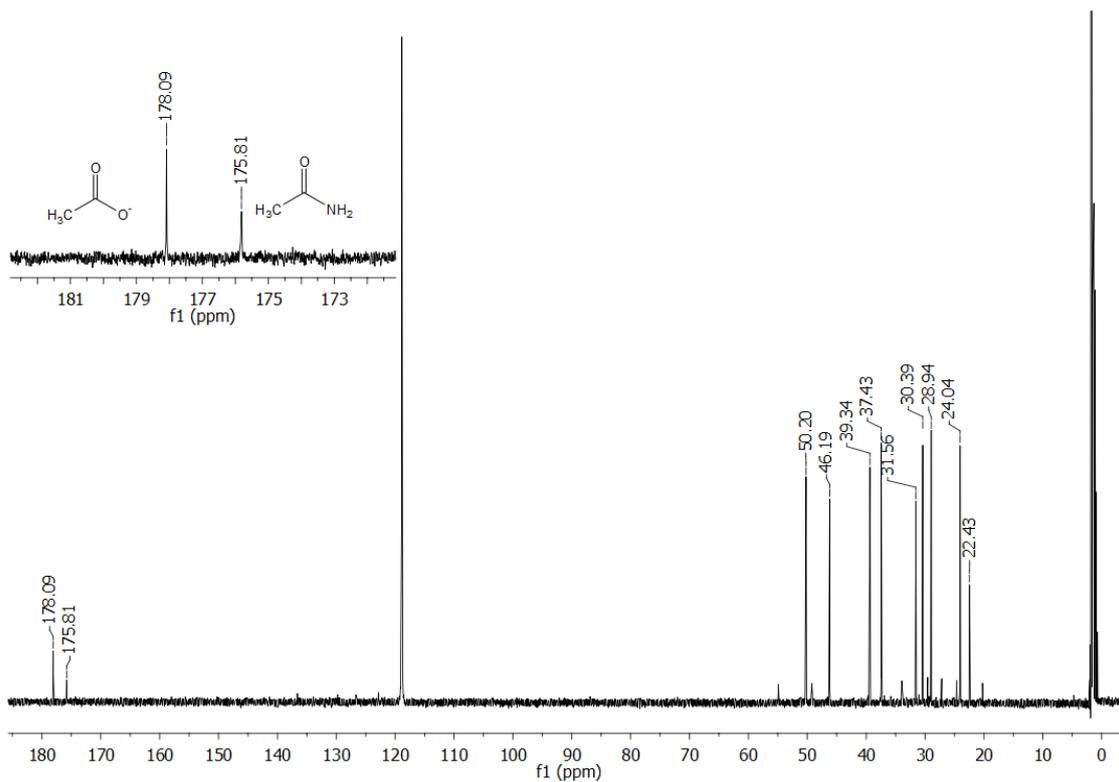


Figura 41. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidratação de acetonitrila utilizando DBU como base.

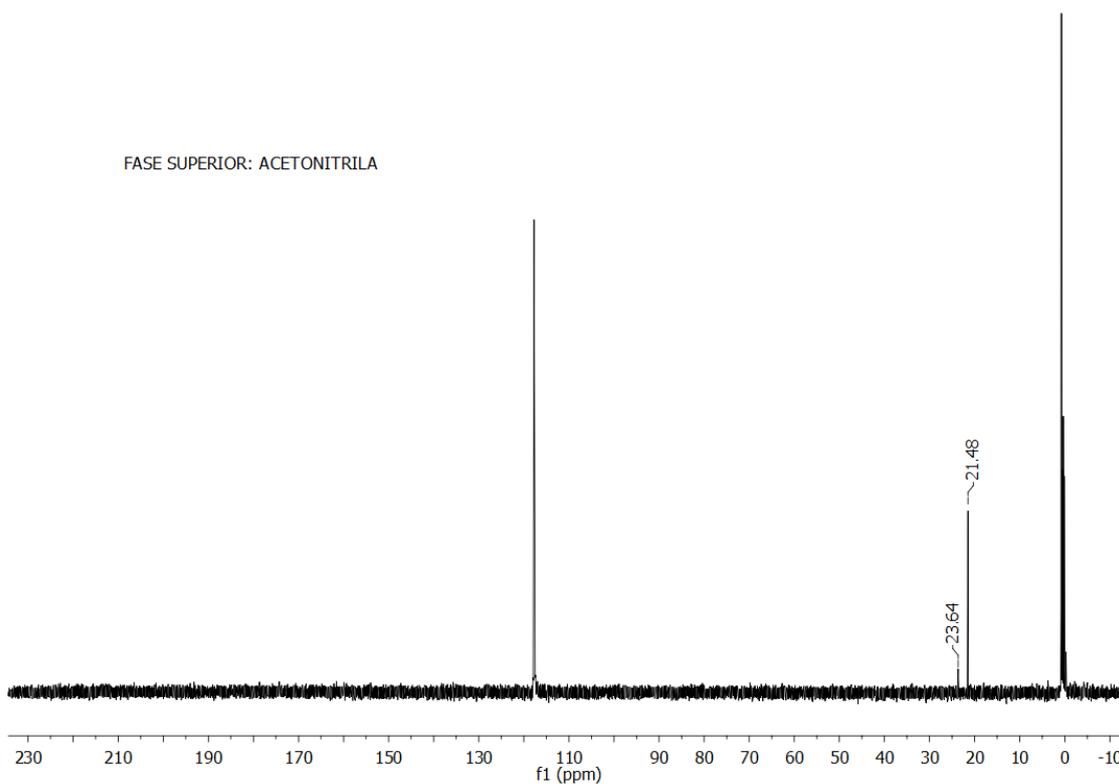


Figura 42. Análise de RMN de ^{13}C da fase superior da reação de hidratação da acetonitrila com NaOH, majoritariamente composta por acetonitrila e acetamida.

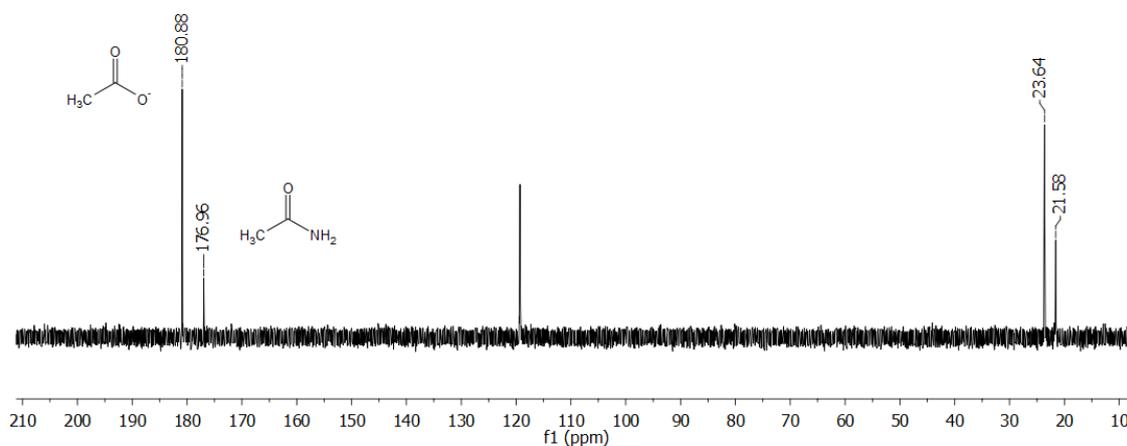


Figura 43. Análise de RMN de ^{13}C da fase inferior aquosa da reação de hidratação da acetonitrila com NaOH, majoritariamente composta por acetonitrila e acetamida.

Como metanol (MeOH) é um aditivo bastante utilizado em reações de hidrogenação de CO_2 , ele também foi aplicado nas reações iniciais, realizadas para a investigação do comportamento do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ como pré-catalisador, e do sistema catalítico como um todo. Apesar disso, o MeOH não se mostrou um aditivo adequado tendo em vista que foi obtida uma quantidade pequena de formiato, que apresenta um pico com deslocamento em 8,53 ppm, em relação aos subprodutos, como o tripleto com deslocamento 1,07 ppm e o quinteto em 1,91 ppm, que não são sinais da DBU, como pode ser observado na análise de RMN de ^1H (Figura 44).

Além disso, também a partir da análise de RMN de ^{13}C *overnight* (Figura 45), na região do espectro entre 155 ppm e 175 ppm podem ser observados diversos picos que são característicos de compostos com grupamentos retiradores de elétrons como ésteres, amidas e carboxilatos. Nessa reação em específico, como o MeOH foi utilizado em quantidade estequiométrica em relação à base, pode-se observar a formação de dimetilcarbonato (DMC) com deslocamento em 157 ppm, que já foi reportado em reações de hidrogenação de CO_2 utilizando metanol. A formação de bicarbonato de DBU é pouco expressiva, levando em consideração a intensidade do pico em 159 ppm.

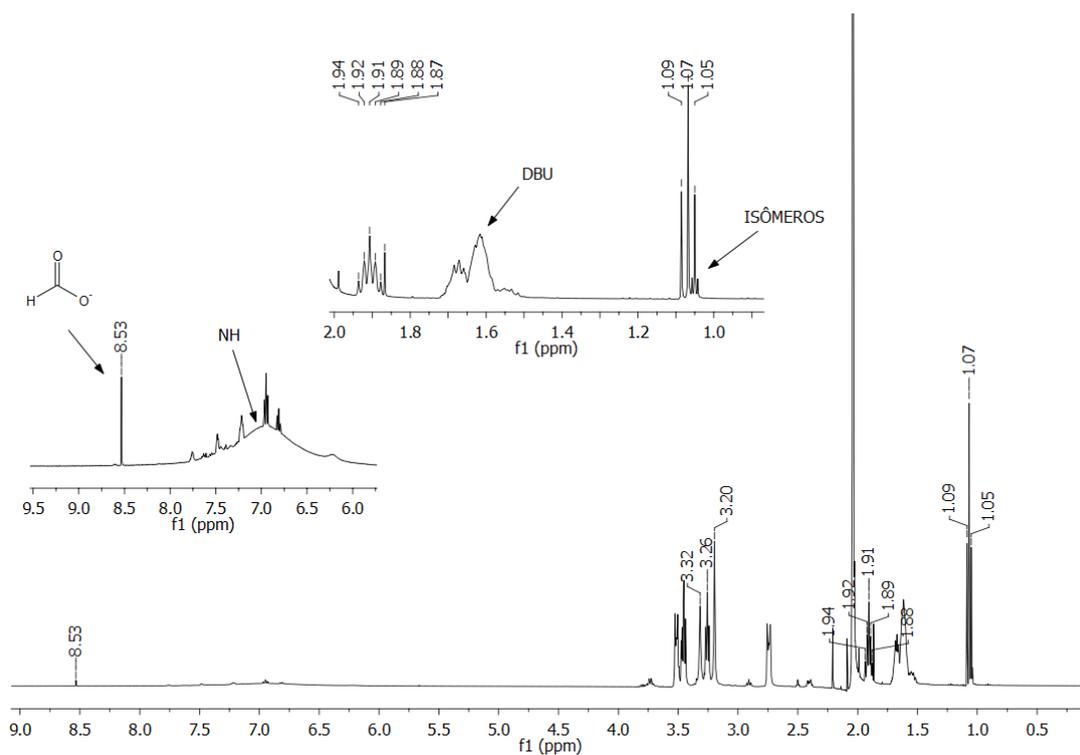


Figura 44. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação de CO_2 utilizando MeOH em quantidade estequiométrica em relação à base.

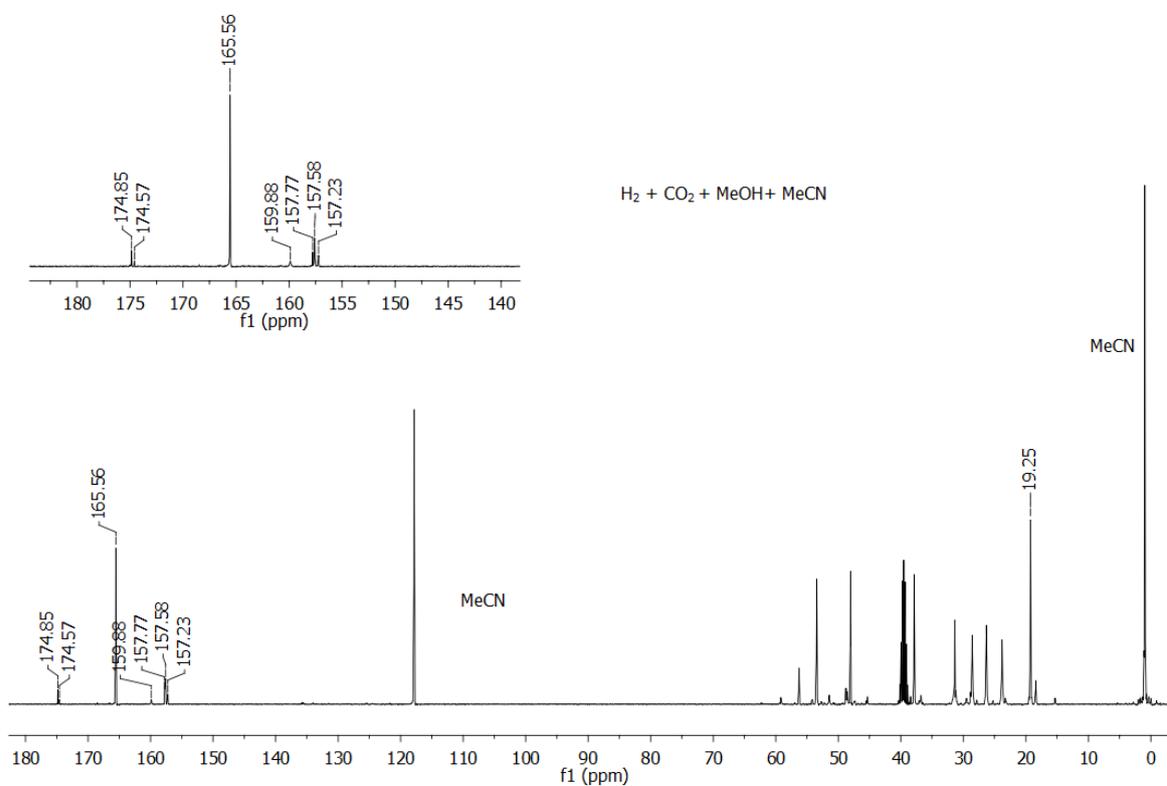


Figura 45. Análise de RMN de ^{13}C *overnight* da reação hidrogenação de CO_2 utilizando MeOH em quantidade estequiométrica em relação à base.

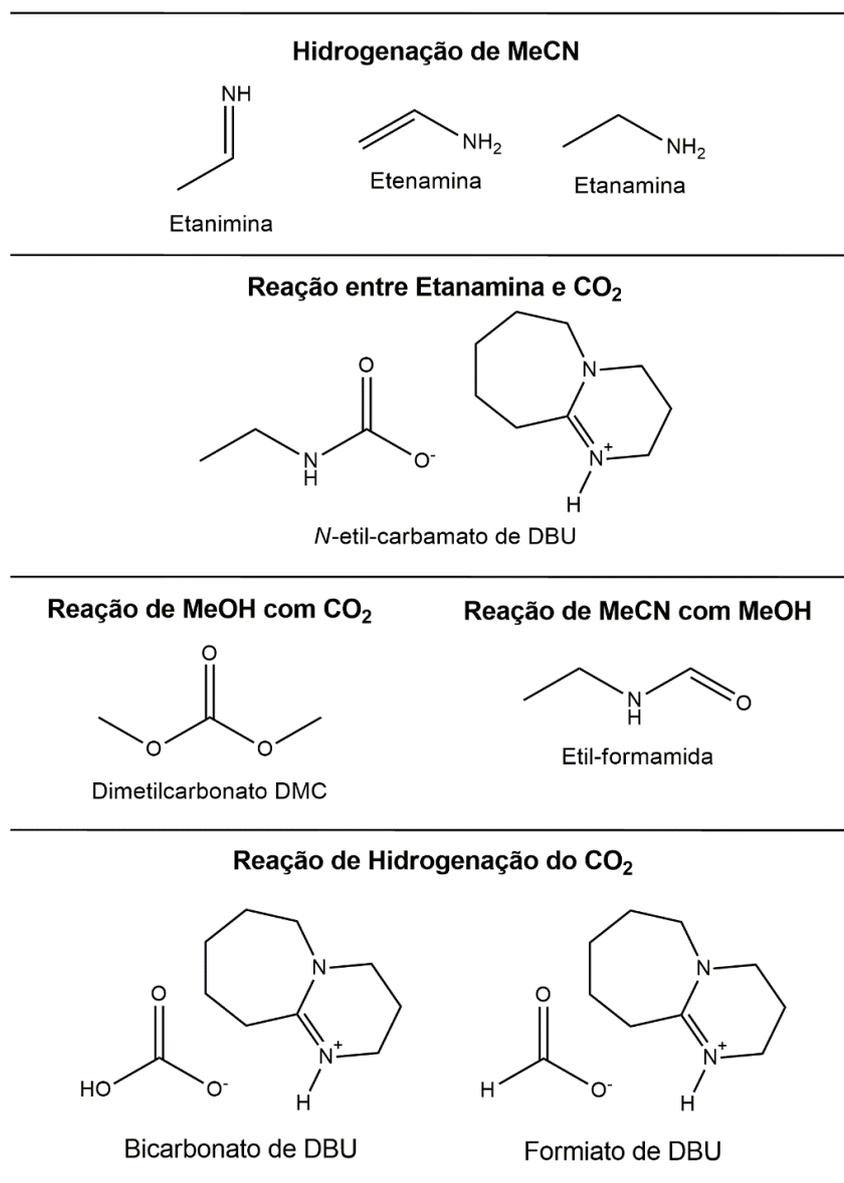


Figura 46. Possíveis produtos obtidos a partir da reação de hidrogenação de CO₂ utilizando MeOH como aditivo.

A partir dessas análises é possível perceber que a adição de MeOH em quantidade estequiométrica ao meio reacional faz com que a seletividade da reação seja modificada, e que além do formiato sejam obtidos diversos outros produtos. Dentre os produtos se pode citar acetamida, acetato de DBU, bicarbonato de DBU, dimetilcarbonato (reação entre CO₂ e MeOH), iminas e aminas (hidrogenação da acetonitrila), e a reação entre a etanamina formada e o CO₂, gerando seu respectivo carbamato, dentre outros possíveis. Na Figura 46 é possível observar algumas das espécies obtidas como subprodutos na reação de hidrogenação de CO₂ utilizando metanol.

Apesar da importância sintética dos compostos obtidos nas reações utilizando metanol como aditivo, tendo em vista que o produto de interesse é o ácido fórmico e seu derivado formiato, essas reações não foram mais exploradas. Além disso, houve formação de diversos subprodutos, o que demanda uma otimização maior do sistema catalítico para a síntese das moléculas de interesse.

Apesar desse tipo de reação não ser investigado neste trabalho, o complexo $[RuCl_2(SNS)(PPh_3)]$ se mostra um pré-catalisador bastante versátil e que pode ser utilizado para ativação de ligações duplas e triplas, na obtenção de diversos produtos de interesse industrial. Na próxima seção serão discutidas as reações de hidrogenação de CO_2 e a otimização do sistema catalítico com foco na obtenção de ácido fórmico e formiato.

5.3.4. Hidrogenação em tubo de RMN de alta pressão

Foi realizado um experimento de hidrogenação em tubo de alta pressão, para observação e acompanhamento da evolução da reação ao longo do tempo, bem como para uma possível detecção de intermediários reacionais. A quantidade de pré-catalisador foi aumentada, a fim de aumentar a quantidade das espécies cataliticamente ativas em solução, e assim poder identificá-las através das análises de RMN.

A mistura foi feita e houve precipitação de um sólido branco amarelado e que foi centrifugado. O líquido sobrenadante foi recolhido e adicionado ao tubo de RMN de safira de altas pressões, ao ar e sem utilizar técnicas de atmosfera inerte, e o tubo é então fechado e pressurizado. Foram adicionados 40 bar de uma mistura 1:1 de $CO_2:H_2$. Devido à sensibilidade do tubo de safira, a temperatura reacional foi mantida em 50 °C, pois a intenção não era obter a maior conversão em formiato de DBU mas observar o andamento da reação e as possíveis espécies cataliticamente ativas.

Na Figura 47 pode ser observado o análise de RMN de 1H da mistura reacional realizado após a aquisição do experimento de RMN de ^{13}C . É possível observar nitidamente a existência do hidrogênio ligado a DBU (N–H), um sinal largo com deslocamento em 12,58 ppm, confirmando a existência da espécie $[DBUH^+]$. Esse hidrogênio, por ser bastante lábil, não é observado comumente

nos outros experimentos, tendo em vista o contato com o ar e a preparação da amostra para o experimento de RMN.

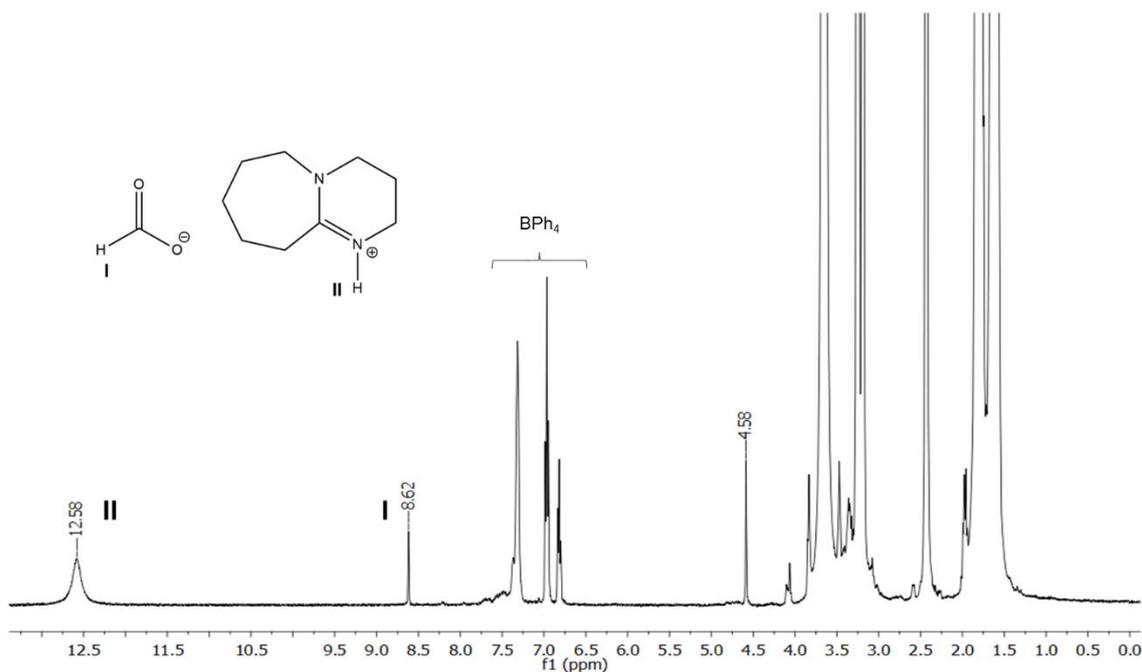


Figura 47. Análise de RMN de ^1H da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão.

No experimento em tubo de alta pressão, a mistura reacional não tem contato com a atmosfera externa, e não é necessária a adição de água deuterada para quantificação, tendo em vista ser uma análise qualitativa, então é possível observar o sinal N-H no espectro. A possibilidade deste sinal ser atribuído ao hidrogênio ácido do ácido fórmico O-H é descartada, tendo em vista que não há formação de formiato excedente à quantidade de base, então não há ácido fórmico livre, mas somente na forma de formiato.

Na Figura 47, os sinais referentes ao pré-catalisador que puderam ser observados no análise de RMN são do ânion BPh_4 , o que já era esperado. A quantidade de hidrogênios nesse grupamento é relativamente mais abundante do que a da porção catiônica da molécula. Para cada cátion do ligante SNS com carga $[\text{+}2]$ existem dois ânions BPh_4 . Na Figura 48 pode ser observado o análise de RMN de ^{13}C *overnight*, que será comentado em maiores detalhes a partir da ampliação em duas partes. Apenas dois sinais referentes aos carbonos do cátion

imidazólio podem ser observados, em 141,17 ppm e em 130,11 ppm, o outro sinal está mascarado pelo sinal do solvente CD₃CN, em 121 ppm.

Os sinais em 130,58 ppm e 126,74 ppm também são do ânion BPh₄. Na Figura 49 está a estrutura do complexo metálico [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] para comparação nos espectros de RMN, já com alguns valores de deslocamento para ¹³C assinalados. Na Figura 50 pode ser destacado o sinal do quarteto referente ao carbono ligado diretamente ao boro em 169,2 ppm, com *J* = 50 Hz que equivale a 8 carbonos. Não foi possível observar o pico referente ao CO₂ em solução, com sinal esperado em torno de 124 ppm.

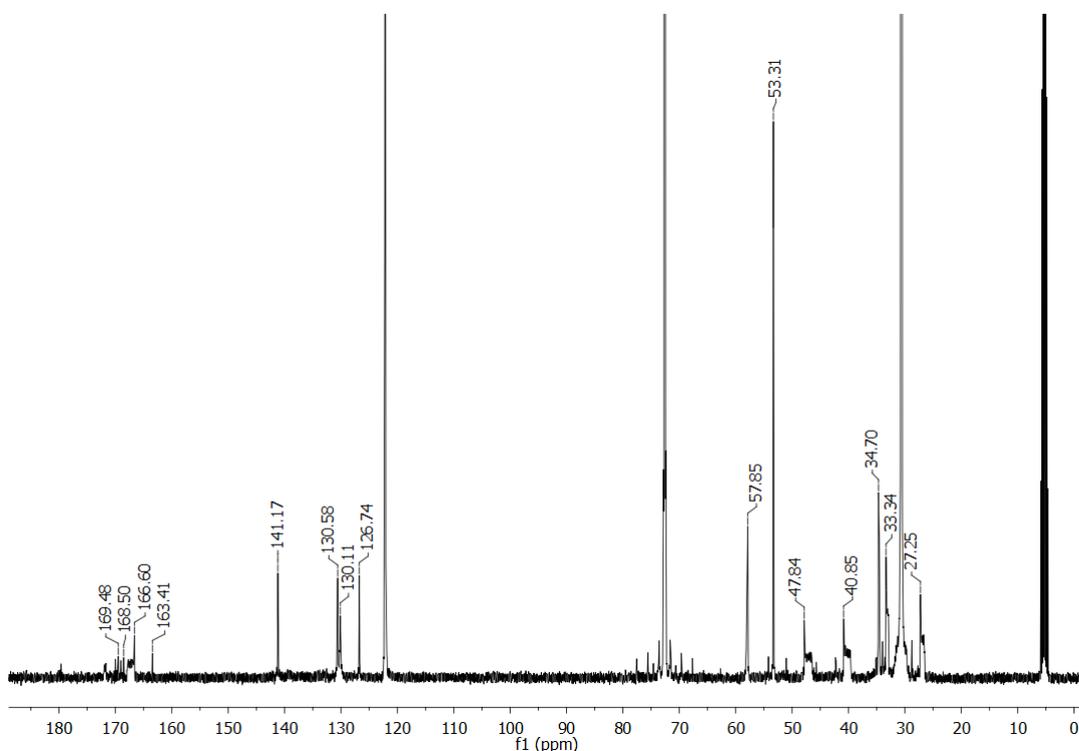


Figura 48. Análise de RMN de ¹³C *overnight* da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU em CD₃CN utilizando tubo de alta pressão.

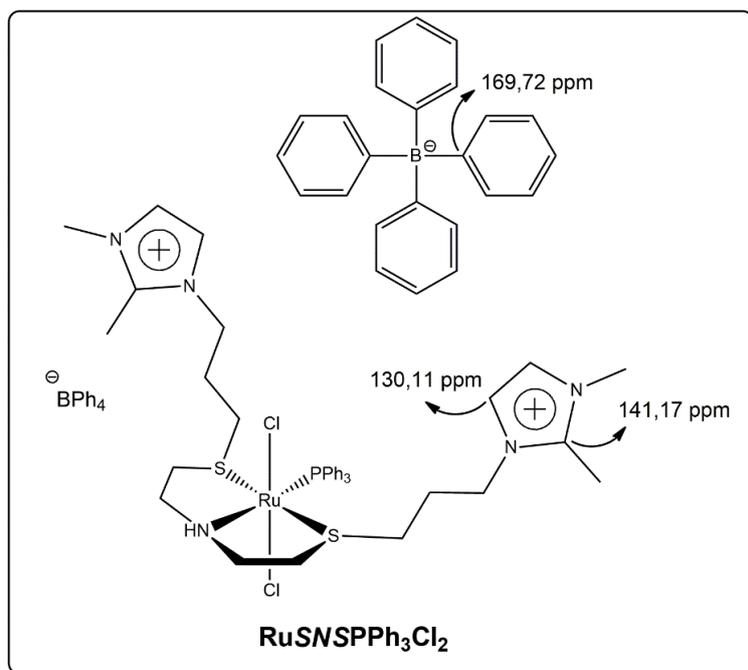


Figura 49. Estrutura do complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$ para comparação nas análises de RMN, com alguns valores de deslocamento assinalados.

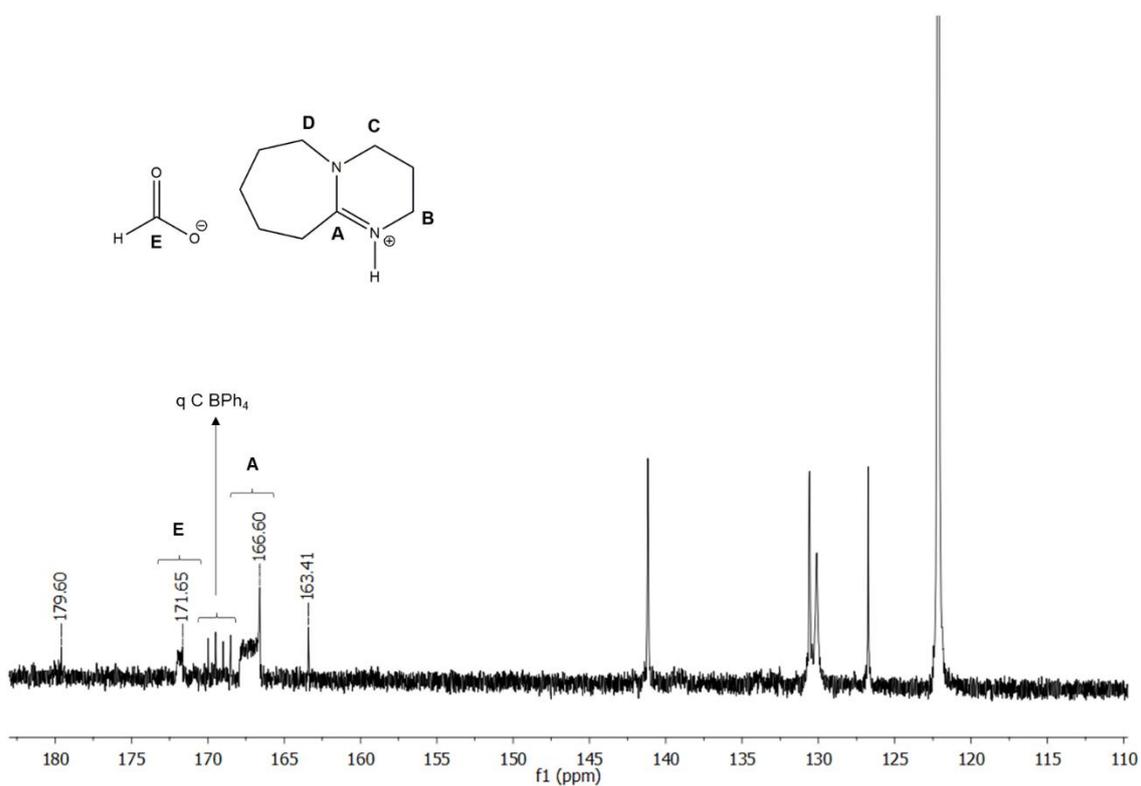


Figura 50. Análise de RMN de ^{13}C da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão, zoom entre 180 ppm e 110 ppm.

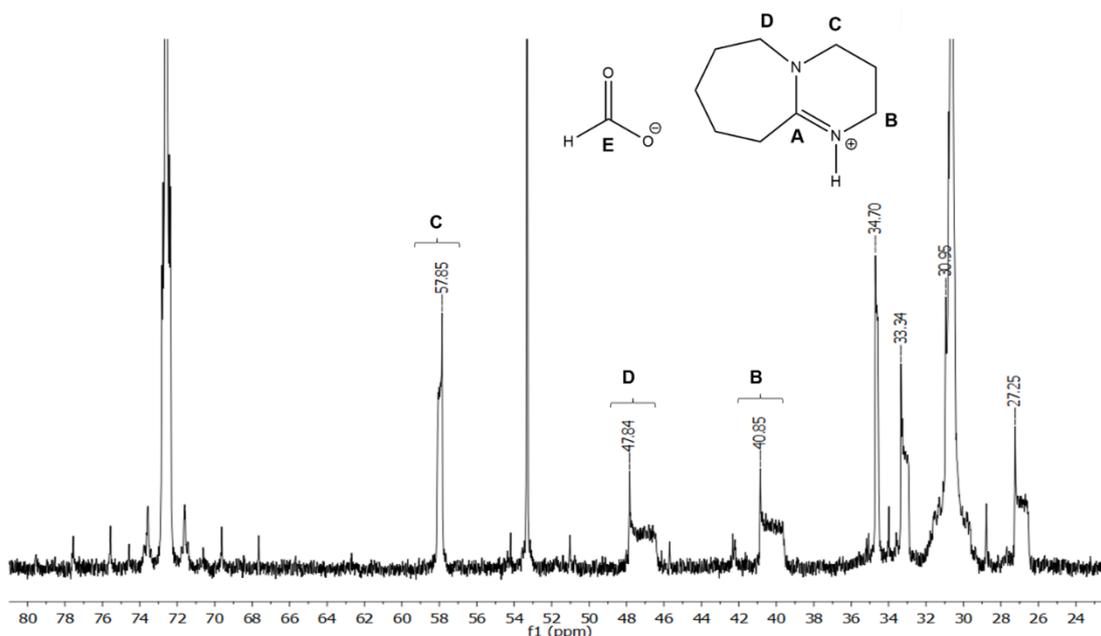
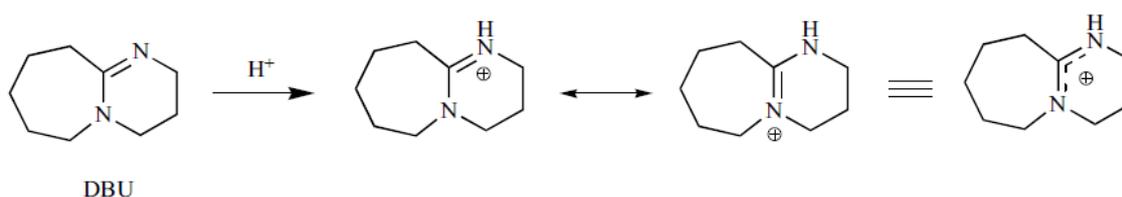


Figura 51. Análise de RMN de ^{13}C *overnight* da mistura reacional da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU em CD_3CN utilizando tubo de alta pressão, zoom entre 80 ppm e 24 ppm.

A presença de um nitrogênio adjacente é capaz de estabilizar as espécies protonadas, ¹⁰⁴ como pode ser observado no Esquema 16. No decorrer da reação, os carbonos imediatamente ao lado do nitrogênio da DBU, que fica protonado e com carga [+1], são os mais suscetíveis à variação do ambiente químico logo que a DBU fica protonada. Isso justifica porque há o deslocamento dos picos da DBU, que pode ser observado com maior clareza nas ampliações do análise de ^{13}C RMN *overnight* (Figura 50 e Figura 51).



Esquema 16. Estruturas de ressonância da DBU protonada. (Adaptado da Ref. 50)

É importante ressaltar que os experimentos não foram realizados com CO_2 enriquecido no isótopo de ^{13}C , além disso, não foi possível utilizar o solvente THF deuterado, como a CD_3CN utilizada, o que diminuiria a intensidade dos sinais do solvente na análise de RMN, então não foi possível através deste experimento a observação das espécies cataliticamente ativas envolvendo o CO_2 e o complexo metálico $[\text{RuCl}_2(\text{SNS})(\text{PPh}_3)]$. Apesar disso, o experimento foi importante a fim de observar a mudança do meio reacional ao longo da aquisição

do experimento, e que mesmo em temperatura ambiente a reação continua ocorrendo, apesar de isso ocorrer em uma taxa mais lenta.

5.3.5. *Ciclo catalítico da reação de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU*

Com o intuito inicial de investigar o mecanismo das reações de hidrogenação de CO₂, e identificar as espécies que participam do ciclo catalítico, foram realizados experimentos em tubo de RMN de alta pressão e análises de ESI-MS da mistura reacional logo após terminada a reação de hidrogenação de CO₂. Porém, apesar dessas análises terem sido bastante úteis para o desenvolvimento do trabalho, como já discutido em seções anteriores, não foi possível obter informações sobre as espécies cataliticamente ativas presentes na mistura reacional.

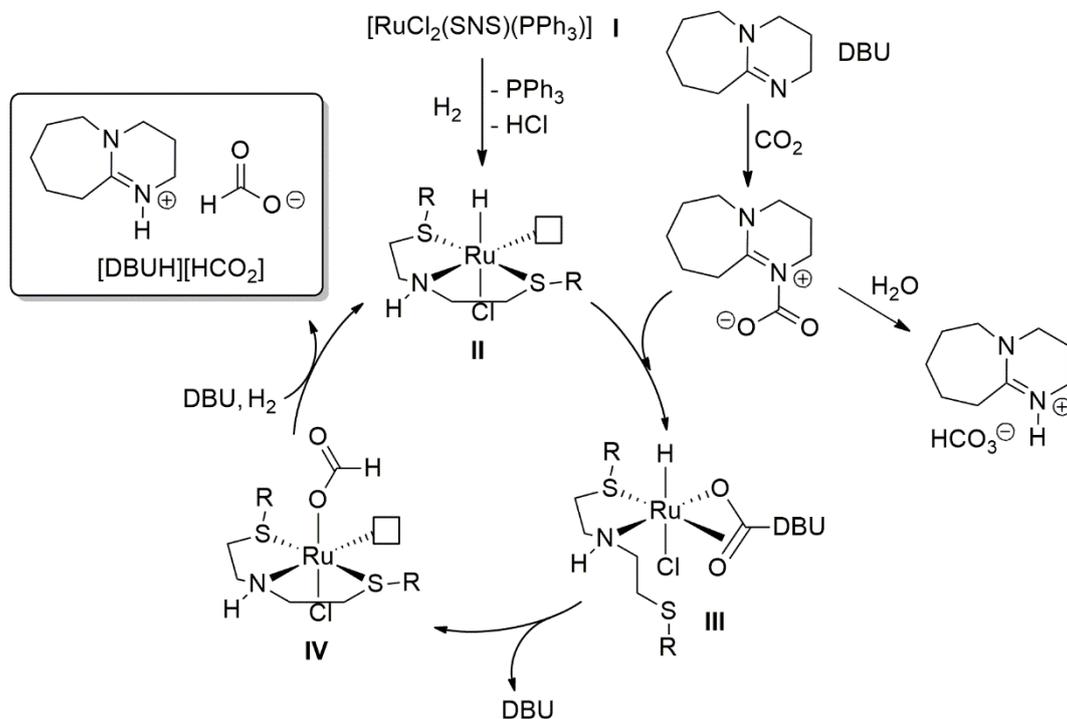
Na reação realizada em tubo de RMN de alta pressão foi adicionada uma quantidade bem maior do catalisador do que a utilizada normalmente nas reações, a fim de aumentar a concentração das espécies cataliticamente ativas. Além disso, foi utilizada acetonitrila deuterada, que para além de ser utilizada no *lock* do equipamento de RMN, houvesse uma diminuição dos picos associados ao solvente. Era esperado observar espécies em que o CO₂ estivesse interagindo com o cátion imidazólio, que também é a parte ionofílica do complexo SNS, já que essa é a parte que mais difere de um dos complexos metálicos SNS já aplicado para hidrogenação de CO₂. Apesar disso, não foi possível observar tais espécies, nessas condições reacionais.

Nas análises de ESI-MS da mistura reacional, foi possível observar o pico referente à base protonada, [DBUH]⁺, com massa molecular e distribuição isotópica compatíveis com a calculada e simulada, que apresentou a maior intensidade dentre todos os picos da análise. Isso impediu a observação de outras espécies, presentes no meio reacional em menor quantidade, tais como as envolvidas no ciclo catalítico. Isso é justificável, pois as espécies contendo rutênio são bem menos abundantes, mesmo quando o único componente da solução era o complexo [RuCl₂(SNS)(PPh₃)], como se pôde observar na seção de caracterização, o que significa que no meio reacional, a probabilidade de observação dessas espécies é ainda menor.

Apesar de não se obter as informações desejadas dos experimentos realizados, a partir das investigações do sistema catalítico durante a sua

otimização e ao longo de todo o trabalho desenvolvido, com base em evidências obtidas a partir das reações realizadas, e com o amparo da literatura, foi possível propor um mecanismo para a reação de hidrogenação de CO₂ em que o complexo metálico obtido neste trabalho, [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] é aplicado como pré-catalisador.

A proposta de mecanismo para a reação de hidrogenação de CO₂ utilizando o complexo [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] como pré-catalisador pode ser observada no ciclo catalítico descrito no Esquema 17. A primeira etapa do ciclo se dá pela coordenação de H₂, associada a saída de uma molécula de HCl e do ligante trifenilfosfina (PPh₃) da esfera de coordenação do metal Ru. O ligante PPh₃ é bastante lábil, e a sua saída da esfera de coordenação do metal em solução foi confirmada nas análises de RMN de ³¹P do complexo. O complexo [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] (I) tem 18 elétrons, e com a perda da PPh₃ fica um complexo de 16 elétrons (II), mais reativo do que o seu precursor, e com um sítio de coordenação livre para as próximas etapas do ciclo catalítico.



Esquema 17. Ciclo catalítico proposto para o mecanismo da reação de hidrogenação de CO₂ utilizando o complexo ionofílico [RuCl₂(SNS)(PPh₃)] como pré-catalisador.

Na próxima etapa do ciclo catalítico, uma porção do ligante *SNS*, que mostrou ser lábil a partir dos experimentos de RMN, gera um sítio vacante ao se descoordenar do centro metálico, possibilitando que o aduto carbamato de DBU, formado a partir da reação entre a base DBU e o CO₂, se coordene ao centro metálico, formando o intermediário (III). Paralelamente, a DBU e o CO₂ formam o aduto carbâmico, que, em presença de água, pode resultar na precipitação de bicarbonato de DBU. Na próxima etapa há a inserção de hidreto que gera um sítio vacante e formação da espécie (IV). A partir da espécie (IV), nova molécula de H₂ e a base DBU, é possível obter o formiato de DBU.

A funcionalidade *N-H* foi escolhida para ser parte da estrutura do ligante *SNS* devido ao papel desempenhado nas etapas que envolvem a adição oxidativa da molécula de H₂ e a inserção de hidreto. Apesar de não ter sido representado no ciclo catalítico, não pode ser descartada a influência do grupamento *N-H*, que deve apresentar o comportamento de facilitar a coordenação da molécula de H₂, já descrito na literatura, para reações de hidrogenação de CO₂ catalisada por complexos de Ru com ligantes tridentados PNP (Ru-*PNP*).¹⁰⁵

Apesar de não ter sido possível observar através dos experimentos já descritos anteriormente, como ESI-MS e RMN, os intermediários do ciclo catalítico nos quais a parte ionofílica do ligante interage com o CO₂, é possível inferir essa parte da estrutura do ligante desempenhe um papel importante na reação de hidrogenação de CO₂. Pode-se prever a interação entre o CO₂ e a porção ionofílica do ligante *SNS*, quando se leva em consideração a grande afinidade do CO₂ com a porção imidazólio, já reportada em estudos de fisissorção e de quimissorção de CO₂, em líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio.¹⁰⁶

5.3.1. Quantificação por análise de RMN de ¹H

De uma forma geral, muitos dos trabalhos apresentados na literatura utilizam a técnica de RMN para quantificação de produtos nas reações de hidrogenação de CO₂.¹⁰⁷ A técnica de RMN de ¹H foi escolhida como método de análise dos produtos das reações de hidrogenação de CO₂, bem como de sua quantificação, pois apresenta diversas vantagens para o uso neste sistema se comparada à outras técnicas disponíveis.

Como os principais produtos formados nas reações de hidrogenação são sais, como o formiato de DBU e bicarbonato de DBU, técnicas de cromatografia gasosa não são indicadas para produtos iônicos e com grande massa molecular. A técnica de ESI-MS é utilizada qualitativamente para confirmar a presença dos íons $[\text{DBUH}]^+$ e $[\text{HCOO}]^-$. Além disso, as análises de RMN de ^1H foram escolhidas devido à rapidez de preparo das amostras e da análise, evitando a decomposição do formiato de DBU em H_2 e CO_2 .

O preparo da amostra é diferente para cada tipo de reação realizada. Às reações em MeCN, por ter formação de precipitados, é realizada a adição de 500 μL de água deionizada antes da retirada de alíquota da reação, a fim de homogeneizar a mistura reacional e obter uma amostra representativa da solução para quantificação. Para as reações com mistura de solventes orgânicos MeCN/THF ou em líquidos iônicos, não há necessidade da adição de água, pois não há precipitação de sais. Apesar disso, foi realizado um teste adicionando água em uma das reações de hidrogenação de CO_2 utilizando a mistura MeCN/THF e foi realizada a quantificação em formiato, que foi comparada com a anterior sem a adição da água, apresentando uma diferença de menos de 2% no rendimento. Ao levar em consideração o erro de 5% da técnica de RMN, foi decidido por não adicionar água nas amostras, diminuindo a quantidade de solventes no meio reacional e possíveis interferências nos produtos presentes na amostra.

Foram adicionados 100 μL de solvente deuterado em cada amostra para realizar o *lock* do equipamento, sendo que nas reações em solvente orgânico ou em misturas com água, foi utilizado o DMSO deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) e nas reações em líquido iônico foi utilizada acetonitrila deuterada (CD_3CN). Todas as amostras foram analisadas no mesmo equipamento (Varian MR400). As análises de RMN de ^1H foram feitas com 32 *scans* e tempo de relaxação de 20 s. O ângulo de pulso de todas as amostras é de 90° . Nessa configuração, os experimentos de RMN levam um tempo de cerca de 15 minutos para cada amostra.

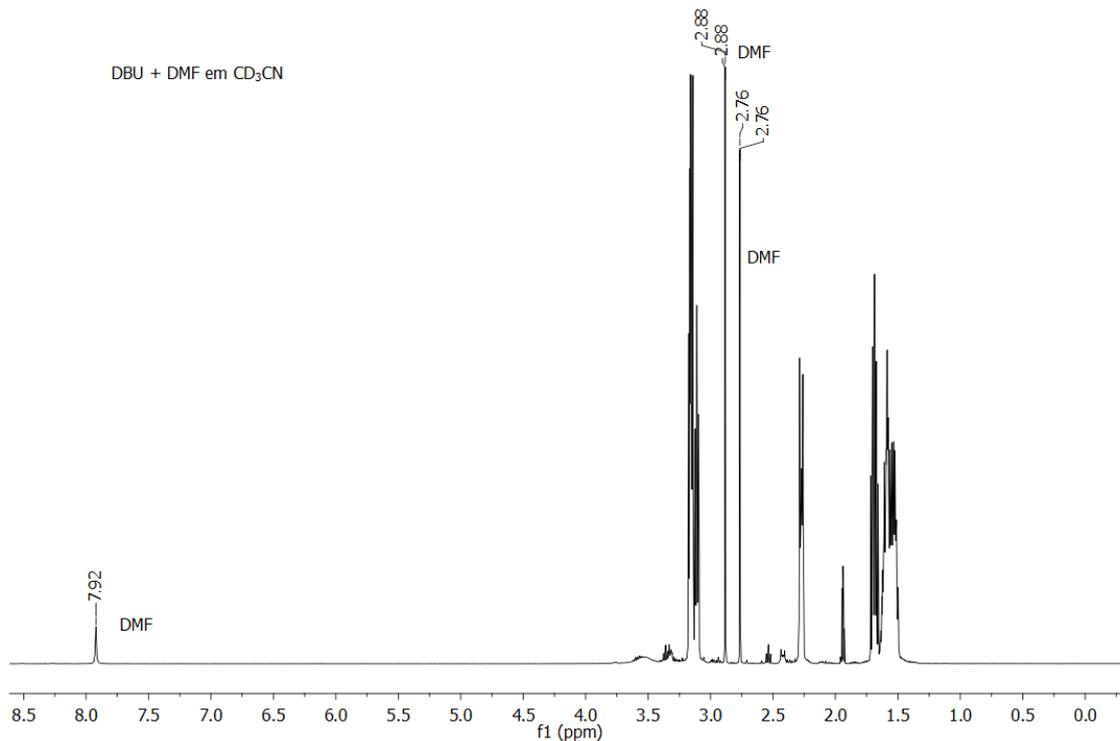


Figura 52. Análise de RMN de ¹H da base DBU e do padrão interno DMF em CD₃CN.

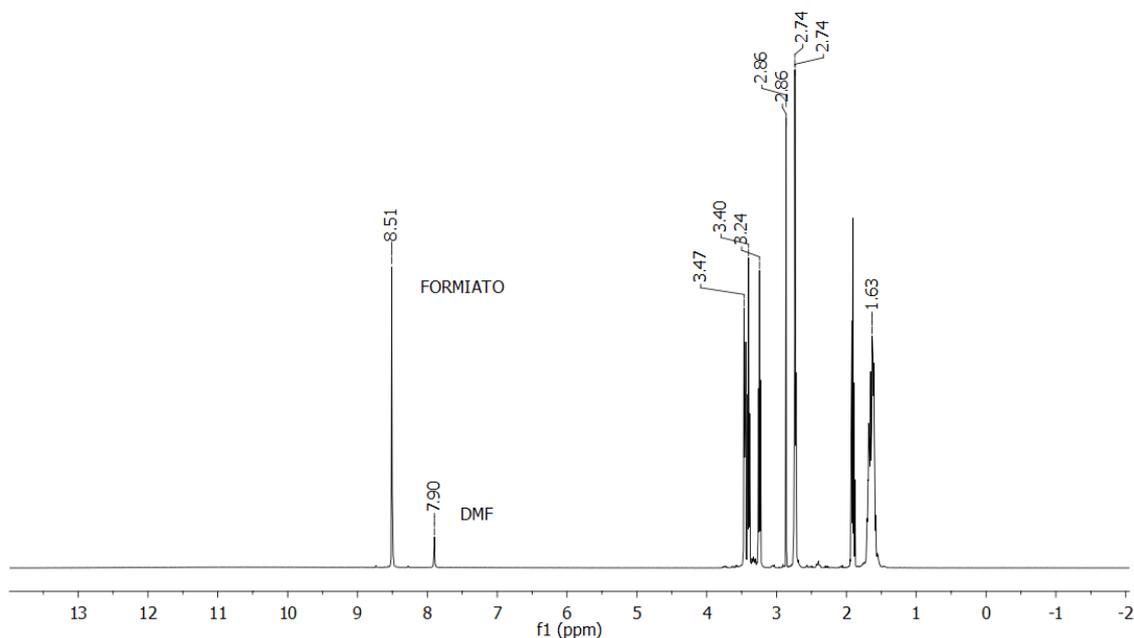


Figura 53. Análise de RMN de ¹H de uma mistura entre a base DBU e ácido fórmico, e o padrão interno DMF em CD₃CN.

Todas as manipulações dos dados adquiridos no equipamento foram realizadas utilizando o *software* MestreNova®. A partir do arquivo em formato

FID da análise de RMN foi utilizada a operação de Transformada de Fourier no gráfico de ^1H . Foi realizada a correção da linha de base de cada uma das análises utilizando a ferramenta *Full Auto Wittaker Smoother* e a partir daí foram extraídas as áreas dos picos referentes ao formiato e a DMF, que foram identificados anteriormente a partir de dados da literatura e também de padrões com misturas de DBU e DMF em CD_3CN (Figura 52) e com ácido fórmico, DBU e DMF (Figura 53).

Nenhuma outra manipulação do espectro foi realizada, tendo em vista a grande diferença de intensidade dos picos de solvente em comparação aos picos de DMF e do analito formiato, o que poderia deformar a região entre 7,00 ppm e 9,00 ppm, já que os sinais do solvente são bastante intensos e qualquer operação realizada no gráfico utiliza os sinais mais intensos como referência. As áreas dos picos foram obtidas manualmente pelo mesmo motivo.

É importante ressaltar que está associada à técnica de RMN um erro de 5% na quantificação e que quanto menor o rendimento obtido, maior pode ser o erro associado à quantificação tendo em vista que o sinal está muito próximo à linha de base. Para análises com um cálculo de menos de 10% de rendimento, será indicado como traços. Apesar disso, para as reações com mais de 50% de rendimento em formiato, pode-se associar um erro da técnica de 5% para mais ou para menos.

Para a quantificação de formiato utilizando a DMF como padrão, não há necessidade de realizar curva de calibração, pois o hidrogênio da DMF utilizado para obtenção da área e relação com a quantidade de mols, guarda a proporção de um equivalente quando comparado ao hidrogênio do formiato, como pode ser observado na Figura 54. Além disso, o sinal do formiato, que está localizado em 8,50 ppm é bastante próximo ao sinal da DMF, que está em 7,90 ppm, e isso diminui os erros que poderiam estar associados à distância entre o sinal do padrão e o sinal do analito. Outro ponto a ser destacado é que próximo aos dois sinais não existem sinais que possam interferir na obtenção da integral manual, podendo diferenciar os picos de forma adequada para obter uma área confiável para a quantificação.

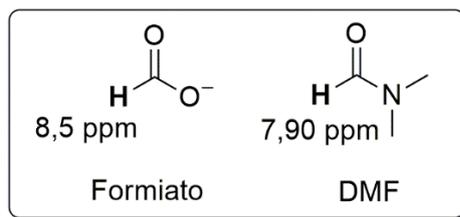


Figura 54. Comparação entre o hidrogênio do DMF e o hidrogênio do formiato utilizados na quantificação de RMN de ^1H .

Como pode ser observado, na Figura 55 está um espectro típico das análises de RMN de ^1H da mistura reacional de uma reação de hidrogenação de CO_2 em solvente orgânico e com DBU como base, espectro esse utilizado para quantificação do formiato. Quando a reação tem grande rendimento em formiato de DBU se observa um alargamento do pico do formiato. Isso é bastante característico, sendo possível prever um grande rendimento durante a realização da análise de RMN, antes mesmo de calculá-lo. Isso é possível já que todas as amostras são preparadas com quantidade de alíquota de mistura reacional padronizada ($700 \mu\text{L}$), soluções com maior rendimento tem um alargamento do pico de formiato em relação às com menor rendimento.

Esse alargamento do pico do formiato pode ser explicado principalmente pois o aumento de concentração em formiato, e conseqüentemente em ácido fórmico, propicia a formação de ligações de hidrogênio entre duas moléculas de ácido fórmico, formando dímeros. Além disso, com o aumento da quantidade de formiato no meio reacional, também ocorre um aumento do pH do meio, o que influencia no alargamento do pico do formiato.

Para o estudo das reações de hidrogenação de CO_2 a formiato utilizando líquidos iônicos como solventes, foi preparada uma amostra padrão com mistura de DBU e HCOOH em excesso e o líquido iônico $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$, a fim de localizar precisamente e confirmar o deslocamento dos picos associados ao líquido iônico e ao ácido fórmico. A análise de RMN de ^1H dessa mistura pode ser observada na Figura 56. É importante destacar que o sinal do hidrogênio ácido do ácido fórmico se desloca ao longo da aquisição do espectro, criando uma cauda para o pico, em $10,57 \text{ ppm}$. O sinal do hidrogênio do LI $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$ utilizado como padrão para a quantificação do formiato aparece com deslocamento em $8,44 \text{ ppm}$, e o sinal do hidrogênio do formiato, com excesso de ácido fórmico em relação à DBU, aparece em $8,12 \text{ ppm}$.

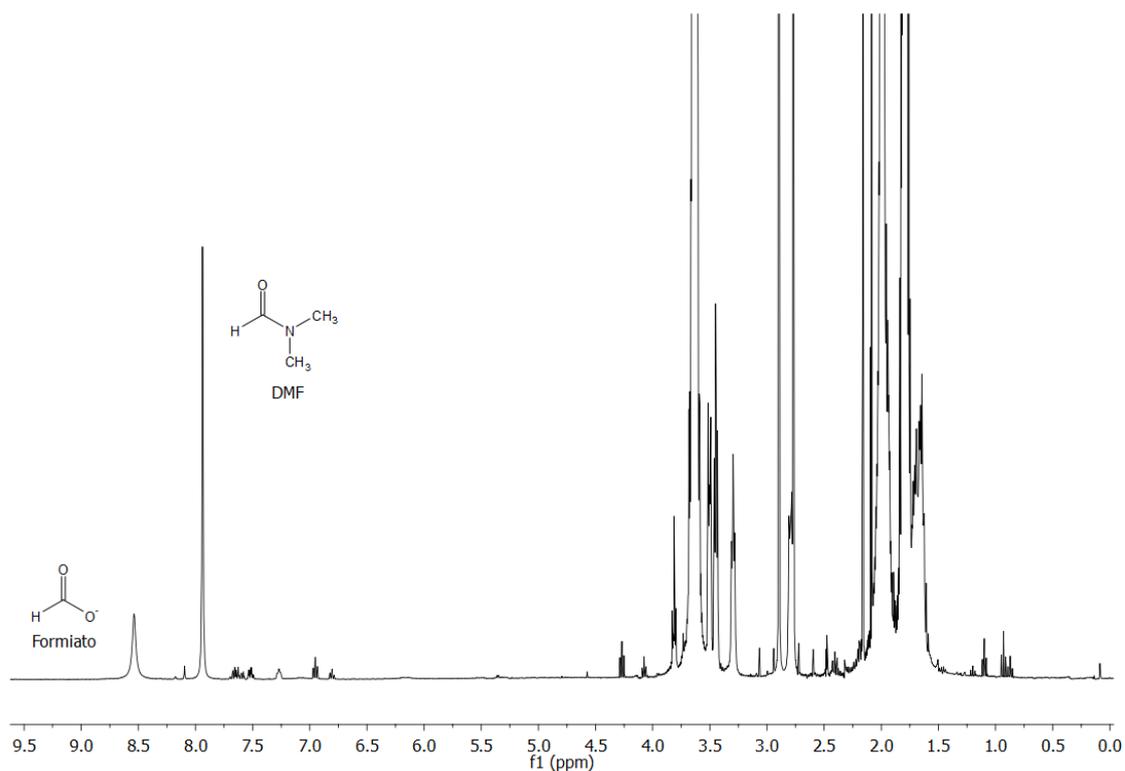


Figura 55. Análise de RMN de ^1H típico obtido depois da reação de hidrogenação de CO_2 a formiato de DBU utilizando DMF como padrão interno para quantificação.

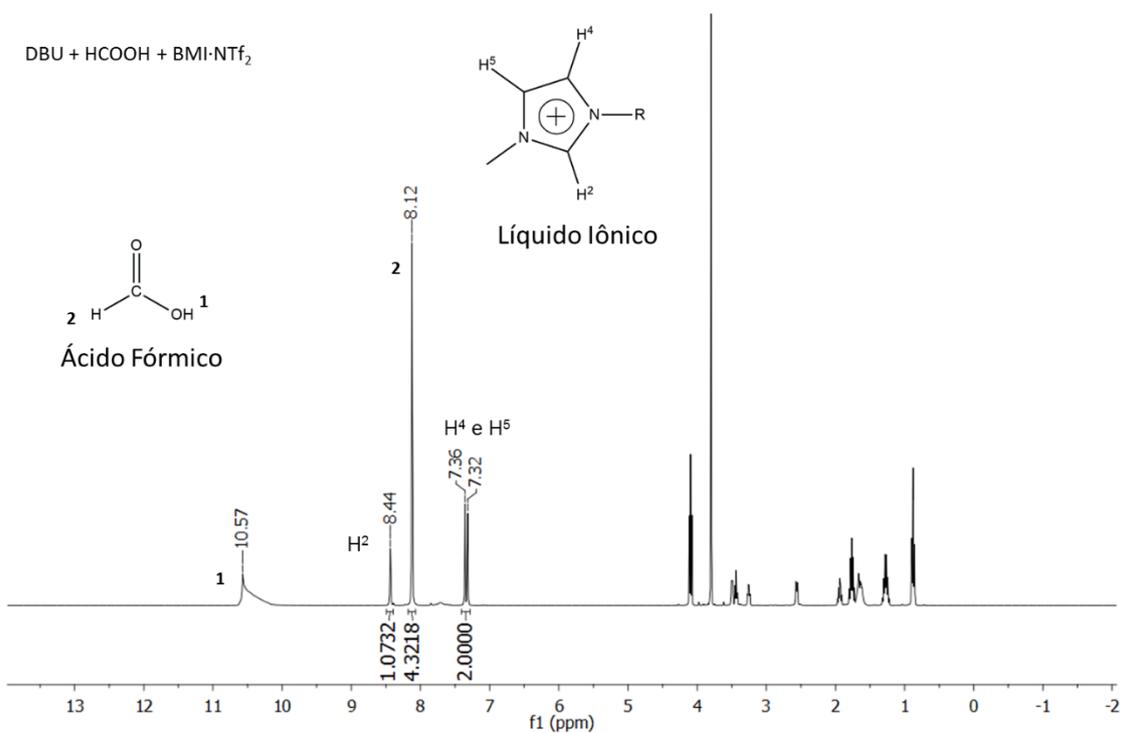


Figura 56. Análise de RMN de ^1H da mistura DBU, HCOOH e BMI.NTf_2 em CD_3CN utilizado como padrão para localização dos picos do analito.

Na mistura reacional, tanto para o LI com cátion BMI, quanto para o com cátion OMI, o pico do hidrogênio do formiato apresenta um deslocamento em relação ao mesmo pico quando em excesso de ácido fórmico. É possível identificá-lo e diferenciá-lo do pico do hidrogênio do líquido iônico através da obtenção das áreas dos picos, tendo em vista que a área para o hidrogênio H² do imidazólio precisa integrar para 1 equivalente quando a soma das áreas dos hidrogênos H⁴ e H⁵ integram para 2 equivalentes, e a área do pico do formiato geralmente não integra para um número inteiro quando comparada à área dos outros picos.

Para a quantificação do analito formiato, o próprio líquido iônico é utilizado como padrão interno, a partir da área associada ao pico do hidrogênio ligado ao carbono 2 do cátion imidazólio (C²H).¹⁰⁸ Na Figura 57 pode ser observada uma comparação entre o deslocamento dos sinais, tanto do formiato quanto do H² do líquido iônico, utilizados na quantificação por RMN de ¹H, para os dois líquidos iônicos utilizados nas reações de hidrogenação de CO₂ a formiato. Os valores de deslocamento dos picos podem sofrer alterações, e dependem do rendimento da reação.

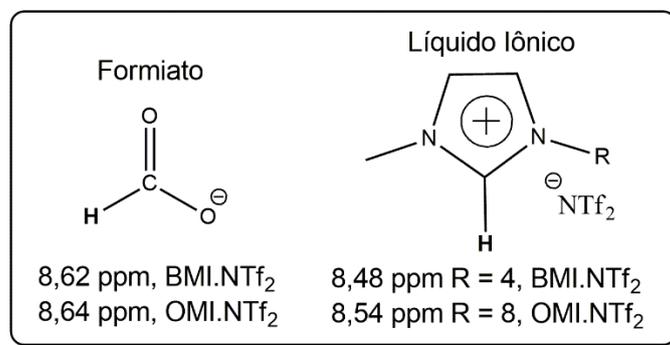


Figura 57. Comparação entre o hidrogênio do líquido iônico e o hidrogênio do formiato utilizados na quantificação através de RMN de ¹H.

Na quantificação de formiato das análises de RMN das reações de hidrogenação realizadas em líquidos iônicos como solvente, a área dos picos dos três hidrogênios do imidazólio foram comparadas a fim de observar qual deles seria o melhor para realizar a quantificação em relação ao hidrogênio do formiato. Isso é necessário tendo em vista a possibilidade de uma abstração do hidrogênio H² do imidazólio pela base, e com isso apresentar uma quantidade de hidrogênios menor do que a real, com uma área menor do que a real, e um valor de rendimento em formiato subestimado.

Dessa forma, a área dos hidrogênios do H⁴ e H⁵ foram comparadas à área do hidrogênio do H² do imidazólio. Tendo em vista que não há resolução suficiente para quantificar os hidrogênios do H⁴ e H⁵ separadamente. Comparando-se ao valor da área do hidrogênio H², foi obtido um valor compatível, de 1 equivalente para H² e de dois equivalentes para H⁴ e H⁵.

Na Figura 58 pode ser observado um espectro típico de RMN de ¹H da mistura reacional obtido depois da reação de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU realizada em líquido iônico BMI·NTf₂. Em destaque estão os picos do formiato em 8,62 ppm e o pico do hidrogênio ligado ao carbono 2 (C₂) do cátion imidazólio, H². É possível observar o deslocamento já mencionado do hidrogênio do formiato para a região de 8,60 ppm. É importante ressaltar que, apesar do pico do formiato estar visualmente muito pequeno quando comparado ao pico do hidrogênio do líquido iônico, não se pode esquecer que o líquido iônico é o solvente/meio reacional utilizado, e está em quantidade de 5 mL, o que mostra que o formiato é obtido com grande rendimento, comparativamente à quantidade de solvente.

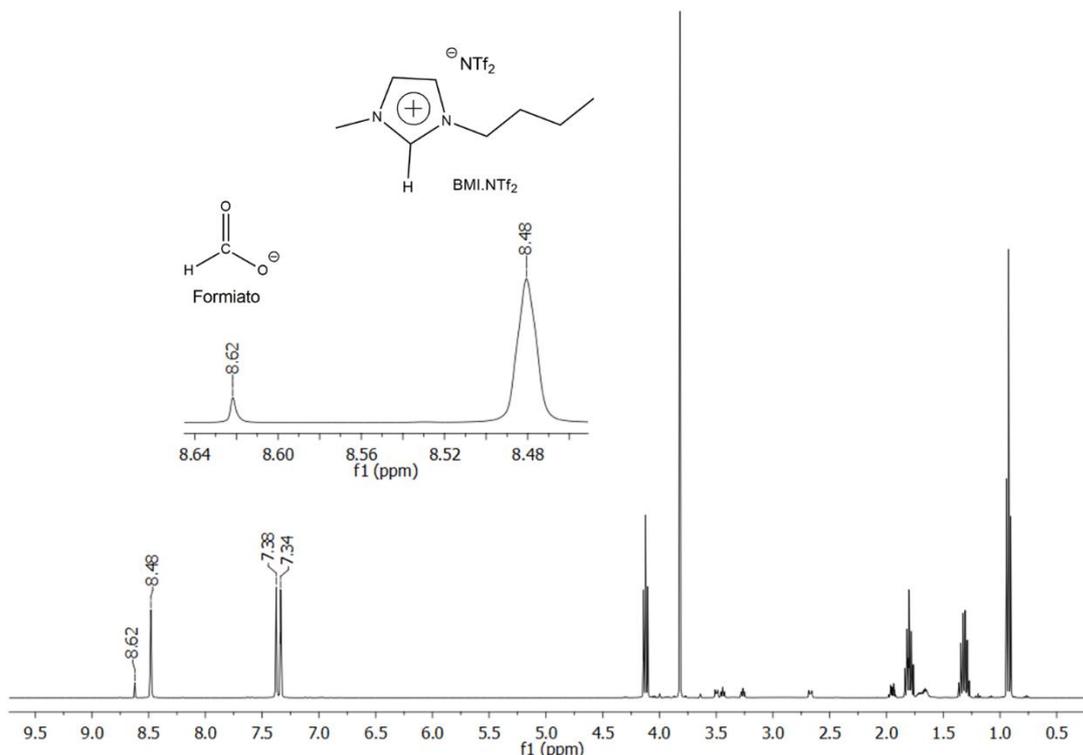


Figura 58. Análise de RMN de ¹H típico obtido depois da reação de hidrogenação de CO₂ a formiato de DBU realizada em líquido iônico, utilizado como padrão interno para quantificação.

A partir das análises de RMN de ^1H foi possível identificar a formação de formiato, produto alvo deste trabalho, e quantificar o rendimento em formiato de DBU para as diversas reações de hidrogenação de CO_2 , possibilitando a otimização do sistema em solventes orgânicos e a transposição para reações em líquidos iônicos. Os cálculos são demonstrados em maiores detalhes na Parte Experimental e os espectros pertinentes estão na seção de Anexos deste documento.

6. Conclusão

Neste trabalho foram sintetizados quatro novos sais de tialquilimidazólio estáveis ao ar, com síntese utilizando água como solvente, sendo dois deles líquidos iônicos. Um dos sais foi utilizado como ligante SNS, na síntese de um complexo ionofílico de rutênio sulfurado inédito, que foi aplicado com sucesso em reações de hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico/formiato.

Este estudo consiste no primeiro registro de que se tem notícia, de um complexo metálico de rutênio contendo ligante ionofílico sulfurado, que se mostra ativo em reações de hidrogenação de CO₂. Além disso, o sistema se mostrou robusto pois a pesagem do catalisador, a montagem do sistema e a preparação da amostra para quantificação é realizada totalmente ao ar. Isso é uma grande vantagem, tendo em vista que processos que necessitam de atmosfera inerte exigem um cuidado e aparato muito maior para realização dos experimentos, bem como para estocagem do catalisador.

Além dos resultados favoráveis para a obtenção de formiato de DBU, foi possível observar que o complexo metálico [RuSN₂Cl₂PPh₃] não é sensível ao ar e à água. Também foi possível obter produtos como: bicarbonato de DBU em reação paralela de captura de CO₂; dimetilcarbonato como reação paralela com MeOH como aditivo; acetamida e ácido acético em reações de hidratação de acetonitrila. Essa última aplicação reforça que o complexo não é sensível à água ou umidade.

No sistema desenvolvido neste trabalho utilizando as misturas de solvente THF/MeCN na reação à 80 °C, por 16 horas, em uma pressão de 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ é possível obter um rendimento de 100% em formiato de DBU; em reação nas mesmas condições por 5 horas, obtém-se um rendimento de 98% de formiato de DBU. Para a reação à 90 °C em uma pressão de 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ é possível obter 90% de rendimento de formiato de DBU em apenas 2 horas.

A partir disso foi realizada a transposição do sistema catalítico de solventes orgânicos convencionais para líquidos iônicos, onde foram obtidos resultados promissores: a partir da reação à 80 °C em 5 mL de BMI.NTf₂ em uma pressão de 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ se obtém em 5 horas de reação 87% de rendimento em formiato de DBU; já para a reação em OMI.NTf₂ em uma

pressão de 20 bar de CO₂ e 20 bar de H₂ é possível obter 100% de rendimento em formiato de DBU em 2 horas de reação. O complexo metálico de rutênio obtido é um composto ionofílico, o que permite a sua utilização em reações de hidrogenação de CO₂ em sistemas bifásicos contendo um meio polar como líquido iônico.

Além disso, a porção ionofílica presente no ligante desempenha papel importante na estrutura eletrônica do ligante e, possivelmente, do complexo metálico utilizado como catalisador, tendo em vista que essa é a maior diferença entre os complexos de rutênio *SNS* já utilizados e reportados na literatura e que não se mostraram efetivos nas reações de hidrogenação de CO₂.

Essa hipótese é corroborada a partir dos estudos de DFT realizados para comparação entre ligantes *SNS* convencionais e ligantes *SNS* ionofílicos, já que há modificação dos orbitais LUMO a partir da introdução de uma porção polar no ligante, que fica concentrado sobre os anéis imidazólio quando observado o cátion e fica acima do ânion brometo quando analisada a estrutura do sal.

Além de utilizar a propriedade de ancoragem do catalisador em meios polares como LIs, os ligantes ionofílicos tem a capacidade de modificar sinergicamente a reatividade dos complexos metálicos. Através deste trabalho é possível confirmar a vasta aplicabilidade de complexos metálicos de rutênio com ligantes do tipo *SNS*, como potenciais substitutos de difosfinas.

7. Referências Bibliográficas

- (1) Empresa de Pesquisa Energética – EPE. *Balanco Energético Nacional 2021 - Ano Base 2020*; Rio de Janeiro, 2021.
- (2) Ministério de Minas e Energia, E. de P. E. – E. *PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2030*; 2021; Vol. 1.
- (3) Companhia Nacional de Abastecimento - (CONAB). Acompanhamento Da Safra Brasileira - CANA DE AÇÚCAR. *Obs. Agrícola 2021*, 8 (2), 1–62.
- (4) Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (2), 434–504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>.
- (5) Simon, N. M.; Zanatta, M.; dos Santos, F. P.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J.; Dupont, J. Carbon Dioxide Capture by Aqueous Ionic Liquid Solutions. *ChemSusChem* **2017**, 10 (24), 4927–4933. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701044>.
- (6) Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Carbon Dioxide-to-Methanol Single-Pot Conversion Using a C-Scorpionate Iron(II) Catalyst. *Green Chem.* **2017**, 19 (20), 4811–4815. <https://doi.org/10.1039/c7gc01993a>.
- (7) Otto, A.; Grube, T.; Stolten, D. Environmental Science Closing the Loop : Captured CO₂ as a Feedstock in the Chemical Industry. **2015**, 3283–3297. <https://doi.org/10.1039/c5ee02591e>.
- (8) Sakakura, T.; Choi, J. C.; Yasuda, H. Transformation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2365–2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>.
- (9) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. The Teraton Challenge. A Review of Fixation and Transformation of Carbon Dioxide. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (1), 43–81. <https://doi.org/10.1039/b912904a>.
- (10) Asare Bediako, B. B.; Qian, Q.; Han, B. Synthesis of C₂+Chemicals from CO₂ and H₂ via C-C Bond Formation. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (10), 2467–2476. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00091>.
- (11) Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Goepfert, A. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (33), 12881–12898. <https://doi.org/10.1021/ja202642y>.
- (12) Leitner, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, 34 (20), 2207–2221. <https://doi.org/10.1002/anie.199522071>.
- (13) Lunev, N. K.; Shmyrko, Y. I.; Pavlenko, N. V.; Norton, B. Selective Formation of Formaldehyde from Carbon Dioxide and Hydrogen over PtCu/SiO₂. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15 (2), 148–150.

[https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200102\)15:2<148::AID-AOC104>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200102)15:2<148::AID-AOC104>3.0.CO;2-N).

- (14) Kothandaraman, J.; Dagle, R. A.; Dagle, V. L.; Davidson, S. D.; Walter, E. D.; Burton, S. D.; Hoyt, D. W.; Heldebrant, D. J. Condensed-Phase Low Temperature Heterogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (19), 5098–5103. <https://doi.org/10.1039/c8cy00997j>.
- (15) Mimura, N.; Takahara, I.; Saito, M.; Hattori, T.; Ohkuma, K.; Ando, M. Dehydrogenation of Ethylbenzene over Iron Oxide-Based Catalyst in the Presence of Carbon Dioxide. *Catal. Today* **1998**, *45* (1–4), 61–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00246-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00246-6).
- (16) Fischer, J.; Lehmann, T.; Heitz, E. The Production of Oxalic Acid from CO₂ and H₂O. *J. Appl. Electrochem.* **1981**, *11* (6), 743–750. <https://doi.org/10.1007/BF00615179>.
- (17) Rohmann, K.; Kothe, J.; Haenel, M. W.; Englert, U.; H?lscher, M.; Leitner, W.; H?lscher, M.; Leitner, W. Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (31), 8966–8969. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>.
- (18) Xiaoding, X.; Moulijn, J. a. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion : Plausible. *Energy* **1996**, 305–325.
- (19) Wang, S.; Guo, S.; Luo, Y.; Qin, Z.; Chen, Y.; Dong, M.; Li, J.; Fan, W.; Wang, J. Direct Synthesis of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Methane over Cu-Modulated BEA, MFI, MOR and TON Zeolites: A Density Functional Theory Study. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (23), 6613–6626. <https://doi.org/10.1039/c9cy01803d>.
- (20) García, L. *Hydrogen Production by Steam Reforming of Natural Gas and Other Nonrenewable Feedstocks*; Elsevier Ltd, 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-361-4.00004-2>.
- (21) Lepage, T.; Kammoun, M.; Schmetz, Q.; Richel, A. Biomass-to-Hydrogen: A Review of Main Routes Production, Processes Evaluation and Techno-Economical Assessment. *Biomass and Bioenergy* **2021**, *144* (December 2020), 105920. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105920>.
- (22) Álvarez, A.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Bavykina, A. V.; Wezendonk, T. A.; Makkee, M.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (14), 9804–9838. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>.
- (23) Ye, R. P.; Ding, J.; Gong, W.; Argyle, M. D.; Zhong, Q.; Wang, Y.; Russell, C. K.; Xu, Z.; Russell, A. G.; Li, Q.; Fan, M.; Yao, Y. G. CO₂ Hydrogenation to High-Value Products via Heterogeneous Catalysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>.
- (24) Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L. K.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Beller, M.;

- Laurency, G. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (2), 372–433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>.
- (25) Chen, Y.; Mu, T. *Conversion of CO₂ to Value-Added Products Mediated by Ionic Liquids*; Royal Society of Chemistry, 2019; Vol. 21. <https://doi.org/10.1039/c9gc00827f>.
- (26) Ra, E. C.; Kim, K. Y.; Kim, E. H.; Lee, H.; An, K.; Lee, J. S. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catal.* **2020**, *10* (19), 11318–11345. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02930>.
- (27) Theo, W. L.; Lim, J. S.; Hashim, H.; Mustaffa, A. A.; Ho, W. S. Review of Pre-Combustion Capture and Ionic Liquid in Carbon Capture and Storage. *Appl. Energy* **2016**, *183*, 1633–1663. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2016.09.103>.
- (28) Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G. Aqueous Phase Homogeneous Formic Acid Disproportionation into Methanol. *Green Chem.* **2017**, *19* (10), 2371–2378. <https://doi.org/10.1039/c6gc03359h>.
- (29) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids. *Science* **1995**, *269* (5227), 1065–1069. <https://doi.org/doi:10.1021/cr970037a>.
- (30) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272. <https://doi.org/10.1021/cr00034a001>.
- (31) Hietala, J.; Vuori, A.; Johnsson, P.; Pollari, I.; Reutemann, W.; Kieczka, H. Formic Acid. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; Vol. 1, pp 1–22. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub3.
- (32) Grasemann, M.; Laurency, G. Formic Acid as a Hydrogen Source – Recent Developments and Future Trends. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8171. <https://doi.org/10.1039/c2ee21928j>.
- (33) Scholten, J. D.; Pechtl, M. H. G.; Dupont, J. Decomposition of Formic Acid Catalyzed by a Phosphine-Free Ruthenium Complex in a Task-Specific Ionic Liquid. *ChemCatChem* **2010**, *2* (10), 1265–1270. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000119>.
- (34) Inoue, Y.; Izumida, H.; Sasaki, Y.; Hashimoto, H. Catalytic Fixation of Carbon Dioxide to Formic Acid by Transition-Metal Complexes under Mild Conditions. *Chem. Lett.* **1976**, *5* (8), 863–864. <https://doi.org/10.1246/cl.1976.863>.
- (35) Klankermayer, J. J.; Wesselbaum, S.; Beydoun, K.; Leitner, W. Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (26), 7296–7343. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>.

- (36) Rohmann, K.; Kothe, J.; Haenel, M. W.; Englert, U.; H??lscher, M.; Leitner, W. Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (31), 8966–8969. <https://doi.org/10.1002/anie.201603878>.
- (37) Lu, S.; Wang, Z.; Li, J.; Xiao, J.; Li, C. Base-Free Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid in Water with an Iridium Complex Bearing a N,N'-Diimine Ligand. *Green Chem.* **2016**, *18* (16), 4553–4558. <https://doi.org/10.1039/C6GC00856A>.
- (38) Scroccaro, K. I.; Tanobe, V. O. D. A.; Oliveira, A. A. de; Wypych, F.; Yamamoto, C. I. Impregnation of 12-Tungstophosphoric Acid on Silica - Part II: Effect of Different Solvents on the Impregnation and Catalytic Activity in Methyl Esterification of Stearic Acid. *Quim. Nova* **2014**, *37* (2), 232–237. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140040>.
- (39) Munshi, P.; Main, A. D.; Linehan, J. C.; Tai, C. C.; Jessop, P. G. Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by Ruthenium Trimethylphosphine Complexes: The Accelerating Effect of Certain Alcohols and Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (27), 7963–7971. <https://doi.org/10.1021/ja0167856>.
- (40) Filonenko, G. A.; Van Putten, R.; Schulpen, E. N.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. Highly Efficient Reversible Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formates Using a Ruthenium PNP-Pincer Catalyst. *ChemCatChem* **2014**, *6* (6), 1526–1530. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402119>.
- (41) Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C. C. Recent Advances in the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21–24), 2425–2442. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.019>.
- (42) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; K??hn, F. E.; Kühn, F. E. Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (37), 8510–8537. <https://doi.org/10.1002/anie.201102010>.
- (43) GRAF, E.; LEITNER, W. Direct Formation of Formic Acid from Carbon Dioxide and Dihydrogen Using the [Rh(Cod)Cl]. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *623* (8), 623–624.
- (44) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide. *Nature* **1994**, *368* (17), 231–233. <https://doi.org/10.1021/ja207586e>.
- (45) Lau, C. P.; Cheng, L. Catalytic Hydrogenation Reactions by [(Itcis)-[Ru(6,6'-Cl₂bpy)₂](OH₂)₂](CF₃SO₃)₂ in Biphasic [Media (6,6'-Cl₂bpy = 6,6'-Dichloro-2,2'-Bipyridine)]. *J. Mol. Catal.* **1993**, *84* (1), 39–50. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80082-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80082-6).
- (46) Joó, F.; N?adasdi, L.; Elek, J. Homogeneous Hydrogenation of Aqueous Hydrogen Carbonate to Formate under Exceedingly Mild Conditions — a Novel Possibility of Carbon Dioxide Activation †. **1999**, 971–972.

- (47) Elek, J. ános; Nádasdi, L.; Papp, G.; Laurenczy, G.; Joó, F. Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide and Bicarbonate in Aqueous Solution Catalyzed by Water-Soluble Ruthenium(II) Phosphine Complexes. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *255* (1), 59–67. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00644-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00644-6).
- (48) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Kasuga, K. Half-Sandwich Complexes with 4,7-Dihydroxy-1,10-Phenanthroline: Water-Soluble, Highly Efficient Catalysts for Hydrogenation of Bicarbonate Attributable to the Generation of an Oxyanion on the Catalyst Ligand. *Organometallics* **2004**, *23* (7), 1480–1483. <https://doi.org/10.1021/om030382s>.
- (49) Azua, A.; Sanz, S.; Peris, E. Sulfonate-Functionalized NHC-Based Ruthenium Catalysts for the Isomerization of Allylic Alcohols in Water. Recyclability Studies. *Organometallics* **2010**, *29* (16), 3661–3664. <https://doi.org/10.1021/om100601r>.
- (50) Federsel, C.; Jackstell, R.; Boddien, A.; Laurenczy, G.; Beller, M. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Bicarbonate in Water. **2010**, 1048–1050. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000151>.
- (51) Li, X.; He, X.; Liu, X.; He, L. N. Ruthenium-Promoted Reductive Transformation of CO₂. *Sci. China Chem.* **2017**, *60* (7), 841–852. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-0473-5>.
- (52) Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Duncan, F.; Cambridge, R.; February, U. K.; March, A. High Activity Ethylene Trimerisation Catalysts Based on Diphosphine Ligands †. **2002**, *3*, 858–859.
- (53) McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U.; Dixon, J. T. First Cr (III) – SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-Hexene First Cr (III) -SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-Hexene. **2003**, No. lii, 1–3. <https://doi.org/10.1021/ja034752f>.
- (54) Fiebor, A.; Tia, R.; Makhubela, B. C. E.; Kinfe, H. H. Water-Soluble SNS Cationic Palladium (II) Complexes and Their Suzuki – Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous Medium. **2018**, No. li, 1859–1870. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.160>.
- (55) McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T. Ethylene Trimerization With Mixed-Donor Ligand (N , P , S) Chromium Complexes : Effect of Ligand Structure on Activity and Selectivity. *Organometallics* **2005**, *24*, 552–556. <https://doi.org/10.1021/OM049168>.
- (56) Gelman, D.; Musa, S. Coordination Versatility of Sp³-Hybridized Pincer Ligands toward Ligand-Metal Cooperative Catalysis. *ACS Catalysis*. 2012, pp 2456–2466. <https://doi.org/10.1021/cs3005083>.
- (57) Gruber, A.; Zim, D.; Ebeling, G.; Monteiro, A.; Dupont, J. Sulfur-Containing Palladacycles as Catalyst Precursors for the Heck Reaction.

- Org. Lett.* **2000**, 2 (9), 1287–1290. <https://doi.org/10.1021/ol0057277>.
- (58) Kumar, A.; Rao, G. K.; Kumar, S.; Singh, A. K. Organosulphur and Related Ligands in Suzuki-Miyaura C-C Coupling. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (15), 5200–5223. <https://doi.org/10.1039/c2dt32432f>.
- (59) Page, M. J.; Wagler, J.; Messerle, B. A. Pyridine-2,6-Bis(Thioether) (SNS) Complexes of Ruthenium as Catalysts for Transfer Hydrogenation. *Organometallics* **2010**, 29 (17), 3790–3798. <https://doi.org/10.1021/om1005319>.
- (60) Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. Replacing Phosphorus with Sulfur for the Efficient Hydrogenation of Esters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52 (9), 2538–2542. <https://doi.org/10.1002/anie.201209218>.
- (61) Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K. CO₂ Capture by Amines in Aqueous Media and Its Subsequent Conversion to Formate with Reusable Ruthenium and Iron Catalysts. *Green Chem.* **2016**, 18 (21), 5831–5838. <https://doi.org/10.1039/C6GC01165A>.
- (62) Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Czaun, M.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. Conversion of CO₂ from Air into Methanol Using a Polyamine and a Homogeneous Ruthenium Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (3), 778–781. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12354>.
- (63) Mabena, K. G.; Ocansey, E.; Kinfe, H. H.; Makhubela, B. C. E. Palladium(II) and Platinum(II) Based S^NAS and Se^NSe Pincer Complexes as Catalysts for CO₂ Hydrogenation and N-Formylation of Diethylamine to Diethylformamide. *J. CO₂ Util.* **2021**, 50 (June), 101606. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101606>.
- (64) Dupont, J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (11), 1223–1231. <https://doi.org/10.1021/ar2000937>.
- (65) Scholten, J. D.; Neto, B. A. D.; Suarez, P. A. Z.; Dupont, J. Ionic Liquids as Versatile Media for Chemical Reactions. In *Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids*; CRC Press: Boca Raton, 2015; p 109. <https://doi.org/10.1201/b17508-10>.
- (66) Qadir, M. I.; Weilhard, A.; Fernandes, J. A.; De Pedro, I.; Vieira, B. J. C.; Waerenborgh, J. C.; Dupont, J. Selective Carbon Dioxide Hydrogenation Driven by Ferromagnetic RuFe Nanoparticles in Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2018**, 8 (2), 1621–1627. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03804>.
- (67) Qadir, M. I.; Webber, R.; Dupont, J. *Transition Metal-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide in Ionic Liquids*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2019; Vol. 71. <https://doi.org/10.1016/bs.adomc.2019.02.005>.
- (68) Yadav, M.; Linehan, J. C.; Karkamkar, A. J.; van der Eide, E.; Heldebrant, D. J. Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methyl Formate Utilizing Switchable Ionic Liquids. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (18), 9849–9854. <https://doi.org/10.1021/ic501378w>.

- (69) Weilhard, A.; Qadir, M. I.; Sans, V.; Dupont, J. Selective CO₂ Hydrogenation to Formic Acid with Multifunctional Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2018**, *8* (3), 1628–1634. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03931>.
- (70) Hansen, P. E.; Lund, T.; Krake, J.; Spanget-Larsen, J.; Hvidt, S. A Reinvestigation of the Ionic Liquid Diisopropylethylammonium Formate by NMR and DFT Methods. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (43), 11279–11286. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08561>.
- (71) Scott, M.; Blas Molinos, B.; Westhues, C.; Franciò, G.; Leitner, W. Aqueous Biphasic Systems for the Synthesis of Formates by Catalytic CO₂ Hydrogenation: Integrated Reaction and Catalyst Separation for CO₂-Scrubbing Solutions. *ChemSusChem* **2017**, *10* (6), 1085–1093. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601814>.
- (72) Wesselbaum, S.; Hintermair, U.; Leitner, W. Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid Using an Integrated ScCO₂ Process with Immobilized Catalyst and Base. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (34), 8585–8588. <https://doi.org/10.1002/anie.201203185>.
- (73) Šebesta, R.; Kmentová, I.; Toma, Š. Catalysts with Ionic Tag and Their Use in Ionic Liquids. *Green Chem.* **2008**, *10* (5), 484. <https://doi.org/10.1039/b801456f>.
- (74) Neto, B. A. D.; Spencer, J. The Impressive Chemistry, Applications and Features of Ionic Liquids: Properties, Catalysis & Catalysts and Trends. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23* (6), 987–1007. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000600002>.
- (75) Limberger, J.; Leal, B. C.; Monteiro, A. L.; Dupont, J. Charge-Tagged Ligands: Useful Tools for Immobilising Complexes and Detecting Reaction Species during Catalysis. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (1), 77–94. <https://doi.org/10.1039/c4sc02151g>.
- (76) Leal, B. C.; Aydos, G. L. P.; Netz, P. A.; Dupont, J. Ru-Catalyzed Estragole Isomerization under Homogeneous and Ionic Liquid Biphasic Conditions. *ACS Omega* **2017**, *2* (3), 1146–1155. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00078>.
- (77) Field, L. D.; Messerle, B. a; Vuong, K. Q.; Turner, P. Intramolecular Hydroamination with Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Containing a Phosphine-N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **2005**, *24* (1), 4241–4250. <https://doi.org/10.1021/om050235p>.
- (78) Iacobucci, C.; Reale, S.; De Angelis, F. Elusive Reaction Intermediates in Solution Explored by ESI-MS: Reverse Periscope for Mechanistic Investigations. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (9), 2980–2993. <https://doi.org/10.1002/anie.201507088>.
- (79) Dos Santos, M. R.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Suarez, P. A. Z.; Neto, B. A. D. Iron Complex with Ionic Tag-Catalyzed Olefin Reduction under Oxidative Conditions—a Different Reaction for Iron. *ChemSusChem* **2012**, *5* (12), 2383–2389. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200344>.

- (80) Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J. Ionophilic Phosphines: Versatile Ligands for Ionic Liquid Biphasic Catalysis. *Org. Lett.* **2008**, *10* (2), 237–240. <https://doi.org/10.1021/ol702664a>.
- (81) Schmid, T. E.; Dumas, A.; Colombel-rouen, S.; Mauduit, M. From Environmentally Friendly Reusable Ionic-Tagged Ruthenium- Based Complexes to Industrially Relevant Homogeneous Catalysts : Toward a Sustainable Olefin Metathesis. **2017**, 773–798. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588697>.
- (82) Szczepaniak, G.; Nogaś, W.; Piatkowski, J.; Ruszczyńska, A.; Bulska, E.; Grela, K. Semiheterogeneous Purification Protocol for the Removal of Ruthenium Impurities from Olefin Metathesis Reaction Products Using an Isocyanide Scavenger. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23* (5), 836–844. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00392>.
- (83) Huo, C.; Chan, T. H. A Novel Liquid-Phase Strategy for Organic Synthesis Using Organic Ions as Soluble Supports. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 2977–3006. <https://doi.org/10.1039/b914497h>.
- (84) Onishi, N.; Laurenczy, G.; Beller, M.; Himeda, Y. Recent Progress for Reversible Homogeneous Catalytic Hydrogen Storage in Formic Acid and in Methanol. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 317–332. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.021>.
- (85) Sanz, S.; Azua, A.; Peris, E. '(G 6 -Arene) Ru (Bis-NHC)' Complexes for the Reduction of CO 2 to Formate with Hydrogen and by Transfer Hydrogenation with i PrOH. **2010**. <https://doi.org/10.1039/c003220d>.
- (86) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2006, pp 243–248. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505295>.
- (87) Matiello, G. I.; Pazini, A.; da Silva, K. I. M.; da Costa, R. G. M.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Limberger, J.; Scholten, J. D. Isothiuronium Salts as Useful and Odorless Intermediates for the Synthesis of Thiaalkylimidazolium Ionic Liquids. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60* (11), 780–784. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.02.013>.
- (88) Mann, F. G. 107. Hofmann's Ethylene Bases. Synthesis of Bβ'- Diaminodiethylamine and of Bβ'-Diaminodiethylmethylamine. *J. Chem. Soc.* **1934**, *461* (C), 461–466. <https://doi.org/10.1039/JR9340000461>.
- (89) Naskar, S.; Bhattacharjee, M. Ruthenium Cationic Species for Transfer Hydrogenation of Aldehydes: Synthesis and Catalytic Properties of [(PPh₃)₂Ru(CH₃CN)₃Cl]⁺[A]⁻ {A = BPh₄ or ClO₄} and Structure of [(PPh₃)₂Ru(CH₃CN)₃Cl]⁺[BPh₄]⁻. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (21–22), 5006–5010. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.08.006>.
- (90) Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomper, D. J. Gaussian 16. Gaussian, Inc.:

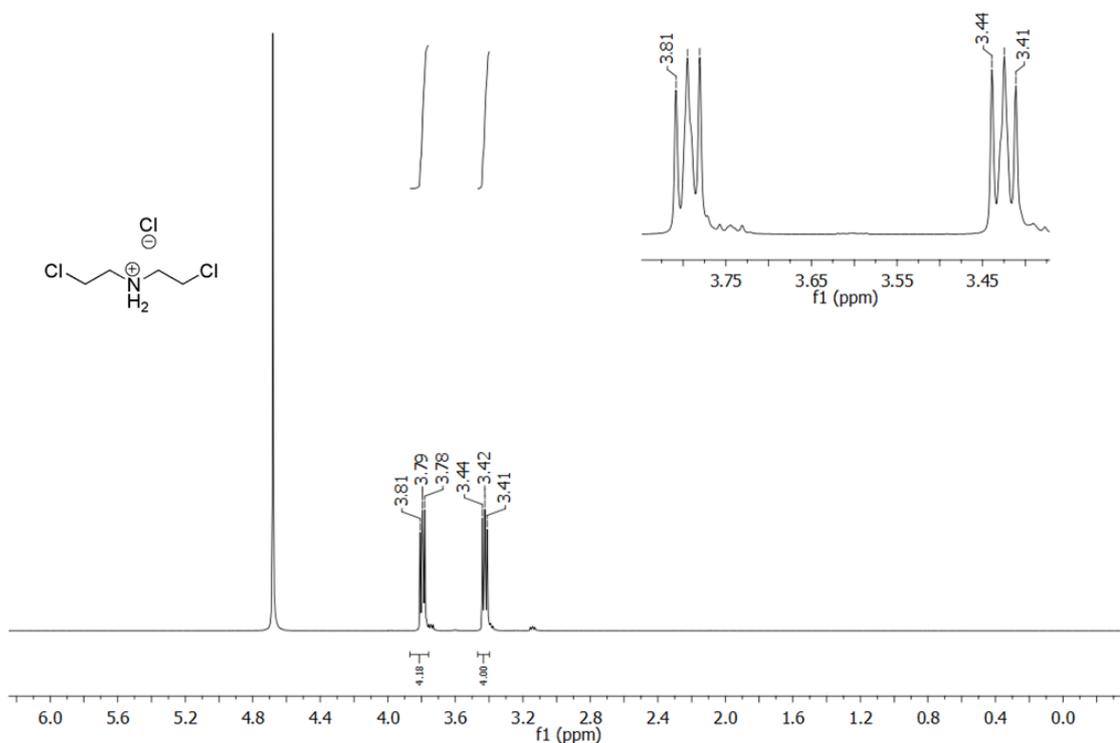
Wallingford CT 2016.

- (91) Wiberg, K. B. Basis Set Effects on Calculated Geometries: 6-311G** vs. Aug-Cc-PVDZ. **1342**. <https://doi.org/10.1002/jcc.20058>.
- (92) Zhang, G.; B. Musgrave, C. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (8), 1554–1561. <https://doi.org/10.1021/jp061633o>.
- (93) I. Bayly, C.; Cieplak, P.; Cornell, W.; A. Kollman, P. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP Model. *J. Phys. Chem.* **2002**, *97* (40), 10269–10280. <https://doi.org/10.1021/j100142a004>.
- (94) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials . The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. **1990**, *11* (3), 361–373. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110311>.
- (95) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **2002**, *68* (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- (96) Damani, L. A. *Sulphur-Containing Drugs and Related Organic Compounds : Chemistry, Biochemistry and Toxicology / Vol.3, Pt.A, Metabolism and Pharmacokinetics of Sulphur-Containing Drugs.*; Damani, L. A. (Lyaquatali A., Ed.; Ellis Horwood series in biochemical pharmacology; Ellis Horwood: Chichester, 1989.
- (97) Vieira, M. O.; Monteiro, W. F.; Ferreira, T. M.; Domingos, J. B.; Dupont, J.; dos Santos, F. P.; Scholten, J. D. Surface Active SNS-Based Dicationic Ionic Liquids Containing Amphiphilic Anions: Experimental and Theoretical Studies of Their Structures and Organization in Solution. *J. Mol. Liq.* **2021**, *344*, 117725. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117725>.
- (98) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. **1996**.
- (99) Hooker, J. M.; Reibel, A. T.; Hill, S. M.; Schueller, M. J.; Fowler, J. S. One-Pot, Direct Incorporation of [11 C]CO 2 into Carbamates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (19), 3482–3485. <https://doi.org/10.1002/anie.200900112>.
- (100) Heldebrant, D. J.; Jessop, P. G.; Thomas, C. a; Eckert, C. a; Liotta, C. L. The Reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]Undec-7-Ene (DBU) with Carbon Dioxide. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (13), 5335–5338. <https://doi.org/10.1021/jo0503759>.
- (101) Pereira, F. S.; Lincon da Silva Agostini, D.; do Espírito Santo, R. D.; DeAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Job, A. E.; González, E. R. P. A Comparative Solid State ¹³C NMR and Thermal Study of CO₂ Capture by Amidines PMDBD and DBN. *Green Chem.* **2011**, *13* (8), 2146. <https://doi.org/10.1039/c1gc15457e>.
- (102) Pérez, E. R.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; De Macedo, L. G. M.; Rodrigues-Filho, U. P.; Launay, J. C.; Franco, D. W. Activation of

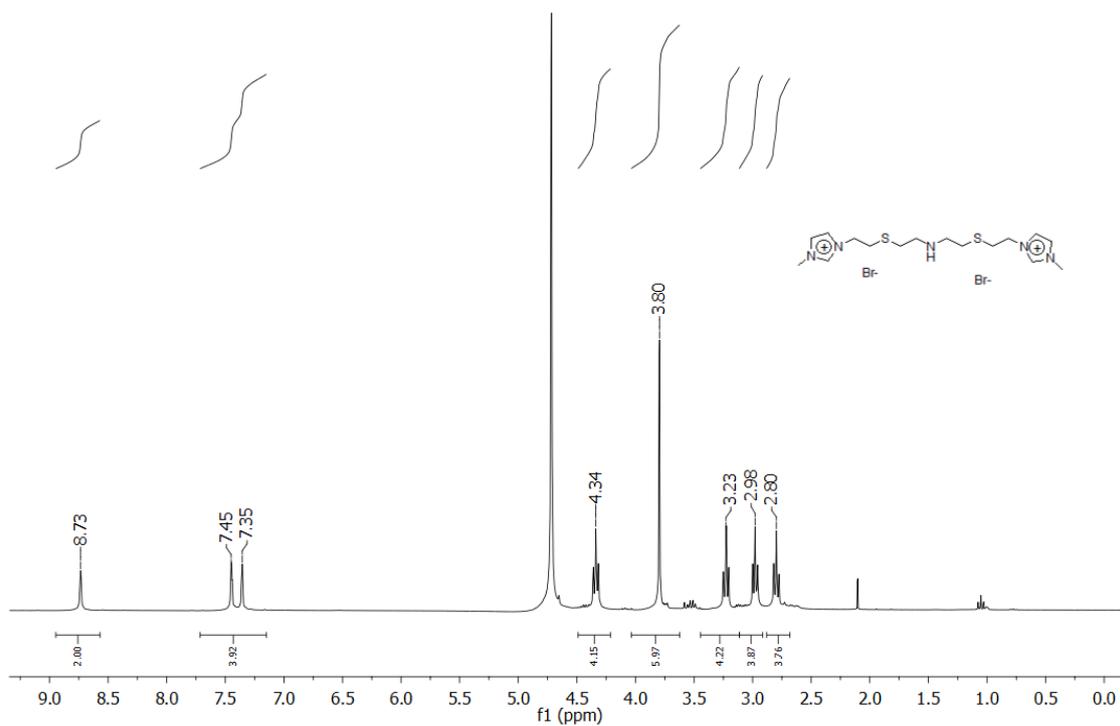
- Carbon Dioxide by Bicyclic Amidines. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (23), 8005–8011. <https://doi.org/10.1021/jo049243q>.
- (103) Tomás-Mendivil, E.; Cadierno, V.; Menéndez, M. I.; López, R. Unmasking the Action of Phosphinous Acid Ligands in Nitrile Hydration Reactions Catalyzed by Arene-Ruthenium(II) Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (47), 16874–16886. <https://doi.org/10.1002/chem.201503076>.
- (104) Nand, B.; Khanna, G.; Chaudhary, A.; Lumb, A.; Khurana, J. M. 1,8-Diazabicyclo [5 . 4 . 0] Undec-7-Ene (DBU): A Versatile Reagent in Organic Synthesis. **2015**, 790–812.
- (105) Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. The N-H Functional Group in Organometallic Catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (18), 4744–4788. <https://doi.org/10.1002/anie.201204921>.
- (106) Simon, N. M.; Zanatta, M.; Neumann, J.; Girard, A. L.; Marin, G.; Stassen, H.; Dupont, J. Cation–Anion–CO₂ Interactions in Imidazolium-Based Ionic Liquid Sorbents. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (21), 2879–2884. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800751>.
- (107) Kar, S.; Goeppert, A.; Galvan, V.; Chowdhury, R.; Olah, J.; Prakash, G. K. S. A Carbon-Neutral CO₂ Capture, Conversion, and Utilization Cycle with Low-Temperature Regeneration of Sodium Hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (49), 16873–16876. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09325>.
- (108) Eminov, S.; Filippousi, P.; Brandt, A.; Wilton-Ely, J. D. E. T.; Hallett, J. P. Direct Catalytic Conversion of Cellulose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. *Inorganics* **2016**, *4* (4), 1–15. <https://doi.org/10.3390/inorganics4040032>.

8. Anexos

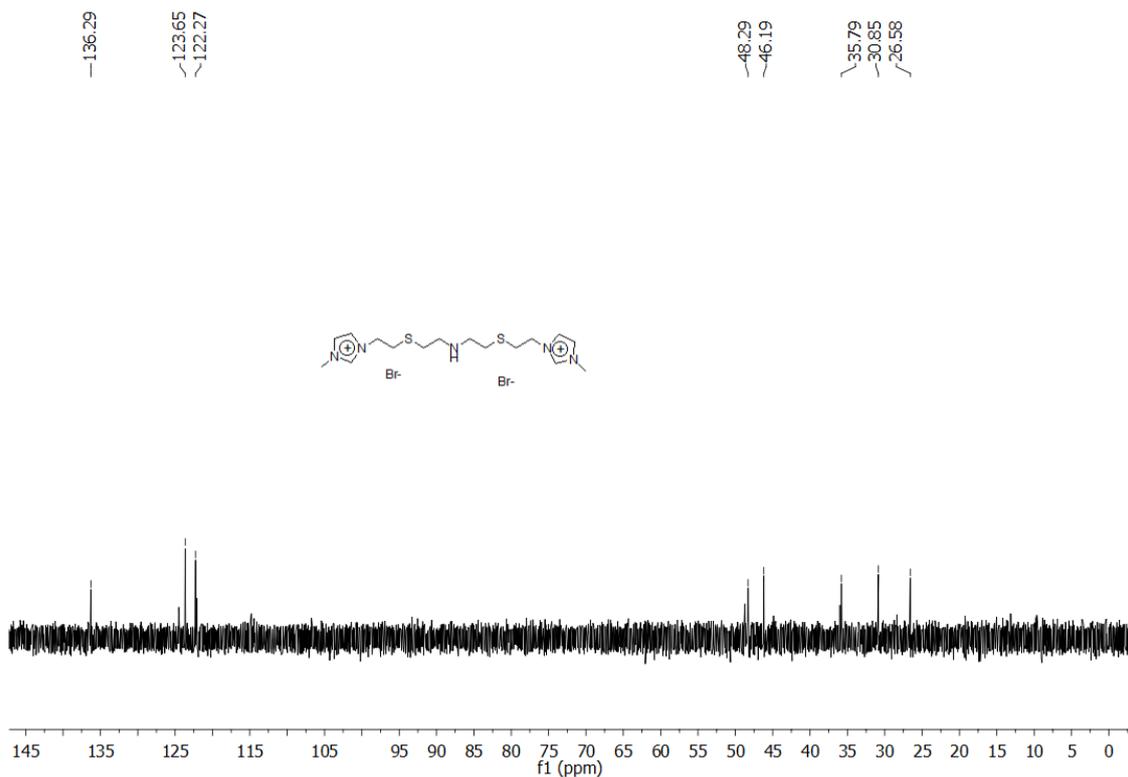
8.1. Análises utilizadas na caracterização dos compostos obtidos



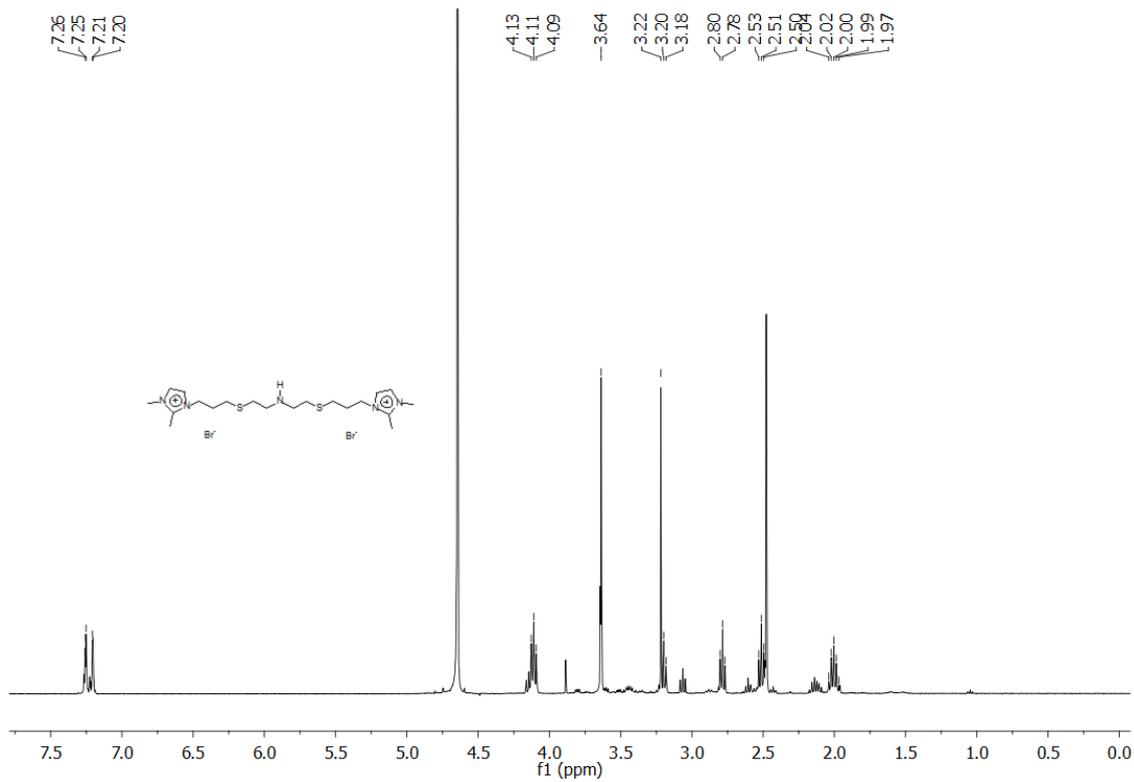
Anexo 1. Análise de RMN de ¹H do cloridrato de 2,2'-diclorodietilamina em D₂O.



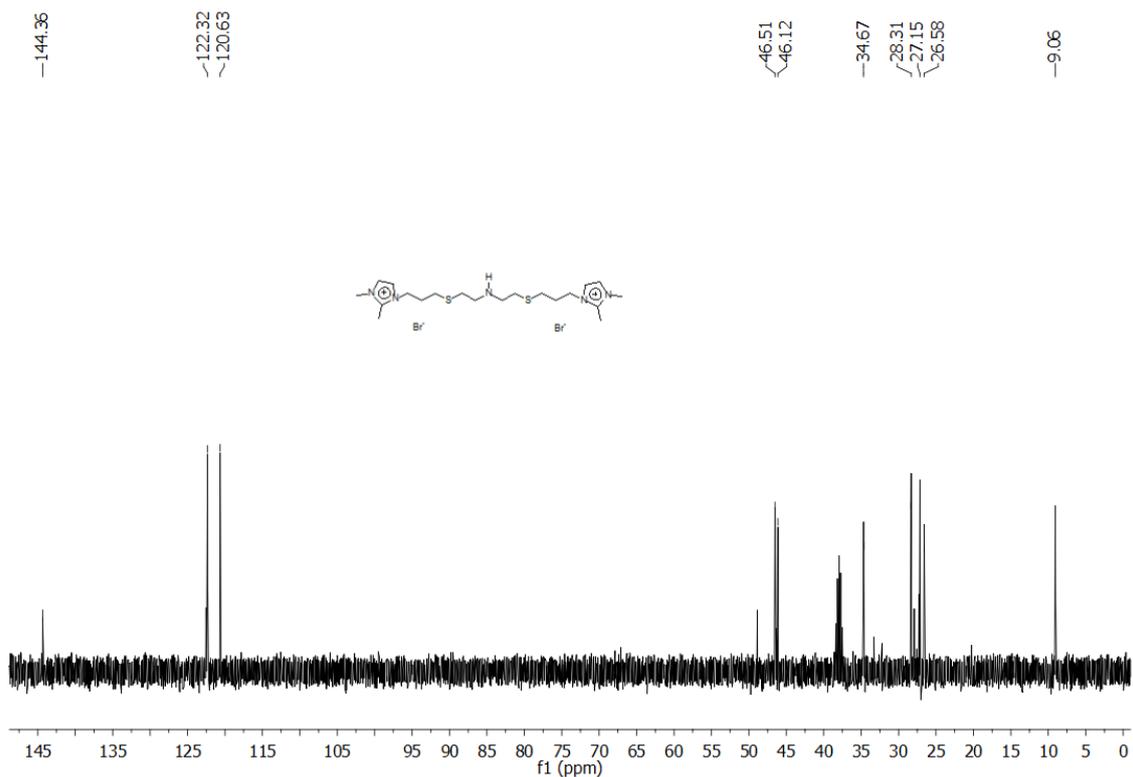
Anexo 2. Análise de RMN de ¹H do sal de tialquilimidazólio 1a em D₂O.



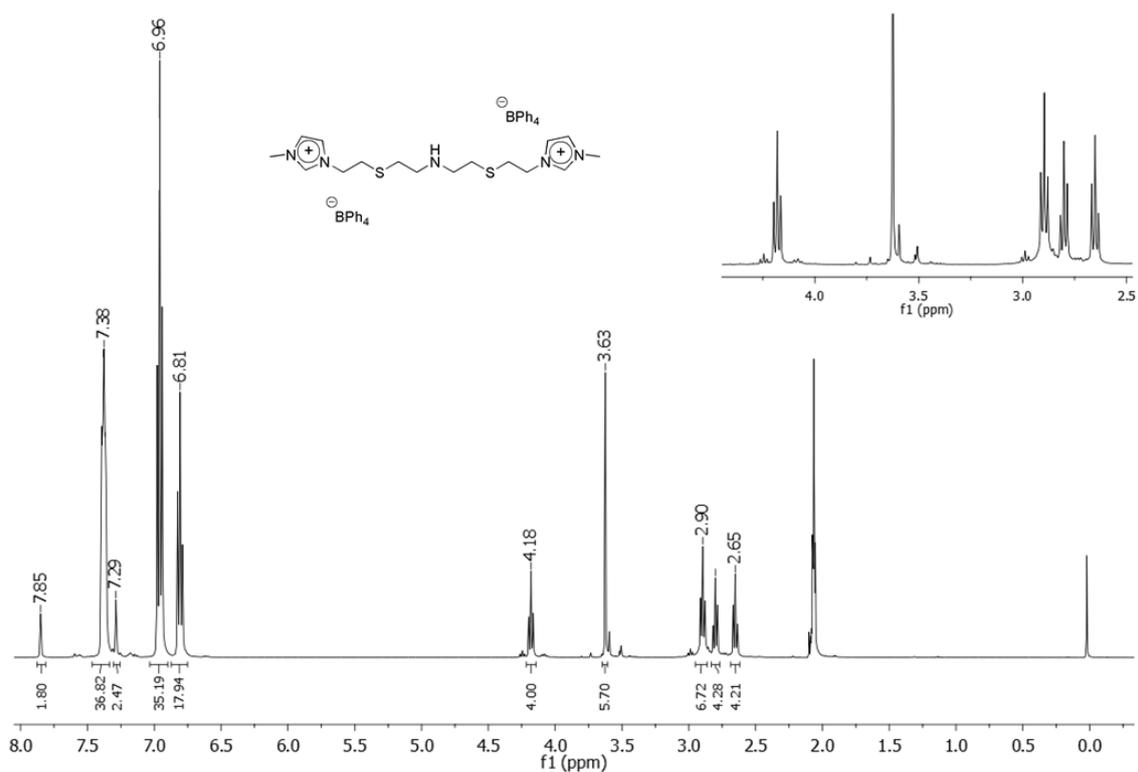
Anexo 3. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquilimidazólio 1a em D_2O .



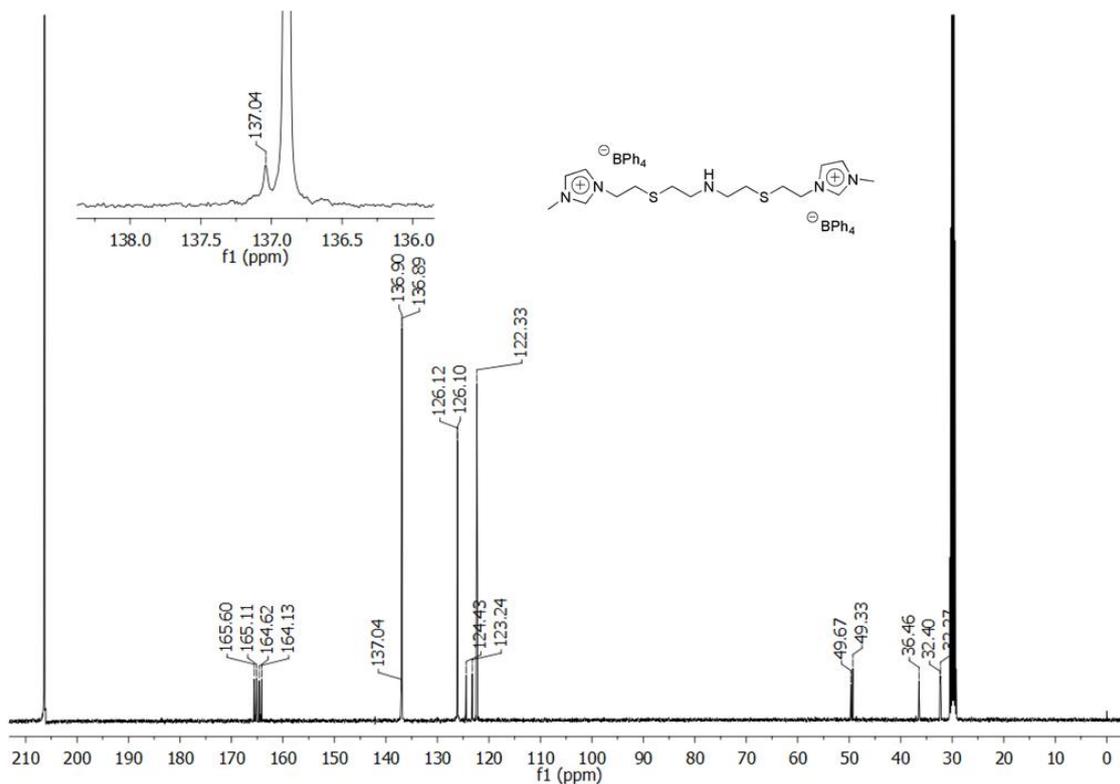
Anexo 4. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquilimidazólio 2a em D_2O .



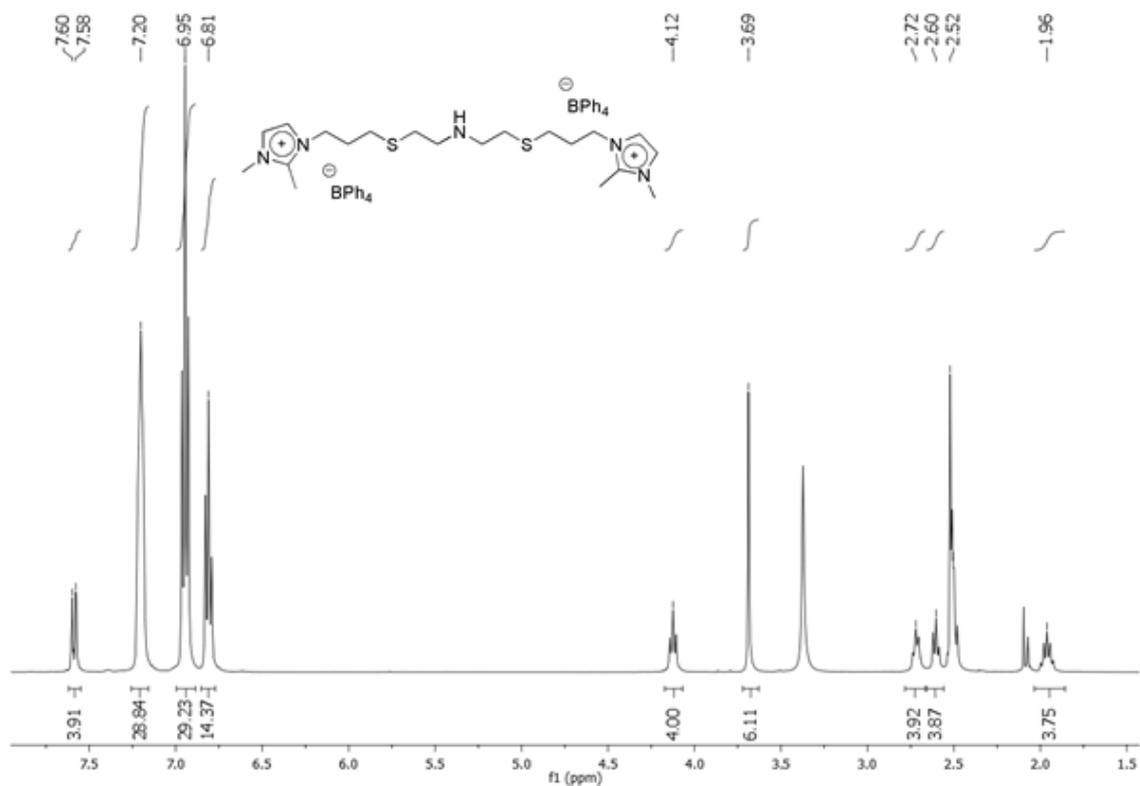
Anexo 5. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquylimidazólio 2a em $\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO}-d_6$.



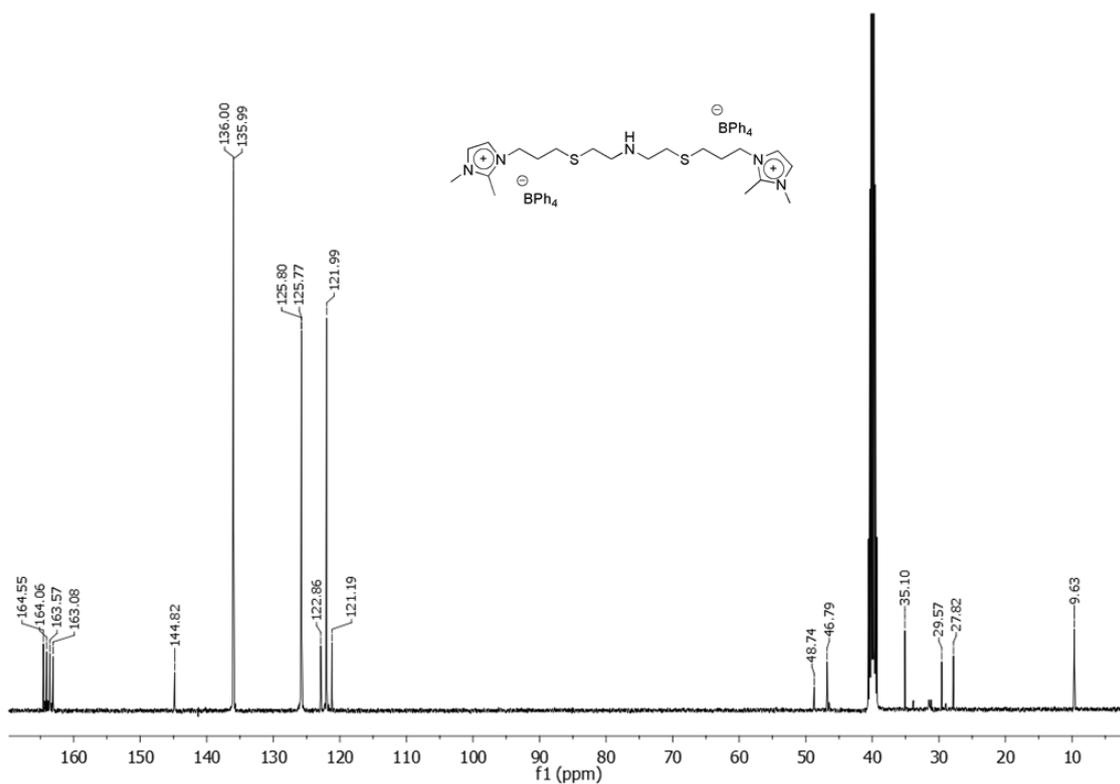
Anexo 6. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquylimidazólio 1b em Acetona- d_6 .



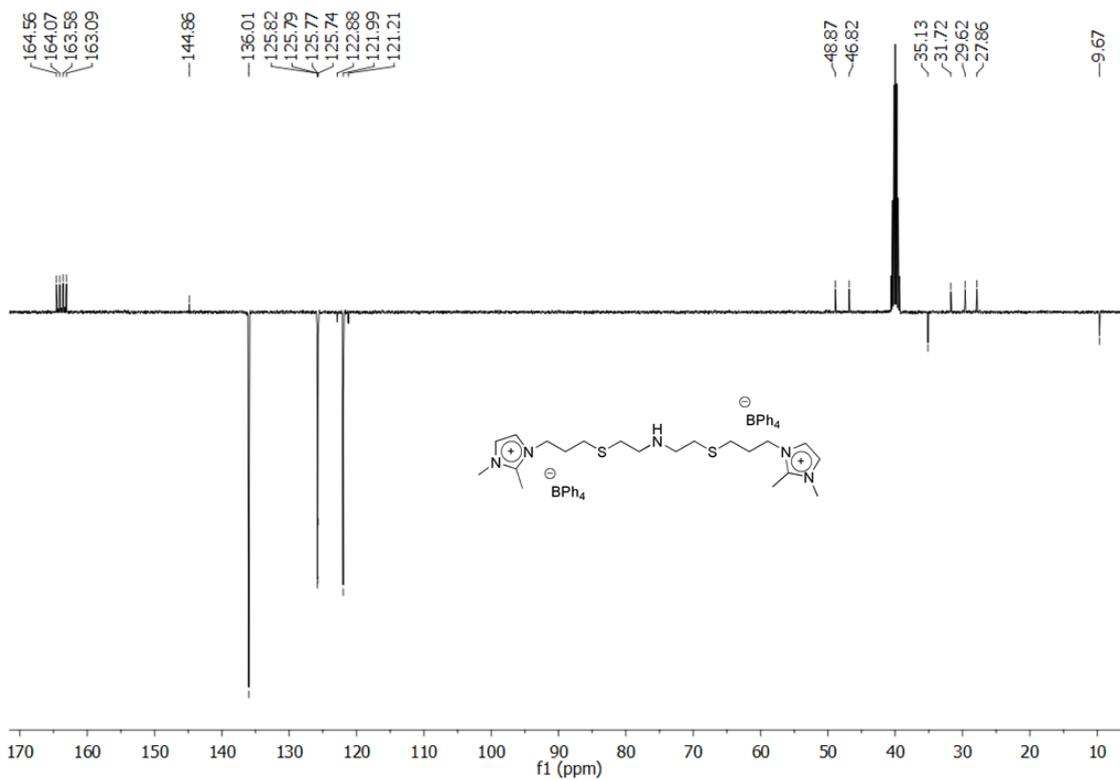
Anexo 7. Análise de RMN de ^{13}C do sal de tialquylimidazólio 1b em Acetona- d_6 .



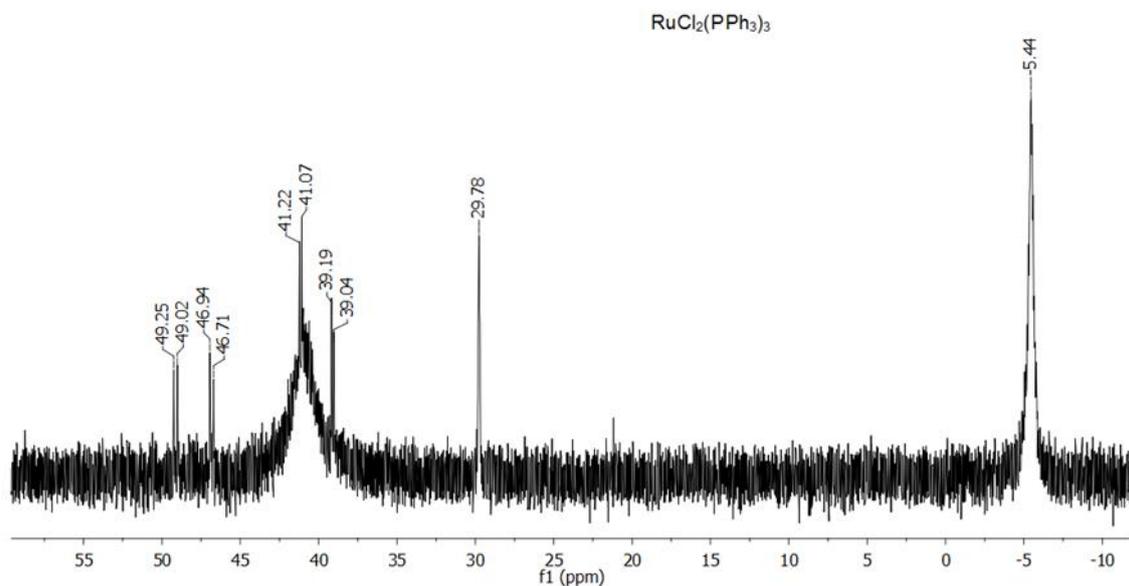
Anexo 8. Análise de RMN de ^1H do sal de tialquylimidazólio 2b em DMSO- d_6 .



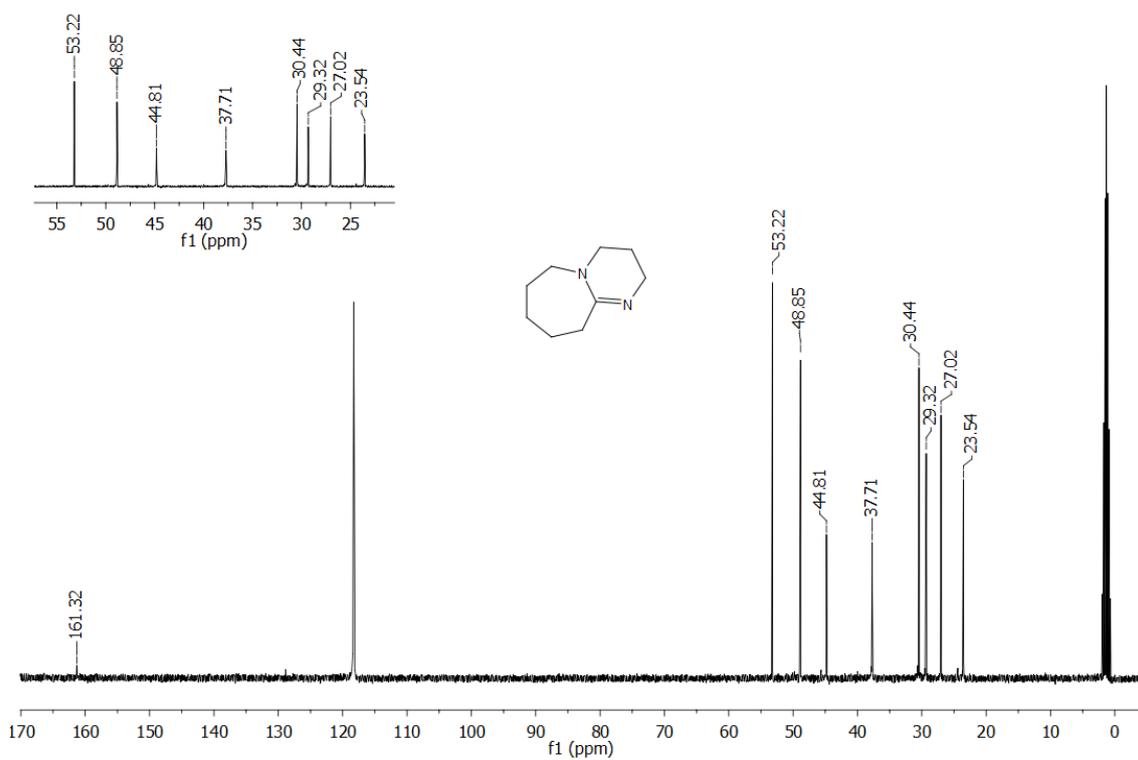
Anexo 9. Análise de RMN ^{13}C do sal de tialquylimidazólio 2b em $\text{DMSO-}d_6$.



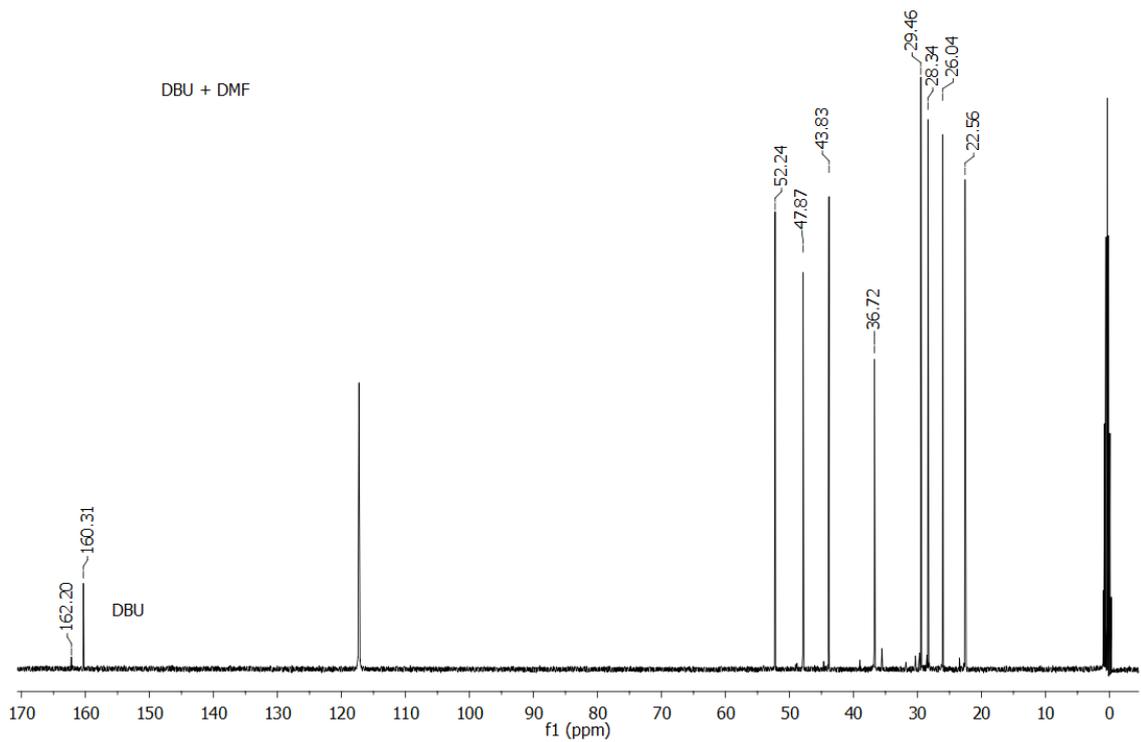
Anexo 10. Análise de RMN de ^{13}C (APT) do sal de tialquylimidazólio 2b em $\text{DMSO-}d_6$.



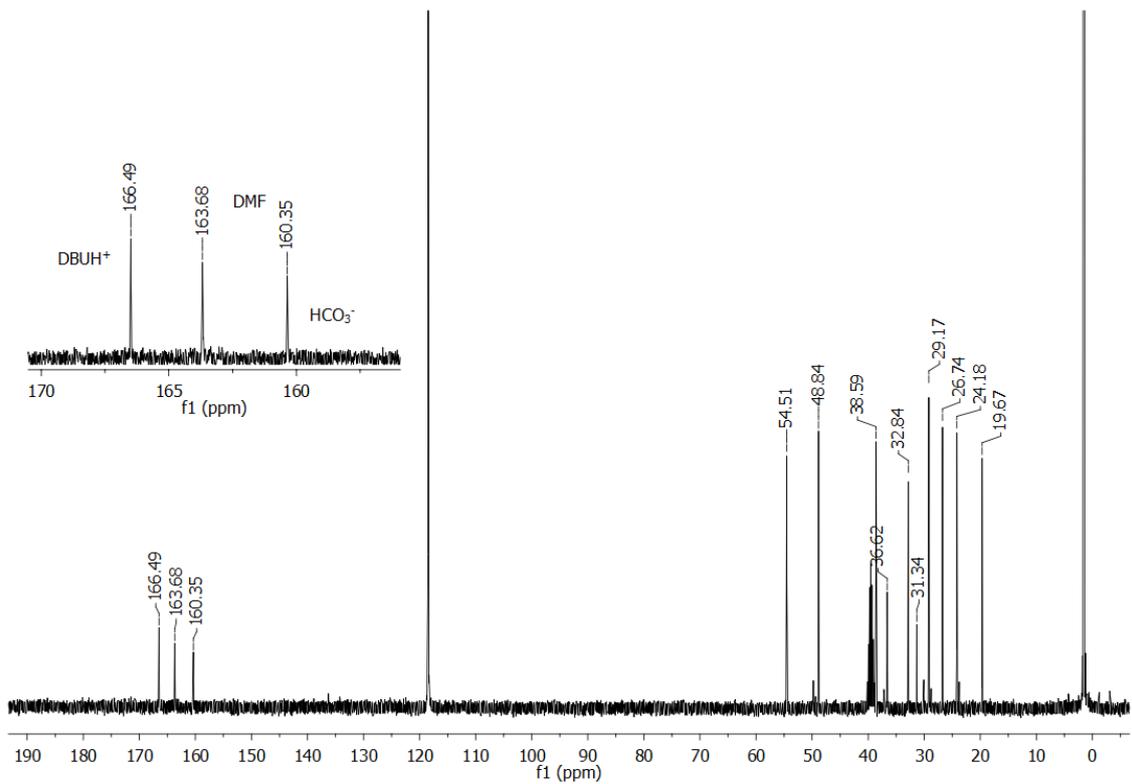
Anexo 11. Análise de RMN de ^{31}P do precursor de rutênio $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ em CDCl_3 .



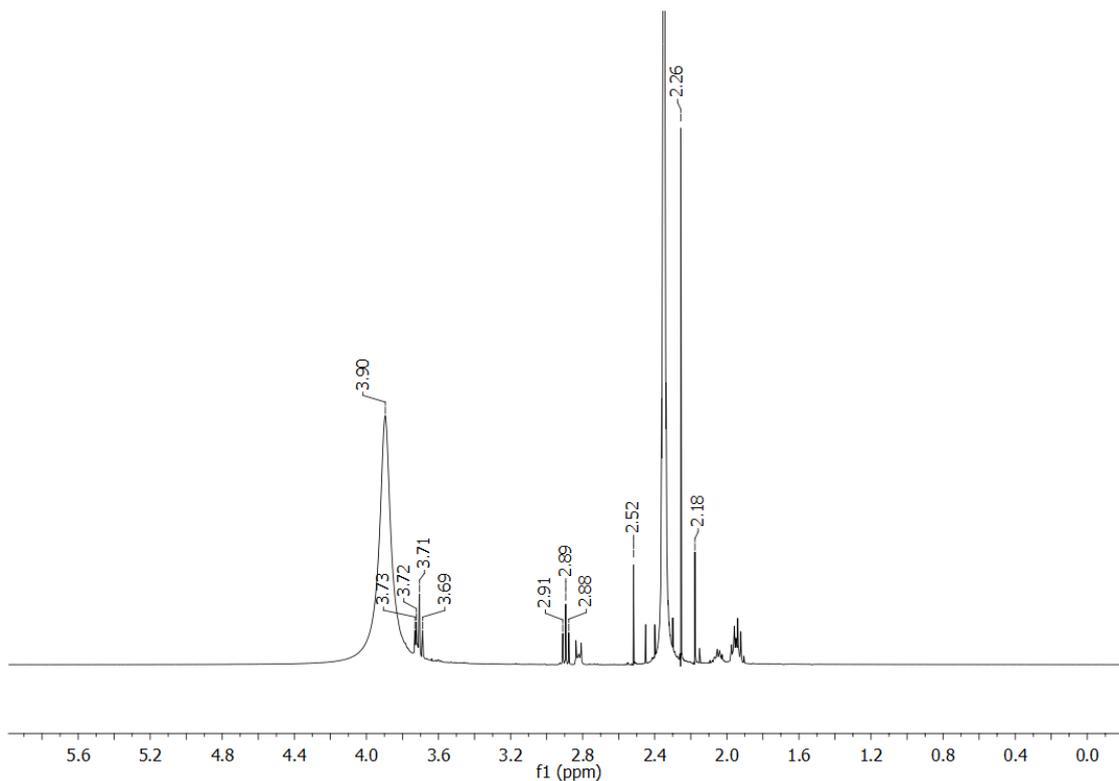
Anexo 12. Análise de RMN de ^{13}C da base DBU em CD_3CN .



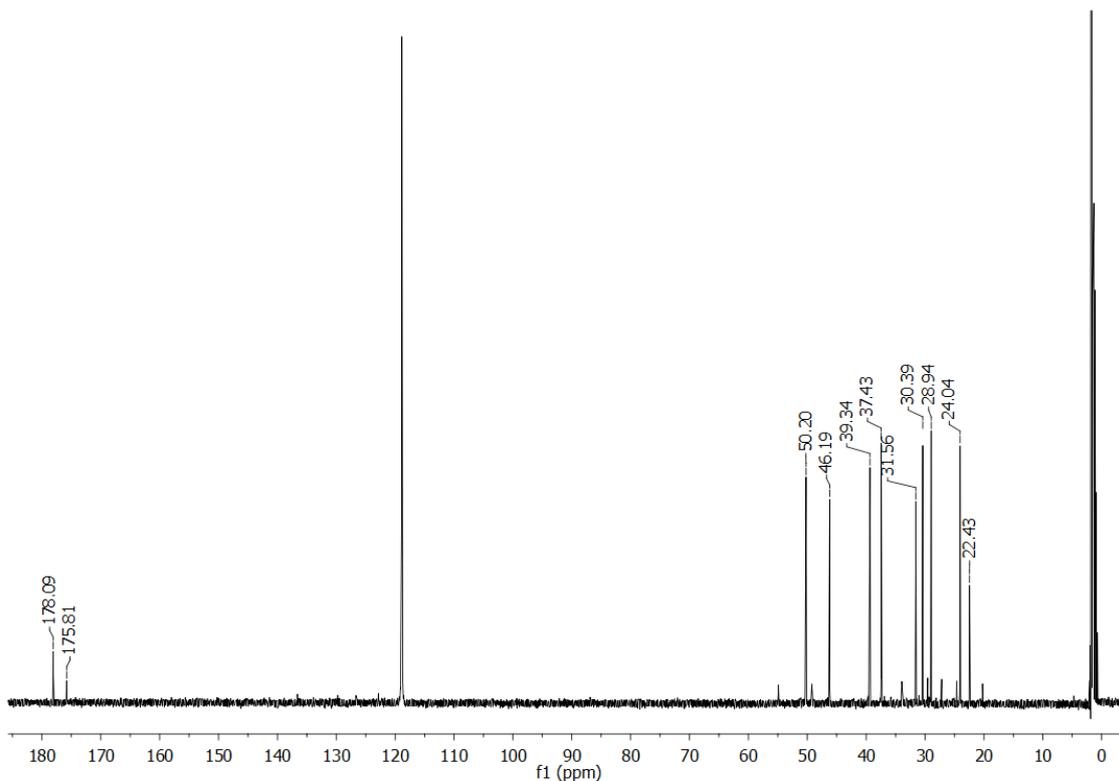
Anexo 13. Análise de RMN de ^{13}C da base DBU e do padrão interno DMF em CD_3CN .



Anexo 14. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação de CO_2 com mistura de solvente MeCN e água, em $\text{DMSO}-d_6$.



Anexo 15. Análise de RMN de ^1H da reação de hidratação da acetonitrila com DBU como base em CD_3CN .



Anexo 16. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidratação da acetonitrila com DBU como base em CD_3CN .

8.2. Tabelas da análise de difração de raios-X de monocristal do sal de isotiourônio 2

Table 1.	Crystal data and structure refinement for	
mo_10out18c_tiouronio_1_0m.		
Identification code	shelx	
Empirical formula	C9 H18 Br2 N4 S	
Formula weight	374.15	
Temperature	304(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 8.2086(5) Å	α = 90°.
	b = 8.6487(5) Å	β = 95.487(2)°.
	c = 19.9764(10) Å	γ = 90°.
Volume	1411.70(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.760 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.872 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.310 x 0.275 x 0.208 mm ³	
Theta range for data collection	2.603 to 27.549°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	68157	
Independent reflections	3257 [R(int) = 0.0459]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.5428	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3257 / 0 / 162	
Goodness-of-fit on F ²	1.156	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0548	
R indices (all data)	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0730	
Extinction coefficient	0.0023(4)	
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.343 e.Å ⁻³	

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for mo_10out18c_tiouronio_1_0m.

C(1)-N(1)	1.329(3)
C(1)-N(2)	1.333(4)
C(1)-C(4)	1.468(4)
C(2)-C(3)	1.337(5)
C(2)-N(2)	1.376(4)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(1)	1.376(4)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
C(5)-N(2)	1.448(4)
C(5)-H(5A)	0.9600
C(5)-H(5B)	0.9600
C(5)-H(5C)	0.9600
C(6)-N(1)	1.461(4)
C(6)-C(7)	1.520(4)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-C(8)	1.519(4)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(8)-S	1.812(3)
C(8)-H(8A)	0.9700
C(8)-H(8B)	0.9700
C(9)-N(4)	1.307(4)
C(9)-N(3)	1.314(4)
C(9)-S	1.751(3)
N(3)-H(3A)	0.84(4)
N(3)-H(3B)	0.87(4)
N(4)-H(4D)	0.83(4)
N(4)-H(4E)	0.90(4)
N(1)-C(1)-N(2)	107.9(2)
N(1)-C(1)-C(4)	126.4(3)
N(2)-C(1)-C(4)	125.7(3)
C(3)-C(2)-N(2)	107.1(3)
C(3)-C(2)-H(2)	126.4

N(2)-C(2)-H(2)	126.4
C(2)-C(3)-N(1)	107.3(3)
C(2)-C(3)-H(3)	126.4
N(1)-C(3)-H(3)	126.4
C(1)-C(4)-H(4A)	109.5
C(1)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(1)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
N(2)-C(5)-H(5A)	109.5
N(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
N(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
N(1)-C(6)-C(7)	111.4(2)
N(1)-C(6)-H(6A)	109.4
C(7)-C(6)-H(6A)	109.4
N(1)-C(6)-H(6B)	109.4
C(7)-C(6)-H(6B)	109.4
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.0
C(8)-C(7)-C(6)	112.8(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	109.0
C(6)-C(7)-H(7A)	109.0
C(8)-C(7)-H(7B)	109.0
C(6)-C(7)-H(7B)	109.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	107.8
C(7)-C(8)-S	113.14(18)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.0
S-C(8)-H(8A)	109.0
C(7)-C(8)-H(8B)	109.0
S-C(8)-H(8B)	109.0
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8
N(4)-C(9)-N(3)	120.9(3)
N(4)-C(9)-S	116.4(2)
N(3)-C(9)-S	122.6(2)
C(1)-N(1)-C(3)	108.9(2)

C(1)-N(1)-C(6)	125.8(2)
C(3)-N(1)-C(6)	125.0(2)
C(1)-N(2)-C(2)	108.9(2)
C(1)-N(2)-C(5)	125.6(3)
C(2)-N(2)-C(5)	125.5(3)
C(9)-N(3)-H(3A)	119(3)
C(9)-N(3)-H(3B)	123(2)
H(3A)-N(3)-H(3B)	117(4)
C(9)-N(4)-H(4D)	117(2)
C(9)-N(4)-H(4E)	119(3)
H(4D)-N(4)-H(4E)	123(3)
C(9)-S-C(8)	102.66(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 3. Torsion angles [°] for mo_10out18c_tiouronio_1_0m.

N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	-0.1(3)
N(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-60.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)-S	-172.64(19)
N(2)-C(1)-N(1)-C(3)	-0.4(3)
C(4)-C(1)-N(1)-C(3)	177.7(3)
N(2)-C(1)-N(1)-C(6)	172.8(2)
C(4)-C(1)-N(1)-C(6)	-9.1(4)
C(2)-C(3)-N(1)-C(1)	0.3(3)
C(2)-C(3)-N(1)-C(6)	-173.0(3)
C(7)-C(6)-N(1)-C(1)	-81.8(3)
C(7)-C(6)-N(1)-C(3)	90.3(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	0.4(3)
C(4)-C(1)-N(2)-C(2)	-177.8(3)
N(1)-C(1)-N(2)-C(5)	178.9(3)
C(4)-C(1)-N(2)-C(5)	0.8(4)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	-0.2(3)
C(3)-C(2)-N(2)-C(5)	-178.7(3)
N(4)-C(9)-S-C(8)	-161.3(2)
N(3)-C(9)-S-C(8)	19.2(3)
C(7)-C(8)-S-C(9)	68.0(2)

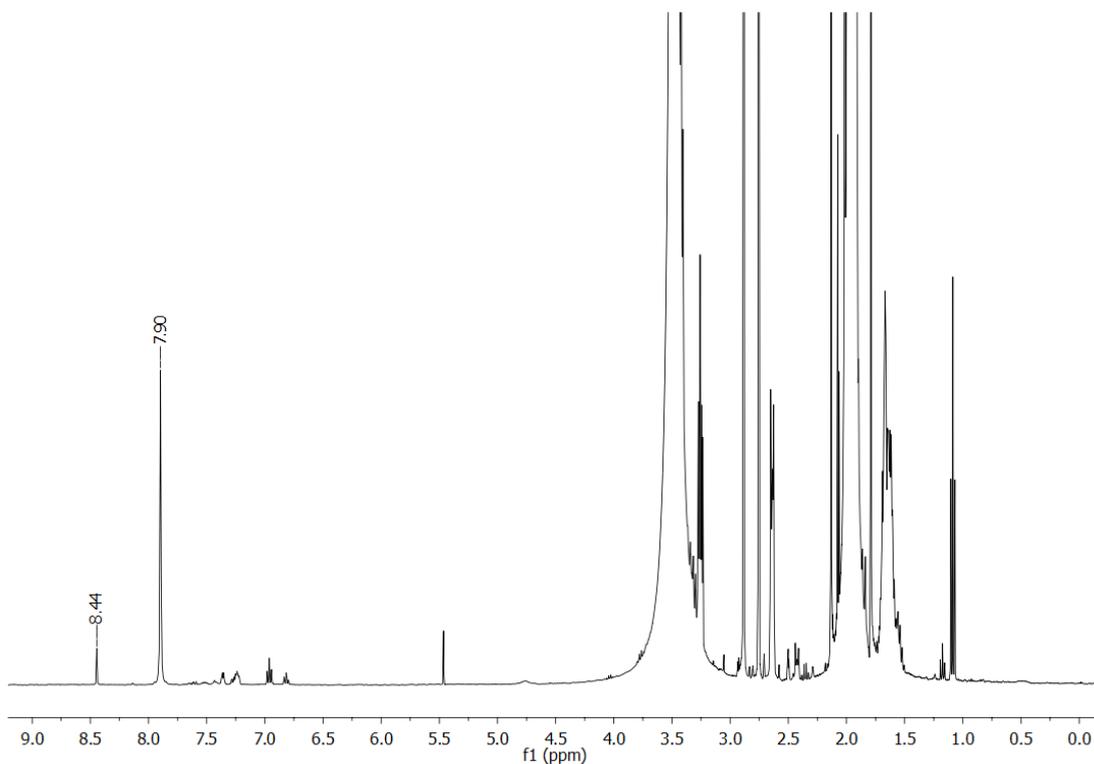
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Hydrogen bonds for mo_10out18c_tiouronio_1_0m [\AA and $^\circ$].

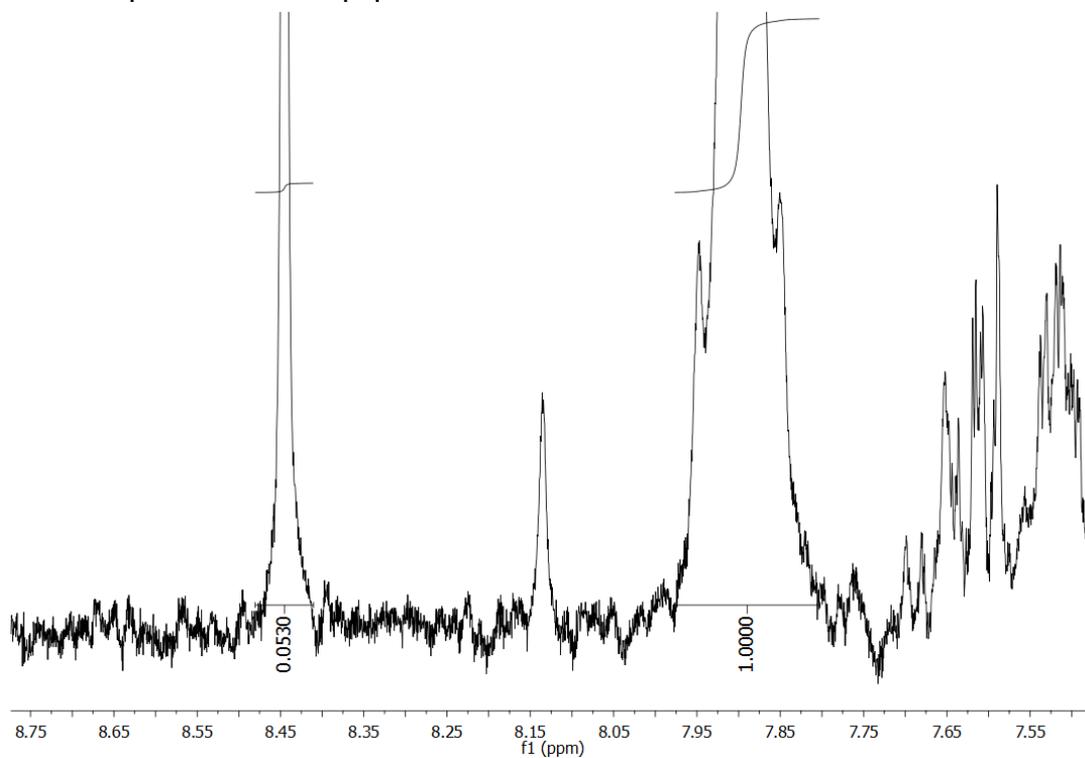
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
---------	--------	----------	----------	----------------

8.3. Reações de Hidrogenação: análises e quantificação

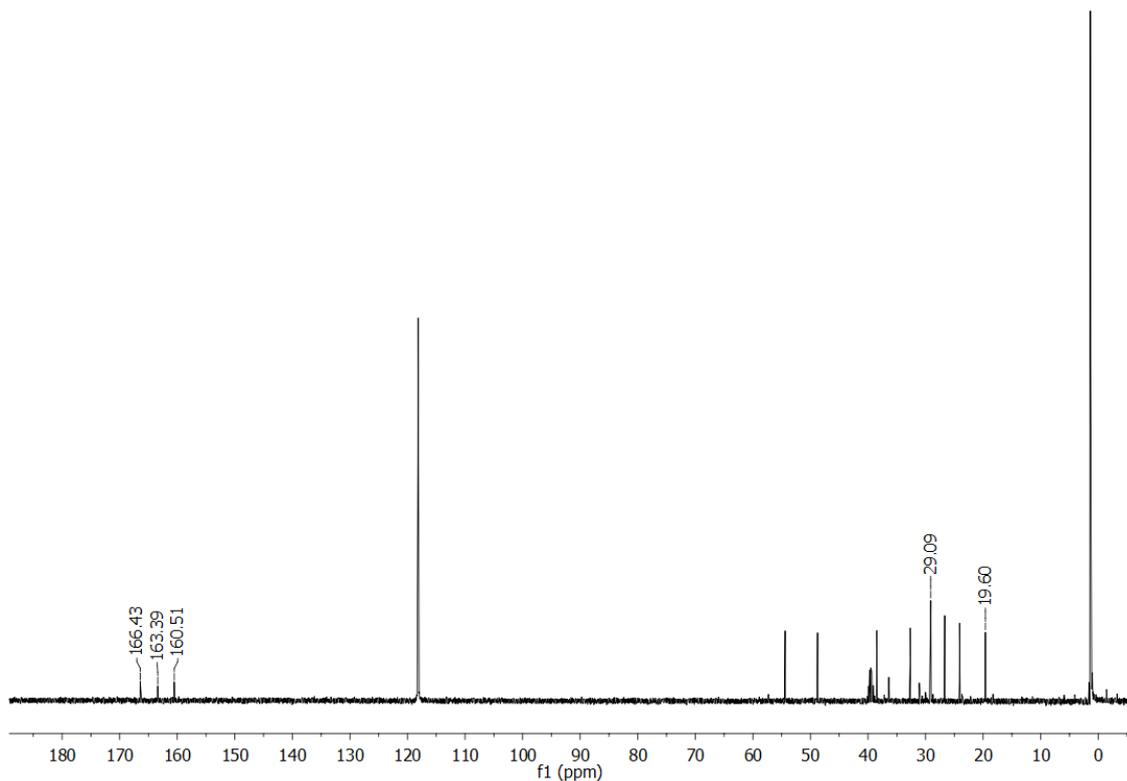
8.3.1. Reação de Hidrogenação 01



Anexo 17. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 01. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

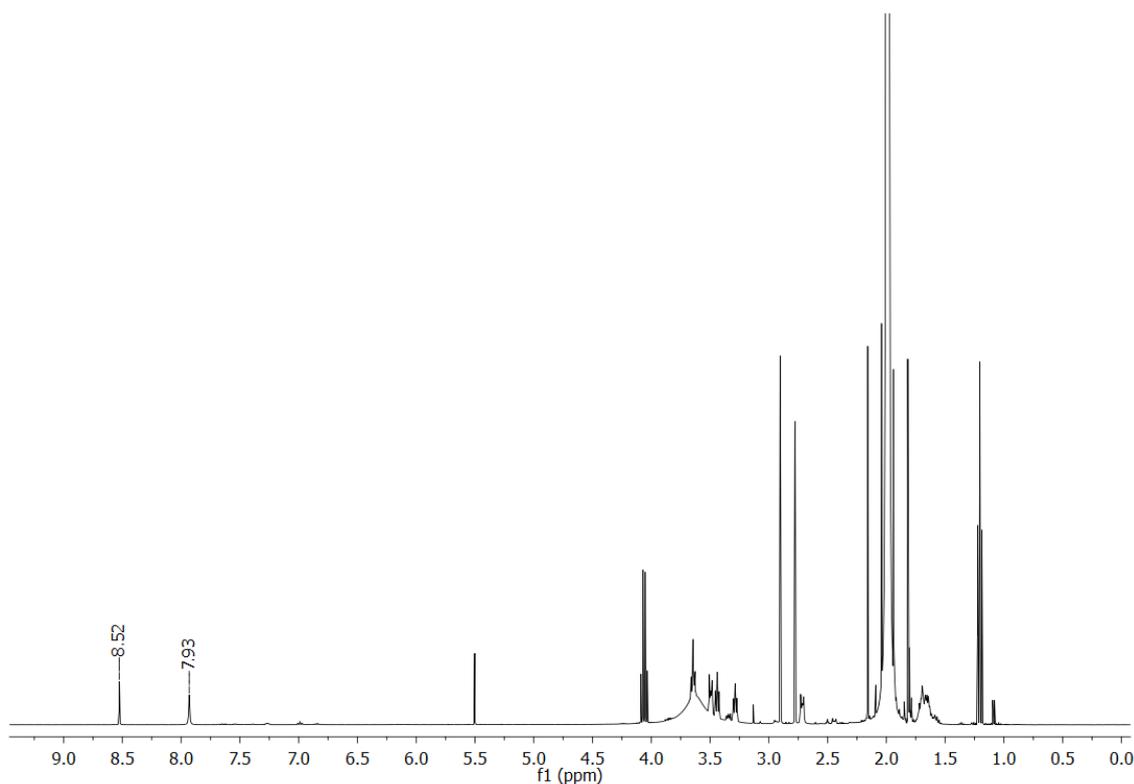


Anexo 18. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 01 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

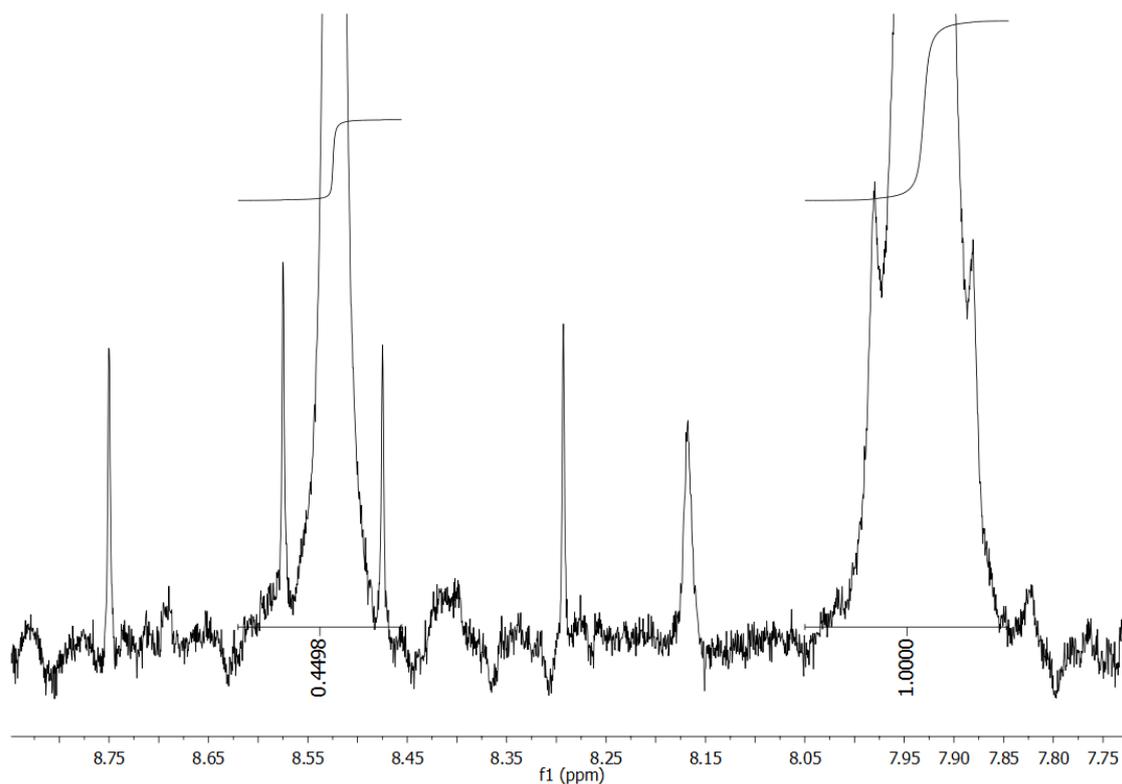


Anexo 19. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 01. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

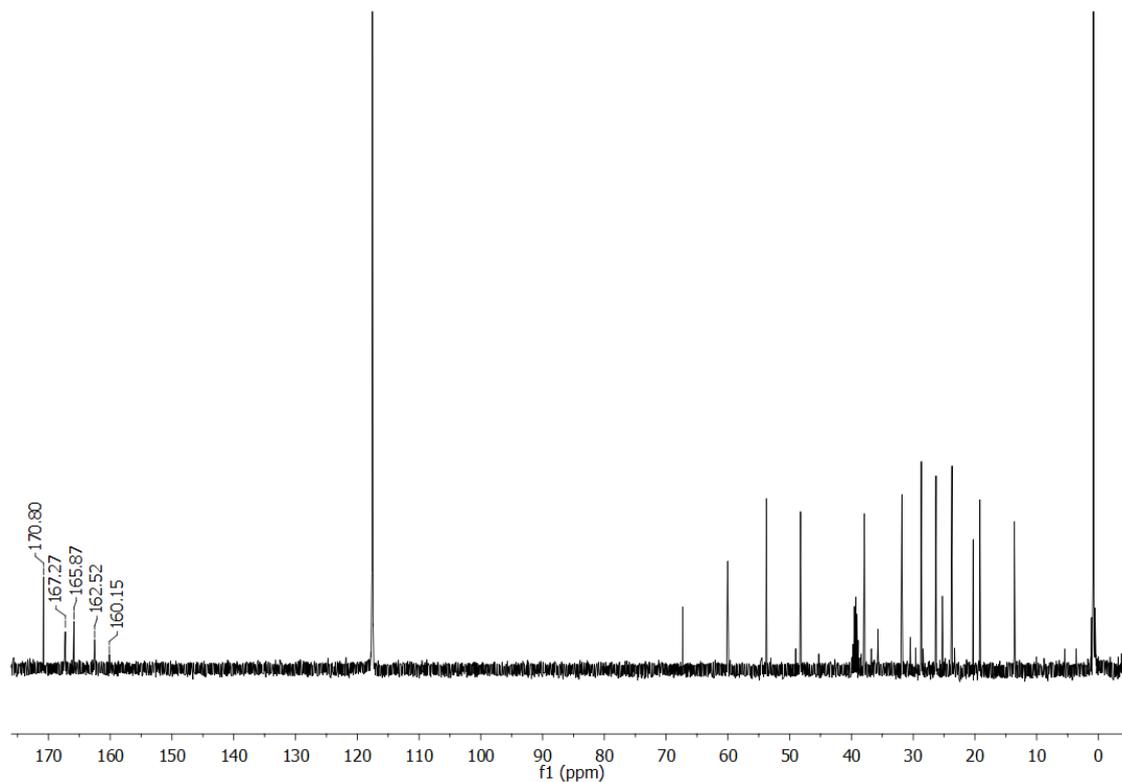
8.3.2. Reação de Hidrogenação 02



Anexo 20. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 02. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

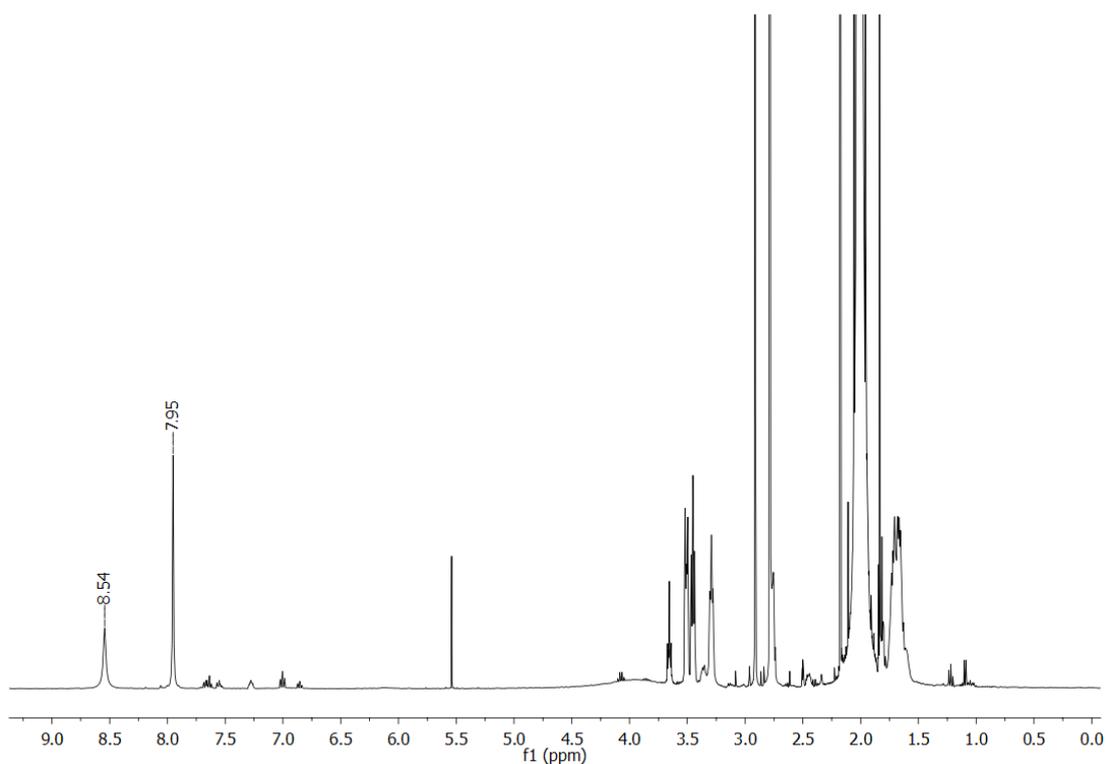


Anexo 21. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 02 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

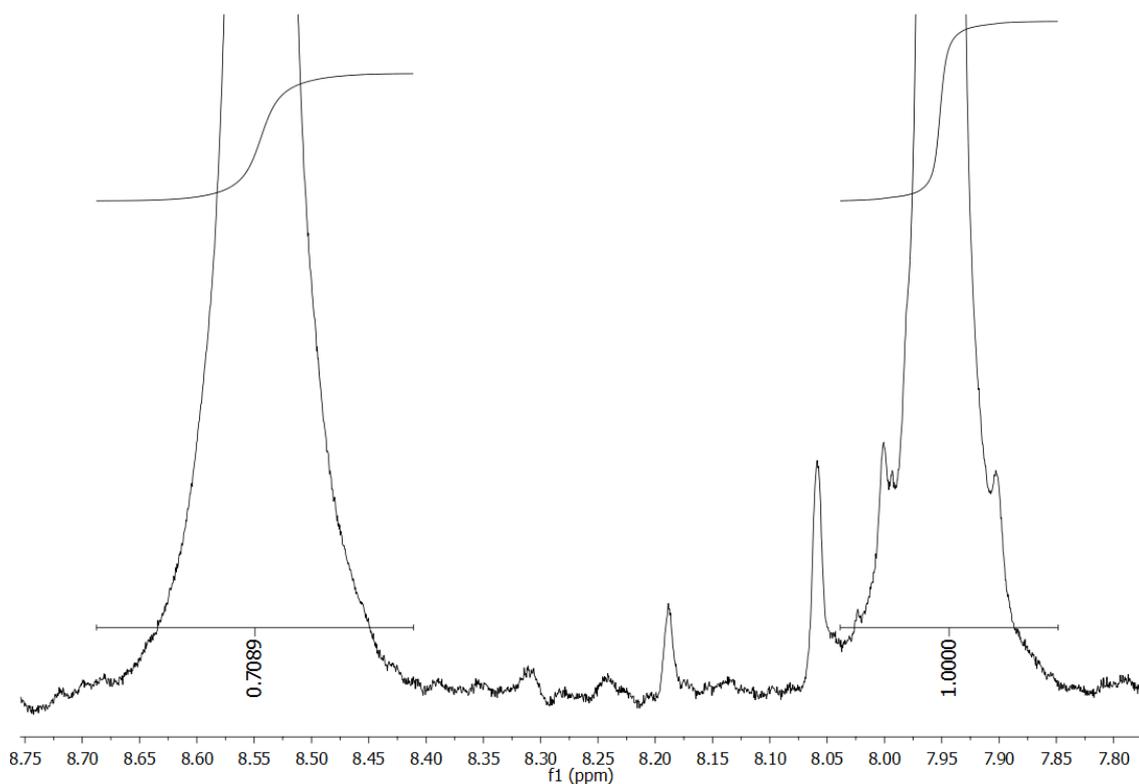


Anexo 22. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 02. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

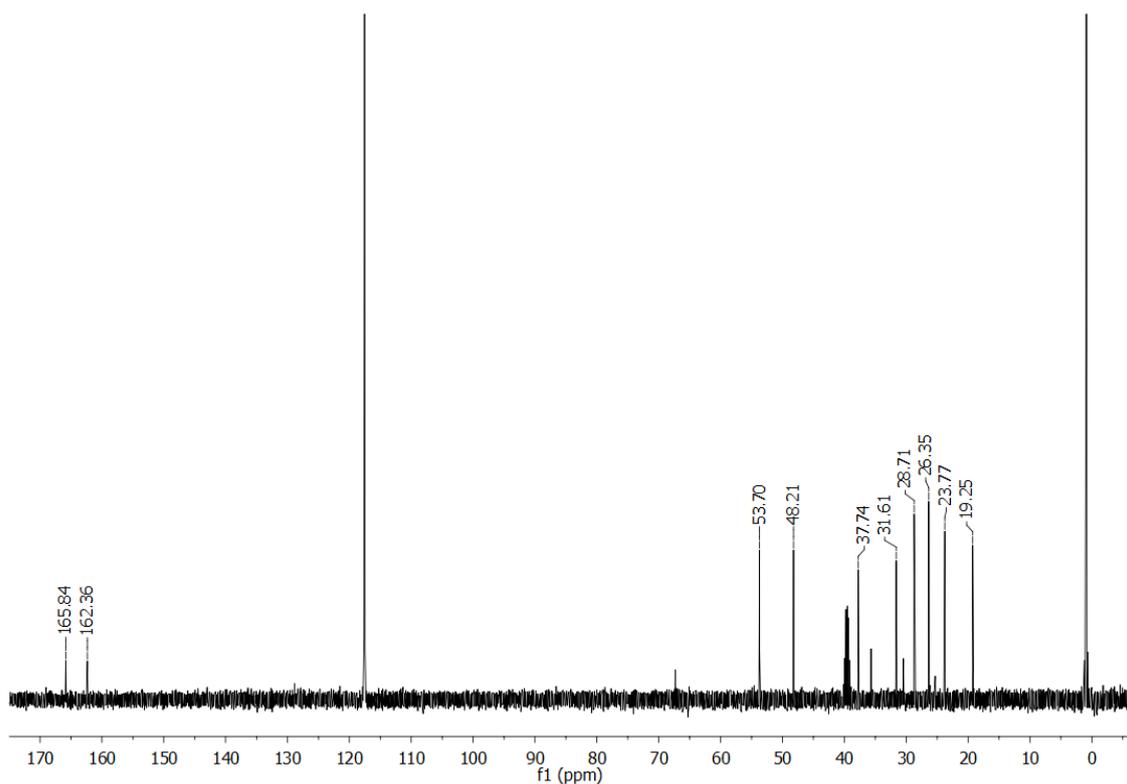
8.3.3. Reação de Hidrogenação 03



Anexo 23. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 03. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

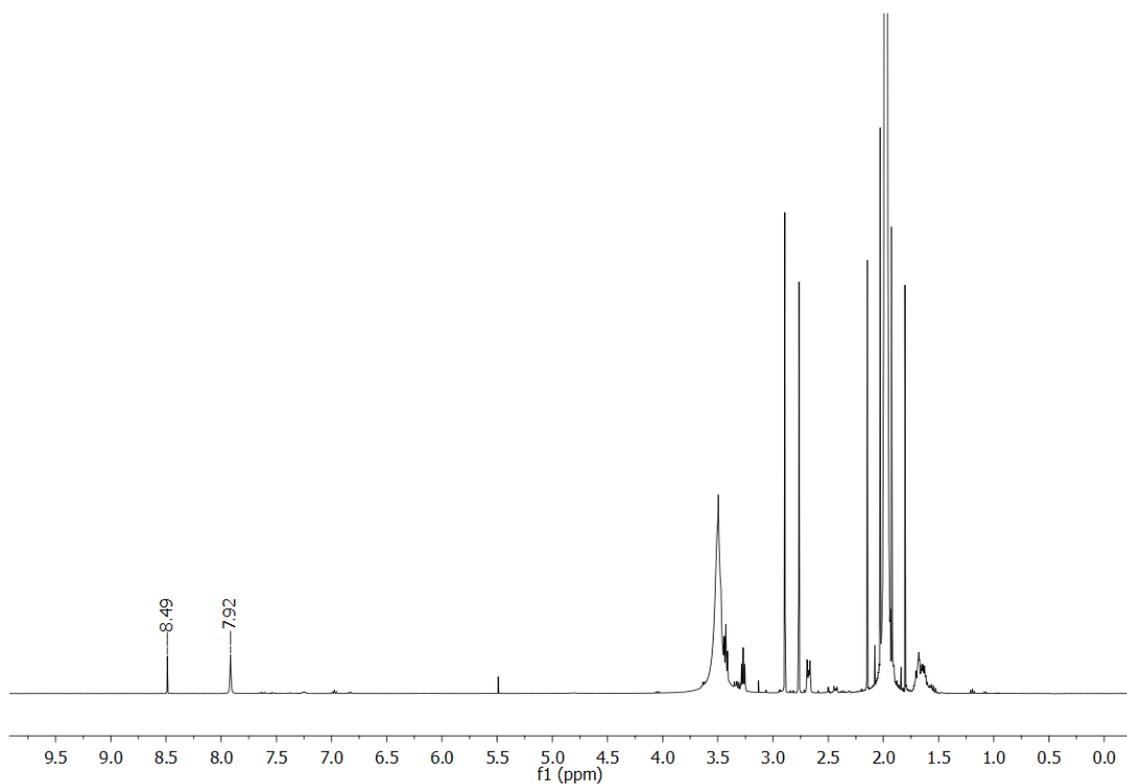


Anexo 24. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 03 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

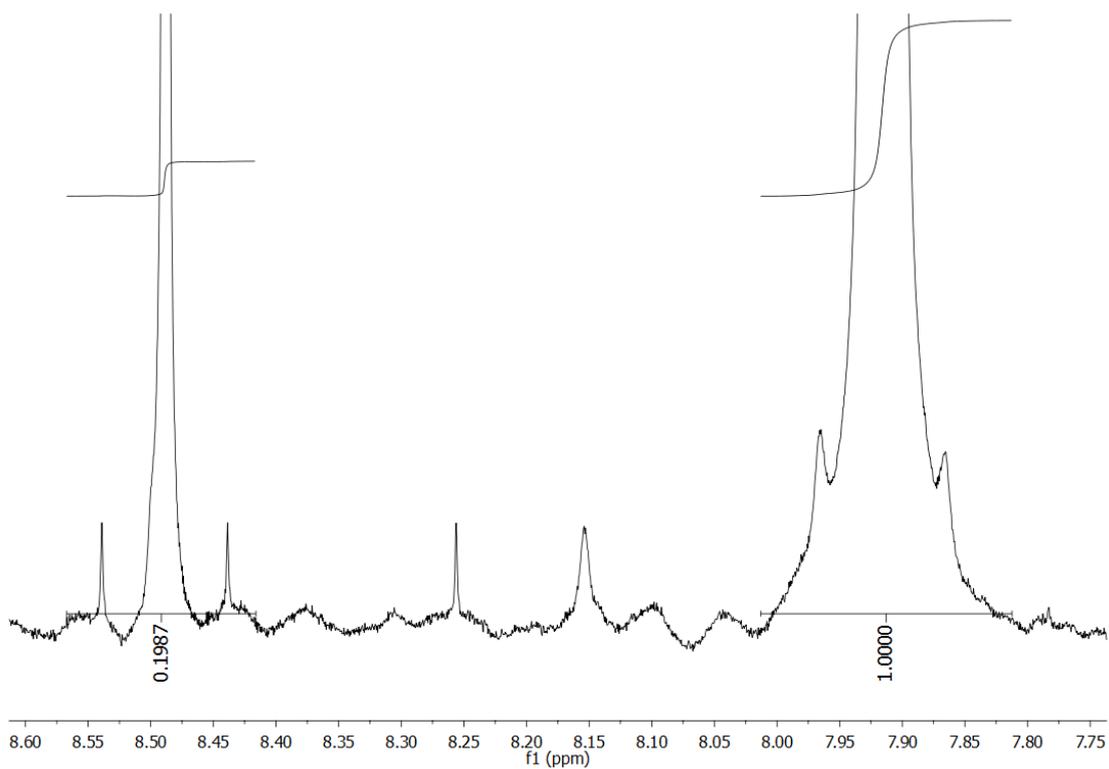


Anexo 25. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 03. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

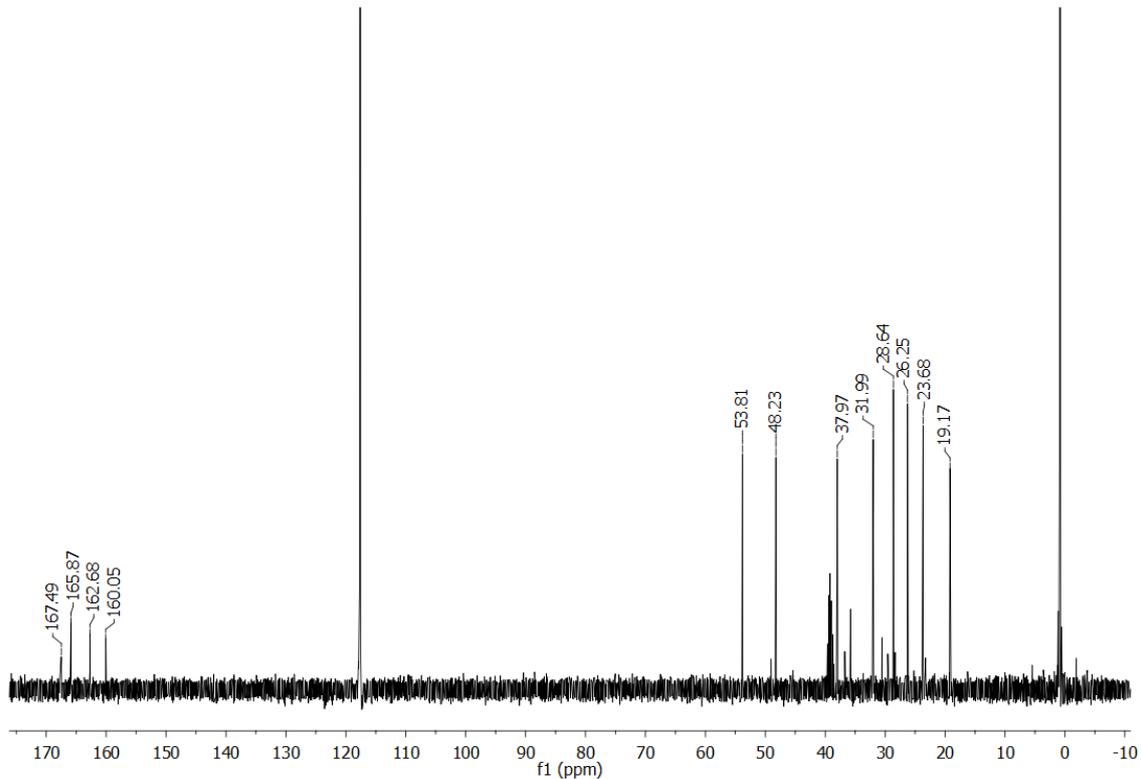
8.3.4. Reação de Hidrogenação 04



Anexo 26. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 04. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

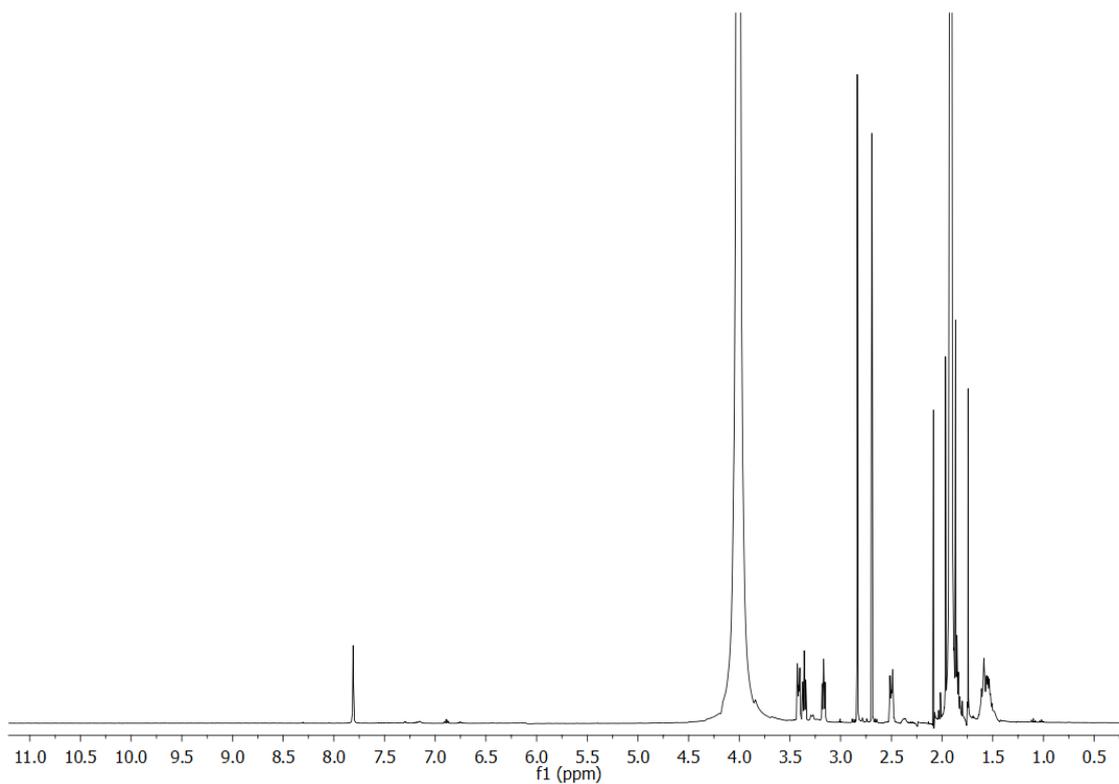


Anexo 27. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 04 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

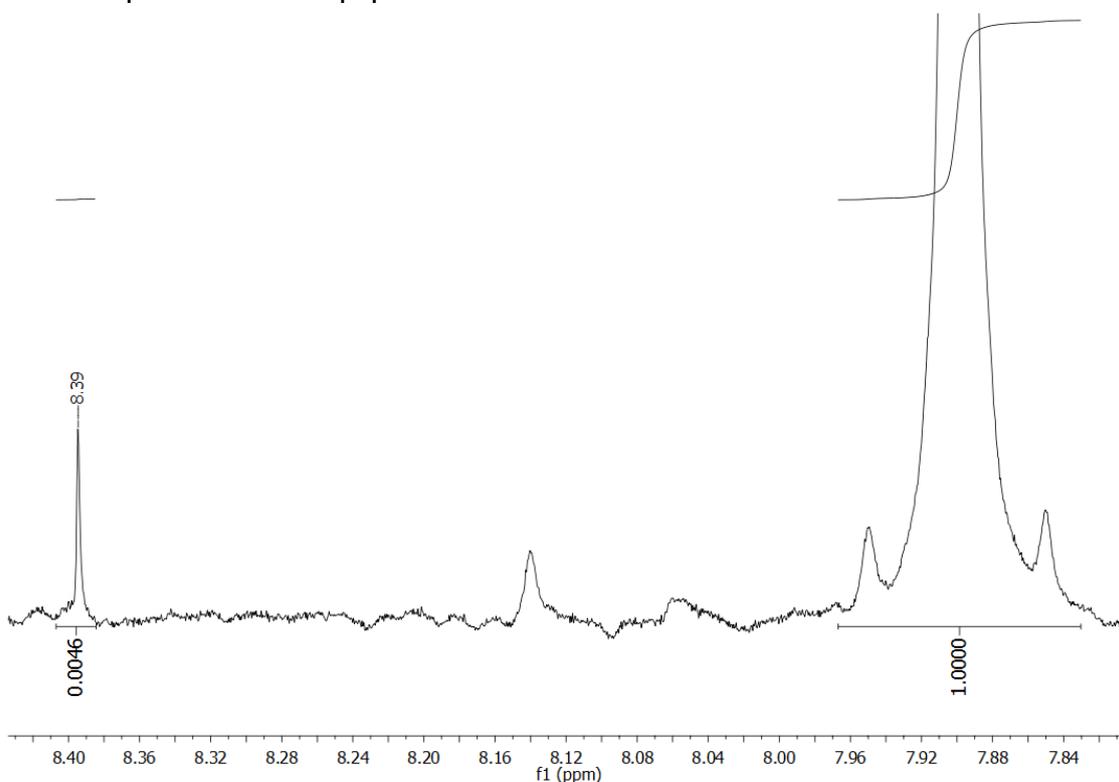


Anexo 28. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 04. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

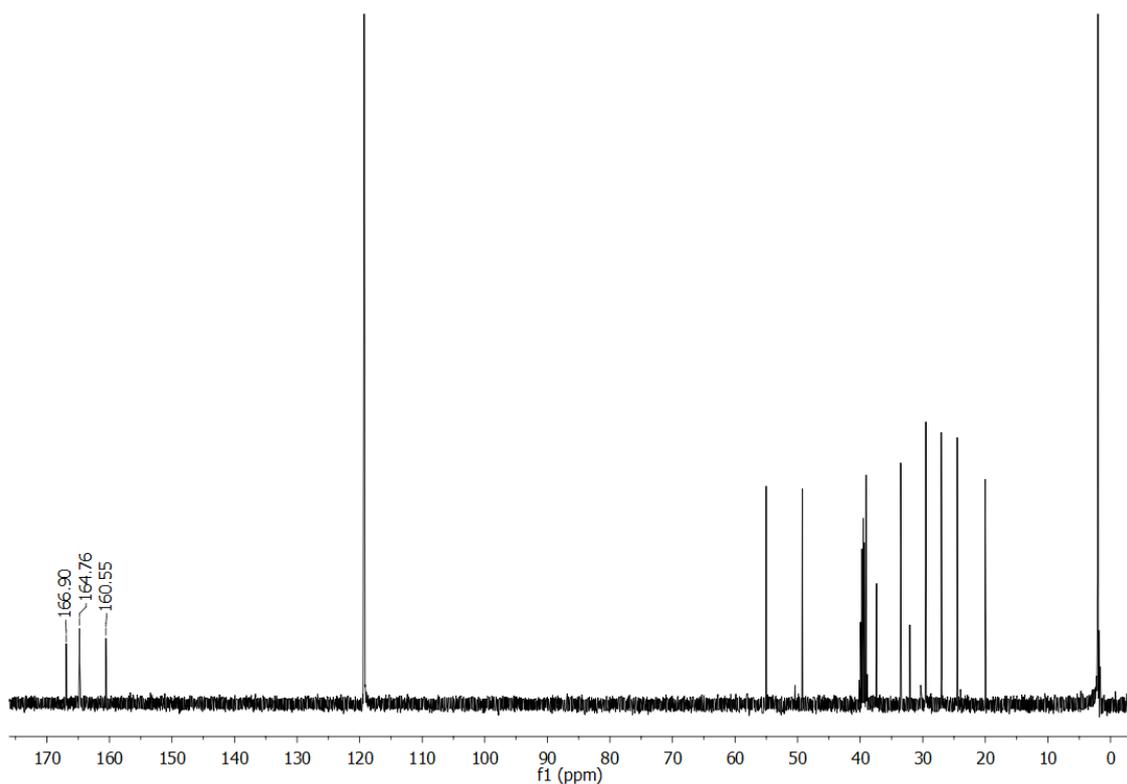
8.3.5. Reação de Hidrogenação 05



Anexo 29. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 05. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

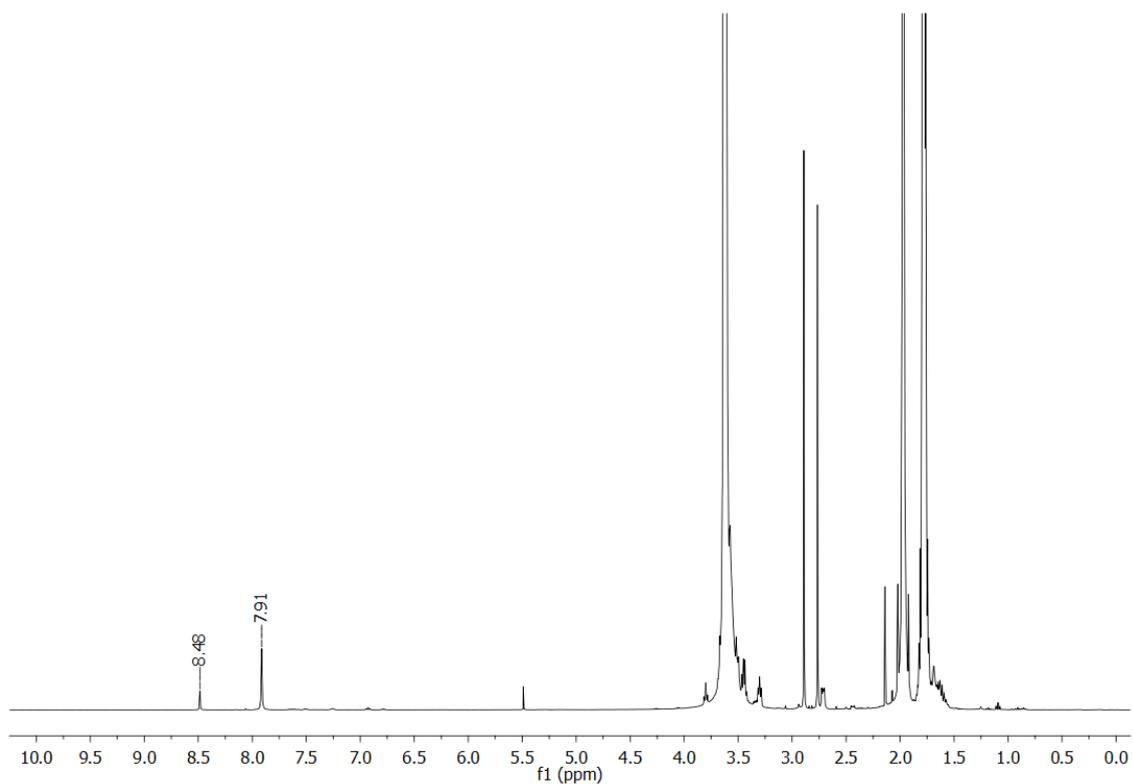


Anexo 30. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 05 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

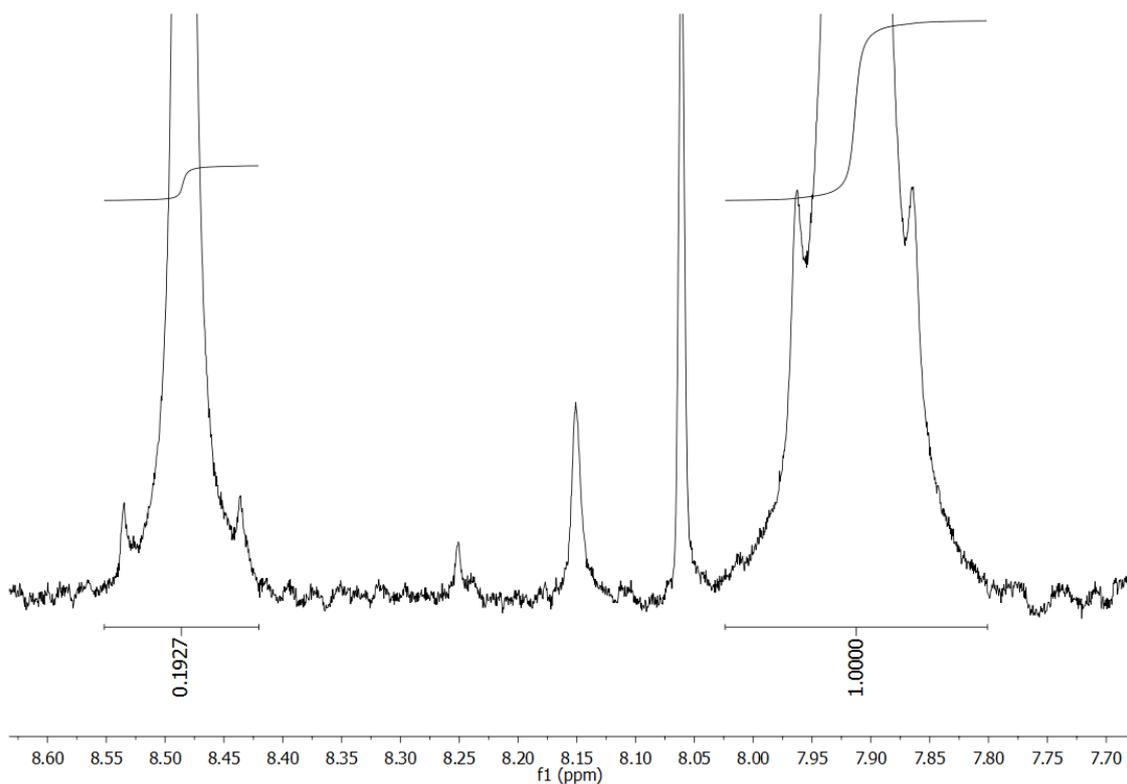


Anexo 31. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 05. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

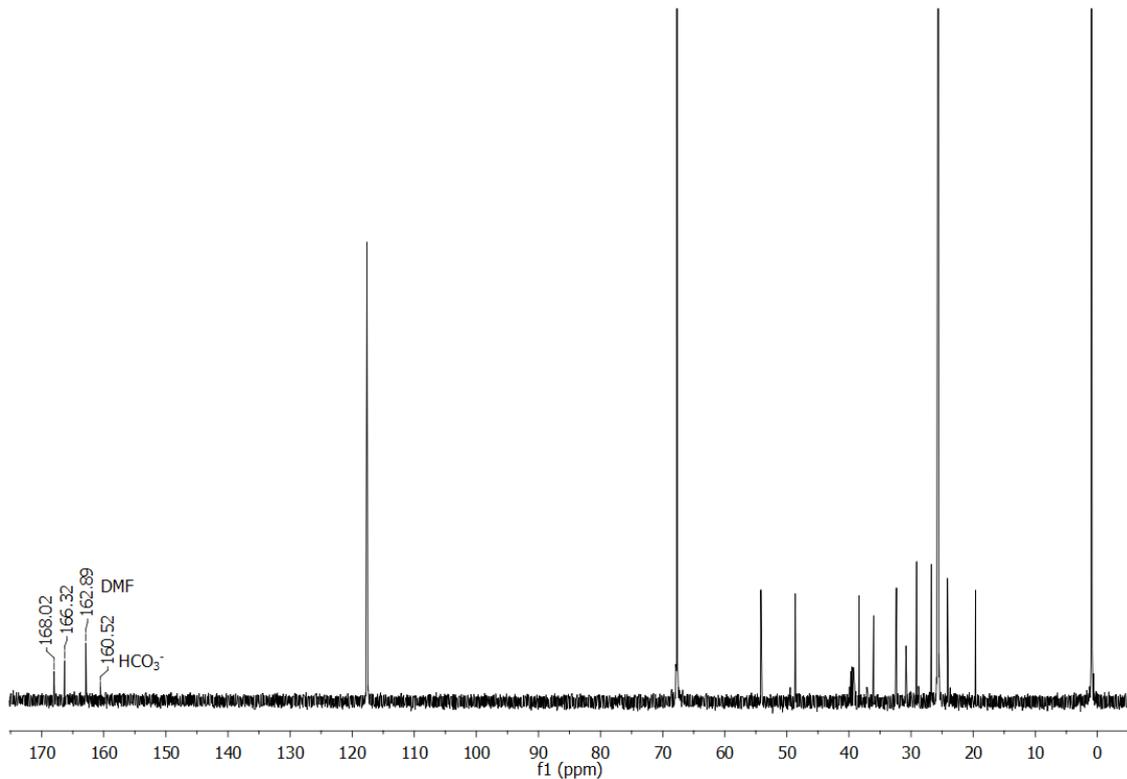
8.3.6. Reação de Hidrogenação 06



Anexo 32. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 06. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

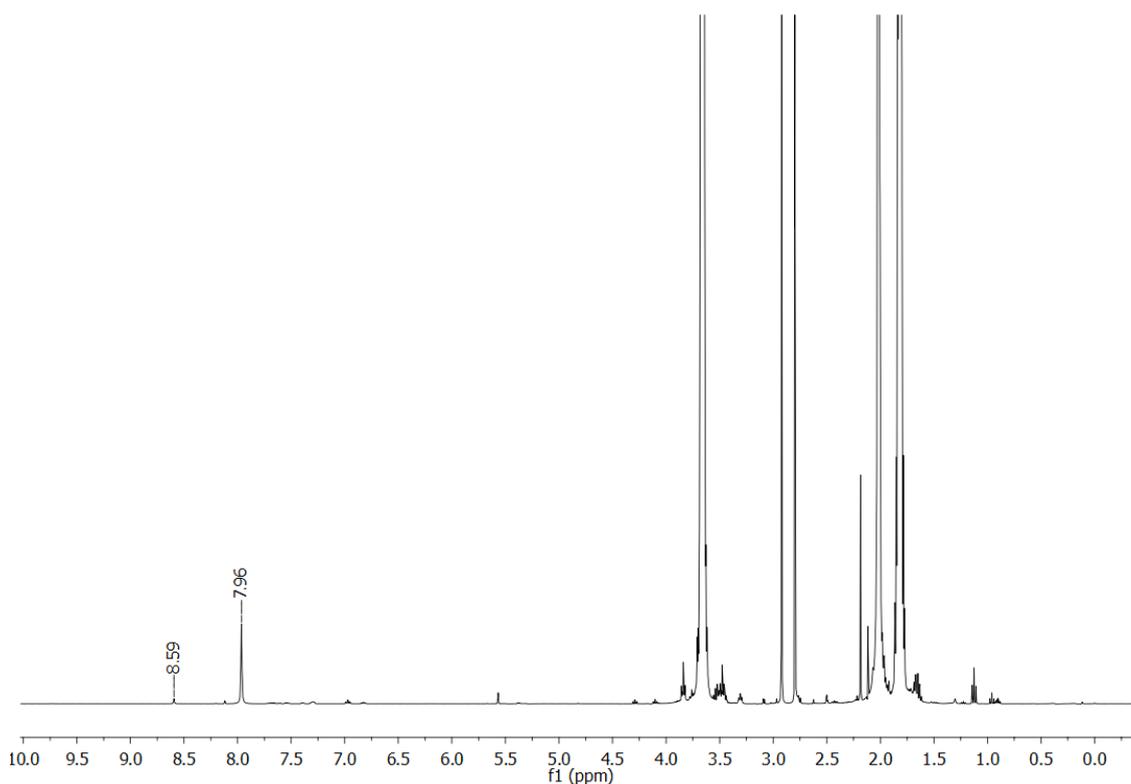


Anexo 33. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 06 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

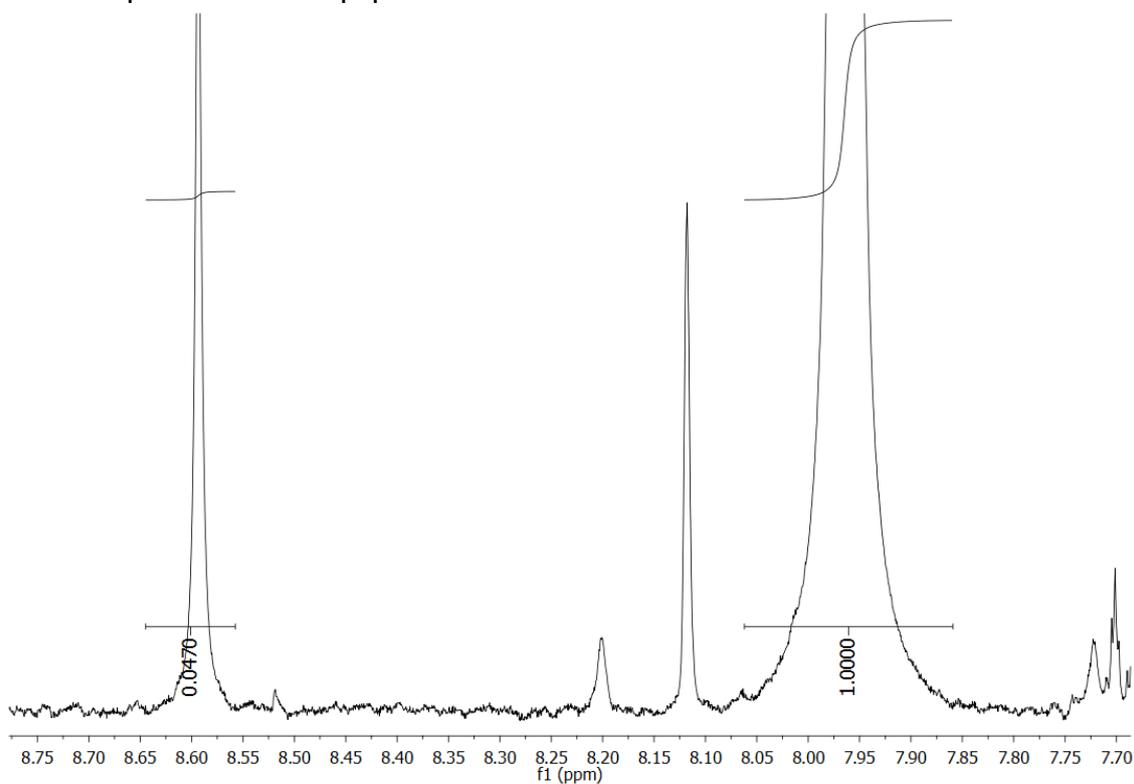


Anexo 34. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 06. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

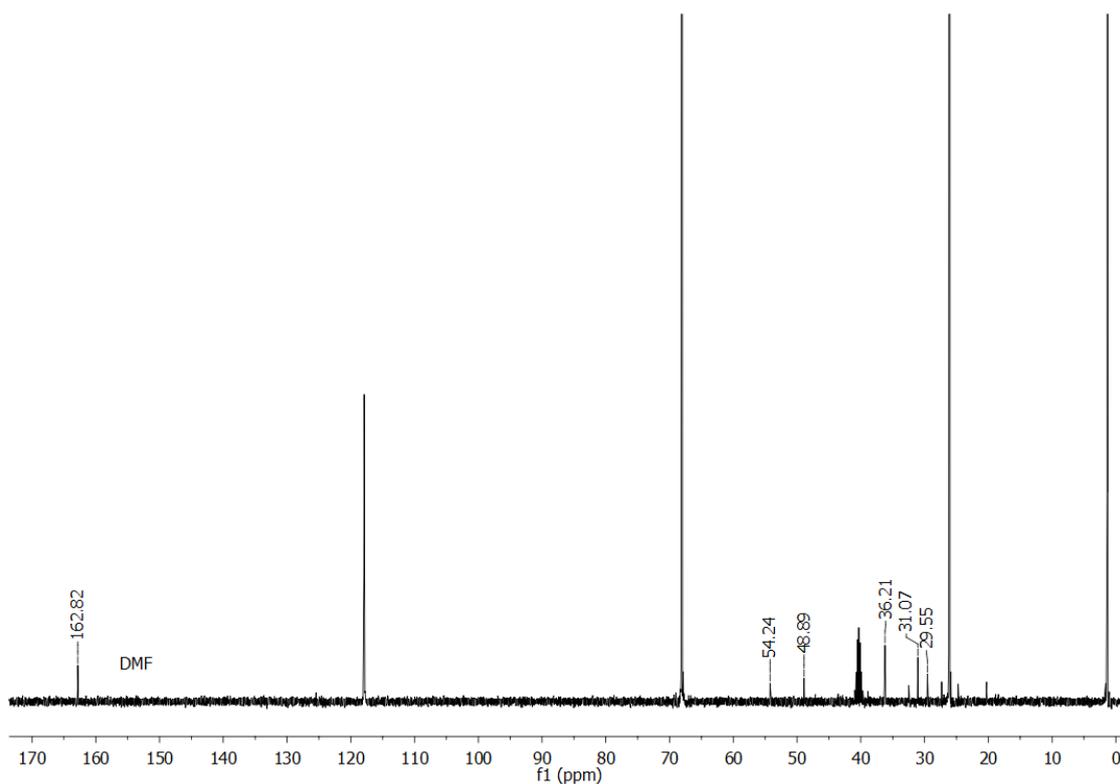
8.3.7. Reação de Hidrogenação 07



Anexo 35. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

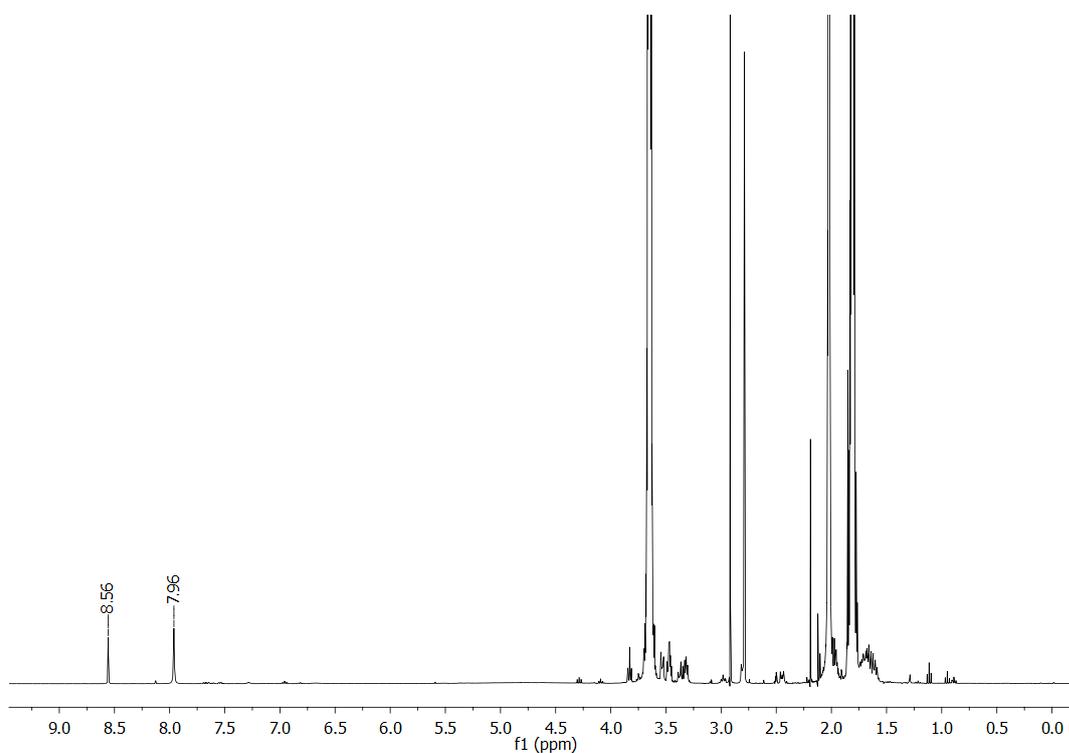


Anexo 36. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

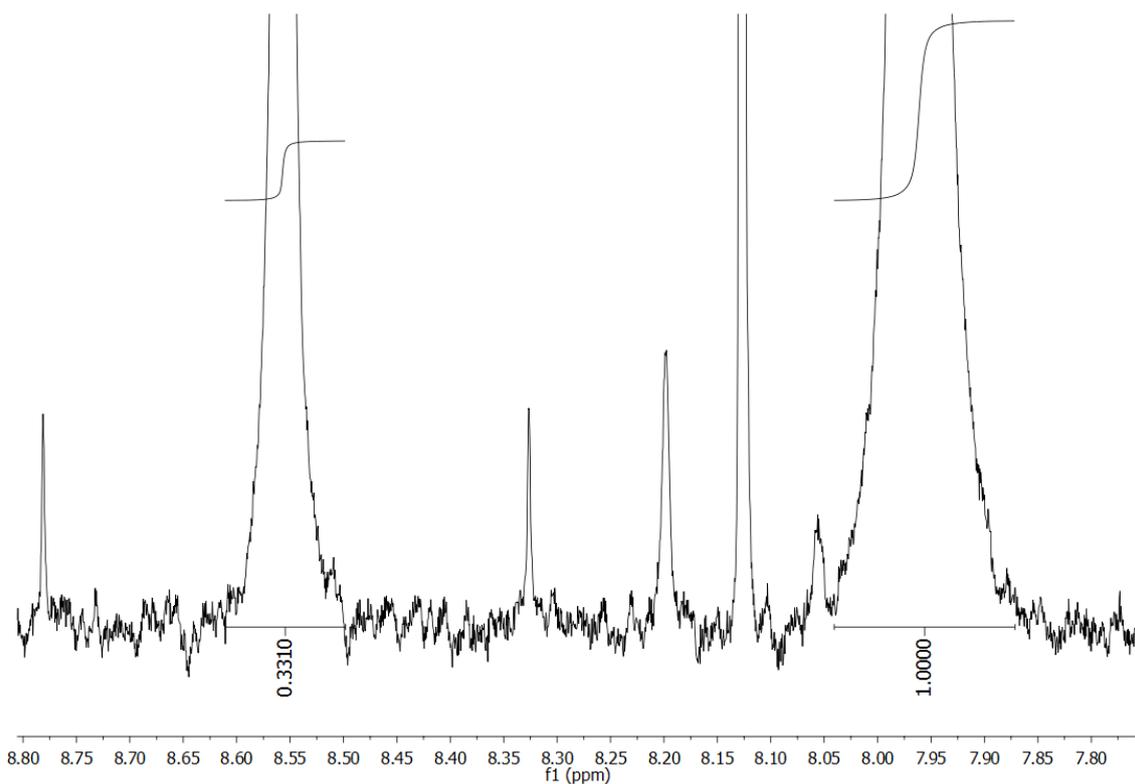


Anexo 37. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 07 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

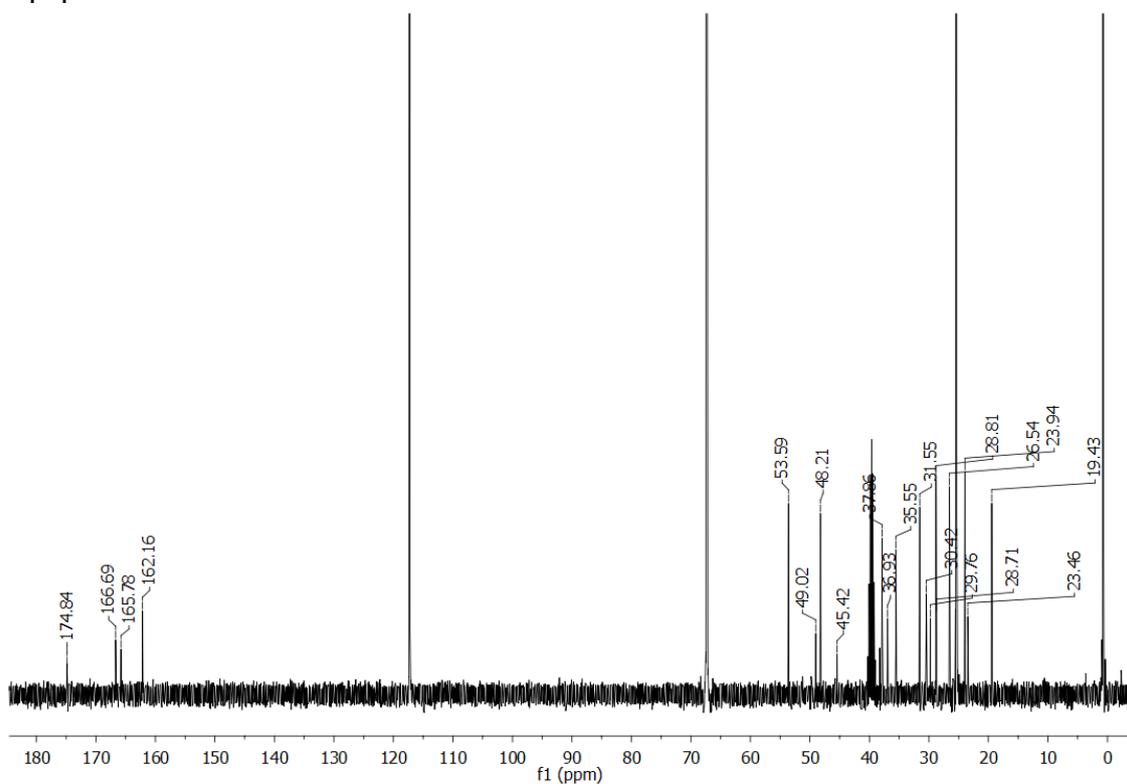
8.3.8. Reação de Hidrogenação 08



Anexo 38. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 08. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

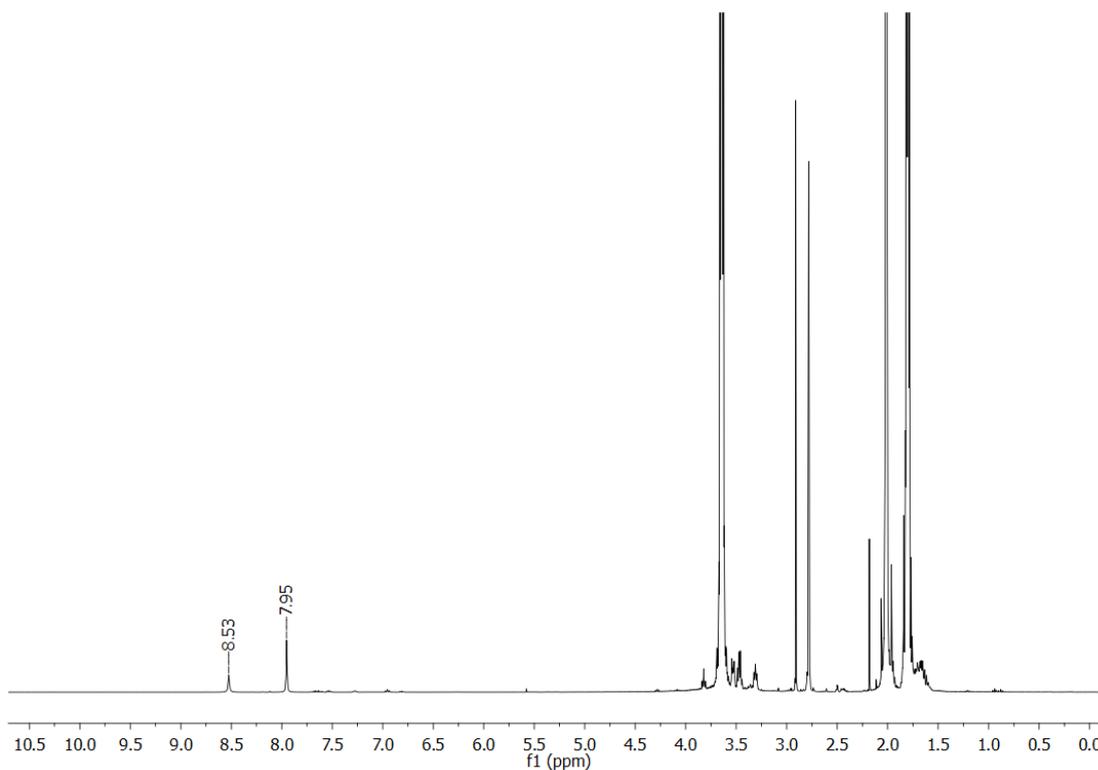


Anexo 39. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 08 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

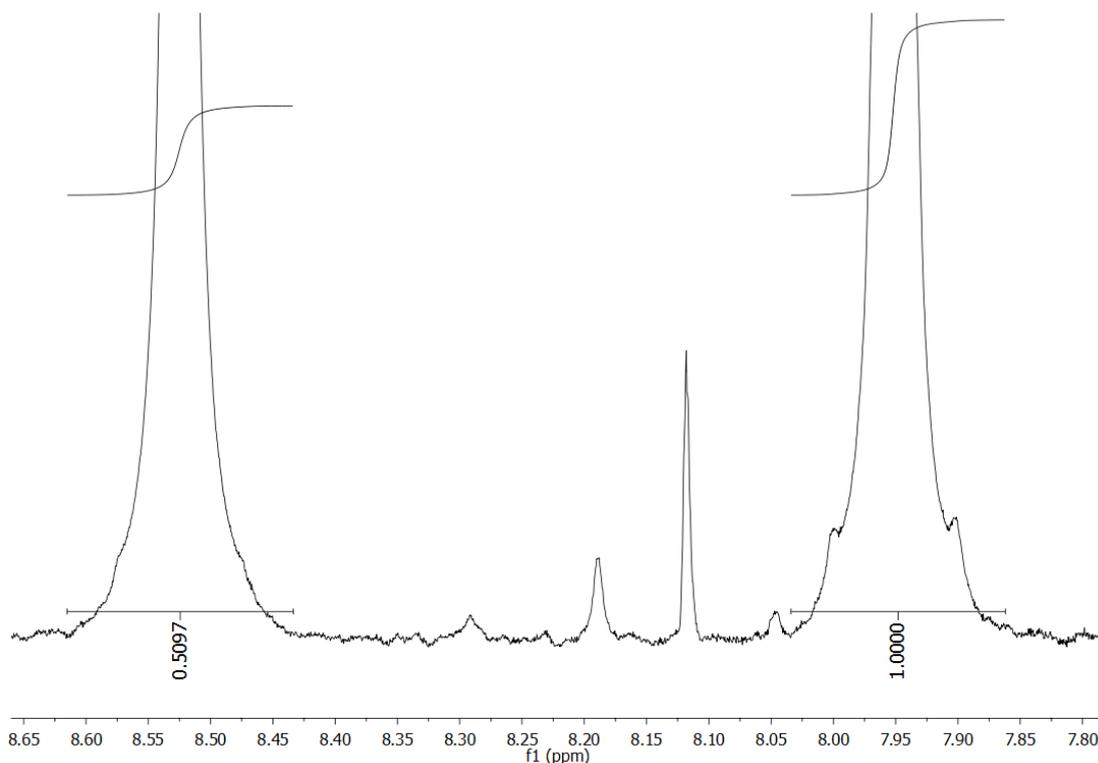


Anexo 40. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 08 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

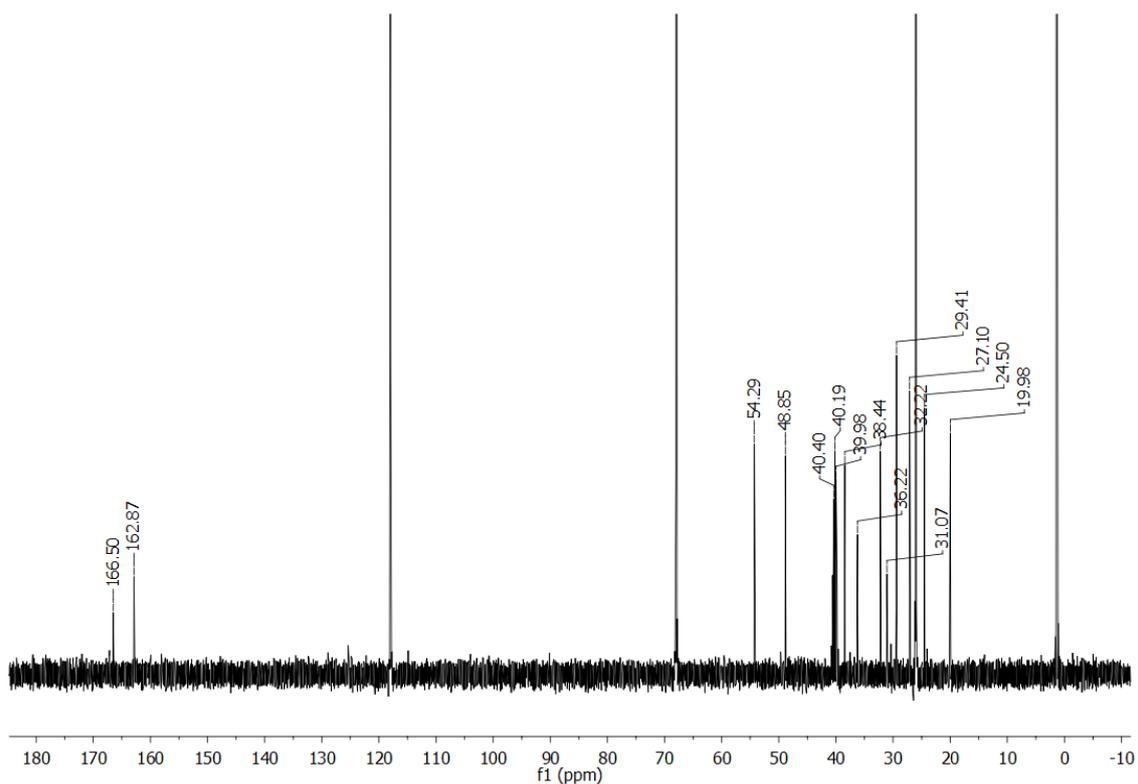
8.3.9. Reação de Hidrogenação 09



Anexo 41. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 09. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

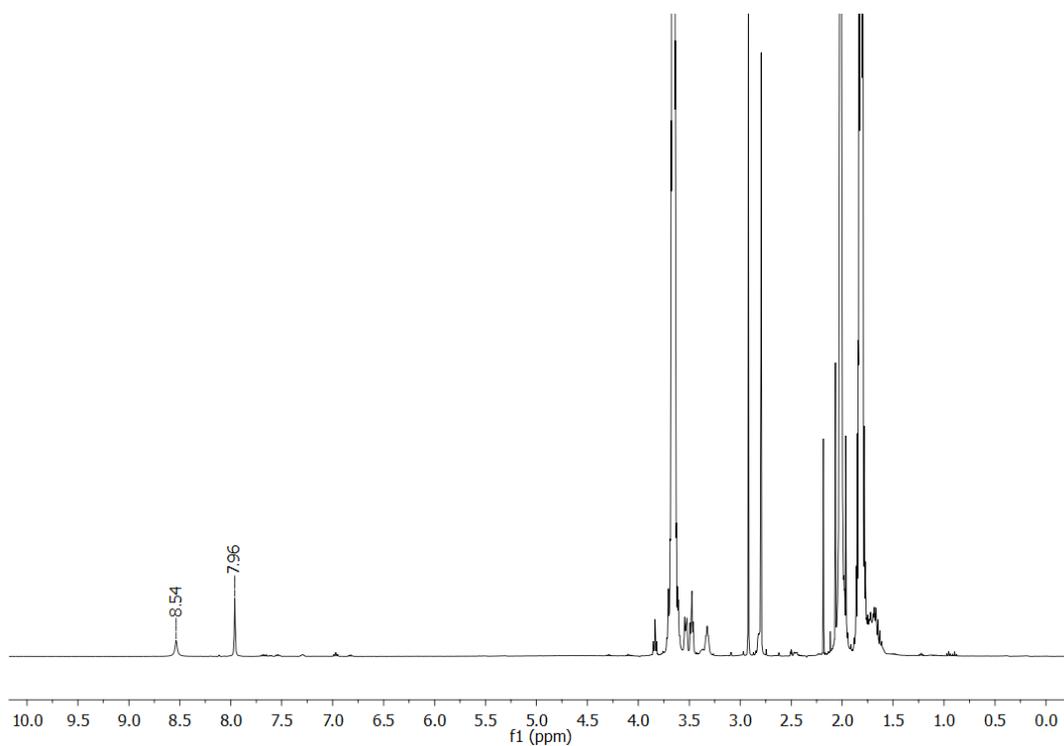


Anexo 42. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 09 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

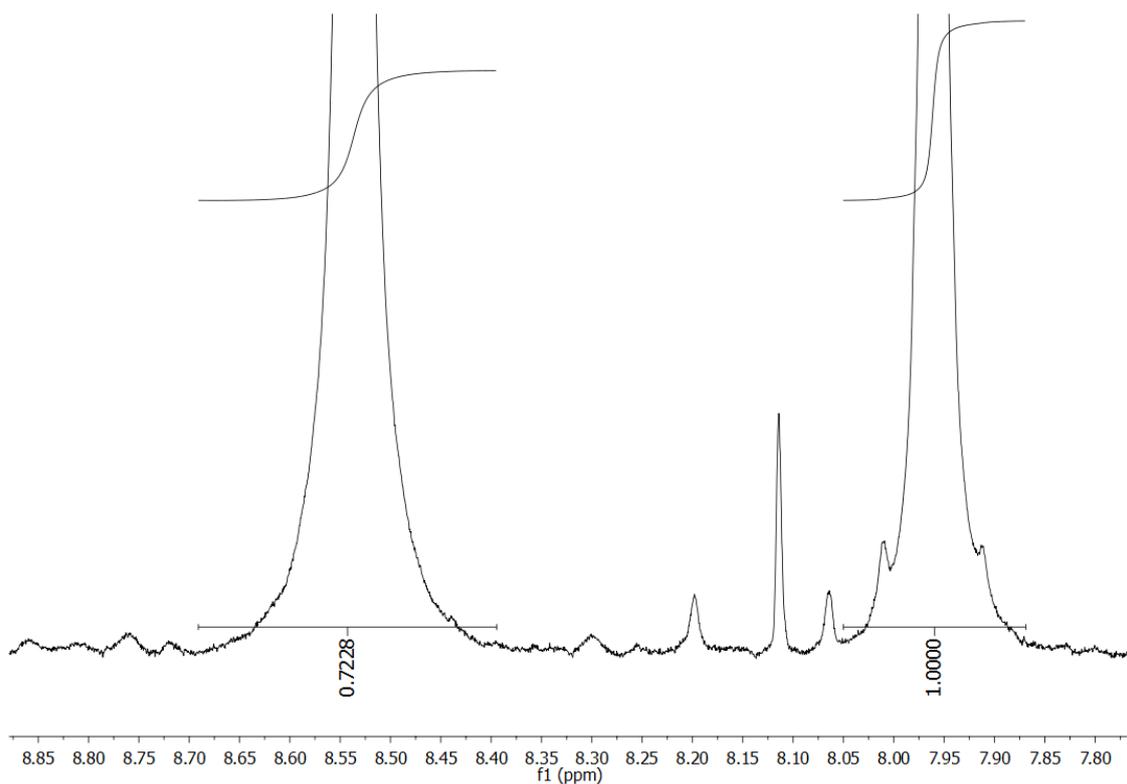


Anexo 43. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 09. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

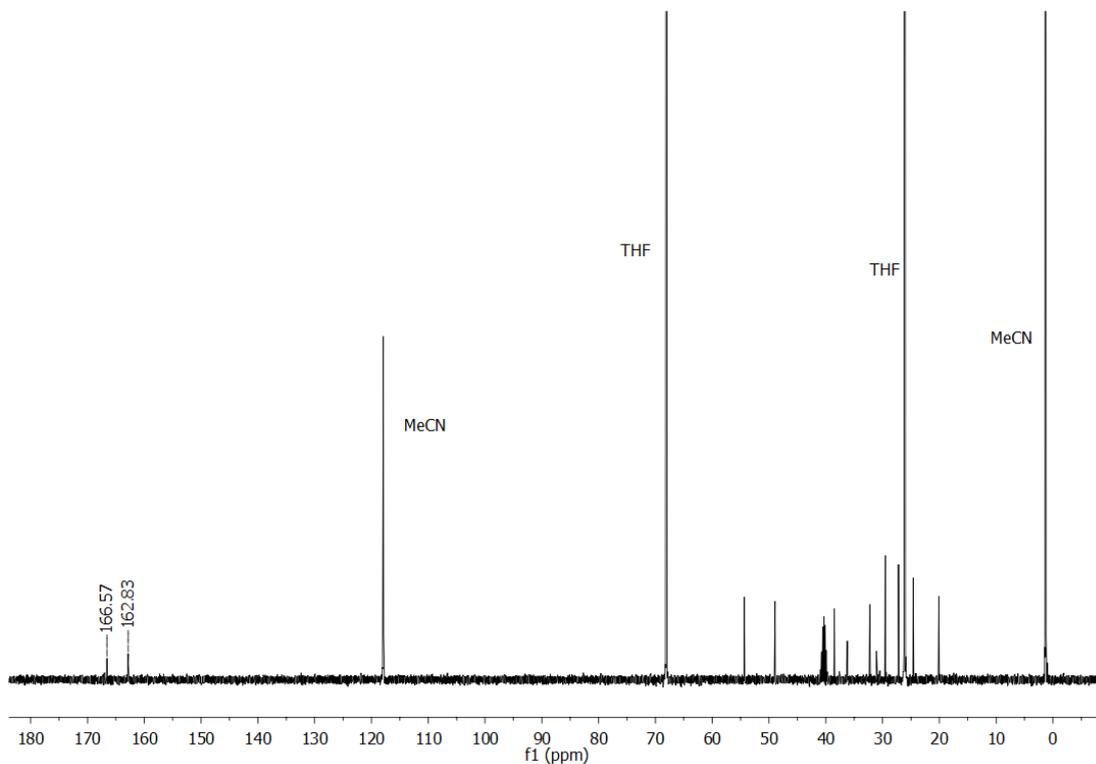
8.3.10. Reação de Hidrogenação 10



Anexo 44. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 10. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

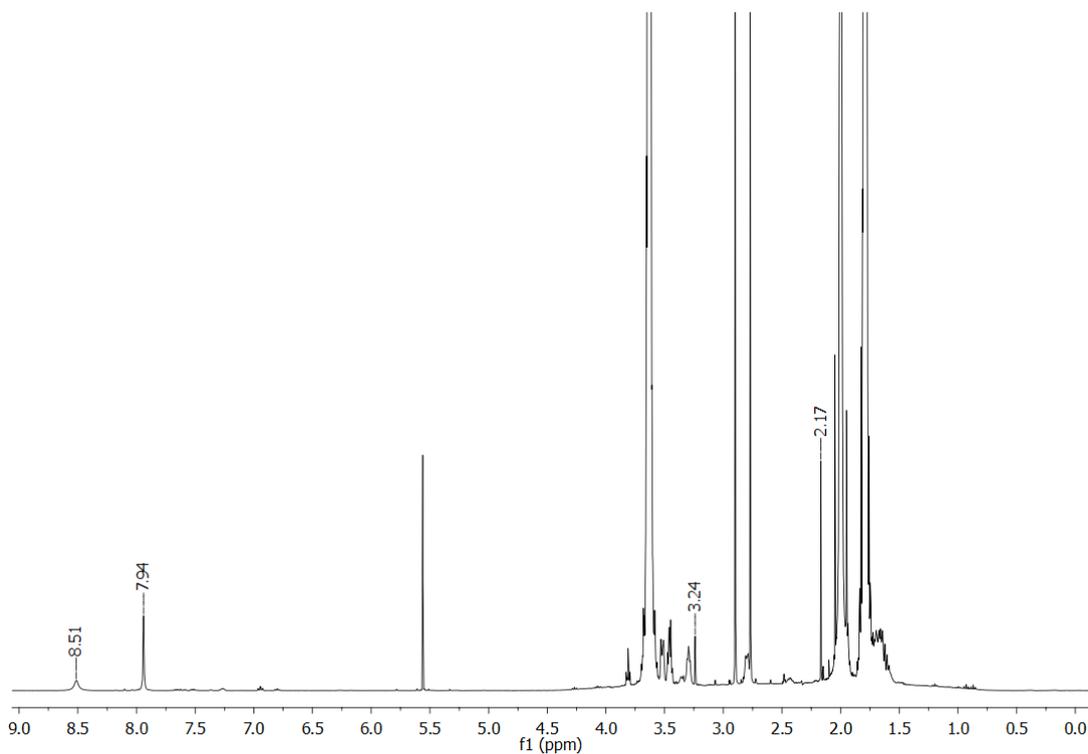


Anexo 45. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 10 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

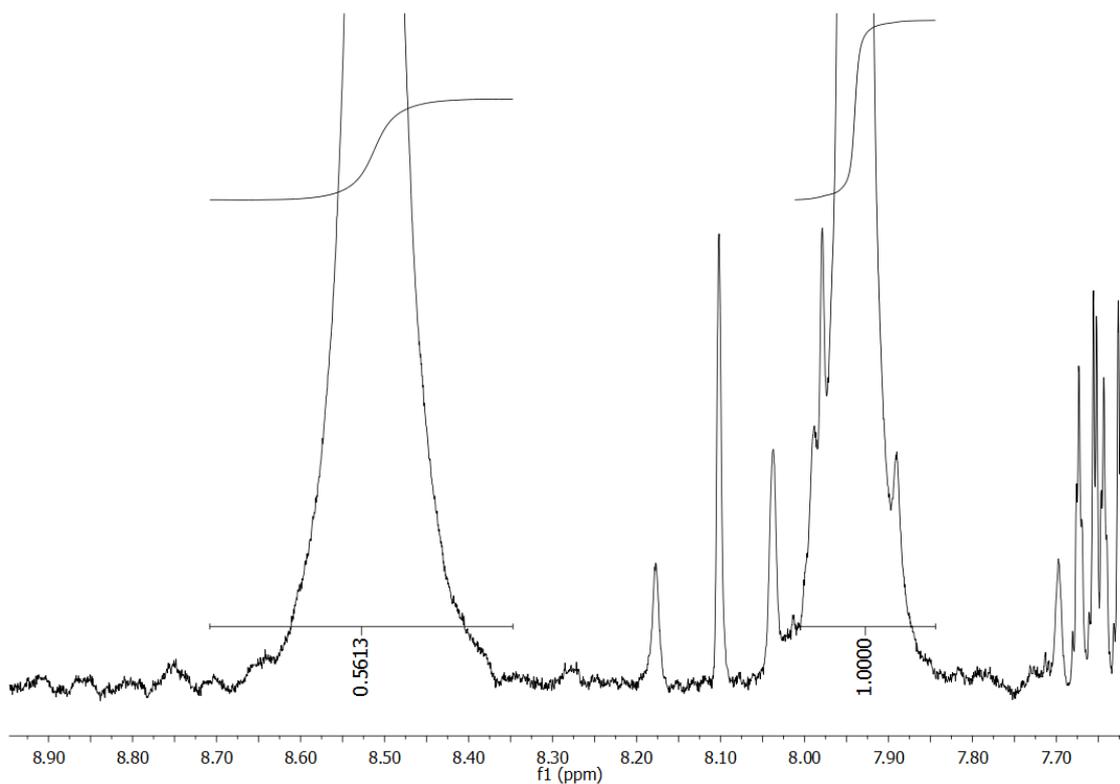


Anexo 46. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 10. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

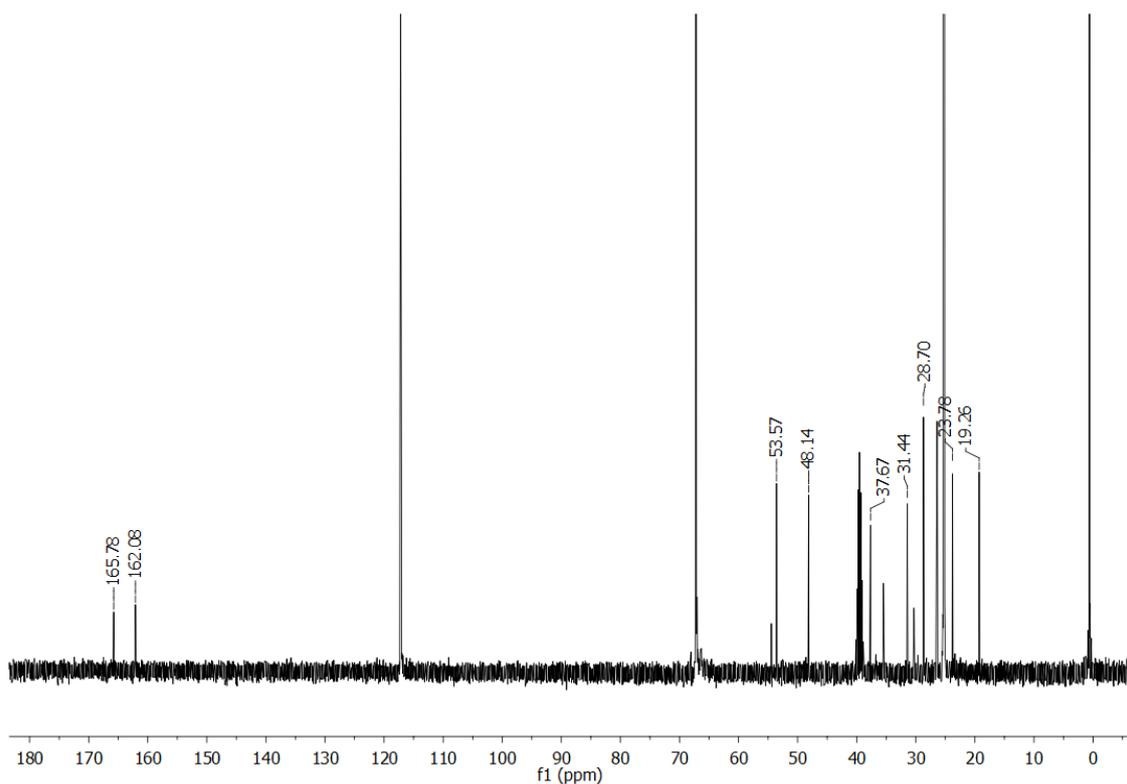
8.3.11. Reação de Hidrogenação 11



Anexo 47. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 11. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

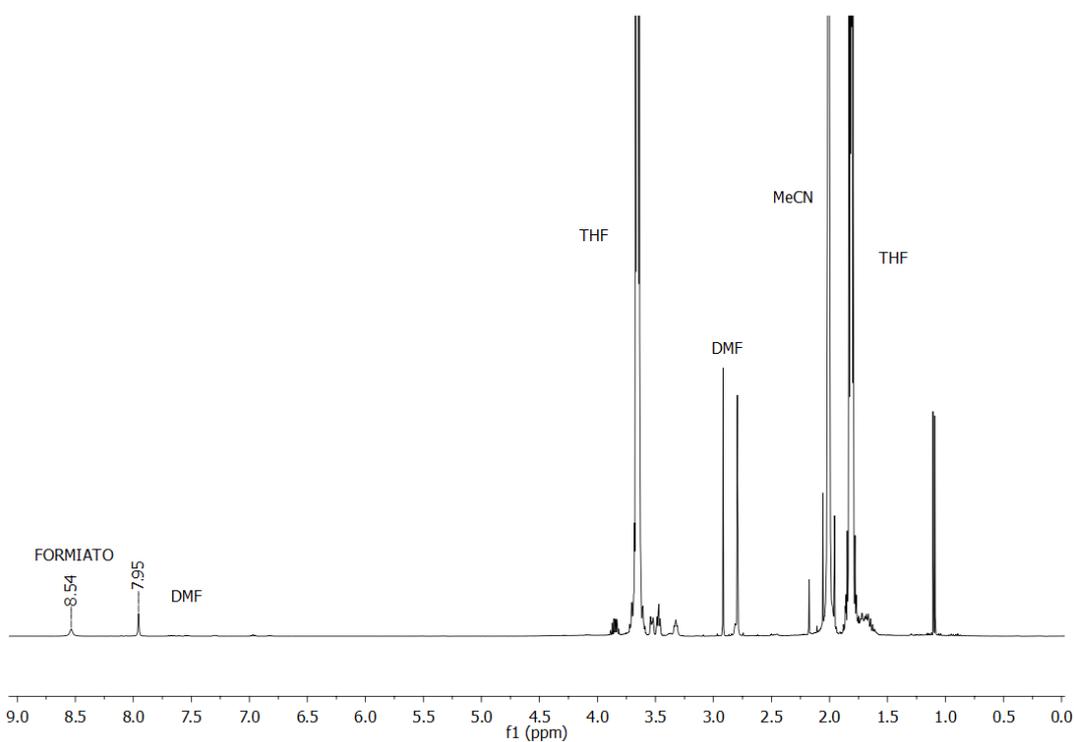


Anexo 48. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 11 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

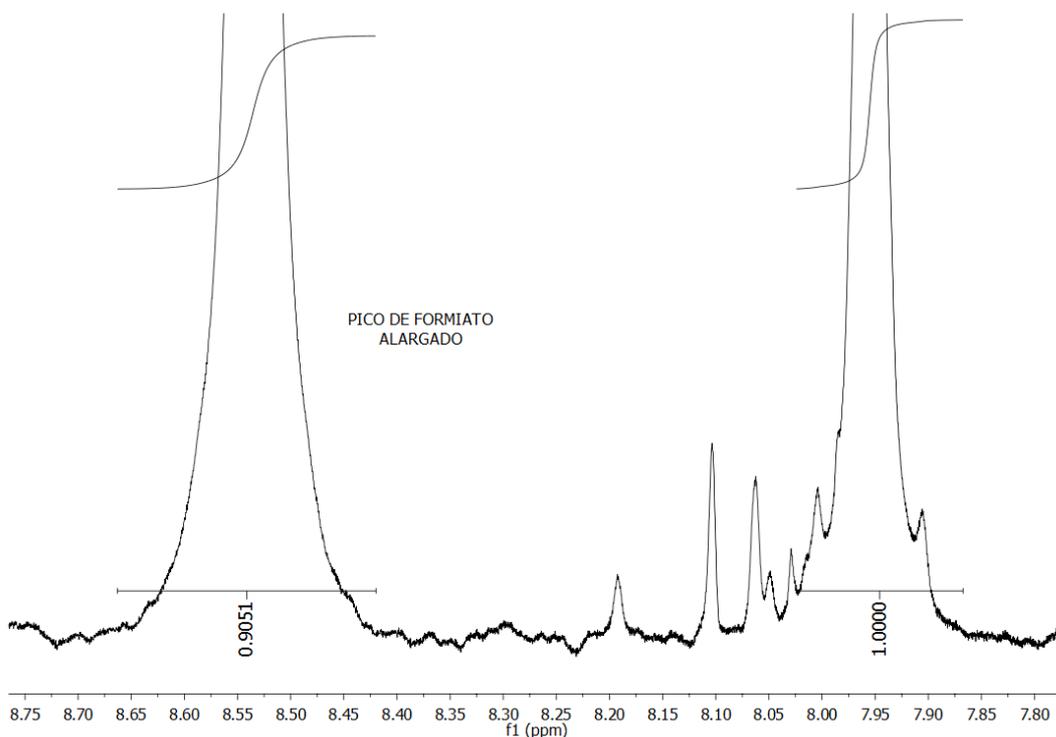


Anexo 49. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 11. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

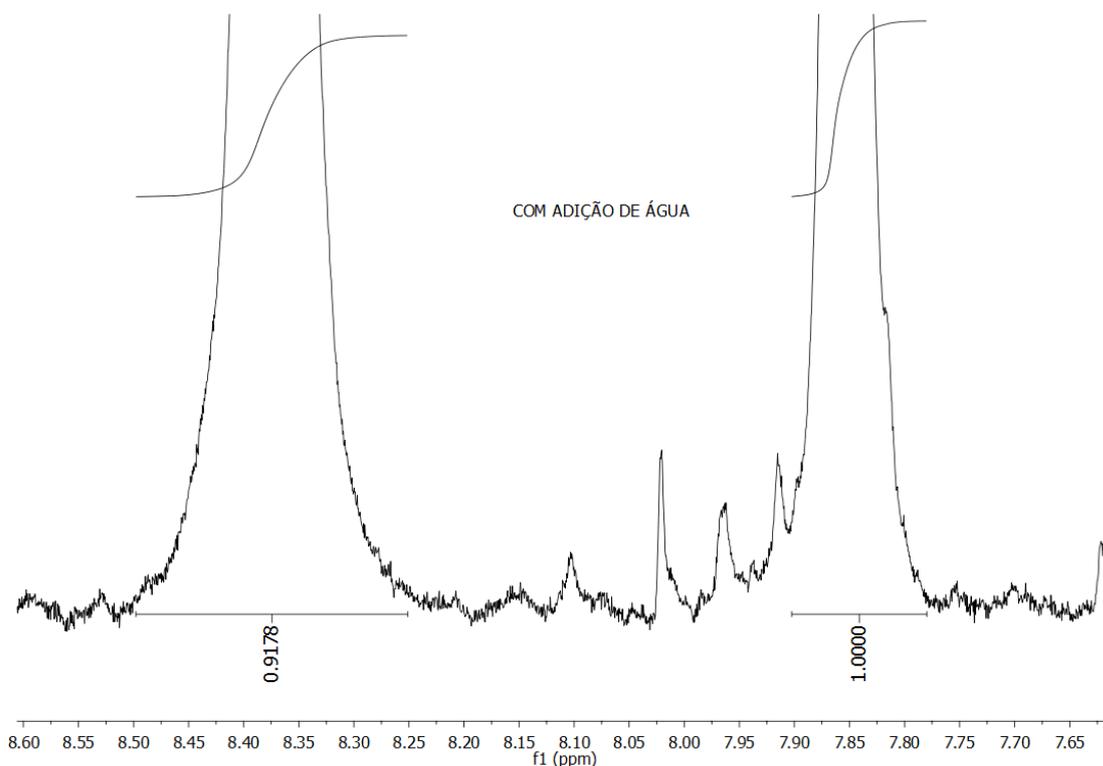
8.3.12. Reação de Hidrogenação 12



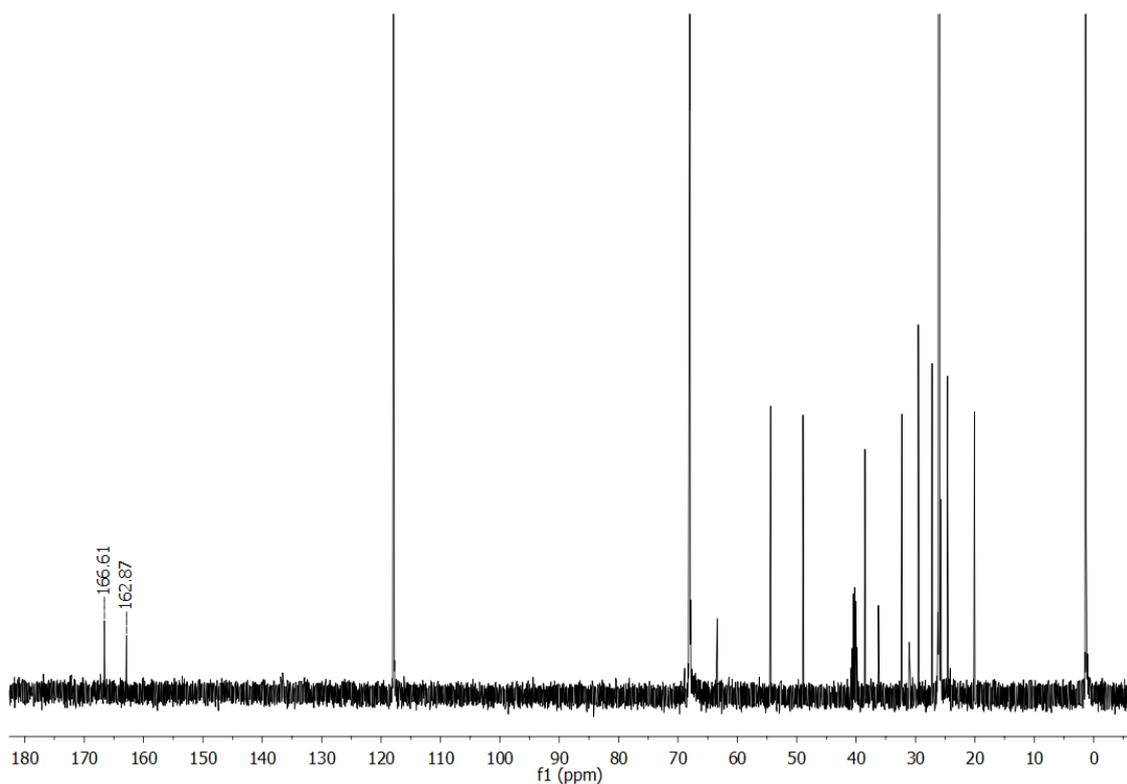
Anexo 50. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.



Anexo 51. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

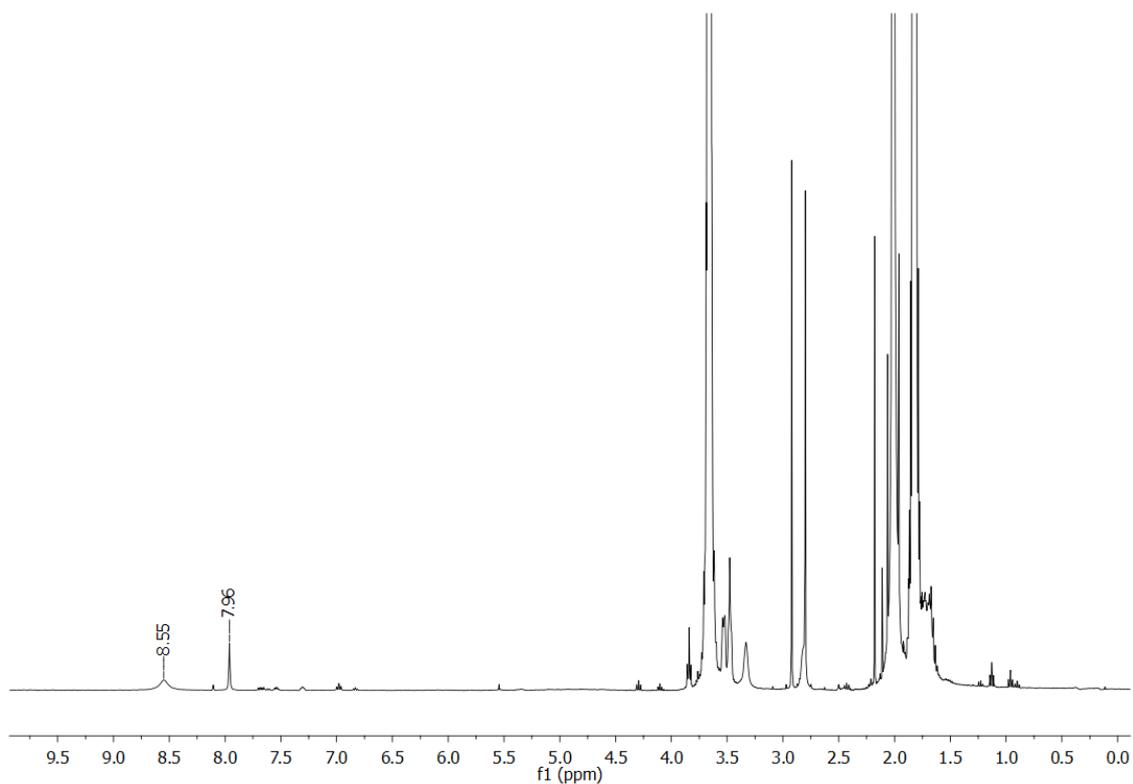


Anexo 52. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 12 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. Água adicionada antes da quantificação. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

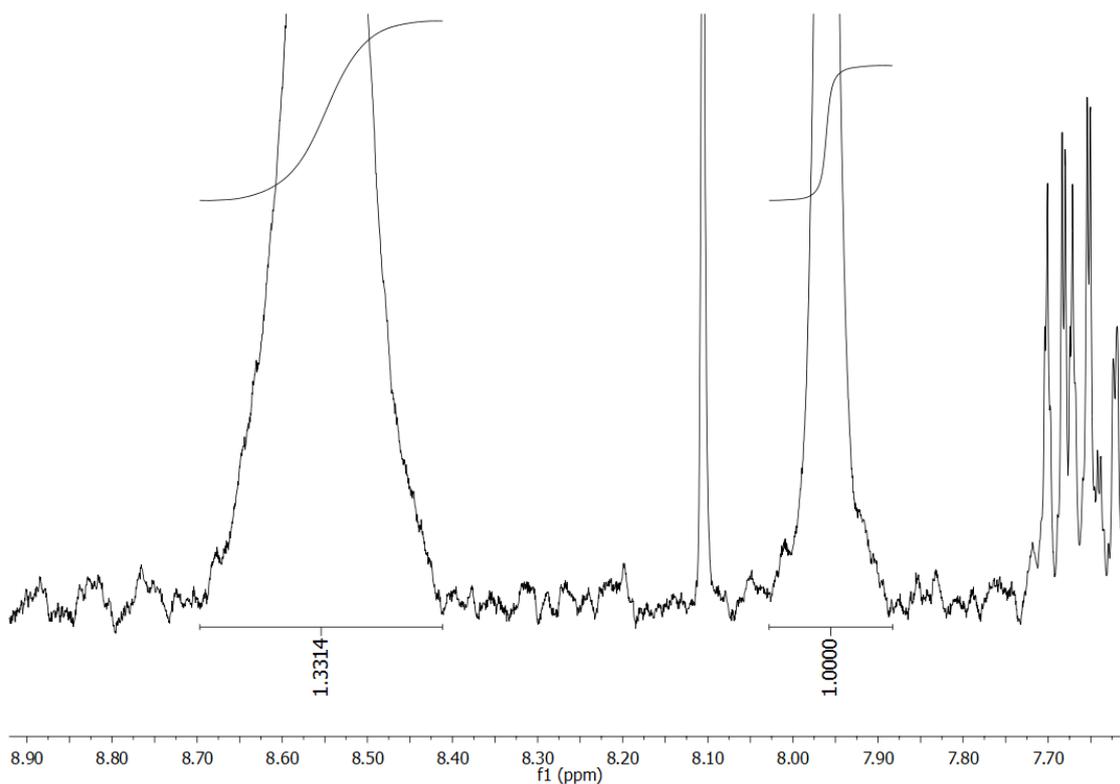


Anexo 53. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 12. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

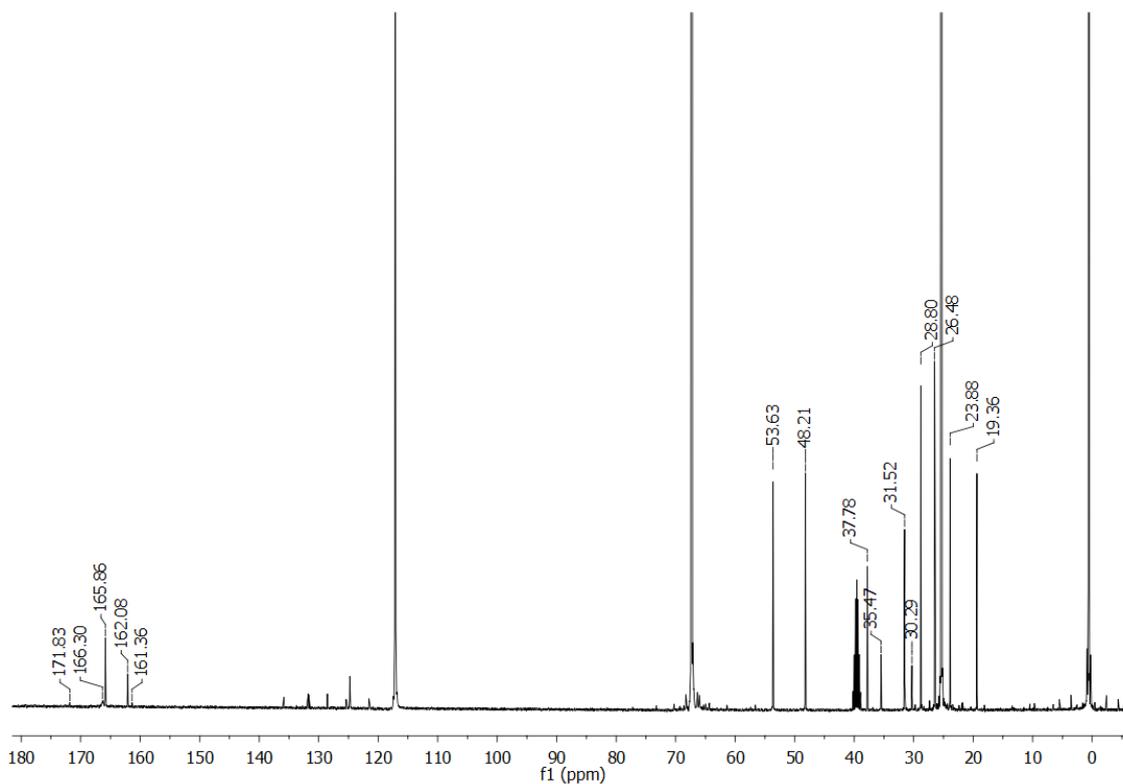
8.3.13. Reação de Hidrogenação 13



Anexo 54. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 13. DMSO- d_6 utilizado para *lock* do equipamento.

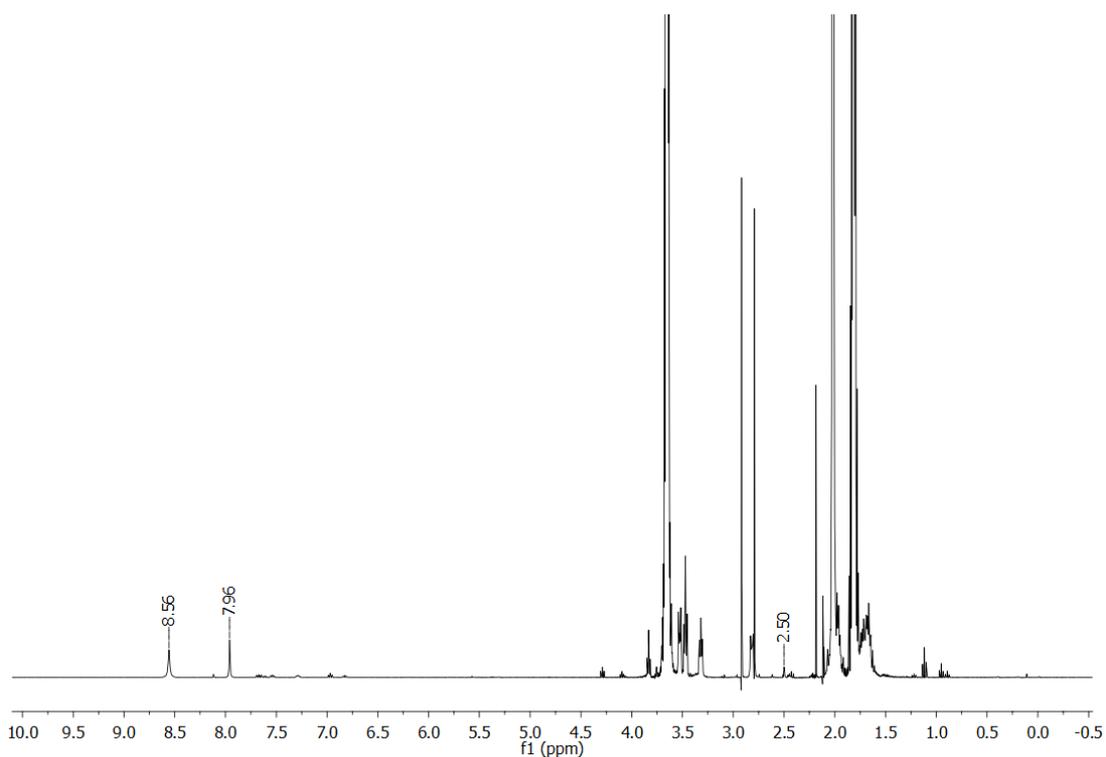


Anexo 55. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 13 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

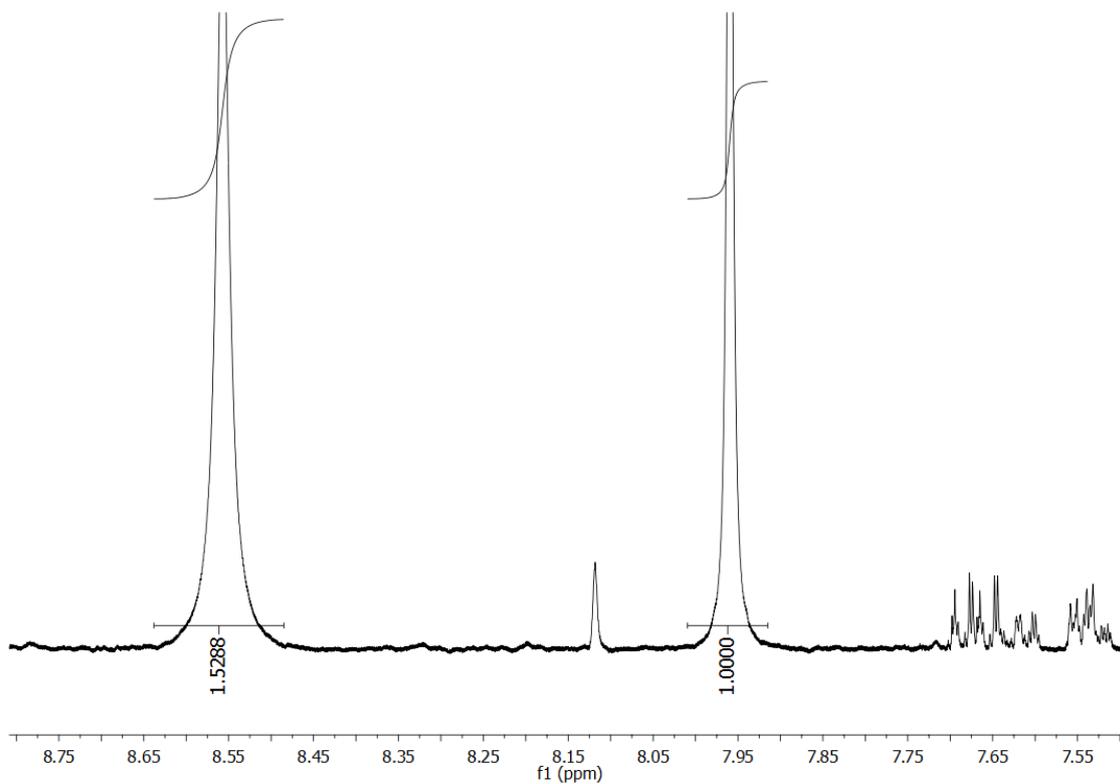


Anexo 56. Análise de RMN de ^{13}C da reação de hidrogenação 13. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

8.3.14. Reação de Hidrogenação 14

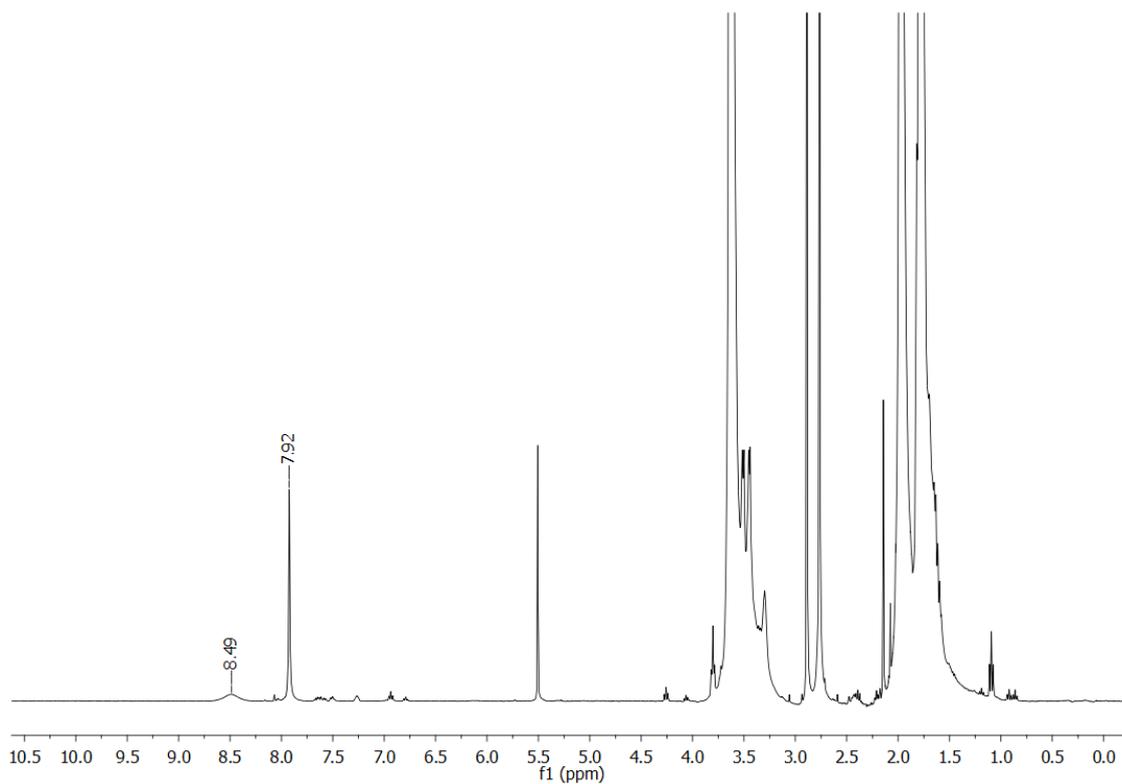


Anexo 57. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 14. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

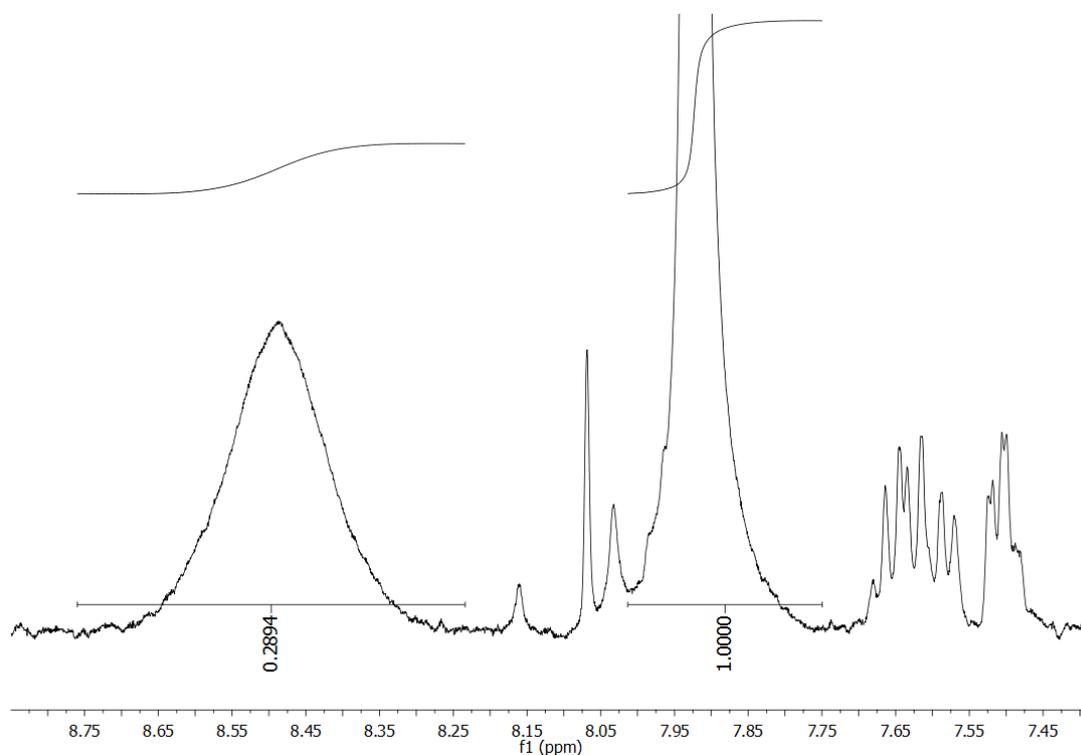


Anexo 58. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 14 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

8.3.15. Reação de Hidrogenação 15: envenenamento com Hg

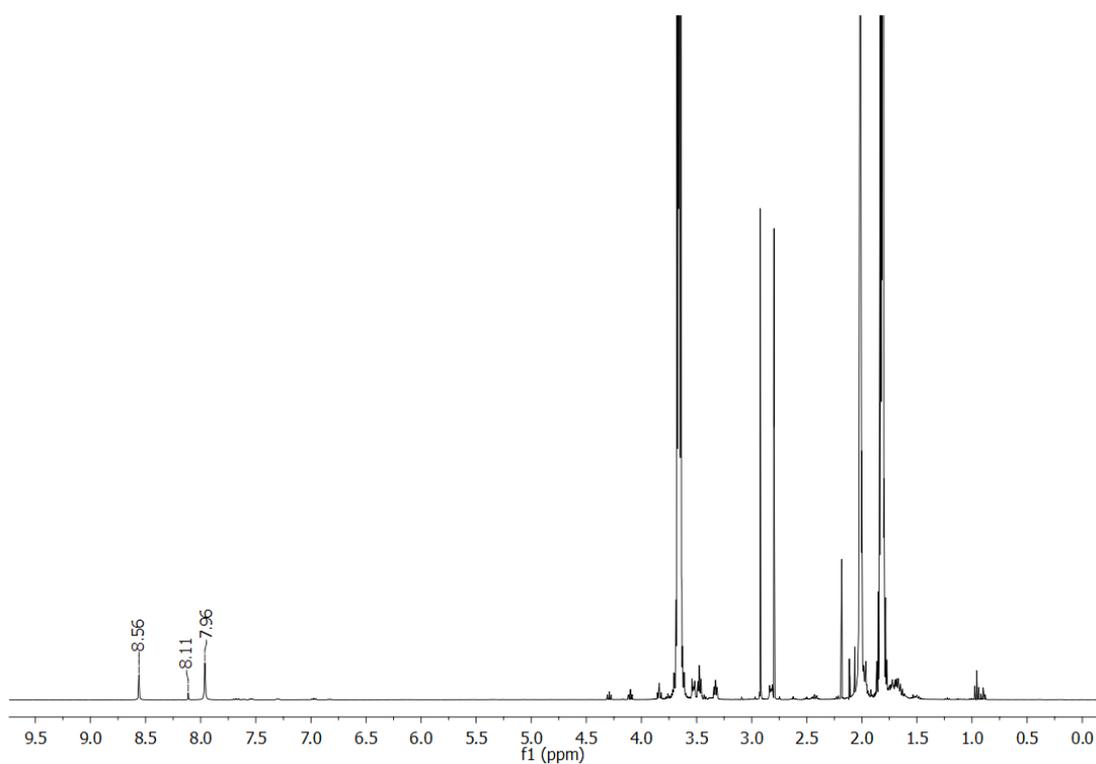


Anexo 59. Análise de RMN de ¹H da reação de hidrogenação 15 com envenenamento de Hg. DMSO-*d*₆ utilizado para *lock* do equipamento.

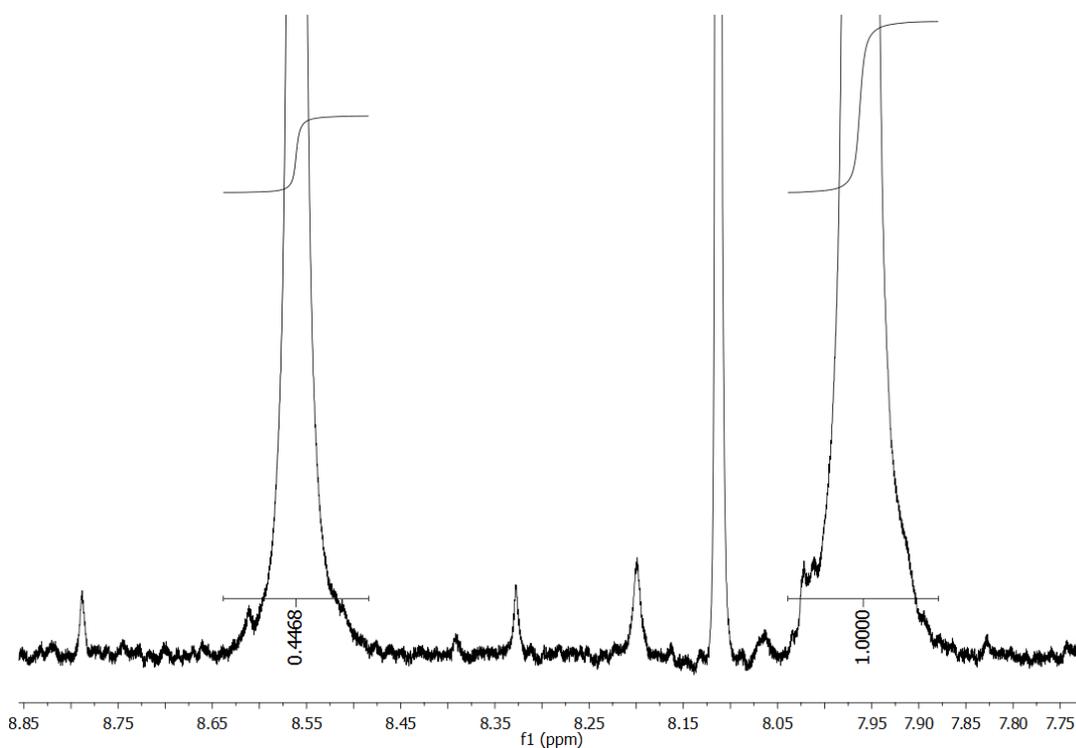


Anexo 60. Análise de RMN de ¹H da reação de hidrogenação 15 de envenenamento de Hg, com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. DMSO-*d*₆ utilizado para *lock* do equipamento.

8.3.16. Reação de Hidrogenação 16

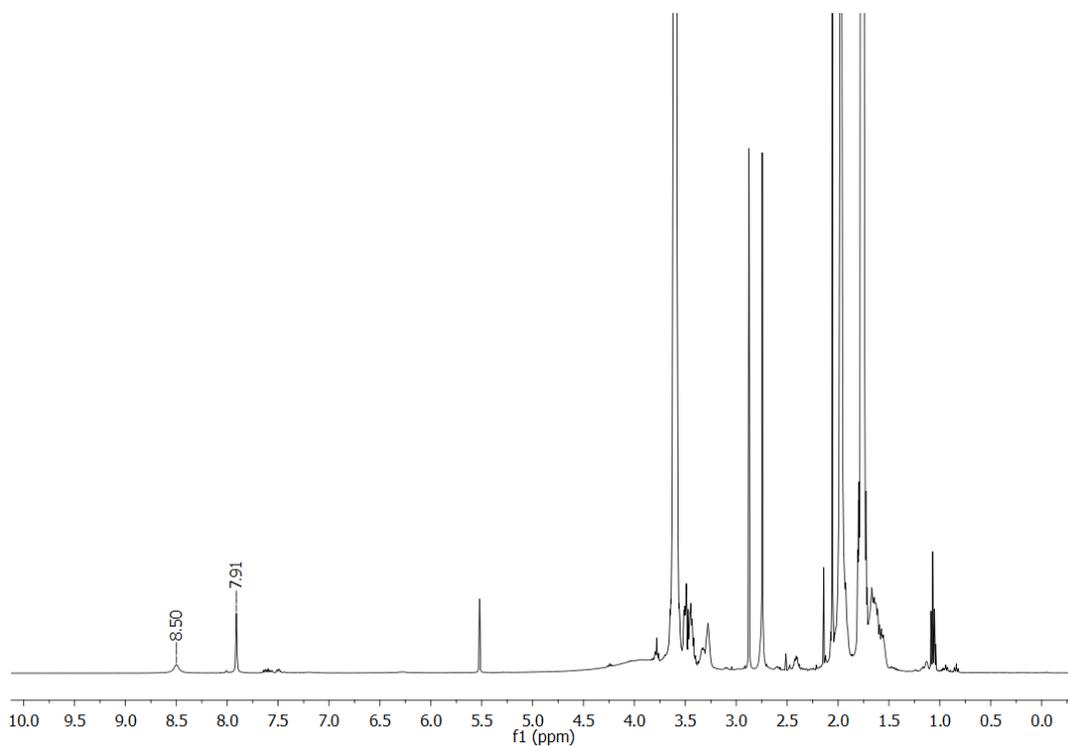


Anexo 61. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 16. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

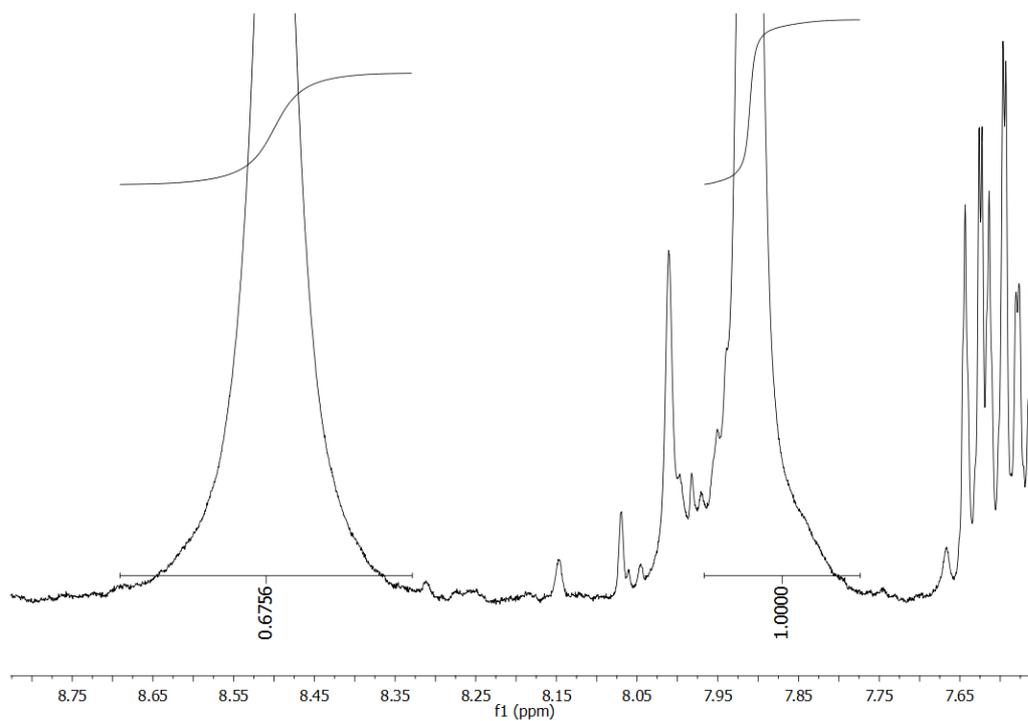


Anexo 62. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação 16 com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

8.3.17. Reação de hidrogenação de CO_2 controle: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como pré-catalisador



Anexo 63. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação de CO_2 controle utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como pré-catalisador. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.



Anexo 64. Análise de RMN de ^1H da reação de hidrogenação de CO_2 controle utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como pré-catalisador, com zoom nos picos referentes ao formiato e DMF. $\text{DMSO-}d_6$ utilizado para *lock* do equipamento.

8.4. Tabelas de Quantificação

Tabela Anexo 1. Tabela de dados utilizados para quantificação de rendimento em formiato das reações de hidrogenação de CO₂.

	Cat. (mmol)	Base (mmol)	m solução (g)	m amostra (g)	DMF (g)	DMF (mmol)	Integral formiato	Integral DMF	Formiato tubo RMN (mmol)	Formiato total (mmol)	Rend. (%)	[HCO ₂] (mol/L)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	0,0101	1,5765	5,6202	0,5465	0,0093	0,1272	0,0574	1,0000	0,00730	0,0751	5	0,0075	7,4	1,5
2	0,0101	1,6093	7,1270	0,5297	0,0069	0,0944	0,0530	1,0000	0,00500	0,0673	4	0,0067	6,7	1,3
3	0,0101	1,5765	6,9329	0,6035	0,0068	0,0930	0,4498	1,0000	0,04185	0,4807	30	0,0481	47,6	3,2
4	0,0101	1,5765	8,1381	0,5840	0,0087	0,1190	0,0277	1,0000	0,00330	0,0459	3	0,0046	4,5	0,4
5	0,0102	1,5896	6,4213	0,4999	0,0089	0,1218	0,1987	1,0000	0,02420	0,3108	20	0,0311	30,4	6,1
6	0,0101	1,6159	6,4687	0,4312	0,0082	0,1122	0,7089	1,0000	0,07953	1,1931	74	0,1193	118,1	7,9
7	0,0103	1,5765	6,2128	0,5430	0,0087	0,1190	0,0046	1,0000	0,00055	0,0063	0,4	0,0006	0,6	0,1
8	0,0101	1,5765	7,3848	0,5462	0,0087	0,1190	0,1927	1,0000	0,02294	0,3101	20	0,0310	30,7	2,6
9	0,0099	1,5896	7,7632	0,5141	0,0134	0,1833	0,0470	1,0000	0,00862	0,1301	8	0,0130	13,1	6,6
10	0,0098	1,5850	7,8274	0,5910	0,0135	0,1847	0,3310	1,0000	0,06114	0,8097	51	0,0810	82,9	41,4
11	0,0104	1,6159	6,9351	0,4920	0,0131	0,1792	0,5097	1,0000	0,09135	1,2877	80	0,1288	123,3	61,7
12	0,0100	1,5896	7,3944	0,5369	0,0106	0,1450	0,7228	1,0000	0,10483	1,4437	91	0,1444	143,8	28,8
13	0,0099	1,6947	6,8633	0,5037	0,0117	0,1601	0,5613	1,0000	0,08985	1,2243	72	0,1224	123,6	24,7
14	0,0101	1,5765	7,0128	0,5209	0,0093	0,1272	0,9051	1,0000	0,11517	1,5505	98	0,1550	153,4	10,2
15	0,0101	1,5765	7,0128	0,5209	0,0093	0,1272	0,9178	1,0000	0,11678	1,5722	100	0,1572	155,6	10,4
16	0,0117	41,5160	7,0103	0,5258	0,0142	0,1943	0,2252	1,0000	0,04375	0,5833	1	0,0583	50,1	3,1
17	0,0104	1,6172	7,7142	0,6440	0,0052	0,0711	1,3314	1,0000	0,09472	1,1346	70	0,1135	108,7	54,3
18	0,0105	1,8215	8,0432	0,5803	0,0064	0,0876	1,5288	1,0000	0,13387	1,8554	100	0,1855	176,6	88,3
19	0,0104	1,6159	7,6457	0,5467	0,0137	0,1874	0,2894	1,0000	0,05425	0,7586	47	0,0759	73,1	3,0
20	0,0104	1,6487	8,0086	0,5450	0,0165	0,2257	0,4468	1,0000	0,10086	1,4822	90	0,1482	141,9	71,0
21	0,0249	3,8991	8,6031	0,6547	0,0139	0,1902	0,6756	1,0000	0,12848	1,6883	43	0,1688	67,7	4,2

Tabela Anexo 2. Tabela de dados utilizados para quantificação das reações de hidrogenação de CO₂ à 80 °C em diferentes tempos.

	t (min)	Cat. (mmol)	Base (mmol)	m solução (g)	m amostra (g)	DMF (g)	DMF (mmol)	Integral Formiato	Integral DMF	Formiato tubo RMN (mmol)	Formiato total (mmol)	Rend. (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
I	15	0,0157	1,6829	6,5409	0,6000	0,0131	0,1792	0,4691	1,0000	0,08408	0,9166	54	86,7	346,6
II	20	0,0147	1,6356	7,3891	0,6518	0,0135	0,1847	0,4379	1,0000	0,08088	0,9169	56	92,6	280,6
III	30	0,0155	1,5633	7,3949	0,6440	0,0155	0,2121	0,4043	1,0000	0,08574	0,9845	63	94,3	188,6
IV	60	0,0156	1,5843	6,0426	0,3652	0,0122	0,1669	0,3967	1,0000	0,06622	1,0956	69	104,3	104,3
V	120	0,0155	1,6159	6,9351	0,4920	0,0131	0,1792	0,5097	1,0000	0,09135	1,2877	80	123,3	61,7
VI	180	0,0163	1,5331	6,9606	0,5314	0,0147	0,2011	0,5331	1,0000	0,10722	1,4044	92	127,9	42,6
VII	240	0,0149	1,5462	7,9304	0,6290	0,0137	0,1868	0,5992	1,0000	0,11190	1,4109	91	140,6	35,1
VIII	300	0,0149	1,5896	7,3944	0,5369	0,0106	0,1450	0,7228	1,0000	0,10483	1,4437	91	143,8	28,8

Tabela Anexo 3. Tabela de dados utilizados para a quantificação das reações de hidrogenação de CO₂ em 2 horas em diferentes temperaturas.

	T (°C)	Cat. (mmol)	Base (mmol)	m solução (g)	m amostra (g)	DMF (g)	DMF (mmol)	Integral Formiato	Integral DMF	Formiato tubo RMN (mmol)	Formiato total (mmol)	Rend. (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
I	60	0,0147	1,5896	7,7632	0,5141	0,0134	0,1833	0,0470	1,0000	0,00862	0,1301	8	13,1	6,6
II	70	0,0145	1,5850	7,8274	0,5910	0,0135	0,1847	0,3310	1,0000	0,06114	0,8097	51	82,9	41,4
III	80	0,0155	1,6159	6,9351	0,4920	0,0131	0,1792	0,5097	1,0000	0,09135	1,2877	80	123,3	61,7
IV	90	0,0155	1,6487	8,0086	0,5450	0,0165	0,2257	0,4468	1,0000	0,10086	1,4822	90	141,9	71,0

Tabela Anexo 4. Tabela de dados utilizados para a quantificação das reações de hidrogenação de CO₂ à 90 °C em diferentes tempos.

	t (h)	Cat. (mmol)	Base (mmol)	m solução (g)	m amostra (g)	DMF (g)	DMF (mmol)	Integral Formiato	Integral DMF	Formiato tubo RMN (mmol)	Formiato total (mmol)	Rend. (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
I	1	0,0157	1,5522	8,1394	0,4120	0,0214	0,2928	0,2262	1,0000	0,06623	1,3084	84	123,7	123,7
II	2	0,0155	1,6487	8,0086	0,5450	0,0165	0,2257	0,4468	1,0000	0,10086	1,4822	90	141,9	71,0
III	3	0,0150	1,5108	8,9220	0,5516	0,0114	0,1560	0,4551	1,0000	0,07098	1,1481	76	113,6	37,9
IV	4	0,0144	1,6684	7,4847	0,5772	0,0241	0,3297	0,3435	1,0000	0,11326	1,4687	88	151,4	37,8

Tabela Anexo 5. Tabela de dados utilizados para a quantificação das reações de hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos.

t (h)	LI	Aditivo	Cat. ^a (mmol)	DBU (mmol)	LI (g)	LI (mmol)	Integral I LI	Integral Formiato	Rend. (%)	EQ. HCOO ⁻ /DBU	EQ. HCOO ⁻ /LI	TON	TOF (h ⁻¹)	
1	5	BMI NTf2	0,0105	1,5896	6,9639	16,6061	1,0000	0,0830	87	0,8671	0,0830	131,2	26,2	
2	2	OMI NTf2	0,0101	1,6178	6,4875	13,6444	1,0000	0,1277	100	1,0770	0,1277	172,4	86,2	
3	2	OMI NTf2	Base ET3N	0,0102	1,6158	6,213	13,0671	1,0000	0,0235	19	0,1900	0,0235	30,2	15,1
4	2	BMI NTf2		0,0102	1,5686	6,7410	16,0746	1,0000	0,0654	67	0,6702	0,0654	103,3	51,7
5	5	OMI NTf2		0,0105	1,6290	6,8183	14,3332	1,0000	0,1184	100	1,0418	0,1184	161,5	32,3
6	5	OMI NTf2	Base HMTA	0,0105	1,6271	6,5219	13,7101	-	-	-	-	-	-	
7	5	OMI NTf2	Base LI	0,0104	1,5832	5,8511	12,3000	-	-	-	-	-	-	
8	5	OMI NTf2	Ligante SNS	0,0101	1,5318	6,3328	13,3126	1,0000	0,1163	100	1,0107	0,1163	153,9	30,8
9	5	OMI NTf2		0,0104	1,5975	6,2891	13,2207	1,0000	0,1203	100	0,9956	0,1203	152,6	30,5

Base = 1.6 mmol; cat. = 1 μmol; T = 80 °C. Razão H₂:CO₂ = 1:1; P_{total} = 40 bar; Razão DBU/Cat. = 150; 5 mL de LI.

a) Pré-catalisador: 1 – 7: [Ru(SNS)Cl₂PPh₃]; 8 - 9: [RuCl(PPh₃)₂(CH₃CN)₃][BPh₄].