Produção de hidrogênio a partir da desidrogenação do ácido fórmico, utilizando complexos de rutênio (II) como catalisadores.

Cássio R. A. do Prado (PG)1\*, Leonardo T. Ueno (PQ)2, Valdemiro P. C. Júnior (PQ)3, Antônio C. F. Batista (PQ)4, Luís R. Dinelli (PQ)4, André L. Bogado (PQ)4

1Instituto de Química, UFU; 2Departamento de Química, ITA; 3Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, 4Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, UFU.

Resumo/Abstract

O objetivo deste trabalho foi a produção de H2, utilizando o ácido fórmico como molécula de sacrifício, produzindo H2 via reação de desidrogenação, gerando também CO2 no processo. A base utilizada foi a trietilamina e complexos de rutênio do tipo [RuCl(*p*-cym)(N-N)]PF6 (onde N-N corresponde a ligantes diimínicos derivados de anilinas substituídas), como catalisadores. Os melhores resultados obtidos foram para o complexo que continha o ligante N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina (C18H20N2), com taxa de conversão acima de 95%, TOF = 652 h-1, velocidade = 1,81 x 10-4 mol min-1 e k = 9,05 x 10-3 min-1. Na segunda adição de ácido fórmico, houve um aumento na taxa de conversão para 99 %, resultando em valores de TOF = 953 h-1, v = 2,65 x 10-4 mol min-1 e k = 1,32 x 10-2 min-1. Utilizando a equação de Eyring, foi possível determinar os parâmetros físico-químicos, calculando-os pela mudança na temperatura das reações. O valor de ∆S≠ calculado foi de 49,6 *eu.*, indicando que o mecanismo da reação é dissociativo. Outras bases foram utilizadas, mas nenhuma teve desempenho próximo ao da trietilamina, indicando que esta é a mais eficiente na desprotonação do ácido fórmico.

*Palavras-chave: hidrogênio, ácido fórmico, catálise homogênea.*

The objective of this work was the production of H2, using formic acid as a sacrificial molecule, producing H2 via a dehydrogenation reaction, also generating CO2 in the process. The base used was triethylamine and ruthenium complexes of the type [RuCl(p-cym)(N-N)]PF6 (where N-N corresponds to diimine ligands derived from substituted anilines), as catalysts. The best results were obtained for the complex that contained the ligand N1,N2-bis(2,6-dimethylphenyl)ethane-1,2-diimine (C18H20N2), with a conversion rate above 95%, TOF = 652 h-1, speed = 1.81 x 10-4 mol min-1 and k = 9.05 x 10-3 min-1. In the second addition of formic acid, there was an increase in the conversion rate to 99%, resulting in values of TOF = 953 h-1, v = 2.65 x 10-4 mol min-1 and k = 1.32 x 10-2 min-1. Using the Eyring equation, it was possible to determine the physicochemical parameters, calculating them by the change in the temperature of the reactions. The calculated value of ∆S≠ was 49.6 *eu.*, indicating that the reaction mechanism is dissociative. Other bases were used, but none had a performance close to that of triethylamine, indicating that this is the most efficient in the deprotonation of formic acid.

*Keywords: hydrogen, formic acid, homogeneous catalysis.*

## Introdução

Com a crescente demanda de energia atualmente, novas fontes de energia são necessárias para suprir todo o potencial energético que as novas tecnologias requerem. Neste contexto, faz se necessário o uso de matérias primas ecologicamente corretas. O hidrogênio molecular (H2) é um ótimo exemplo, pois é uma fonte limpa e sustentável, que não produz resíduos tóxicos. Um grande entrave ainda é que parte do H2 produzido é a partir do gás natural, usando-se reforma a vapor. Outro método de obtenção utilizado consiste na gaseificação do carvão. Estes métodos emitem dióxido de carbono, que contribui para o aumento do efeito estufa e não são considerados ecologicamente corretos. Outros problemas que dificultam o uso em larga escala atualmente, são a estocagem e transporte do gás, que é altamente inflamável (1,6). Uma alternativa é a geração *in situ* do H2, utilizando uma molécula de sacrifício no processo, auxiliada por um agente catalisador para aumentar a velocidade de conversão. O ácido fórmico pode funcionar como uma molécula de sacrifício, gerando H2 e CO2 no processo (7-8). Para isso, é necessário o uso de catalisadores, que atuam diminuindo a energia de ativação do sistema, aumentando a velocidade de reação. Podem atuar como catalisadores da reação compostos contendo um centro metálico, como, por exemplo, compostos de rutênio (9-14). O foco deste trabalho é a produção de H2 a partir do ácido fórmico, utilizando compostos organometálicos de rutênio contendo ligantes arenos e diimínicos como catalisadores.

## Experimental

*Síntese dos Complexos Organometálicos com fórmula geral [RuCl(η6-areno)(N-N)]+*

Foram sintetizados compostos metálicos contendo o metal rutênio em sua composição. Um procedimento geral é descrito a seguir: A obtenção de cloro complexos de rutênio com fórmula geral [RuCl(η6-areno)(N-N)]+, onde areno = *p*-cimeno e N-N = diiminas, podem ser preparados utilizando 2 equivalentes do ligante N-N (0,30 mmol) em uma solução do complexo [RuCl(*p*-cimeno)]2-μ-(Cl)2 (0,15 mmol) em tolueno como solvente (10 mL) na presença de NH4PF6 (0,30 mmol). A mistura é mantida sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente, observando uma mudança na coloração. Logo após a solução é filtrada em um funil de Büchner contendo celite para remoção do NH4Cl formado e então o solvente é evaporado até aproximadamente 1 mL. A adição de hexano (5 mL) forma um precipitado que é filtrado, lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco sob pressão reduzida. O Esquema 2 ilustra a rota sintética para obtenção do complexo com fórmula geral [RuCl(η6-*p*-cimeno)(N-N)](PF6).

Figura 1: Rota de síntese dos compostos de rutênio.



**Tabela 1.** Grupo-R para cada complexo sintetizado

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Complexo | R1 | R2 | R3 |
| (1) | CH3 | H | CH3 |
| (2) | CH3 | CH3 | H |
| (3) | CH3 | CH3 | CH3 |
| (4) | *i*Pr | H | *i*Pr |

*Decomposição do Ácido Fórmico*

A decomposição de ácido fórmico foi realizada pelo método descrito por TREIGERMAN e SASSON (15): em um balão de fundo redondo de 50 mL, uma solução contendo trietilamina e o catalisador foi desaerada em atmosfera de argônio por 15 minutos. O sistema foi aquecido até a temperatura de 60°C. Após a estabilização da temperatura, foi adicionado ao sistema ácido fórmico (0,75 mL, 0,02 mol). A proporção base/ácido fórmico foi de 5:2 v:v. O gás produzido foi coletado através do método de deslocamento de coluna de água, que foi utilizado para confirmar a quantidade de gases produzido. A qualidade do gás obtido a partir da decomposição do AF foi medida utilizando um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus® 580 Gas Chromatograph do GMIT com detector de condutividade térmica (TCD), pré-calibrado para as fases H2, CO, CH4, CO2.

## Resultados e Discussão

*[RuCl(p-cimeno)(2,6-dimetil)]PF6 (1)*

Obtido na forma de um pó laranja. Massa Molecular: 680,078 g mol-1. Rendimento 66,7 % (m = 136 mg). IV (ATR; cm-1): 3023 (νCsp2-H); 2967 (νCsp3-H); 1575 (νC=N); 1472 (νC=C); 833 (νP-F); 465 (νRu-N); 274 (νRu-Cl); UV-Vis (CH2Cl2, 1,79 x 10-4 mol L-1), λ (nm) (log ε (L cm-1 mol-1)): 346 (3,23), 435 (2,99). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10-3 mol L-1, Λm: ohm-1 cm2 mol-1): 153,9 (em solução de CH3CN); 20,4 (em solução de CH2Cl2). RMN 1H (CDCl3, 500,13 MHz, δ): 1,28 (d, J = 6,93 Hz, 6H, -CHCH3); 2,04 (s, 12H, -CH3); 2,22 (s, 3H, -CH3 *p*-cimeno); 2,77 (dsept, J = 6,93 Hz, 1H, CH); 5,34 (dd, J = 6,2 Hz, *p*-cimeno); 5,46 (dd, J = 6,2 Hz, *p*-cimeno); 5,57 (d, J = 6,1 Hz, *p*-cimeno); 5,63 (d, J = 6,1 Hz, *p*-cimeno); 7,10 (m, J = 7,98 Hz, 2H, CH3-C=CH); 7,29 (t, J = 8,26 Hz, 2H, C-CH=CH); 8,42 (s, 2H, N=CH). RMN 13C (CDCl3, 125,75 MHz, δ): 16,18 (CH3); 20,46 (CH3, *p*-cimeno); 22,09-22,19 (CH(CH3)2); 30,63 (CH(CH3)2); 78,89, 80,57, 81,31, 82,80, 86,84, 90,53 (C, CH, p-cimeno); 125,18 (C-CH=CH); 129,14 (C-CH3); 129,89 (CH3-C=CH); 150,06 (N=CH); 171,07 (C-N).

*[RuCl(p-cimeno)(2,4-dimetil)]PF6 (2)*

Obtido na forma de um pó marrom. Massa Molecular: 680,078 g mol-1. Rendimento 96,6 % (m = 197 mg). IV (ATR; cm-1): 3027 (νCsp2-H); 2969 (νCsp3-H); 1608 (νC=N); 1496 (νC=C); 834 (νP-F); 449 (νRu-N); 281 (νRu-Cl); UV-Vis (CH2Cl2, 1,42 x 10-4 mol L-1), λ (nm) (log ε (L mol-1 cm-1)): 230 (3,99), 286 (3,54), 399 (3,59). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10-3 mol L-1, Λm: ohm-1 cm2 mol-1): 155,6 (em solução de CH3CN); 21,5 (em solução de CH2Cl2). RMN 1H (CDCl3, 500,13 MHz, δ): 1,11 (d, J = 6,9 Hz, 6H, -CHCH3); 2,09 (s, 6H, -CH3); 2,17 (s, 6H, -CH3); 2,23 (s, 3H, -CH3 *p*-cimeno); 2,77 (dsept, J = 7,0 Hz, 1H, CH); 2,92 (sept, J = 6,9 Hz, 1H, -CH diimina); 4,8-5,6 (d e dd, J = 6,0-6,4 Hz, *p*-cimeno); 7,06-7,22 (m, 2H, -CH3C-CH); 7,28 (s, 2H, C=CH-C); 7,76 (d, J = 8,1 Hz, 2H, -N-C-CH); 8,28 (s, 2H, N=CH). RMN 13C (CDCl3, 125,75 MHz, δ): 17,67-18,88 (CH3); 20,85-21,16 (CH3, *p*-cimeno); 22,07-22,15 (CH(CH3)2); 30,65-31,41 (CH(CH3)2); 78,16-89,51 (C, CH, *p*-cimeno); 120,43-132,45 (C anel diimínico); 149,35 (N=CH); 167,61 (C-N).

*[RuCl(p-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF6 (3)*

Obtido na forma de um pó laranja. Massa Molecular: 708,132 g mol-1. Rendimento 75,9 % (m = 172 mg). IV (ATR; cm-1): 3043 (νCsp2-H); 2964 (νCsp3-H); 1606 (νC=N); 1473 (νC=C); 831 (νP-F); 439 (νRu-N); 275 (νRu-Cl); UV-Vis (CH2Cl2, 1,38 x 10-4 mol L-1), λ (nm) (log ε (L mol-1 cm-1)): 281 (4,07), 364 (3,60), 436 (3,67). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10-3 mol L-1, Λm: ohm-1 cm2 mol-1): 160,1 (em solução de CH3CN); 22,4 (em solução de CH2Cl2). RMN 1H (CDCl3, 500,13 MHz, δ): 1,02 (d, J = 7,14 Hz, 6H, -CHCH3); 2,04 (s, 6H, -CH3); 2,17 (s, 12H, -CH3); 2,22 (s, 3H, -CH3 *p*-cimeno); 2,77 (dsept, J = 7,1 Hz, 1H, CH); 2,92 (sept, J = 6,9 Hz, 1H, -CH diimina); 4,8-5,7 (d e dd, J = 6,1 Hz, *p*-cimeno); 7,03-7,07 (s, 2H, -CH3C=CH); 8,34 (s, 2H, N=CH). RMN 13C (CDCl3, 125,75 MHz, δ): 16,45 (CH3, 4C); 18,53-18,87 (CH3, 2C); 20,33-20,82 (CH3, *p*-cimeno); 21,85-22,63 (CH(CH3)2); 29,43-31,42 (CH(CH3)2); 77,86-89,95 (C, CH, *p*-cimeno); 129,05-130,44 (C anel diimínico); 148,11 (N=CH); 170,94 (C-N).

*[RuCl(p-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF6 (4)*

Obtido na forma de um pó vermelho. Massa Molecular: 792,294 g mol-1. Rendimento 56,8 % (m = 135 mg). IV (ATR; cm-1): 3063 (νCsp2-H); 2947 (νCsp3-H); 1583 (νC=N); 1440 (νC=C); 838 (νP-F); 479 (νRu-N); 306 (νRu-Cl); UV-Vis (CH2Cl2, 8,38 x 10-5 mol L-1), λ (nm) (log ε (L mol-1 cm-1)): 230 (4,31), 344 (3,44), 488 (3,6). Condutividade molar a 28 °C (1,0 x 10-3 mol L-1, Λm: ohm-1 cm2 mol-1): 163,2 (em solução de CH3CN); 25,2 (em solução de CH2Cl2). RMN 1H (CDCl3, 500,13 MHz, δ): 1,02 (d, J = 6,1 Hz, 12H, -CHCH3); 1,37 (d, 12H, -CH3); 2,22 (s, 3H, -CH3 *p*-cimeno); 2,72 (sept, J = 6,9 Hz, 1H, CH); 2,92 (sept, J = 6,9 Hz, 1H, -CH diimina); 5,27-5,68 (d e dd, J = 5,1-5,6 Hz, *p*-cimeno); 7,28 (m, J = 7,6 Hz, 4H, -C-CH); 7,35 (t, J = 7,7 Hz, 2H, -CH=CH-CH); 8,53 (s, 2H, N=CH). RMN 13C (CDCl3, 125,75 MHz, δ): 18,77 (CH(CH3)2 diimina); 22,28 (CH(CH3)2 diimina); 23,22-23,42 (CH3, *p*-cimeno); 26,26-27,56 (CH(CH3)2 *p*-cimeno); 28,36-31,13 (CH(CH3)2 *p*-cimeno); 77,72-96,24 (C, CH, *p*-cimeno); 122,83-127,44 (C anel diimínico); 149,87 (N=CH); 165,67 (C-N).

*Aplicação dos compostos de rutênio como catalisadores*

Nesta etapa, quatro diferentes compostos de rutênio foram utilizados como pré-catalisadores; [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-dimetil)]PF6 (1), [RuCl(*p*-cimeno)(2,4-dimetil)]PF6 (2), [RuCl(*p*-cimeno)(2,4,6-trimetil)]PF6 (3) e [RuCl(*p*-cimeno)(2,6-diisopropil)]PF6) (4). A quantidade molar dos pré-catalisadores utilizados foi de 16,61 μmol de catalisador, o que corresponde a razão catalisador/ácido fórmico de 1/1200. Os dados obtidos estão na figura 1:



**Figura 1.** Gráfico de barras referente a taxa de conversão do ácido fórmico a H2 e CO.

Nenhuma das reações de catálise atingiu 100 % de conversão do ácido fórmico. O término das reações foi caracterizado pelo fim abrupto da produção dos gases. Foi observado uma mudança na tonalidade das soluções, que se tornava um pouco mais forte com o progresso da reação. Analisando a figura acima, observa-se que nos três primeiros casos os valores de conversão foram próximos ou acima de 90 %, sendo que o complexo 1 foi o que apresentou os maiores valores de conversão e de TOF, com as catálises acontecendo em menos de 2 horas. O composto 4 teve baixa conversão, devido a maior proteção dos grupos volumosos do ligante ao centro metálico. Apesar de ter um maior impedimento estérico em relação ao complexo (2) (que contém metilas nas posições 2 e 4 do anel diimínico, as metilas nas posições 2 e 6 do anel diimínico do complexo (1) deixam o metal mais rico em elétrons, o que favorece a catálise.

As velocidades médias de conversão do ácido fórmico e as constantes *k* de pseudo-primeira ordem foram calculadas para cada caso observado. A velocidade média foi calculada dividindo a o número de mols de ácido fórmico consumido pelo tempo gasto (v = nAF/t) e a constante *k* de pseudo-primeira ordem foi calculada utilizando o valor de velocidade média obtida anteriormente dividida pelo número de mols de ácido fórmico. Os dados obtidos estão na tabela 2.

Para o complexo (1), foi realizada uma segunda adição de ácido fórmico, sendo observado um aumento na taxa de conversão para 99 %, ocorrendo em um menor intervalo, resultando em valores de TOF = 953 h-1, v = 2,65 x 10-4 mol min-1 e *k* = 1,32 x 10-2 min-1. Um terceiro reciclo foi realizado, mas não foi observado uma quantidade significativa de gás produzido.

**Tabela 2.** Valores de velocidade média e de *k* de pseudo-primeira ordem calculados para cada complexo

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Complexo | Velocidade de conversão(x 10-5 mol min-1) | *k* (x 10-3 min-1) |
| (1) | 18,1 | 9,05 |
| (2) | 9,5 | 4,76 |
| (3) | 10,2 | 5,09 |
| (4) | 2,66 | 1,33 |

*Aplicação das reações de desidrogenação com variação de temperatura*

 A utilização de diferentes valores de temperatura nas reações de desidrogenação tem como objetivo a determinação das constantes de velocidade, através da equação de Arrhenius. O complexo escolhido foi o (1), devido aos melhores resultados obtidos. A temperatura mais baixa utilizada foi de 40 °C, e para as reações seguintes houve um incremento de 5 °C, até a temperatura de 60 °C.

**Tabela 3.** Valores de TOF, velocidade média e de *k* de pseudo-primeira ordem calculados para diferentes valores de temperatura.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Temperatura (°C) | TOF (h-1) | v (x 10-6 mol min-1) | k (x 10-4 min-1) |
| 40 | 3,48 | 0,093 | 0,047 |
| 45 | 10,04 | 2,79 | 1,40 |
| 50 | 111,61 | 31,0 | 15,5 |
| 55 | 339,80 | 94,4 | 47,2 |
| 60 | 651,94 | 181 | 90,5 |

Analisando os dados descritos pela tabela acima, observa-se que nas temperaturas mais baixas (40 e 45 °C) praticamente não ocorre a desidrogenação do ácido fórmico, devido a sua baixa conversão, pouco superior a 1 % e a 3 %. A 50 °C, há um aumento na conversão do ácido fórmico, chegando a até 33,48 %, mas ainda pouco efetiva. Na temperatura de 55 °C, houve um novo aumento na atividade da desidrogenação, com uma diminuição no tempo gasto e uma maior produção dos gases, com conversões acima de 79 %, com TOF médio de 332,96 h-1., pouco superior a 50 % da atividade a 60 °C. Em temperaturas mais elevadas, observou-se alterações significativas no volume do sistema, indicando que a trietilamina estava evaporando (PE = 88,6 °C), não sendo possível mensurar a efetividade da reação.

A partir dos dados obtidos na tabela acima, é possível obter os parâmetros físico-químicos a partir da equação de Arrhenius (ln k = ln A – Ea/RT), plotando-se um gráfico do ln *k* versus o inverso da temperatura, em Kelvin. O gráfico obtido encontra-se na figura abaixo:



**Figura 3.** Gráfico de Arrhenius referente a reação de desidrogenação do ácido fórmico.

A partir da equação de primeiro grau obtido deste gráfico, é possível calcular a energia de ativação da reação, onde o coeficiente angular da reta é igual a -Ea/R, e o fator de correlação, a partir do coeficiente linear, que é igual a ln A. O valor do R utilizado foi de 8,314 J K-1 mol-1. Após o cálculo do valor da energia de ativação, foi possível determinar a energia livre de Gibbs de ativação (ΔG‡), a entalpia de ativação (ΔH‡) e a entropia de ativação (ΔS‡). Os valores encontrados para ΔG‡, ΔH‡ e ΔS‡ foram de 12,02 *k*J mol-1, 242,49 *k*J mol-1, e 691,78 J mol-1, respectivamente.

Os parâmetros físico-químicos também podem ser obtidos através da equação de Eyring. Essa é uma equação usada em cinética química para descrever as mudanças na velocidade de uma reação química contra a temperatura. A equação segue da teoria do estado de transição, também conhecida como teoria do complexo ativado. A equação é dada abaixo:

$$k= \frac{k\_{B}T}{h} e^{-(\frac{ΔH‡}{RT})} e^{(\frac{ΔS‡}{R})}$$

Onde kB é a constante de Boltzmann (1,381 x 10-23 J K-1) e h é a constante de Planck (6,626 x 10-34 J s). A obtenção dos parâmetros ocorre pela construção de um gráfico do ln (k/T x C) versus o inverso da temperatura, em Kelvin, que se encontra na figura 4:

A partir da equação de primeiro grau obtida, é possível calcular o valor da entalpia de ativação (ΔH‡) através do coeficiente angular da reta, que é igual a -ΔH‡/R, e a entropia de ativação (ΔS‡) pelo coeficiente linear.



**Figura 4.** Gráfico de Eyring referente a reação de desidrogenação do ácido fórmico.

O resultado encontrado para ΔS‡ foi de 49,6 *eu.*, indicando que o mecanismo da reação é dissociativo e altamente entrópico, o que condiz com os resultados obtidos.

*Aplicação de outros reagentes como base*

Outros reagentes foram utilizados como base na reação de desidrogenação, substituindo a trietilamina (pKb = 3,25) no sistema. O composto utilizado como catalisador foi o ([RuCl(*p*-cimeno)(2,6-dimetil)]PF6 e a proporção 5:2 v:v base/ácido fórmico foi mantida. Nove diferentes reagentes foram utilizadas como base: piridina, borohidreto de sódio, tripropilamina, água, etanol, formiato de sódio, formiato de potássio, terc-butóxido de potássio e trietanolamina. Em um dos casos, nenhuma reação foi observada na presença de piridina como base, indicando uma competição pela porção de coordenação do sítio catalítico. Quando borohidreto de sódio foi utilizado, a produção de gases aconteceu por um período muito curto de tempo e em pouca quantidade. Os dados obtidos estão na figura a seguir:

Analisando a figura 5, observou-se que a base que apresentou os melhores resultados foi a tripropilamina, tendo uma alta taxa de conversão, acima de 90 %, mas em um tempo muito elevado, superior a 8 horas, o que resultou em um valor de TOF mais de 4 vezes menor em comparação com a trietilamina. Para a trietanolamina, a taxa de conversão foi acima de 40 % e TOF = 66,86 h-1. O principal problema observado foi a baixa solubilidade de todo o sistema, além da alta viscosidade da trietanolamina, o que dificultou a homogeneização da solução. Para as demais bases, os valores de conversão foram abaixo de 20 %. Isso indica que a base mais eficiente que as demais bases utilizadas na desprotonação do ácido fórmico foi a trietilamina, uma base de Brønsted-Lowry, que funciona como um co-catalisador na reação de desidrogenação do ácido fórmico.



**Figura 5.** Gráfico de barras comparativo para todas as bases utilizadas.

## Conclusões

Dos 4 compostos utilizados como catalisadores, o complexo (1) obteve os melhores resultados, tendo taxa de conversão de acima de 95 % e TOF = 652 h-1, com um aumento de produtividade no segundo ciclo, chegando a 99 % de conversão e TOF de 953 h-1. Foi observado uma dependência da temperatura na reação, tendo valores baixos em temperaturas mais baixas. A partir dos dados obtidos para diferentes temperaturas, obteve-se os parâmetros termodinâmicos calculados pelas equações de Arrhenius e Eyring. Para Eyring, o valor encontrado indica que o mecanismo de reação é dissociativo. De todos os reagentes utilizados como base, a trietilamina foi a base mais eficiente na conversão do ácido fórmico, devido a esta ser uma boa base de Brønsted-Lowry.

## Agradecimentos

A CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado e à FAPEMIG, FINEP, FAPESP e ao CNPq.

## Referências

1. D. F. Shriver; P. W. Atkins; T. L. Overton; J. P. Rourke; M. T. Weller; F. A. Armstrong. *Química Inorgânica*. 4ª ed., Bookman, São Paulo, 2008.
2. B. Zohuri. *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Springer, Switzerland, 2019.
3. D. Stolten; B. Emonts. *Hydrogen Science and Engineering: Materials,* *Processes, Systems and Technology*. Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2016.
4. J. S. SILVEIRA. *Sustainable Hydrogen Production Processes: Energy, Economic and Ecological Issues*. Springer, Switzerland, 2017.
5. J. Töpler; J. Lehmann. *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. Springer, Berlin, 2014.
6. C. A. Grimes; O. K. Varghese; S. Ranjan. *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis.* Springer, New York, 2008.
7. N. Onishi; R. Kanega; H. Kawanami; Y. Himeda. *Molecules*, 2022, 27, 455-467.
8. J. Eppinger; K. W. Huang. *ACS Energy Lett*. 2017, 2, 188-195.
9. T. S. Ramos; D. M. Luz; R. D. Nascimento; A. K. Silva; L. M. Lião; V. M. Miranda; V. M. Deflon; M. P. Araujo; L. T. Ueno; F. C. Machado; L. R. Dinelli; A. L. Bogado. *J. Org. Chem.*, 2019, 892, 51-65.
10. L. Biancalana; S. Fulignati; C. Antonetti; S. Zacchini; G. Provinciali; G. Pampaloni; A. M. R. Galletti; F. Marchetti. *New J. Chem.*, 2018, 42, 17574-17586.
11. P. Liu; N. T. Tung; X. Xu; J. Yang; F. Li. *J. Org. Chem*., 2021, 86, 3, 2621-2631.
12. M. M. Sheeba; M. M. Tamizh; L. Farrugia; A. Endo; R. Karvembu. *Organometallics*, 2014, 33, 2, 540-550.
13. L. C. M. Souza; T. A. Santos; C. R. A. Prado; B. A. V. Lima; R. S. Correa; A. A. Batista; L. Otubo; J. Ellena; L. T. Ueno; L. R. Dinelli; A. L. Bogado. Influence of gold nanoparticles applied to catalytic hydrogenation of acetophenone with cationic complexes containing ruthenium. RSC Advances, 2016, 6, 53130-53139.
14. R. D. Nascimento; A. K. Silva; L. M. Lião; V. M. Deflon; L. T. Ueno; L. R. Dinelli; A. L. Bogado. *J. Mol. Struct*., 2017, 1151, 277-285.
15. Z. Treigermann, Y. Sasson, *Chemistry Select*. 2 (2017) 5816.