

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO DE RUTÊNIO(II)-HIDROXIMATO COM POTENCIAL ATIVIDADE CATALÍTICA PARA METÁTESE DE OLEFINAS

Juliete C. R. de Andrade; Leonildo A. Ferreira

Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brasil.

julieteandrade@discente.ufg.br

Palavras-chave: Rutênio (II); Ácido fenil-hidroxâmico; Química organometálica.

Introdução

Os catalisadores organometálicos de rutênio (II), especialmente os de Grubbs (GII) e Hoveyda-Grubbs de segunda geração (HGII), são amplamente empregados em reações de metátese de olefinas devido à alta seletividade e robustez. Esses complexos são constituídos por dois ligantes aniônicos (X), um alquilideno ($=CRR'$) e outros dois ou três ligantes neutros (L), como apresentado na Figura 1. [1-3]

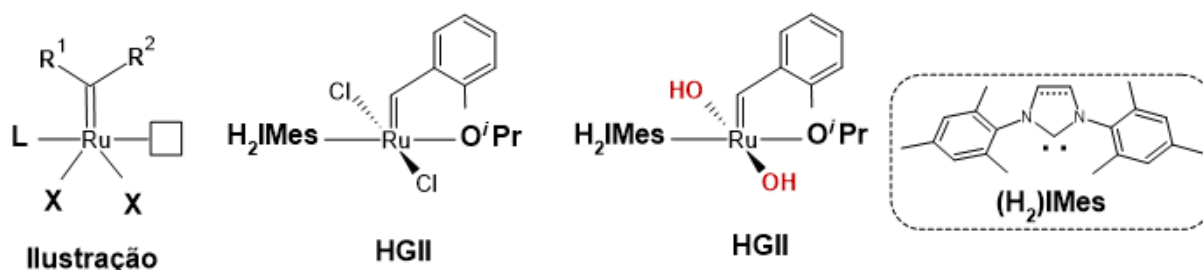


Figura 1. Representação dos catalisadores de Hoveyda-Grubbs de segunda geração (HGII) e a substituição por ligantes H₂O.

Contudo, apesar do grande potencial, esses catalisadores enfrentam instabilidade em meios reacionais contendo água, o que limita severamente o ciclo catalítico. Essa vulnerabilidade decorre da coordenação por ligantes hidróxidos (OH⁻) na esfera de coordenação do metal, substituindo os ligantes cloretos (Cl⁻). Essa substituição leva à formação de espécies inativas, incapazes de promover a quebra e a recombinação de fragmentos alquilidenos essenciais para o ciclo catalítico, resultando na desativação do catalisador e, por consequência, na interrupção do processo.[4]

Estudos recentes indicam que ligantes nitrato (NO₃⁻) podem proteger complexos do tipo HGII, ao retardar a substituição dos ligantes cloreto por ligantes contendo átomos de oxigênio, o que aumenta a tolerância do complexo em sistemas contendo água.[5] Essa evidência sustenta

a proposição do uso de ligantes *O,O'*-bidentados quelatos, capazes de formar ciclos estáveis em torno do centro metálico, aumentando sua robustez e prevenindo a coordenação indesejada de água ou íons hidróxido, sem comprometer a atividade catalítica.

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização de um composto organometálico de rutênio(II) do tipo $[\text{Ru}(\text{bzC}(\text{O})=\text{NO})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IMes})]$, em que IMes corresponde ao 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno. Além disso, serão investigados ligantes dianiônicos do tipo *O,O'*-bidentado-quelatos derivados do benzo-hidroxamato de potássio, visando à obtenção de complexos mais estáveis e cataliticamente ativos.

Materiais e Métodos

A caracterização estrutural dos compostos sintetizados foi realizada, até o momento, por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H . Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance III, operando a 500 MHz para a frequência do núcleo de ^1H , CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e DMSO-d_6 (dimetilsulfóxido deuterado). Os espectros de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 400, equipado com detector TGS e fonte MIR, utilizando laser He-Ne para calibração. As medidas foram realizadas na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. As amostras foram previamente secas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 dias.

Síntese benzoato de metila (**2**) (Figura 2). Em um balão de fundo redondo de 250 mL, foram adicionados ácido benzoico (**1**, 7,33 g; 0,0600 mol, 1 equiv), metanol (30 mL) e ácido sulfúrico concentrado (2 mL; 18,4 mol; 0,6 equiv.). A reação foi mantida sob agitação e refluxo por 24 horas. Ao final, o solvente foi removido em evaporador rotatório e o resíduo foi dissolvido em acetato de etila (30 mL). A solução foi lavada sequencialmente com solução aquosa de carbonato de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ($3 \times 30\text{ mL}$) e água destilada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada com acetato de etila ($3 \times 15\text{ mL}$) e o solvente removido em evaporador rotatório. Rendimento: 86% (7,05 g; 51,78 mmol). RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do benzoato de metila: δ 8,01 (d, 2H, H-*orto*), 7,46 (t, 1H, H-*para*), 7,35 (t, 2H, H-*meta*), 3,82 ppm (s, 3H, OCH_3). IV (KBr): $\nu(\text{C-H})$ aromático, 3069 cm^{-1} (f); $\nu(\text{C-H})$ alifático, 2955 cm^{-1} (f); $\nu(\text{C=O})$ éster, 1724 cm^{-1} (F); $\nu(\text{C=C})$ aromático, 1601 cm^{-1} (f); $\nu(\text{C-O})$, 1282 cm^{-1} (F).

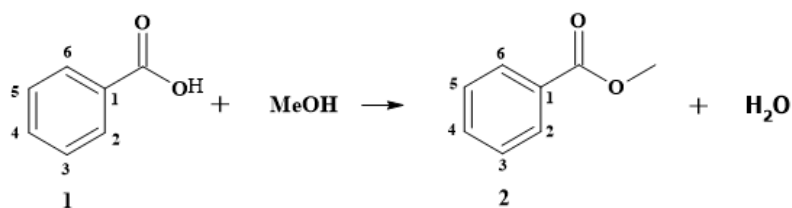


Figura 2. Representação esquemática da síntese do benzoato de metila.

Síntese ácido fenil-hidroxâmico (**3**) (Figura 3). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados benzoato de metila (**2**), hidróxido de potássio (6,22 g; 110,85 mmol, 6 equiv.), cloridrato de hidroxilamina (3,91 g; 56,26 mmol, 3 equiv.) e metanol (150 mL). A mistura foi agitada em refluxo por 24 horas. Após o resfriamento realizou-se o teste de complexação com solução alcóolica 10% (m/V) de Fe^{3+} obtendo teste positivo para formação do ácido fenil hidroxâmico. Em seguida o solvente foi removido em evaporador rotatório e ao resíduo foram adicionados de água destilada (30 mL) e o pH ajustado para *ca.* 4 com solução de ácido acético 25% (V/V). O produto foi extraído com acetato de etila (3x40 mL). A fase orgânica foi lavada com solução de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ (3x30 mL), seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o resíduo lavado com acetato de etila (3x15 mL). O solvente foi removido em evaporador rotatório e o sólido resultante foi purificado por recristalização em acetona/hexano (1:3). Rendimento 69% (1,95 g; 14,21 mmol). [5] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/DMSO-d₆) do ácido fenil-hidroxâmico: δ 11,39 (s, 1H, OH), 7,74 (d, 2H, H-*orto*), 7,49 (t, 2H, H-*meta*), 7,45 (t, 1H, H-*para*). IV (KBr): $\nu(\text{C-H})$ aromático, 3061 cm⁻¹ (m-f); $\nu(\text{N-H})$, 3299 cm⁻¹ (F); $\nu(\text{O-H})$ ácido hidroxâmico, 2758 cm⁻¹ (F); $\nu(\text{C=O})$, 1647 cm⁻¹ (F)

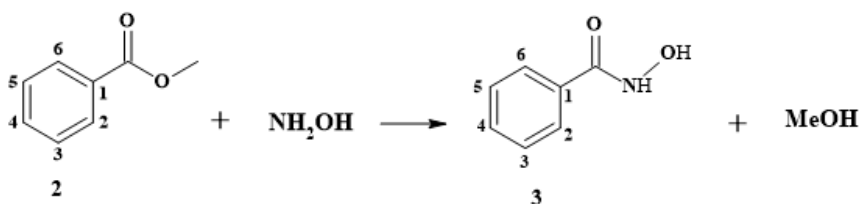


Figura 3. Representação esquemática da síntese do ácido fenil-hidroxâmico (**3**).

Síntese benzo-hidroxamato de potássio (**4**) (Figura 4). Em um balão de fundo redondo contendo uma solução aquecida (78 °C) de ácido fenil-hidroxâmico (0,850 g; 6,20 mmol, 1,0 equiv.) em etanol (6 mL), foi adicionada lentamente uma solução aquecida de hidróxido de potássio (0,35 g; 6,24 mmol, 1,0 equiv.) em etanol (5 mL) e a mistura foi mantida sob agitação por 60 minutos, resultando na formação de um precipitado branco. Após esfriamento até temperatura ambiente, o sólido foi recolhido por filtração a vácuo e purificado por recristalização em etanol quente (20 mL), resultando no sal benzo-hidroxamato de potássio com 91% de rendimento (1,0 g; 5,65 mmol).[6]. IV (KBr): $\nu(\text{C-H})$ aromático, 3060 cm⁻¹ (f); $\nu(\text{N-H})$, 3254 cm⁻¹ (m, alargada); $\nu(\text{C=O})$, 1613 cm⁻¹ (F); $\nu(\text{O-H})$ água residual, 3415 cm⁻¹ (alargada).

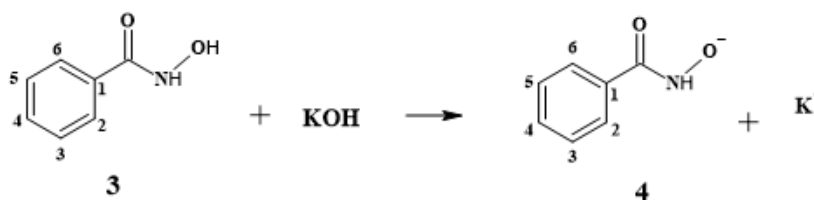


Figura 4. Representação esquemática da síntese benzo-hidroxamato de potássio (**4**).

Síntese do $[\text{Ru}(\text{CO}_3)(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**Ru2**) (Figura 5). *Síntese realizada sem o uso de atmosfera inerte.* Em um frasco de vidro, foram adicionados o dímero $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})_2]$ (0,0721 g, 0,118 mmol, 1 equiv.), cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio (IMes.HCl, 0,0802 g, 0,235 mmol, 2 equiv.) e acetona destilada (1 mL) e a mistura agitada a 50 °C por 20 minutos. Subsequentemente, adicionou-se carbonato de potássio (K_2CO_3), e a reação prosseguiu em agitação a 50 °C por 6 horas. A suspensão resultante foi filtrada e extraída com acetona (3x2 mL). O filtrado foi evaporado e o produto foi seco sob pressão reduzida. Rendimento: 42% (0,0603 g, 0,10 mmol).^[7] RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do $[\text{Ru}(\text{CO}_3)(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$: δ 7,00–7,01 (s, 6H, IMes – Hidrogênios $\text{C}_{10/11}$, $\text{C}_{18/20}$ e $\text{C}_{18'/20'}$), 5,81 (d, 2H, $p\text{-cim.}$ – Hidrogênios $\text{C}_{2/6}$), 5,14 (d, 2H, $p\text{-cim.}$ – Hidrogênios $\text{C}_{3/5}$), 2,35 (s, 6H, $p\text{-CH}_3$ IMes – Hidrogênios $\text{C}_{15/15'}$), 2,20 (s, 12H, $o\text{-CH}_3$ IMes – Hidrogênios $\text{C}_{22/23}$ e $\text{C}_{22'/23'}$), C_7 1,69 (sept, 1H, $i\text{Pr-CH}$), C_{10} 1,35 (s, 3H, CH_3 $p\text{-cimeno}$), $\text{C}_{8/9}$ 0,83 (d, 6H, $i\text{Pr-CH}_3$). IV (KBr): $\nu(\text{C-H})$ aromático, 3160 cm^{-1} (f); $\nu(\text{C-H})$ alifático, 2921 cm^{-1} (f); $\nu(\text{C=O})$ carbonato / $\nu(\text{C=C})$ aromático, 1607 cm^{-1} (m); $\nu(\text{C-O})$ carbonato, 1382 cm^{-1} (m), 1036 cm^{-1} (m); (C-H) aromático (fora do plano), 853 cm^{-1} (m), 743 cm^{-1} (m), 678 cm^{-1} (m); $\nu(\text{O-H})$ água residual, 3414 cm^{-1} (f).

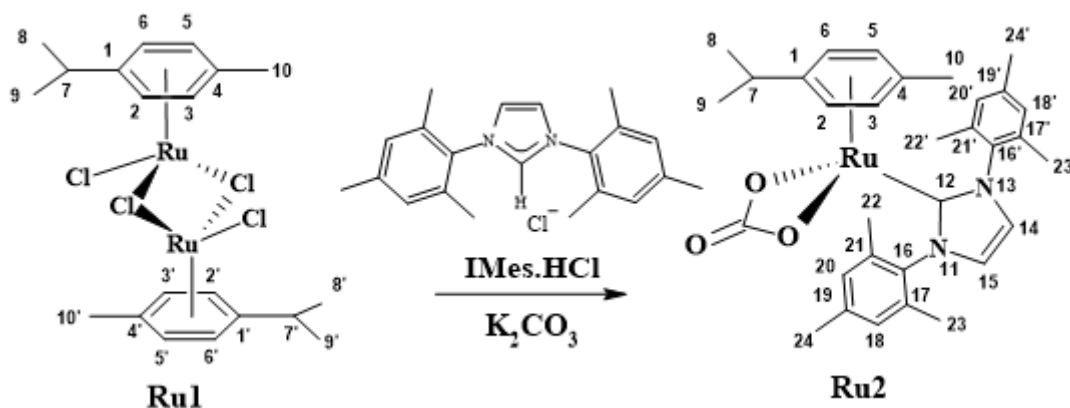


Figura 5. Representação esquemática da síntese do precursor **Ru2**.

Síntese $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**Ru3**) (Figura 6). *Reação realizada sem o uso de atmosfera inerte e usando solventes sem nenhum tipo de tratamento.* Em um frasco de vidro, foram adicionados o complexo **Ru2** (30 mg, 0,05 mmol, 1 equiv.), clorotrimetilsilano (TMSCl ; 32 μL , 0,20 mmol, 8 equiv.) e tetraidrofurano (THF; 0,5 mL), mantendo a solução sob agitação, em temperatura ambiente, por 1 minuto. Após este período, removeu-se os voláteis no evaporador rotatório e depois sob pressão reduzida para fornecer o produto de interesse com rendimento de 82% (25 mg; 0,04 mmol). RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$: δ 6,87 (d, 6H, IMes – Hidrogênios $\text{C}_{14/15}$ e $\text{C}_{18/20}$, $\text{C}_{18'/20'}$), 4,95 (d, 2H, $p\text{-cim.}$ –

Hidrogênios C_{2/6}), 4,56 (d, 2H, *p*-cim – Hidrogênios C_{3/5}), 2,43 (sept, 1H, ⁱPr-CH – Hidrogênios C₇), 2,28 (s, 6H, *p*-CH₃ IMes – Hidrogênios C_{24/24'}), 2,15 (s, 12H, *o*-CH₃ IMes – Hidrogênios C_{22/23} e C_{22'/23'}), 1,71 (s, 3H, *p*-cim – CH₃ Hidrogênios C₁₀), 1,01 (d, 6H, ⁱPr-CH₃ – Hidrogênios C_{8/9}). IV (KBr): $\nu(\text{C-H})$ aromático, 3086 cm⁻¹ (f); $\nu(\text{C-H})$ alifático, 2960 cm⁻¹ (f); $\nu(\text{C-H})$ alifático, 2923 cm⁻¹; $\nu(\text{C=C})$ aromático, 1609 cm⁻¹; $\nu(\text{C=C})$ aromático, 1542 cm⁻¹ (f); $\nu(\text{C-N})$ e $\nu(\text{C=C})$ aromático, 1485 cm⁻¹ (m) e 1389 cm⁻¹ (m); $\delta(\text{C-H})$ aromático (fora do plano), 921 cm⁻¹ (m), 851 cm⁻¹ (m), 754 cm⁻¹ (m) cm⁻¹; $\nu(\text{O-H})$ água residual, 3447 cm⁻¹ (fr, alargada).

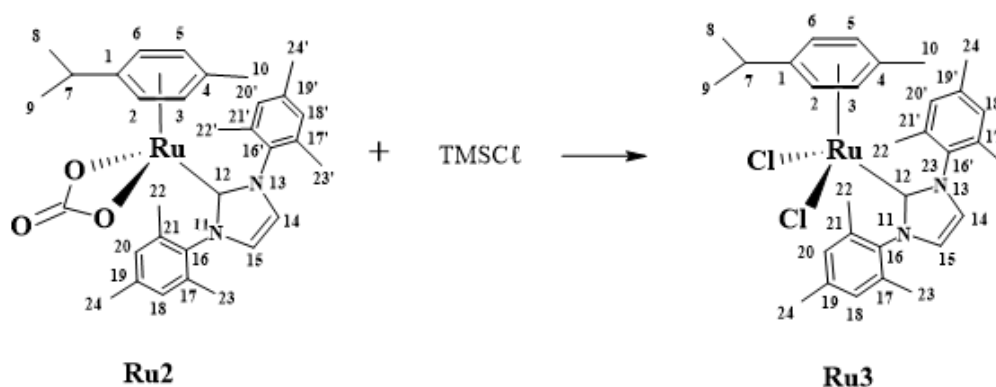


Figura 6. Representação esquemática da síntese do complexo **Ru3**.

Síntese do [Ru^{II}(bzC(O)NHO)(η^6 -*p*-cimeno)(IMes)]Cl (**Ru4**) (Figura 7). *Síntese realizada em atmosfera de argônio usando solventes sem nenhum tipo de tratamento.* Sob atmosfera inerte de argônio, adicionou-se **Ru3** (25 mg, 0,0410 mmol, 1 equiv.), fenil-hidroxamato de potássio (**4**, 10,76 mg, 0,061 mmol, 1,5 equiv.) e etanol (2 mL) a um frasco do tipo Schlenk (25 mL), e manteve sob agitação por 150 minutos. A suspensão resultante foi levada ao evaporador rotatório, o resíduo extraído com diclorometano (3x5 mL) e o solvente foi novamente removido no evaporador rotatório. O produto foi seco sob pressão reduzida, obtendo o produto de interesse com rendimento de 80% (23,2 mg, 0,033 mmol). [8] RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) do [Ru^{II}(bzC(O)NHO)(η^6 -*p*-cimeno)(IMes)]Cl: δ 7,71 (d, 2H, *orto* – Ar fenil-hidroxamato – Hidrogênios C_{26/30}), 7,54 (t, 2H, *meta* – Ar fenil-hidroxamato – Hidrogênios C_{27/29}), 7,39 (t, 1H, *para* – Ar fenil-hidroxamato – Hidrogênio C₂₈), 7,21 (s, 1H, N-H hidroxamato), 7,04 (s, 6H, IMes – Hidrogênios C_{14/15}, C_{18/20}, C_{18'/20'}), 5,48 (d, 2H, *p*-cim – Hidrogênios C_{2/6}), 5,44 (d, 2H, *p*-cim – Hidrogênios C_{3/5}), 2,39 (s, 6H, *p*-CH₃ IMes – Hidrogênios C_{24/24'}), 2,03 (s, 12H, *o*-CH₃ IMes – Hidrogênios C_{22/23}, C_{22'/23'}), 1,50 (sept, 1H, ⁱPr-CH – Hidrogênio C₇), 1,37 (s, 3H, CH₃ *p*-cimeno Hidrogênio C₁₀), 0,91 (d, 6H, ⁱPr-CH₃ – Hidrogênios C_{8/9}).

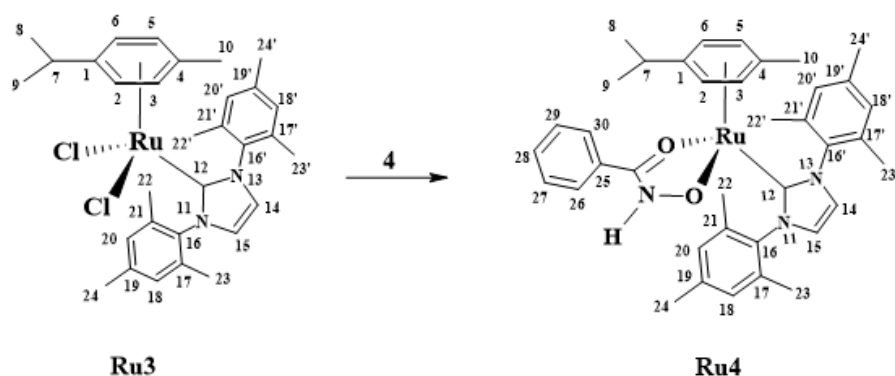


Figura 7. Representação esquemática da síntese do complexo **Ru4**.

Resultados e Discussão

O espectro de RMN ^1H do benzoato de metila (Figura 8), apresenta os sinais dos hidrogênios nos carbonos 2 e 6 *orto* do anel aromático em δ 8,01 ppm (d, 2H), o hidrogênio no carbono 4 em posição *para* aparece como um tripleto em 7,46 ppm (t, 1H), enquanto os hidrogênios no carbono 3 e 5 em *meta* surgem como um tripleto em 7,35 ppm (t, 2H). Os hidrogênios da metila $-\text{CH}_3$ do grupo éster são identificados em um singlete em 3,82 ppm (s, 3H).

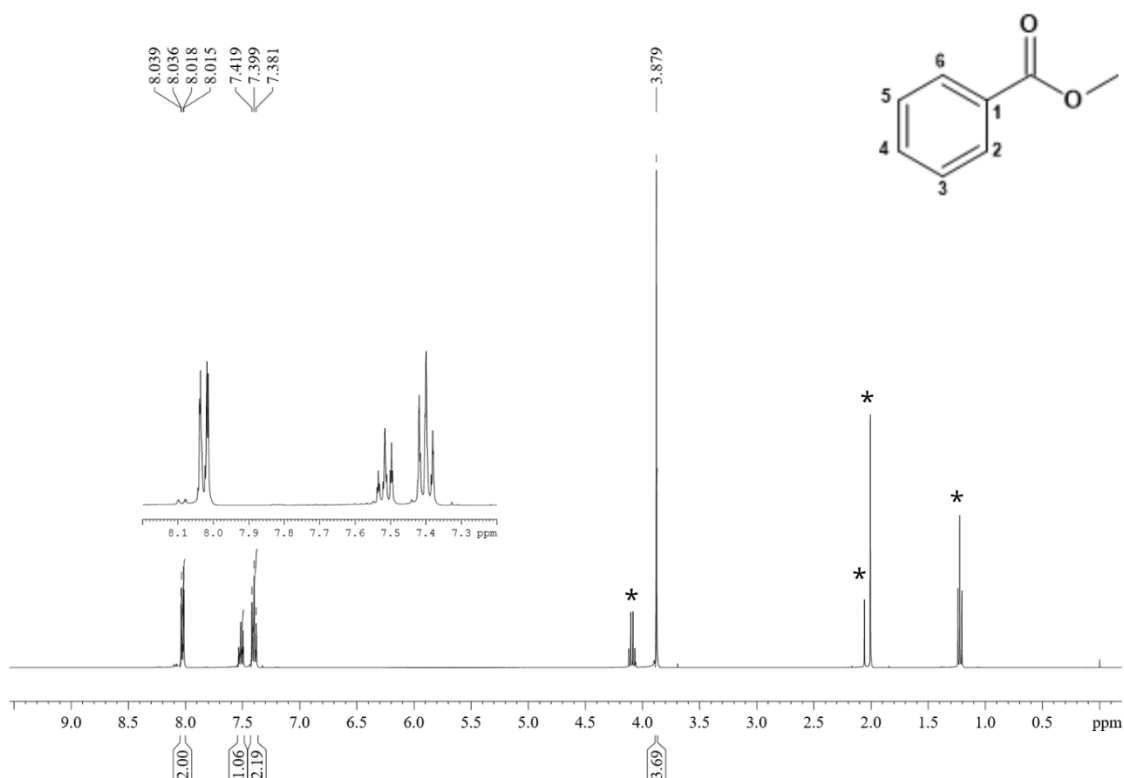


Figura 8. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do benzoato de metila (2). Sinais assinalados com * são referentes ao solvente residual AcOEt.

O espectro do ácido fenil-hidroxâmico (Figura 9), apresenta o hidrogênio da hidroxila (O-H) em δ 11,39 ppm (s, 1H), enquanto os hidrogênios nos carbonos 2 e 6 das posições *orto* são vistos em 7,74 (d, 2H). Os sinais dos hidrogênios dos carbonos 6 e 3 em *meta* aparecem como um triplete em 7,49 ppm (t, 2H), e o hidrogênio 4 em *para* é observado como um triplete em 7,45 ppm (t, 2H).

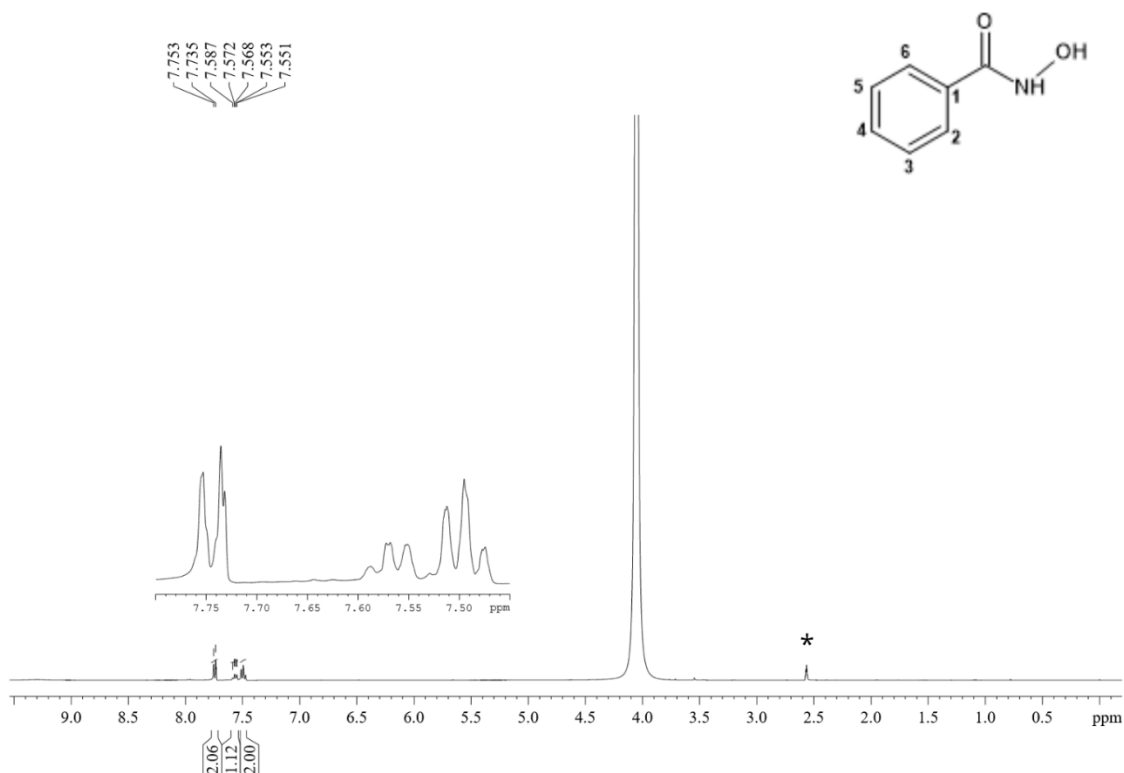


Figura 9. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$) do ácido fenil-hidroxâmico (4). Sinais assinalados com * correspondem pico residual do DMSO-d_6 .

No espectro de RMN ^1H do precursor $[\text{Ru}(\text{CO}_3)(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (Figura 10) dois singletos parcialmente sobrepostos aparecem em 7,00 e 7,01 ppm, com integral relativa para 6 hidrogênios, sendo atribuídos aos hidrogênios no carbono 14 e 16 da porção imidazólica e aos hidrogênios dos carbonos 18 e 20, e carbonos 18' e 20' dos dois substituintes mesitil do ligante IMes, os hidrogênios dos carbonos 2 e 6 do anel aromático do ligante *p*-cimeno aparecem em 5,81 ppm (d, 2H) e os hidrogênios nos carbonos 3 e 5 em 5,14 ppm (d, 2H). Os hidrogênios metílicos, $-\text{CH}_3$, no carbono 24 e 24' em posição *para* nos substituintes mesitil do ligante IMes são observados em 2,35 ppm (s, 6H), e os das posições *orto* no carbono 22 e 23, carbono 22' e 23' aparecem em 2,20 ppm (s, 12H), o hidrogênio $-\text{CH}-$ do substituinte isopropil do ligante *p*-cimeno no carbono 7 aparece em 1,69 ppm (sept, 1H), os hidrogênios no carbono 10 do substituinte metil em 1,35 (s, 3H) e os hidrogênios o carbono 8 e 9 metílicos do substituinte isopropil em 0,83 ppm (d, 6H).

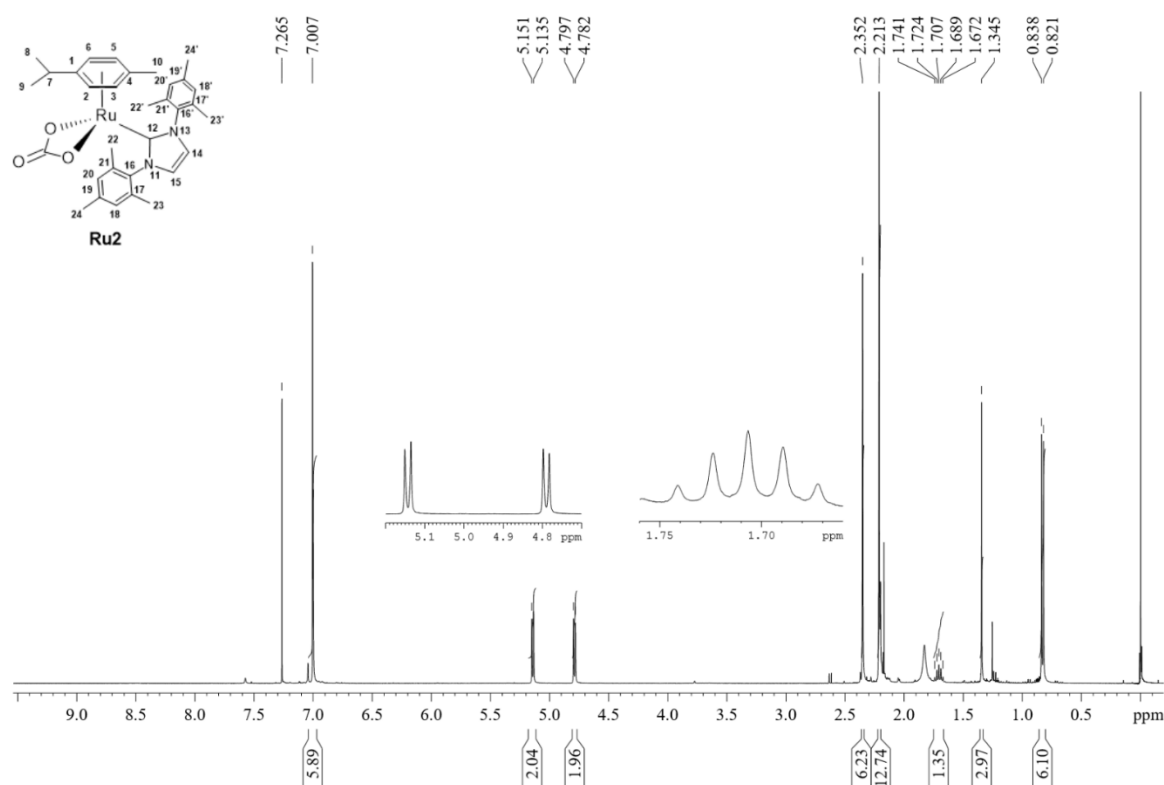


Figura 10. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do (**Ru2**).

No espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**Ru3**) (Figura11), os hidrogênios dos carbonos 18 e 20, carbonos 18' e 20', e dos carbonos 14 e 15 da porção imidazólica do ligante IMes são identificados em δ 6,87 ppm (d, 6H), os hidrogênios dos carbonos 2 e 6 do ligante *p*-cimeno em 4,95 ppm (d, 2H) e os hidrogênios dos carbonos 3 e 5 em 4,56 ppm (d, 2H). O hidrogênio no carbono 7 -CH- do substituinte isopropil aparece em 2,43 ppm (sept, 1H), e os hidrogênios nos carbonos 24 e 24' metílicos em *para* do substituinte mesitol do ligante IMes aparecem em 2,28 ppm (s, 6H), e os carbonos 22 e 23, carbonos 12' e 23' das posições *orto* em 2,15 ppm (s, 12H), os hidrogênios no carbono 10 do substituinte metil do ligante *p*-cimeno aparecem em 1,71 ppm (s, 3H) e os hidrogênios dos carbonos 8 e 9 metílicos do substituinte isopropil em 1,01 ppm (d, 6H).

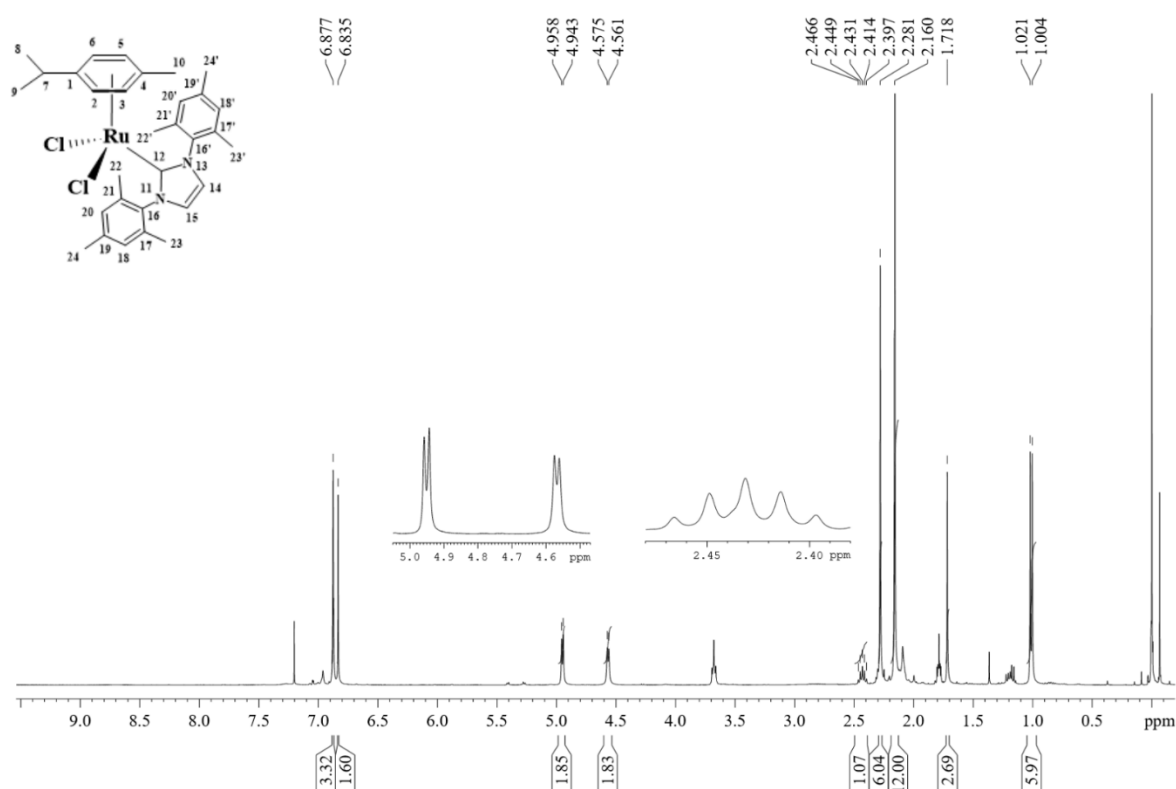


Figura 11. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do **(Ru3)**.

Por fim, no espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bzC}(\text{O})\text{NHO})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IMes})]\text{Cl}$ (**Ru4**) (Figura 12), os hidrogênios nos carbonos 30 e 26 das posições orto do anel aromático do ligante benzo-hidroxiato aparecem em δ 7,71 ppm (d, 2H), o sinal dos hidrogênios nos carbonos 27 e 29 das posições *meta*, um tripleto aparecem em 7,54 ppm (t, 2H), e o hidrogênio no carbono 28 na posição *para* em 7,39 ppm (t, 3H). Um sinal em 7,21 ppm (s, 1H) é atribuído ao hidrogênio da porção N-H do ligante hidroxiato. Os hidrogênios nos carbonos 14 e 15 da porção imidazólica do ligante IMes, e os hidrogênios dos carbonos 18 e 20, e carbonos 18' e 20' aparecem em 7,04 ppm (s, 6H), os hidrogênios nos carbonos 2 e 6 do anel aromático do *p*-cimeno aparecem em 5,48 ppm (d, 2H), e os hidrogênios dos carbonos 3 e 5 em 5,44 ppm (d, 2H). Os hidrogênios metílicos dos carbonos 24 e 24' em posição *para* no substituinte mesitil do IMes aparecem em 2,39 ppm (s, 6H), e aqueles nos carbonos 22 e 23, e carbonos 22' e 23' das posições *orto* em 2,03 ppm (s, 12H), o hidrogênio no carbono 7 do -CH- do substituinte isopropil (ligante *p*-cimeno) aparece em 1,50 ppm (sept, 1H), os hidrogênios do carbono 10 do substituinte metil do *p*-cimeno em 1,37 ppm (s, 3H), e os hidrogênios no carbono 8 e 9 metílicos do substituinte isopropil aparecem em um duplete em 0,91 ppm (d, 6H).

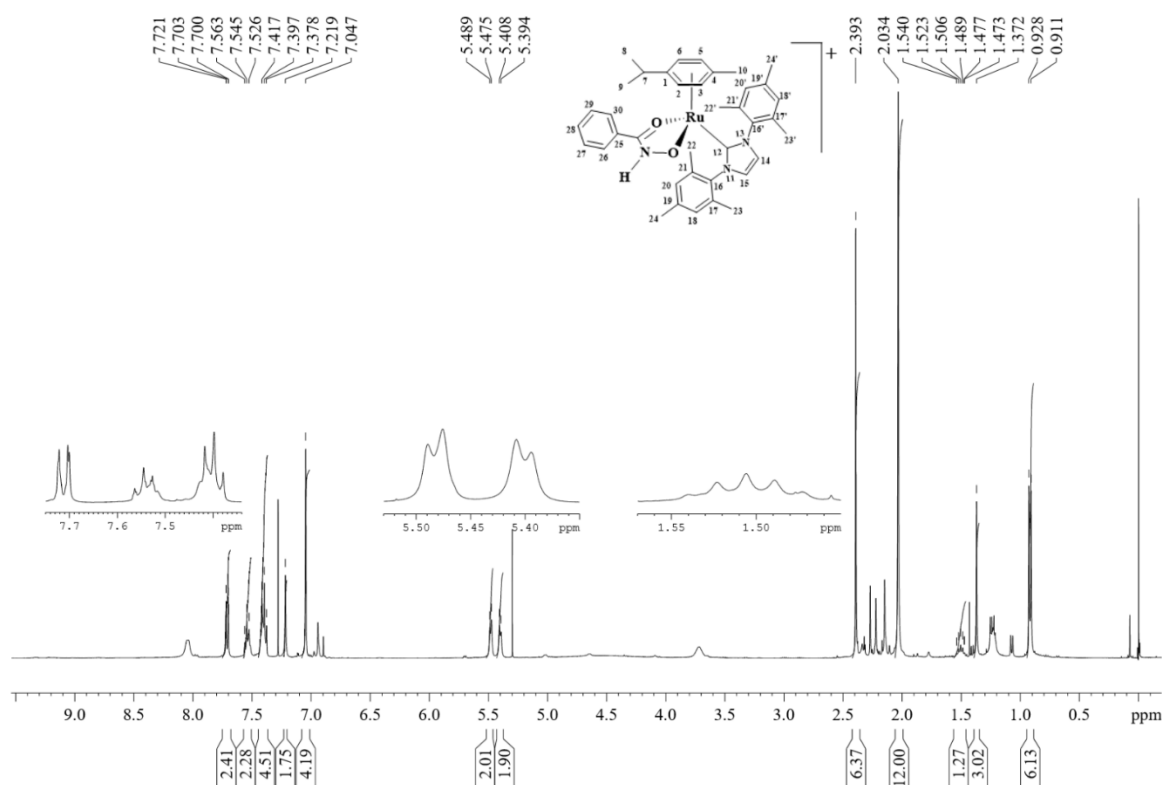


Figura 12. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) do (Ru4)

Espectroscopia no infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho, em pastilha de KBr, para os compostos **2**, **3**, **4**, **Ru2**, **Ru3** são mostrados na Figura 13 e 14. O espectro de infravermelho do benzoato de metila (**2**) apresenta frequências vibracionais devido aos estiramentos C–H aromáticos em torno de 3069 cm^{-1} (f), e C–H alifáticos em torno de 2955 cm^{-1} (f). A carbonila do éster (C=O) é observada como banda muito intensa em 1724 cm^{-1} . Frequências vibracionais devido aos estiramentos C=C aromáticos apareceram em 1601 cm^{-1} (f), e C–O em 1282 cm^{-1} (F). Para o ácido fenil-hidroxâmico (**3**) observa-se frequências vibracionais devido aos estiramentos C–H aromático em torno de 3061 cm^{-1} (m-f). A presença da função ácido hidroxâmico pode ser confirmada a partir das bandas em 3299 , 2758 e 1647 cm^{-1} . A banda intensa e relativamente alargada, centrada em 3299 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento da ligação N–H, a banda relativamente intensa e bastante alargada em 2758 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O–H de ácido hidroxâmico e a banda intensa em 1647 cm^{-1} devido ao estiramento da carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$). No benzo-hidroxamato de potássio (**4**), identifica-se alongamentos C–H aromáticos em 3060 cm^{-1} (f) e N–H em 3254 cm^{-1} (média, alargada) e o desaparecimento de estiramento da ligação O–H, confirmando a desprotonação. A frequência vibracional devido ao estiramento da ligação C=O é observada como uma banda muito intensa em 1613 cm^{-1} . A banda alargada em torno de 3415 cm^{-1} é atribuída à presença de água residual na amostra.

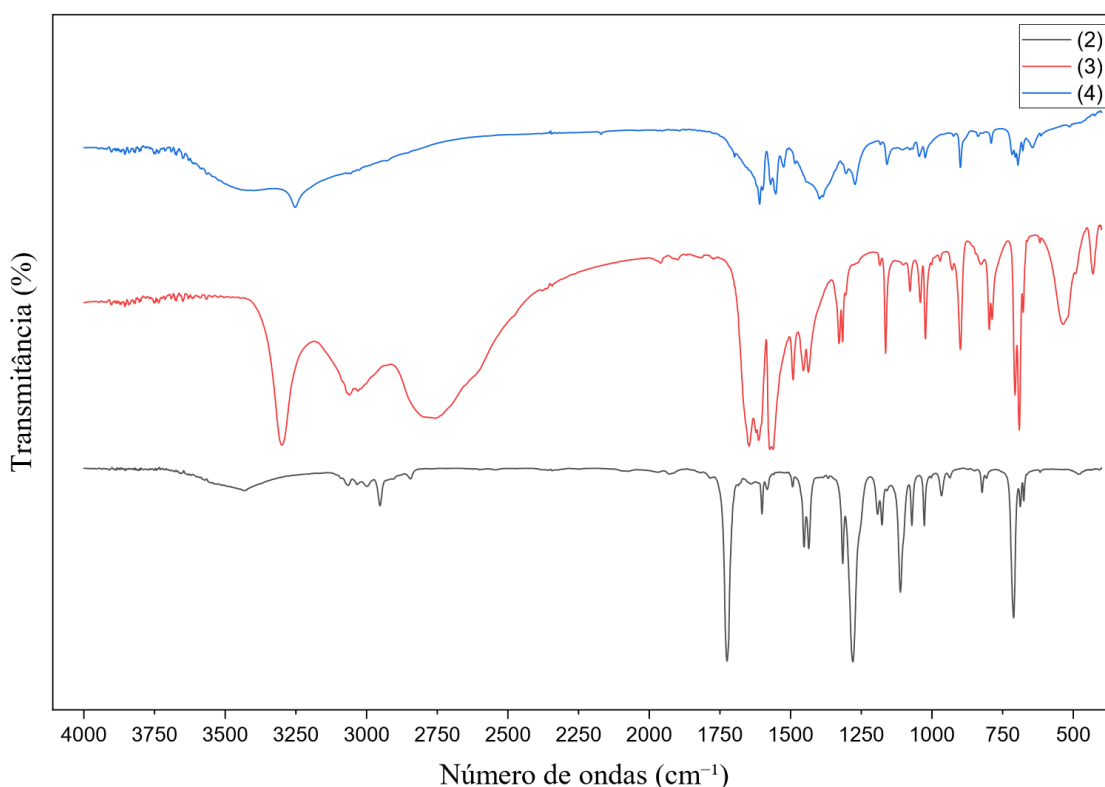


Figura 13. Espectro de IV (KBr) dos compostos benzoato de metila (2), ácido fenil hidroxâmico (3) e benzo-hidroxamato de potássio (4).

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{CO}_3)(\text{IMes})(p\text{-cimeno})]$ (**Ru2**) exibe bandas de estiramentos C–H aromáticos em torno de 3160 cm^{-1} (f) e C–H alifáticos em 2921 cm^{-1} (f). A banda mais intensa em 1607 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento antissimétrico da ligação C=O do ligante carbonato, com contribuição dos C=C aromáticos dos ligantes *p*-cimeno e IMes. Frequências vibracionais devido aos estiramentos das ligações C–O do carbonato são observadas em 1382 cm^{-1} (m) e 1036 cm^{-1} (m). Deformações C–H fora do plano dos anéis aromáticos apareceram em 853 cm^{-1} (m), 743 cm^{-1} (m) e 678 cm^{-1} (m). Uma banda fraca e alargada em 3414 cm^{-1} pode ser atribuída a presença de água residual na amostra.

O espectro de infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{IMes})(p\text{-cimeno})]$ (**Ru3**) exibe bandas de estiramento C–H aromáticos em torno de 3086 cm^{-1} (f) e de C–H alifáticos em torno de 2960 cm^{-1} (f). A banda em 1609 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos C=C aromáticos dos ligantes *p*-cimeno e IMes. A ausência de uma banda de estiramento para a ligação C=O do ligante carbonato nessa mesma região indica a substituição bem-sucedida do ligante carbonato. O estiramento fraco em 1542 cm^{-1} é atribuído a C=C aromáticos do anel imidazólico do IMes e do anel *p*-cimeno. As frequências vibracionais para os estiramentos das ligações C–N e C=C dos anéis aromáticos são observados em 1485 cm^{-1} (m) e 1389 cm^{-1} (m). As deformações C–H

fora do plano dos anéis aromáticos apareceram em 921 (m), 851 (m) e 754 (m) cm^{-1} . Uma banda fraca e alargada em 3447 cm^{-1} foi atribuída à presença de água residual na amostra.

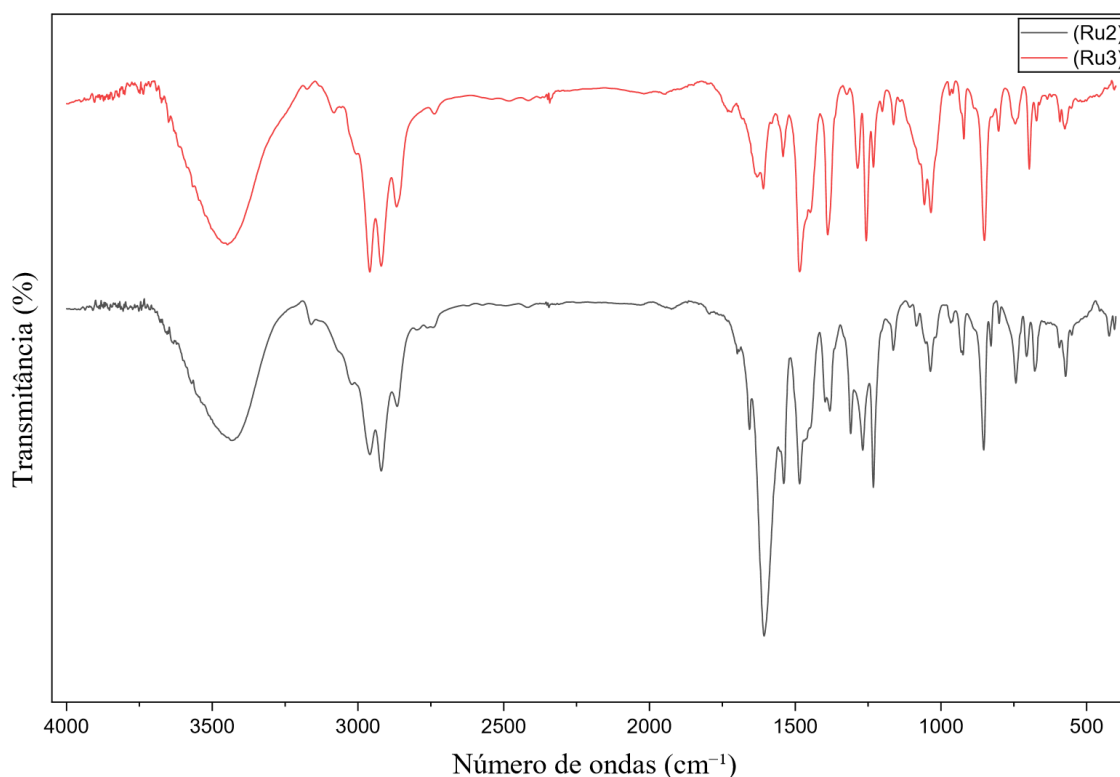


Figura 14. Espectro de IV (KBr) para os compostos **Ru2** e **Ru3**.

Conclusões

Os dados de RMN de ^1H sugerem a síntese bem-sucedida do complexo organometálico inédito $[\text{Ru}(\kappa\text{O},\text{O}'\text{-bzC}(\text{O})\text{NHO})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{IMes})]\text{Cl}$, constituindo um requisito fundamental para a aplicação das demais técnicas de caracterização do complexo.

Uma vez caracterizada a estrutura, a próxima etapa da pesquisa consistirá em avaliar o desempenho do complexo, com estudos futuros voltados para investigar sua eficácia catalítica e estabilidade, a fim de determinar seu potencial para superar as limitações de catalisadores de rutênio em reações de metátese em sistemas contendo água.

Agradecimentos

Agradeço ao GCati, ao IQ, à PPGQ e à CAPES pelo apoio concedido ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

[1] LEEUWEN, P. W. N. M. **Homogeneous Catalysis: Understanding the Art**. 1st ed.; Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 2004. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2000-7>.

- [2] NUÑEZ-ZARUR, F.; POATER, J.; RODRÍGUEZ-SANTIAGO, L.; SOLANS-MONFORT, X.; SOLÀ, M.; SODUPE, M. **On the electronic structure of second generation Hoveyda–Grubbs alkene metathesis precursors.** *Comput. Theor. Chem.*, **2012**, 996, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.015>.
- [3] SWART, M. R.; TWIGGE, L.; ERASMUS, E.; MARAIS, C.; BEZUIDENHOUDT, B. C. **Olefin Metathesis, *p*-Cresol, and the Second-Generation Grubbs Catalyst: Fitting the Pieces.** *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 16, 1521-1534. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100078>.
- [4] JAMES, C. C.; LAAN, P. C. M.; DE BRUIN, B.; REEK, J. N. H. **Kinetic Protection of a Water-Soluble Olefin Metathesis Catalyst for Potential Use under Biological Conditions.** *ChemCatChem*, **2023**, 15(7), e202201272. <https://doi.org/10.1002/cctc.202201272>.
- [5] KREYE, O.; WALD, S.; MEIER, M. A. R. **Introducing Catalytic Lossen Rearrangements: Sustainable Access to Carbamates and Amines.** *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 355(1), 81–86. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201200760>.
- [6] BLANCO, C. O.; CORMIER, S. K.; KOLLER, A. J.; BOROS, E.; FOGG, D. E. **Olefin Metathesis in Water: Speciation of a Leading Water-Soluble Catalyst Pinpoints Challenges and Opportunities for Chemical Biology.** *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(11), 9441–9448. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c16700>.
- [6] BLAKE, J. A.; PRATT, D. A.; LIN, S.; WALTON, J. C.; MULDER, P.; INGOLD, K. U. **Thermolyses of O-phenyl oxime ethers: a new source of iminyl radicals and a new source of aryloxy radicals.** *J. Org. Chem.*, **2004**, 69(9), 3112–3120. <https://doi.org/10.1021/jo049927y>.
- [7] MA, X.; GUILLET, S. G.; LIU, Y.; CAZIN, C. S. J.; NOLAN, S. P. **Simple synthesis of [Ru(CO)₃](NHC)(*p*-cymene)] complexes and their use in transfer hydrogenation catalysis.** *Dalton Trans.*, **2021**, 50(37), 13012–13019. <https://doi.org/10.1039/D1DT02098F>.
- [8] GODÓ, A. J.; BÉNYEI, A. C.; DUFF, B.; EGAN, D. A.; BUGLYÓ, P. **Synthesis and X-ray diffraction structures of novel half-sandwich Os(II)- and Ru(II)-hydroxamate complexes.** *RSC Adv.*, **2012**, 2, 1486–1495. <https://doi.org/10.1039/C1RA00998B>.